

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

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DE COORDINATION

THEME

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE NOUVEAUX COMPLEXES

A BASE DE PALLADIUM ET DE PLATINE

Par

SIHEM BADECHE

Devant le jury :

Président : S. E. Bouaoud, Professeur à l'université de Constantine

Rapporteur : D. A. Rouag, Professeur à l'université de Constantine

Examineurs : D. Astruc, Professeur à l'université de Bordeaux 1

A. Bouchoul, Professeur à l'université de Constantine

A. Benmoussa, Professeur à l'université d'Annaba

F. Z. Setifi, Maître de Conférences à l'université de Sétif

Soutenue le 04/01/2010

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-Chimiques, université Mentouri de Constantine sous la direction du Professeur D.A. Rouag et à l'Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS N°5255, Groupe Nanosciences Moléculaires et Catalyse, université Bordeaux 1 sous la direction du Professeur D. Astruc avec la collaboration du laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, université de Rennes 1 sous la direction du Professeur L. Ouahab.

Mes premiers remerciements vont à monsieur D.A. Rouag, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour m'avoir encadré, pour sa disponibilité et son aide durant les années que j'ai passées dans son laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie particulièrement monsieur D. Astruc, Professeur à l'université de Bordeaux 1 et membre de l'institut universitaire de France, pour m'avoir encadré pendant mes stages et m'avoir fait l'honneur de me joindre à son équipe, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa grande générosité. Je suis très honorée par sa présence parmi le jury de ma thèse.

J'exprime ma gratitude au Docteur J. Ruiz, Ingénieur de recherche à l'université de Bordeaux 1, pour son suivi quotidien, sa disponibilité, sa compétence et ses conseils.

Je tiens à remercier Professeur L. Ouahab de l'université de Rennes 1, pour m'avoir encadré et aidé pendant mon stage dans son laboratoire. Mes remerciements vont également à son équipe, particulièrement, Docteur S. Gholen pour sa collaboration.

Je remercie monsieur S. E. Bouaoud, Professeur à l'université de Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi que mademoiselle F. Z. Setifi, Maître de Conférences à l'université de Sétif et messieurs A. Benmoussa, Professeur à l'université d'Annaba, et A. Bouchoul, Professeur à l'université de Constantine pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à mes collègues des deux laboratoires, de Constantine et de Bordeaux, je cite particulièrement Mlle S. Benmebarek pour sa contribution

à ce travail, Sakina, Nessrine, Elodie, Catia , Abdou, Badr, Rodrigue, Jérémy, Lauriane, julietta ,Daniel...

Je remercie mon mari Mahieddine, pour ses encouragements surtout en période des stages.

Enfin je remercie mes parents, mes sœurs et frères, pour leur grand soutien durant ces longues années d'études.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	06
<u>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</u>	09
I-1-Généralités	10
I-2-Ligands utilisés	12
I-2-1-Radicaux nitronyl nitroxyde	12
I-2-2-Ferrocényltriazole	13
I-2-3-triphénylarsine et triphénylstibine	14
I-3-La Chimie Click	15
<u>CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DE COMPLEXES</u>	
DE PALLADIUM (II) MONONUCLEAIRES	18
II-1-Complexe de Palladium(II) avec le radical chélate nitronyl nitroxyde	19
II-1-1-Introduction	19
II-1-2-Synthèse	20
II-1-2-1-Synthèse du radical nitronyl nitroxyde	20
II-1-2-2-Synthèse du complexe dichloro bis-benzonitile Palladium (II) $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$	23
II-1-2-3-Synthèse du complexe dichloro(2-pyidyl)-4,4,5,5- tetraméthyl-imidazoline-1-oxyl Palladium (II) $[\text{Pd}(\text{IM2Py})\text{Cl}_2]\{1\}$	23
II-1-3-Mesures de rayons x et détermination des structures	24
II-1-4-Description de la structure cristalline	26
II-2-Complexes de Palladium(II) avec des ligands monodentates	34
II-2-1-Complexe trans-chloro(phényl)bis-(triphénylstibine)Palladium(II) $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]\{2\}$	34
II-2-1-1-Synthèse	34
II-2-1-2-Mesures de rayons X et détermination de structure	35
II-2-1-3-Description de la structure cristalline	37
II-2-2-Complexe trans-dichloro bis-(triphénylarsine)Palladium(II) $[\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]\{3\}$	42
II-2-2-1-Synthèse	42
II-2-2-2-Mesures de rayons X et détermination de structure	42
II-2-2-3-Description de la structure cristalline	44

II-3-Partie expérimentale	50
II-4-Conclusion	52
<u>CHAPITRE III : LIGANDS FERROCENYL-1,2-,3-TRIAZOLYL</u>	53
III-1-Introduction	54
III-2-Procédure générale de la réaction click	55
III-3-Synthèse des ligands	55
III-3-1-Synthèse du mono-1,2,-3-ferrocényltiazole(I)	55
III-3-2-Synthèse du bis-1,2,-3-ferrocényltriazone(II)	56
III-3-3-Synthèse du tris-1,2,-3-ferrocényltriazone(III)	56
III-4-Complexe PdCl ₂ L ₂ {4} ; L = <i>p</i> -methoxybenzyl-1,2,3-triazolylferrocène	57
III-4-1-Synthèse	57
III-4-2-Etude de la structure du complexe {4} et comparaison avec la structure du ligand (I)	58
III-4-2-1-Mesures de rayons X et détermination des structures	58
III-4-2-2-Description de la structure cristalline	60
III-5-Etude par RMN du proton de l'interaction des complexes des métaux de transition avec le ligand (I) dans le DMSO	64
III-6-Partie expérimentale	67
III-7-Spectres	71
III-8-Conclusion	74
<u>CHAPITRE IV : ETUDE STRUCTURALE D'UN COMPLEXE DINUCLÉAIRE DE PLATINE</u>	75
IV-1-Introduction	76
IV-2-synthèse du complexe [Pt ₂ (μ-PPh ₂)(C ₅ H ₅ N)(PPh ₃) ₃] ⁺ . 2F ⁻ {5}	77
IV-3-Etude de la structure du complexe {5} par diffraction des rayons X	77
IV-3-1-Mesures de rayons X et détermination des structures	77
IV-3-2-Description de la structure cristalline	79
IV-4-Partie expérimentale	85
IV-5-Conclusion	86
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	87
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	90
<u>ANNEXES</u>	96
<u>RESUMES</u>	

INTRODUCTION GENERALE

Les complexes organométalliques de palladium et de platine sont relativement stables vis-à-vis de l'oxydation alors que les complexes du nickel du même groupe se décomposent rapidement à l'air, particulièrement en solution.

Les complexes organométalliques de palladium sont utilisés comme catalyseurs pour plusieurs réactions chimiques, ce sont des outils puissants pour les transformations chimiques particulièrement pour la formation des liaisons carbone-carbone ^[2-4].

En pratique, ces complexes sont préparés in-situ à partir des espèces métalliques stables et des réactifs organiques et sont utilisés en synthèse organique sans être isolés. Cependant il est possible d'isoler des espèces organométalliques réactives en introduisant des ligands appropriés comme les phosphines tertiaires et les composés hétéroaromatiques à base d'azote.

Les complexes organométalliques de platine présentent en plus des propriétés catalytiques importantes, des propriétés thérapeutiques. L'activité anti-tumorale des complexes de platine fut découverte depuis une cinquantaine d'années par Rosenberg en 1965^[1]. Le cisplatine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ a été testé contre les cellules cancéreuses et fut approuvé par le Food and Drug Administration (FDA) en 1978 pour les traitements de certains cancers. Le cisplatine est l'un des produits les plus utilisés pour traiter des tumeurs malignes malgré ses effets toxiques.

La substitution des ligands chloro du cisplatine par des ligands carboxylates ou bien des ligands amine par une amine bidentate, a montré une diminution de la toxicité du composé de platine. En effet la nature des ligands et leur géométrie dans les complexes organométalliques peut améliorer les propriétés de ces derniers.

L'étude de la structure des espèces organométalliques fournit des informations cruciales qui aident à clarifier le mécanisme des transformations organiques et par suite à la conception de nouvelles synthèses organiques.

Les complexes organométalliques du groupe du palladium (groupe 10) possèdent deux états d'oxydation stables, l'état de valence +2 et l'état de valence 0. Pour le platine l'état de valence +4 est aussi courant.

La configuration électronique d^8 des complexes de palladium Pd(II) et de platine Pt(II) a tendance à leur donner une géométrie « plan carré ». Les deux métaux sont considérés

comme des centres métalliques se coordonnant facilement avec des atomes donneurs. La coordination des ligands à base d'hétérocycles contenant l'azote est très fréquente.

Nous avons entrepris cette étude dans le but de préparer et de déterminer, par étude de structures cristallines, la géométrie de nouveaux complexes mononucléaires et dinucléaires de palladium et de platine avec divers ligands organiques et organométalliques.

Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel bibliographique sur les complexes de coordination et leurs formations ainsi que sur les ligands et leur géométrie de coordination, particulièrement les «ferrocényltriazone» et les radicaux «nitronyl nitroxide». Nous présentons également un aperçu sur le concept de la « Chimie Click ». Cette dernière a été utilisée pour préparer les ligands ferrocényltriazone.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la synthèse et les structures cristallines, déterminées par diffraction des rayons X, de trois complexes mononucléaires de palladium le dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl)palladium(II) [Pd(IM2Py)Cl₂], le trans-chloro(phényl)bis-(triphénylstibine)palladium(II) [PdCl(C₆H₅)(Sb(C₆H₅)₃)₂] et le trans-dichlorobis-(triphénylarsine) palladium(II) [PdCl₂(As(C₆H₅)₃)₂].

Dans le troisième chapitre, une étude sur la coordination des ligands ferrocényl-1,2,3-triazolyl est présentée. Nous décrivons en premier lieu, la synthèse et la caractérisation de trois ferrocényl-1,2,3-triazolyl, le mono-, le bis- et le tris-ferrocényl triazole. En deuxième lieu, les structures cristallines du ligand monotriazole et de son complexe avec le palladium puis nous terminons ce chapitre par une étude, par RMN du proton dans le DMSO, de l'interaction des métaux de transition avec le ligand monotriazole.

Le quatrième chapitre consiste en la synthèse et l'étude structurale, par diffraction des rayons X, du complexe dinucléaire de platine [Pt₂(μ-PPh₂)(C₅H₅N)(PPh₃)₃]⁺.2F⁻.

CHAPITRE I
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I-1-Généralités

a-Définition des métaux de transition

Les métaux de transition sont des éléments à couches incomplètes et leur dernière sous-couche p est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter leurs sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons portés par les ligands leur permettent d'atteindre la structure électronique du gaz rare qui suit l'élément dans le tableau périodique^[5].

b-Formation de complexes de coordination

Les métaux de transition forment facilement des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons. Celles-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination ou dative.

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons, en provenance du ligand, avec des orbitales vides du métal.

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. On parle d'un complexe monométallique, bimétallique ou polymétallique quand il s'agit respectivement d'un seul ion, de deux ions ou de plusieurs ions métalliques centraux entourés par les ligands.

Dans les complexes, les ions métalliques sont plus ou moins éloignés les uns des autres. Par contre dans les clusters des liaisons métal-métal se forment, par conséquent les ions métalliques se rapprochent et la distance métal-métal diminue.

c-Les ligands

Il existe deux type de ligands: ceux qui apportent un nombre pair d'électrons L ou L_n et ceux apportant un nombre impair d'électrons c'est-à-dire les ligands radicalaires X ou L_nX ^[5].

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

- Ligands monodentés contiennent un seul site de coordination.
- Ligands bidentés : il existe deux types, ceux qui contiennent un seul site de coordination appelés ligands linéaires ou coudés (bis-monodentate) et ceux qui contiennent deux sites de coordination appelés chélate, ces derniers présentent une stabilité particulière vis-à-vis des complexes à ligands monodentés.

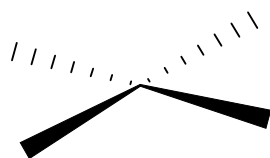
- Ligands polydentés contiennent plusieurs sites de coordination.

Les ligands liés à deux ou trois ions métalliques sont appelés pontants.

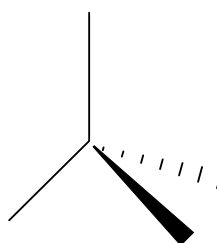
d-Géométries de coordination

La coordinence est le nombre de liaisons métal-ligand autour d'un métal donné. La coordinence peut varier de 1 à 12. Les coordinences les plus importantes sont 4 et 6.

La coordinence 4 regroupe deux géométries différentes le tétraèdre et la géométrie plane carrée.



Plan carré



Tétraèdre

La géométrie tétraèdre correspond à une hybridation sp^3 .

Exemple: $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$. Le complexe $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$ se forme à partir de l'ion $Ni(II)$ dans l'état d'hybridation sp^3 .

La géométrie plane carrée correspond à une hybridation dsp^2 .

Exemple: $[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$. Le complexe $[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$ se forme à partir des orbitales du platine dans un état d'hybridation dsp^2 . L'hybridation dsp^2 des orbitales du platine implique une orbitale d vacante qui s'associera avec un doublet non liant du Cl^- .

Les géométries « plan carrée » sont en général associées à une configuration électronique d^8 . Exemple: Pd^{2+} , Pt^{2+} .

Les complexes plans carrés peuvent présenter une isométrie géométrique cis/trans.

I-2-Ligands utilisés

Dans ce travail, nous avons utilisés les ligands suivants : les radicaux nitronyl nitroxyde, les ferrocényl triazole, les triphénylarsine et triphénylstibine.

I-2-1-Radicaux nitronyl nitroxyde

Les radicaux libres de nitroxyde sont parmi les meilleurs groupes caractérisant les radicaux libres. Ils étaient principalement utilisés comme des sondes dans les systèmes biologiques, la plupart des études antérieures sur les interactions métal-nitroxyde ont été liées à ce domaine^[6]. C'est dans les deux dernières décennies qu'ils sont devenus de plus en plus utilisés en matériaux magnétiques. Ils permettent la synthèse d'édifices moléculaires aux propriétés magnétiques variées.

Les premiers aimants organiques étaient les radicaux libres de nitroxyde^[7,8], leur découverte dans les années 90 a suscité des travaux de recherche consacrés aux aimants moléculaires purement organiques^[9,10]. Cependant, la première mention que le radical libre de nitroxyde est approprié aux matériaux magnétiques moléculaires a été rapporté dans les années 70 par Lim et Drago^[11]. Ce travail a été la base de la chimie de coordination du nitroxyde.

La stratégie pour obtenir des matériaux magnétiques par la chimie de coordination, compte sur les réseaux polymétalliques dans lesquels les centres métalliques magnétiques sont connectés par les ligands ponteurs. Ces derniers devraient assembler les centres métalliques pour obtenir par médiation des interactions magnétiques fortes de façon à avoir un moment magnétique non nul. Dans ce contexte, l'utilisation de radicaux libres comme des ligands ponteurs est particulièrement pertinente.

Gatteschi et Rey^[12,13] sont les premiers à avoir employé les complexes métal-nitroxyde dans la technologie des aimants moléculaires. Leur approche est d'employer des radicaux de nitronyl nitroxyde comme des ligands ponteurs.

Plusieurs métaux de transition coordonnés au radicaux nitronyl et imino nitroxyde greffés sur divers groupements tels que la pyridine et le triazole ont été reportés^[14-18] (schéma1).

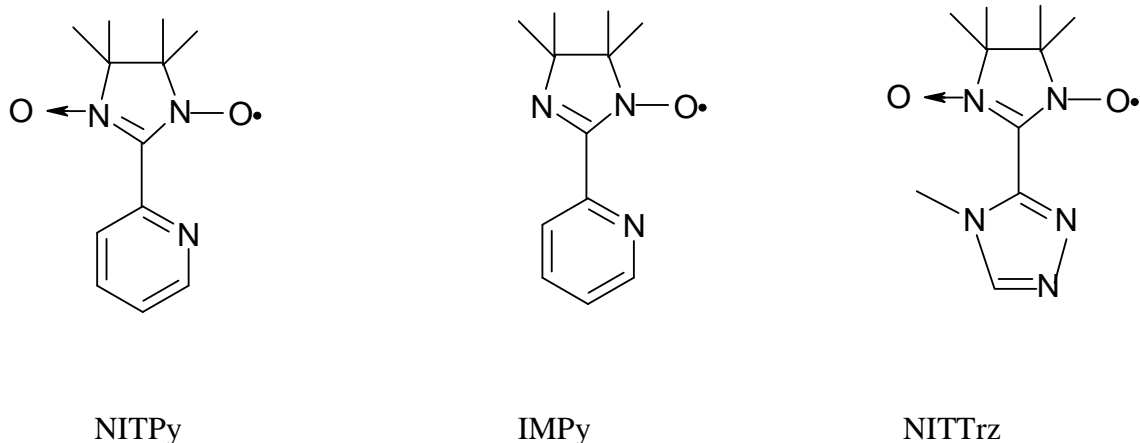


Schéma 1

I-2-2-Ferrocényltriazole

Les 1,2,3-triazoles et leurs dérivés sont des hétérocycliques biologiquement importants^[20]. Ils ont attirés ces dernières décennies beaucoup d'attention à cause de leurs larges applications y compris comme agents pharmaceutiques. Leur application dans le domaine thérapeutique comme agents antiviraux^[21], anticonvulsants^[22], anti-inflammatoire^[23,24] a été mise en évidence. Certains dérivés de 1,2,3-triazole ont même prouvés leur activité anticancéreuse^[25].

Leur coordination avec divers métaux, comme le platine, l'iridium, et l'étain, génèrent de nouveaux complexes possédant une activité biologique^[26-28].

Le cisplatine est l'un des agents anticancéreux les plus utilisés dans les traitements cliniques de certains cancers^[29-31]. Des dérivés de 1,2,3-triazole coordonnés au platine (II) pour former des complexes dinucléaires ont montré^[26] une activité remarquablement plus élevée pour le complexe [(Cis-Pt(NH₃)₂)₂(μ-1,2,3-trz)(μ-OH)](NO₃)₂ (2) que celle présentée par le cisplatine (1) envers les sévères tumeurs des cellules humaines (schéma 2).

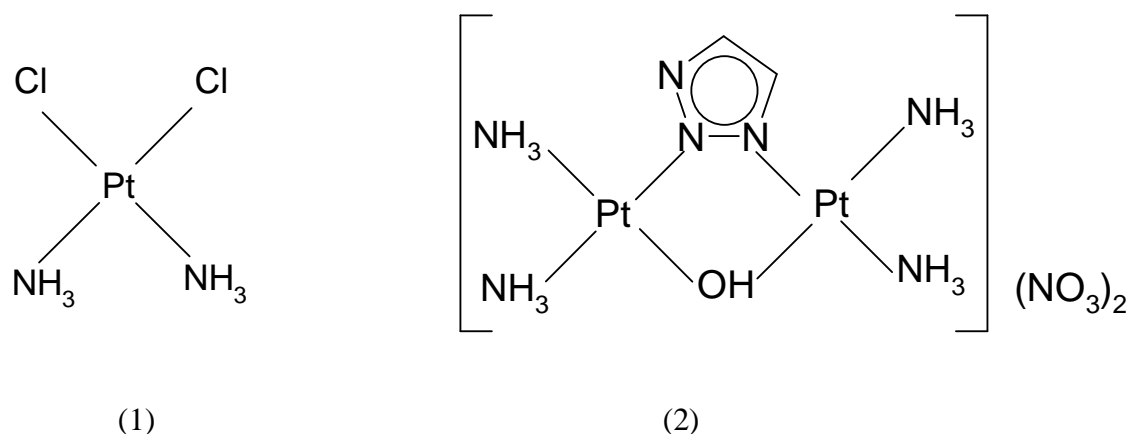


Schéma 2: Cisplatine (1); $[(\text{Cis-Pt}(\text{NH}_3)_2)_2(\mu\text{-1,2,3-Trz})(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_2$ (2)

En plus de l'intérêt des dérivés triazoles, il a été démontré que les composés du ferrocène contenant des groupes hétérocycliques sont des matériaux utiles en électrochimie, en biochimie et en science des matériaux.

Les 1,2,3-triazoles ont été pendant longtemps préparés par cycloaddition thermique entre les azides et les alkynes pour donner un mélange de deux isomères 1,4- et 1,5-triazole disubstitué^[32].

Le problème de la régiosélectivité restera posé et donc des méthodes alternatives ont été développées dans ce sens. Récemment des travaux de recherche^[33-35] ont réussi à résoudre ce problème par cycloaddition entre des alcynes terminaux et des azides, catalysée par le cuivre (I) pour donner uniquement l'isomère 1,4-triazole disubstitué. Cette alternative est appelée « chimie click », elle a été largement utilisée en chimie organique et bio organique^[33,36].

I-2-3-Triphénylarsine et triphénylstibine

La triphénylphosphine a été utilisée comme ligand dans plusieurs complexes, le but de substituer la triphénylphosphine est venue de l'idée de substituer l'atome de phosphore par des atomes plus gros du même groupe chimique et voir l'effet de la taille qui se manifeste directement sur les angles dièdres « ligand-métal-ligand » sachant que la géométrie du complexe ou l'effet stérique joue un rôle important sur la réactivité.

Nous avons entrepris cette étude afin de préparer des complexes mononucléaires en substituant le groupement triphénylphosphine par la triphénylarsine et la triphénylstibine.

I-3-La Chimie Click

Le concept de la chimie click a été récemment développé par Sharpless et ses collaborateurs^[33], ses applications augmentent de plus en plus dans différents domaines. La chimie click simplifie la synthèse des composés en se servant de transformations chimiques pratiques et fiables fournissant ainsi un moyen rapide pour la découverte de nouvelles molécules en formant des liaisons carbone-hétéroatome.

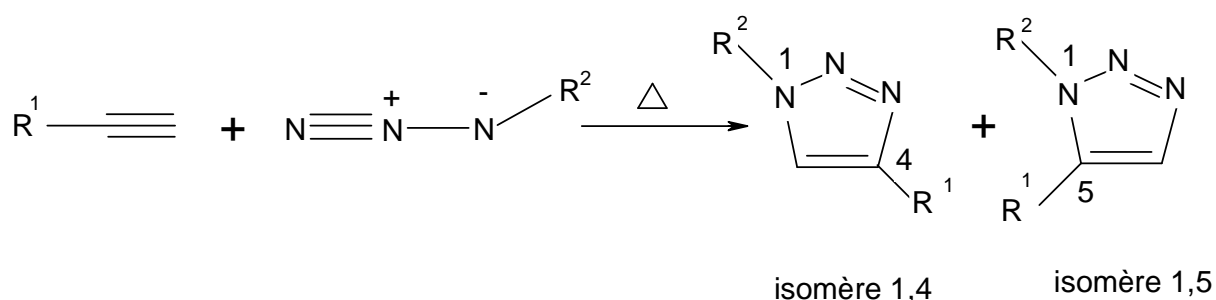
Une réaction click doit être facile à réaliser, à purifier et ne nécessite pas une chromatographie. Elle utilise des réactifs disponibles et doit être insensible à l'oxygène et à l'eau. Elle donne de bons rendements à partir d'une variété de produits de départ et doit être stéréo-sélective.

Cette réaction se fait sans solvant ou avec des solvants inoffensifs. Une variété de solvants ont été utilisés seuls ou avec de l'eau. Pendant la dernière décennie, il a été constaté que l'eau joue un rôle important dans cette réaction. Sa présence dans le milieu réactionnel a plusieurs avantages sur le déroulement de la réaction. En absence d'eau la réaction peut être plus lente et moins sélective et peut être dangereuse à grande échelle vu que la réaction click est exothermique.

La chimie click est appliquée pour les transformations chimiques suivantes :

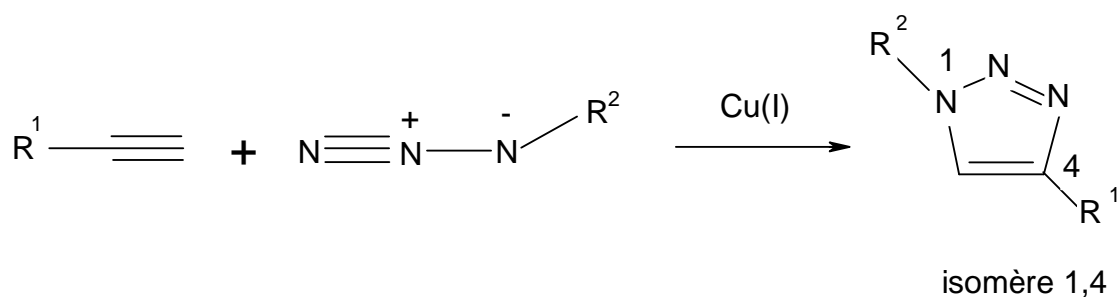
- Les réactions de cycloaddition, en particulier les cycloaddition 1,3-dipolaires^[37] et les réactions hétéro-Diels-Alder^[38,39].
- Les réactions nucléophiles d'ouverture de cycles spécialement celles des hétérocycles électrophiles tendus tel que les époxydes et les aziridines.
- Chimie des carbonyles du type non-aldol.
- Réactions d'addition sur des liaisons multiples carbone-carbone, particulièrement les réactions d'oxydation.

Le premier exemple de la réaction click est la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne vrai et un azide pour donner un mélange de deux isomères disubstitués 1,4- et 1,5- triazoles. Cette réaction nécessite des conditions de température élevées (équation 1).



Equation 1: Cycloaddition par voie thermique

La découverte récente des catalyseurs de cuivre au degré d'oxydation (I) par Sharpless et ses collaborateurs^[29,30] a conduit à la régiosélectivité de cette cycloaddition pour générer uniquement l'isomère 1,4-disubstitué et a réduit le temps et la température de la réaction (équation 2).



Equation 2: Cycloaddition en présence du catalyseur

L'avantage de cette transformation est le fait qu'elle est totale et sélective ce qui ne nécessite même pas une purification. Cette transformation est particulièrement appropriée pour la découverte de médicaments non seulement à cause de sa fiabilité, mais aussi à cause des propriétés physicochimiques favorables des triazoles.

La chimie click est utilisée de plus en plus dans les recherches biomédicales.

La principale source du catalyseur de cuivre (I) est le sel de sulfate de cuivre pentahydraté CuSO₄.5H₂O en présence d'un réducteur en excès comme l'ascorbate de sodium.

Le mécanisme de la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne vrai et un azide en présence du catalyseur de cuivre (I) est représenté sur le schéma 3.

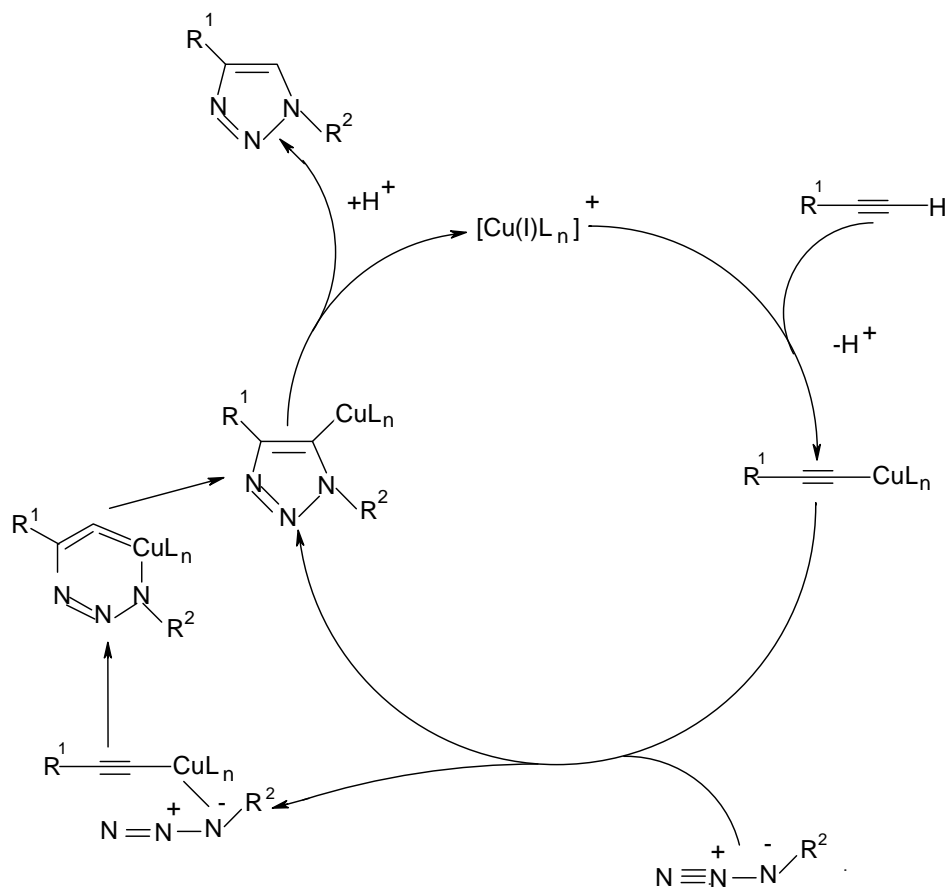


Schéma 3: Mécanisme de la cycloaddition-1,3 catalysée par le Cu(I)^[40]

CHAPITRE II

**ETUDE STRUCTURALE DE COMPLEXES DE
PALLADIUM (II) MONONUCLEAIRES**

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et les structures cristallines de trois complexes de palladium(II), le dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetraméthyl imidazoline-1-oxyl)palladium(II) [PdCl₂(IM2Py)], le complexe trans-chloro(phényl)bis-(triphénylstibine) palladium(II) [PdCl(C₆H₅)(Sb(C₆H₅)₃)₂] et le complexe trans-dichlorobis(triphénylarsine) palladium(II) [PdCl₂(As(C₆H₅)₃)₂].

II-1-Complexe de Palladium (II) avec le radical chélate nitronyl nitroside

II-1-1-Introduction

Les complexes avec les ligands des radicaux nitronyl et d'imino nitroside substitués par des groupements N-hétéroaromatiques ont été largement étudiés^[41,49]. Le ligand typique des nitronyl nitroside substitués par des N-hétéroaromatique est le 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetraméthylimidazolin-1-oxyl-3-oxyde (NIT2Py) (schéma 1). Il a été utilisé par Richardson et Krellick pour la complexation avec les métaux de transition^[41].

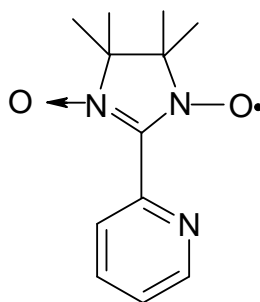


Schéma 1: 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetraméthylimidazolin-1-oxyl-3-oxyde (NIT2Py)

Les dérivés du nitroside peuvent être liés au centre métallique via l'oxygène du groupe N-O, ou bien l'azote du groupement imino nitroside ou encore via les deux atomes d'azote, celui du groupe imino nitroside et celui du groupement hétéroaromatique, pour donner une variété de complexes radical-métaux de transition^[50-57].

Des complexes de manganèse Mn(II), de nickel Ni(II) et de cuivre Cu(II) avec le ligand nitronyl nitroside (NIT2Py) ont été reportés^[42,43], leurs structures moléculaires déterminées.

Dans ces complexes mononucléaire $[M^{II}Cl_2(NIT2Py)_2].2CH_2Cl_2$ ($M^{II} = Mn, Ni, Cu$), le radical NIT2Py se coordine avec le métal M^{II} via l'atome d'azote N du cycle pyridyle et l'atome d'oxygène O du nitroxyde pour former un cycle chélate à six.

Avec le zinc Zn(II), le radical NIT2Py donne deux variétés, une coordinence tétraédrique $[ZnCl_2(NIT2Py)]$ et une coordinence octaédrique $[ZnCl_2(NIT2Py)_2]$ avec les proportions 2:1.

Dans les deux variétés, le radical NIT2Py se coordine avec le zinc Zn(II) via l'atome d'oxygène du nitroxyde et l'atome d'azote du pyridyle^[58].

Par contre d'autres études^[59] ont montrés que le zinc(II) peut aussi réagir avec le radical nitronyl nitroxyde (NIT2Py) et se coordine avec le fragment imino nitroxyde pour donner par exemple le complexe $[Zn(hfac)_2(IM2Py)]$ avec (hfac = hexafluoroacetylacetonone).

D'autre part, les métaux de transition ($M = Mn, Co, Ni, Pd$ et Zn) se coordinent avec le radical imino nitroxyde (IM2Py) (schéma 2) pour donner les complexes mononucléaires de type $[MCl_2(IM2Py)_2]$ ^[46a].

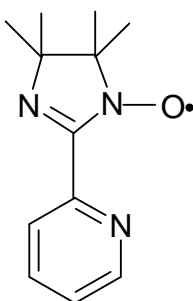


Schéma 2 : IM2Py

Dans cette partie, nous avons entrepris l'étude de la réaction du radical nitronyl nitroxyde (NIT2Py) avec le palladium (II) afin d'étudier la structure du complexe obtenu. cette réaction a mené au complexe $[PdCl_2(IM2Py)]\{1\}$.

Ce même complexe a été obtenu différemment dans une étude précédente, par Fettouhi et ses collaborateurs^[60], il a été synthétisé à partir du radical imino nitroxyde (IM2Py) au lieu

du radical nitronyl nitroxyde (NIT2Py). Cette étude a montré que le complexe obtenu [PdCl₂(IM2Py)] cristallise dans une maille cristalline et un groupe d'espace différents.

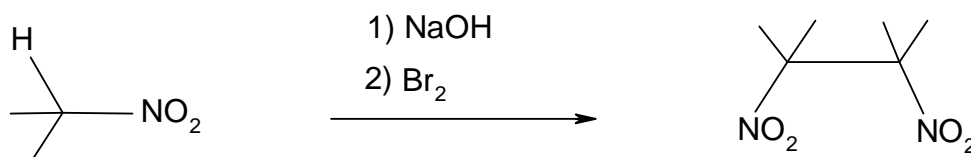
II-1-2-Synthèse

II-1-2-1-Synthèse du radical nitronyl nitroxyde

La synthèse du radical nitronyl nitroxyde 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle (NIT2Py) a été réalisée selon la littérature^[61-63] suivant les trois étapes suivantes:

a-Synthèse du 2,3-diméthyl 2,3-dinitrobutane (O₂N-(CH₃)₂CH-CH(CH₃)₂-NO₂)

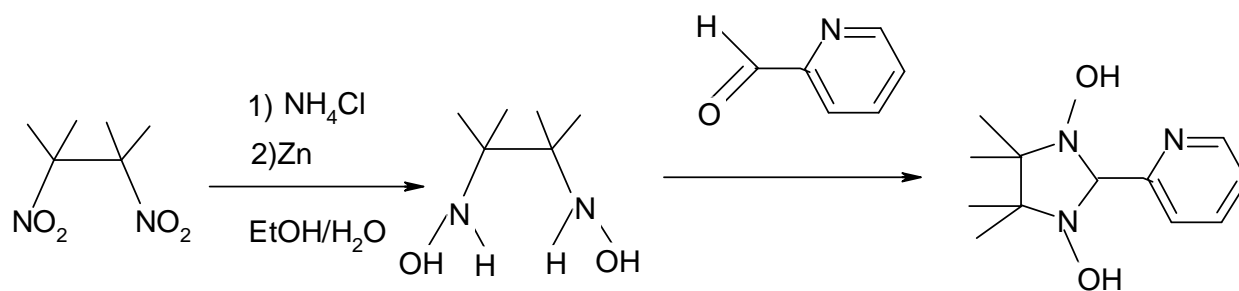
On fait réagir le 2-nitropropane avec le brome en présence de soude dans l'éthanol pour obtenir le 2,3-diméthyl 2,3-dinitrobutane sous forme d'une poudre blanche (équation 1).



Equation 1

b-Synthèse du 1,3-dihydroxy-2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl imidazoline (DPyTIm)

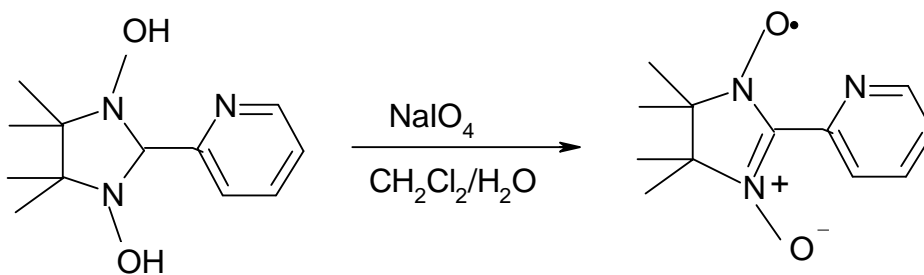
La synthèse du 1,3-dihydroxy-2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline (DPyTIm) a été réalisée en une seule étape. Une réaction de réduction du 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane en présence du zinc et du chlorure d'ammonium dans un mélange éthanol/eau suivie d'une réaction de cyclisation avec le carboxaldéhyde nous permet d'obtenir le 1,3-dihydroxy-2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline (DPyTIm) (équation 2).



Equation 2

c-Synthèse du radical 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle (NIT2Py)

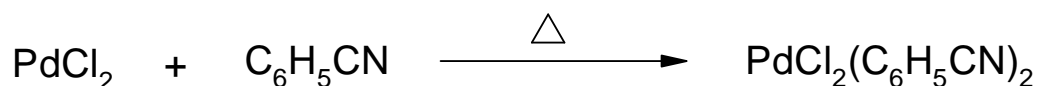
Une réaction d'oxydation du DPyTIm avec le NaIO_4 dans le dichlorométhane a été effectuée pour obtenir le radical 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle (NIT2Py). Ce radical se présente sous forme de cristaux bleus (équation 3).



Equation 3

II-1-2-2-Synthèse du complexe dichloro bis-benzonitrile palladium(II) [PdCl₂(C₆H₅CN)₂]

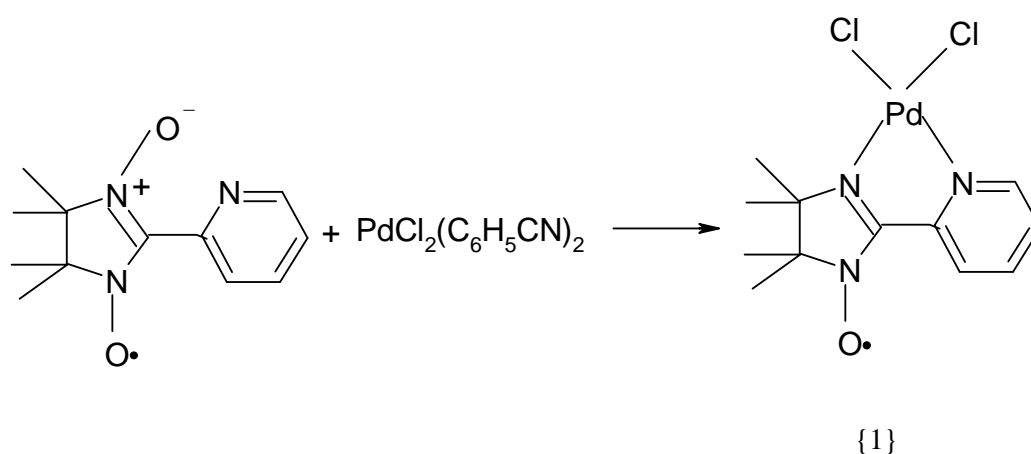
Le complexe dichloro bis-benzonitrile palladium (II) est synthétisé par la réaction du dichlorure de palladium dans le benzonitrile. Le produit est obtenu sous forme de précipité (équation 4).



Equation 4

II-1-2-3-Synthèse du complexe dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl)Palladium(II) [Pd(IM2Py)Cl₂] {1}

Le complexe dichloro (2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl) Palladium(II) [Pd(IM2Py)Cl₂] a été synthétisé par la réaction du complexe PdCl₂(C₆H₅CN)₂ avec le radical NIT2Py dans le toluène. Le produit est recristallisé par diffusion lente de l'hexane dans une solution de THF (équation 5).



Equation 5

II-1-3- Mesures de rayons X et détermination des structures

Pour les trois complexes que nous allons décrire dans ce chapitre nous avons les mêmes conditions de collections de données, de mesures et d'affinement des structures.

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique CCD^[64].

Les structures ont été résolues par la méthode de la différence de Fourier et ont été affinées par la méthode des moindres carrées avec matrice totale en utilisant les programmes SHELXS-97 et SHELXL-97^[65] en minimisant la valeur $\Sigma(F_o^2 - F_c^2)^2$.

Les détails concernant les données cristallographiques, la collection des données et l'affinement sont regroupés dans les tableaux suivants. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées (aromatique C-H = 0.93 Å, méthyle C-H = 0.96 Å, méthylène C-H = 0.97 Å). Les graphiques ont été réalisés par les deux programmes Ortep^[66] et Mercury^[67].

a-Données cristallographiques

Formule chimique	[PdCl ₂ (C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O)].0.5 C ₄ H ₈ O
Couleur du cristal	marron
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	431.65
Densité (mg.m ⁻³)	D _x = 1.707
Température (K)	T = 293(2)
Symétrie	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille (Å)	a = 19.1398(10) b = 15.2061(12) c = 13.8291(10)
Paramètres angulaire (°)	β = 123.415(3)
Volume (Å ³)	V = 3359.6(4)
Z	8

b-Collection des données

Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
	Monochromateur Graphite
F(000)	1736
Domaine des hkl	h = -22 \rightarrow 22
	k = -17 \rightarrow 18
	l = -16 \rightarrow 16
Domaine angulaire	$\theta_{\max} = 25.4^\circ$
	$\theta_{\min} = 2.6^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	5707
Nombre de réflexions $I > 2\sigma(I)$	2045

c-Affinement

Nombre de réflexions indépendantes	3065
Nombre de paramètres affinés	199
Facteurs de reliabilité	R = 0.057
	wR = 0.152
$W = 1/[\sigma(F^2) + (0.0709P)^2 + 4.5052P]$	
$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Estimée de la variance	S = 1.03
Densité électronique résiduelle($e \text{ \AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max} = 0.61$
	$\Delta\rho_{\min} = -0.95$

II-1-4-Description de la structure cristalline

La structure moléculaire du complexe {1} est représentée sur la figure 1. Les principaux paramètres géométriques sont donnés dans les tableaux 1 et 2.

<u>Tableau 1 : longueurs de liaisons atomiques ()</u>	
Liaison atomique	Distance ()
Pd1-Cl1	2.281(2)
Pd1-Cl2	2.272(2)
Pd1-N1	2.055(6)
Pd1-N3	2.036(6)
N2-O1	1.271(7)
C6-N2	1.368(8)
C6-N3	1.287(8)

<u>Tableau 2: Angles de liaisons atomiques (°)</u>	
Angle de liaison	Valeur (°)
N1-Pd1-N3	79.6(2)
N3-Pd1-Cl1	98.41(17)
Cl1-Pd1-Cl2	88.31(9)
Cl2-Pd1-N1	93.68(15)
Cl1-Pd1-N1	176.65(17)
Cl2-Pd1-N3	173.27(16)

La structure du complexe {1} a été déterminée par diffraction des rayons X. Des monocristaux de couleur marron ont été obtenus par diffusion lente de l'hexane dans une solution de THF.

Le complexe cristallise dans le système monoclinique et est caractérisé par un groupe d'espace C2/c.

L'unité asymétrique du complexe {1} est constituée d'un complexe de palladium et une demi-molécule de solvant tétrahydrofurane (THF), l'atome d'oxygène, du solvant, se trouvant sur un axe de rotation 2.

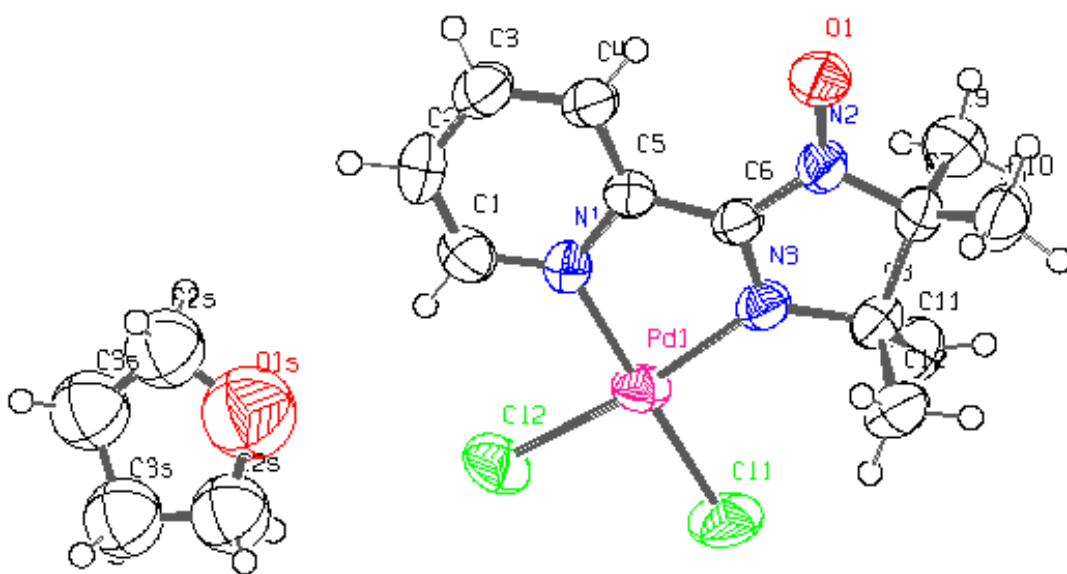


Fig1: Structure moléculaire du complexe {1}

L'atome de palladium Pd(II) est lié au radical imino nitroxyde par deux atomes d'azote, l'un du cycle pyridyle et l'autre du cycle imidazoline.

La coordination du métal est accomplie par deux atomes de chlore en configuration cis (figure 2).

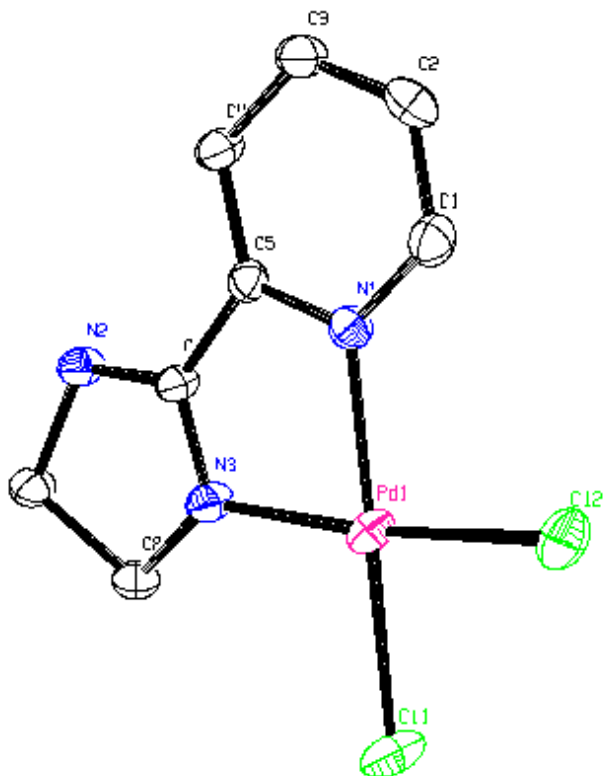


Fig 2: Cœur de la molécule du complexe {1}

Les quatre atomes coordonnés au palladium et les atomes appartenant au cycle pyridyle et au fragment imino sont coplanaires, avec une déviation maximale de 0.087 Å correspondant à l'atome d'oxygène O1, ceci est certainement dû à la chélation de l'atome de palladium avec le radical imino nitroxyde (figure 3).

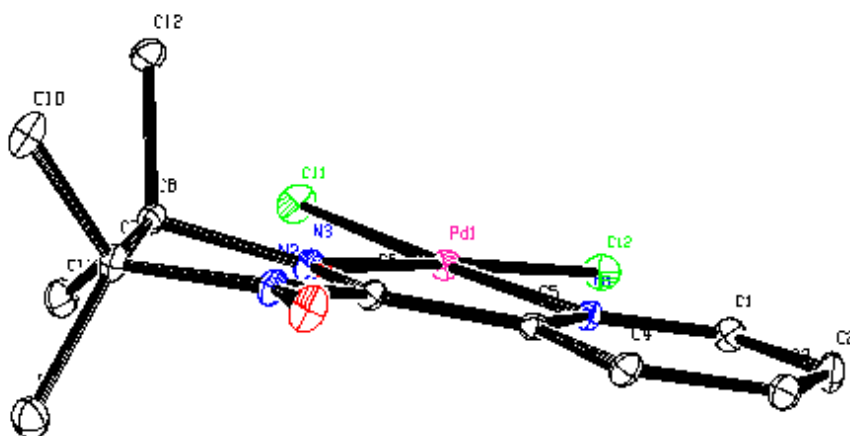


Fig 3: Vue du plan de coordination du complexe {1}

Les angles dièdres entre le plan de coordination du palladium et le cycle pyridyle d'un coté et le fragment imino de l'autre coté sont de 2.27° et 2.8° respectivement.

La distance moyenne Pd-Cl de 2.277 \AA est en accord avec les valeurs observées dans les complexes similaires^[68] alors que la distance moyenne Pd-N de 2.045 \AA est légèrement plus longue que celle trouvée pour le même complexe cristallisant dans un groupe d'espace différent et une maille différente^[60].

Les angles de liaison autour du palladium dévient significativement de l'angle droit de 90° . La plus grande déviation constatée correspond à l'angle N1-Pd1-N3 de $79.6(2)^\circ$, elle est certainement due au fait que le ligand est chélate. L'ouverture de l'angle N3-Pd1-Cl1 de $98.41(17)^\circ$ peut être expliquée par l'encombrement stérique entre l'atome de chlore et le

groupement imino. Les angles de liaison C11-Pd1-Cl2 et Cl2-Pd1-N1 sont de $88.31(9)^\circ$ et $93.68(15)^\circ$ respectivement.

L'arrangement des molécules dans le plan a,c se fait selon des colonnes séparées par des molécules de solvant. Une vue de coté de ces plans est représentée sur la figure 4.

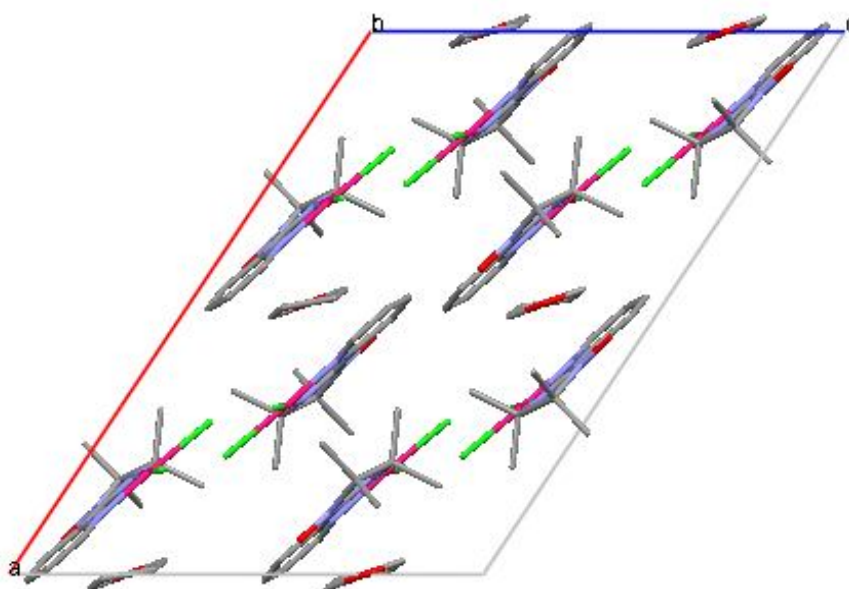


Fig 4 : Arrangement des molécules du complexe { 1 } dans le plan a,c

La cohésion cristalline est assurée d'une part par un contact O1s-H1 de 2.744 \AA observé entre la molécule de solvant et le cycle pyridyle et d'autre part par des interactions intermoléculaires du type Van der waals (tableau 3), elles relient entre l'atome d'oxygène O1 et l'atome d'hydrogène H4 du cycle pyridyle du complexe adjacent avec O1---H4 de 2.613 \AA et entre l'atome de chlore C11 et l'atome d'hydrogène H10B du groupe méthyle de la molécule voisine avec C11---H10B de 2.774 \AA (figure 5).

Un contact du type Van der waals est également observé entre deux atomes C1 des cycles pyridyle voisins appartenant à deux réseaux adjacents avec C1---C1 de 3.385 Å (figure 5).

La plus courte distance entre deux palladium se trouve entre les ions de deux plans adjacents (Pd1-Pd1 = 3.648 Å), dans le même plan la plus courte distance Pd1-Pd1 est de 8.783 Å.

Tableau 3 : Interactions intermoléculaires (Å, °)				
D-H---A	D-H	H---A	D---A	D-H---A
C4-H4---O1 (i)	0.930	2.613	3.307(8)	132
C10-H10B---Cl1(ii)	0.960	2.774	3.691(7)	160

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

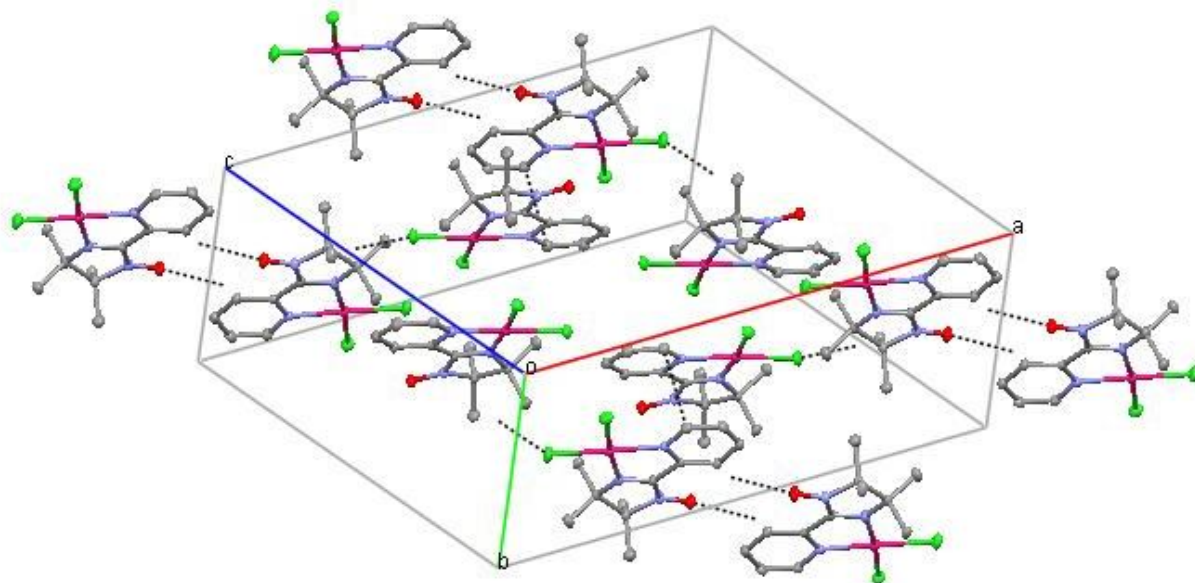


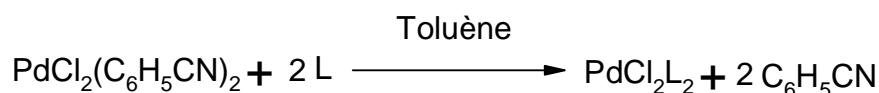
Fig 5 : Interactions intermoléculaires du complexe {1}.

N.B : les pointillés représentent les interactions intermoléculaires C1---C1, O1---H4 et C11---H10B

II-2-Complexes de palladium (II) avec des ligands monodentates

Des études antérieures ont montré la relation directe entre l'effet catalytique et la géométrie des complexes ou clusters mixtes forme papillon. En effet l'angle dièdre entre les deux ligands et le métal constitue un grand rôle pour l'effet catalytique, plus l'angle est grand plus la possibilité d'augmenter l'effet catalytique est importante d'où est venue l'idée de substituer le groupe triphénylphosphine par la triphénylarsine et la triphénylstibine. Dans une première étape le but est de synthétiser et étudier les complexes mononucléaires de palladium et de platine avant de s'intéresser aux complexes dinucléaires ou clusters d'une façon générale.

Ces complexes ont été synthétisés sous atmosphère inerte par réaction du dichlorobis(benzonitrile) palladium (II) avec un ligand L suivant le même protocole (équation 6). Tous les solvants utilisés ont été séchés et distillés sous atmosphère inerte.



Equation 6

Avec L = Sb(C₆H₅)₃ ; As(C₆H₅)₃

II-2-1-Complexe trans-chloro(phényl)bis-(triphénylstibine)palladium(II)



II-2-1-1-Synthèse

On fait réagir le complexe dichlorobis(benzonitrile) palladium(II) [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] avec la triphénylstibine Sb(C₆H₅)₃ dans le toluène. Le produit obtenu sous forme d'une poudre jaune est recristallisé par diffusion lente de l'hexane dans une solution de toluène pour donner des monocristaux de couleur jaune, stables à l'air.

II-2-1-2- Mesures de rayons X et détermination de structure

a-Données cristallographiques

Formule chimique	PdClSb ₂ C ₄₂ H ₃₅
Couleur du cristal	jaune
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	883.5
Densité (mg.m ⁻³)	D _x = 1.59
Température (K)	T = 293(2)
Symétrie	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille (Å)	a = 16.5780(3) b = 11.1840(3) c = 19.9580(5)
Paramètres angulaire (°)	β = 94.8060(10)
Volume (Å ³)	V = 3687.37(3)
Z	4

b-Collection des données

Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
	Monochromateur Graphite
F(000)	1712
Domaine des hkl	h = -22 \rightarrow 22
	k = -11 \rightarrow 15
	l = -27 \rightarrow 28
Domaine angulaire	$\theta_{\max} = 31^\circ$
	$\theta_{\min} = 2.5^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	8275
Nombre de réflexions $I > 4\sigma(I)$	3610

c-Affinement

Nombre de réflexions indépendantes	5081
Nombre de paramètres affinés	210
Facteurs de reliabilité	R = 0.049
	wR = 0.115
$W = 1/[\sigma(F^2) + (0.0709P)^2 + 4.5052P]$	
$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Estimée de la variance	S = 1.077
Densité électronique résiduelle($e \text{ \AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max} = 1.032$
	$\Delta\rho_{\min} = -1.278$

II-2-1-3-Description de la structure cristalline

La structure cristalline du complexe {2} a été déterminée par diffraction des rayons X. L'ortepe de la structure moléculaire est représenté sur la figure 6. Les principaux paramètres géométriques sont représentés dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4 : longueurs de liaisons atomiques ()	
Liaison atomique	Distance ()
Pd-Sb1	2.5587(2)
Pd-C19	2.015(6)
Pd-Cl1	2.3764(18)
Sb1-C1	2.123(4)

Tableau 5: Angles de liaisons atomiques (°)	
Angle de liaison	Valeur (°)
C19-Pd-Cl1	180.000(1)
Sb1-Pd-Sb1	171.54(2)
C19-Pd-Sb1	85.768(11)
Cl1-Pd-Sb1	94.232(11)

L'unité asymétrique du complexe {2} est constituée de la moitié de la molécule PdCl(C₆H₅)(Sb C₆H₅)₃)₂. On remarque la présence d'un axe cristallographique de rotation 2 passant par les atomes Cl1, Pd1 C19 et C22.

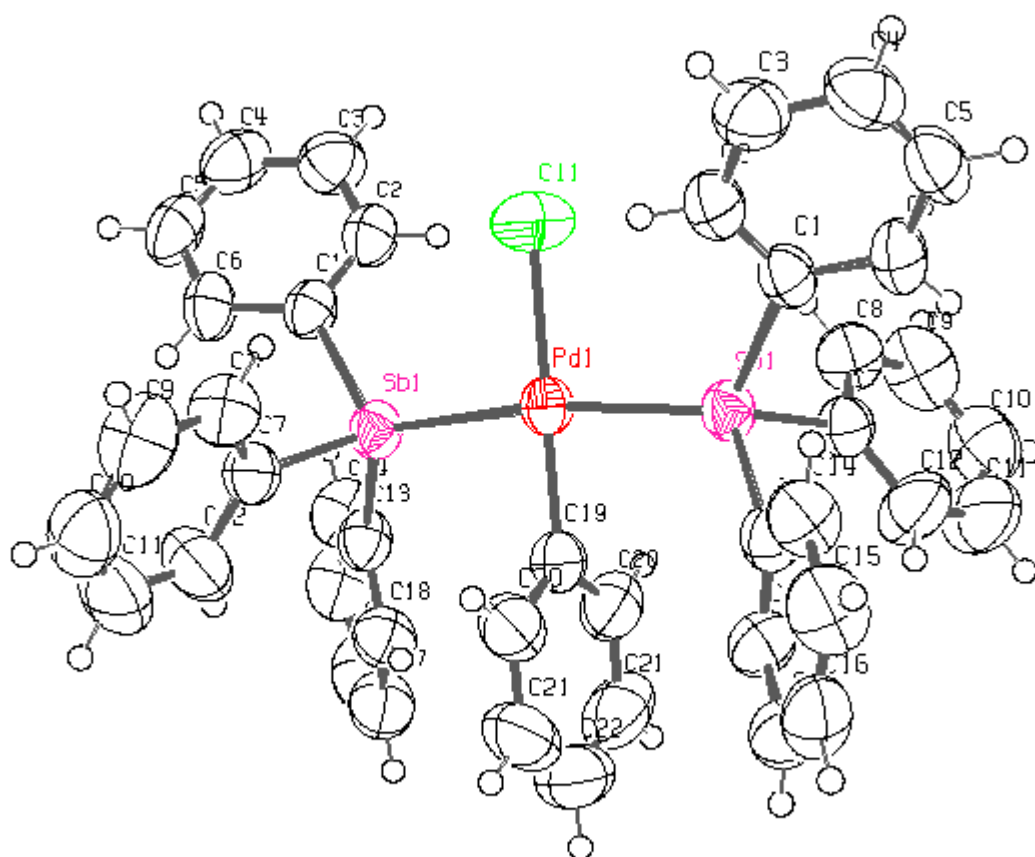


Fig 6 : Ortep de la structure moléculaire du complexe {2}

La géométrie autour de l'atome de palladium est « plan carré » avec une configuration trans pour les deux groupements stibine (figure 7).

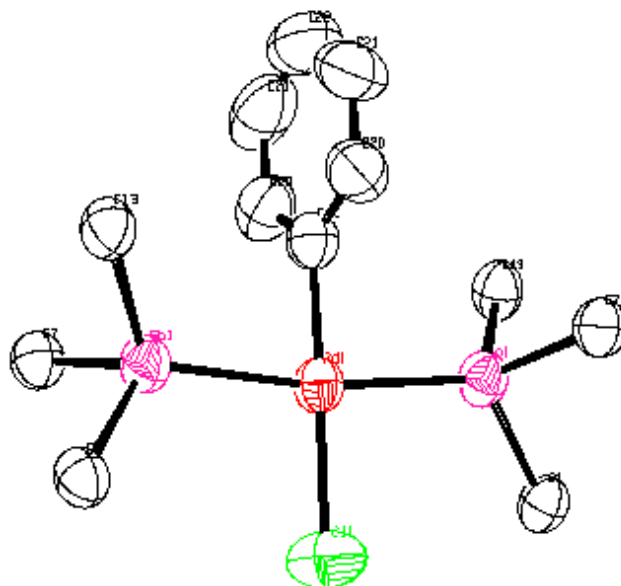


Fig 7 : Cœur de la molécule du complexe {2}

Les angles de liaison autour du palladium sont de $85.768(11)^\circ$ et de $94.232(11)^\circ$ et correspondent à C19-Pd-Sb1 et C11-Pd-Sb1 respectivement. Ils dévient de la valeur théorique de 90° , ce qui est probablement dû à l'encombrement stérique, plus important du côté du chlore.

Les angles de liaisons C11-Pd1-C19 et Sb1-Pd1-Sb1 sont de $180.000(1)^\circ$ et $171.54(2)^\circ$ respectivement.

La distance Pd-Sb1 de $2.5587(2) \text{ \AA}$ est similaire à celle observée dans les complexes de palladium(II)triphénylstibine suivants : $\text{trans-[PdI}_2(\text{SbPh}_3)_2]$ ^[68] ($2.578(1) \text{ \AA}$), $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_4(\text{SbPh}_3)_2]$ ^[69] $2.508(4) \text{ \AA}$ et $[\text{Pd}_3\text{Ph}_2(\text{OAc})_4(\text{SbPh}_3)_2]$ ^[69] $2.473(4) \text{ \AA}$.

La distance Pd-C de 2.015(6) Å est aussi similaire à celle trouvée dans le complexe trans-[PdClPh(PCy₃)₂] 2.004(6) Å^[70]. Par contre la distance Pd-Cl de 2.3764(18) Å est plus courte que celle observée dans le complexe trans-[PdClPh(PCy₃)₂] 2.403(1) Å^[70].

La cohésion cristalline est assurée par des interactions intermoléculaires de type Van der Waals. Les plus courtes (tableau 6) se trouvent entre les atomes C6---H9 2.855 Å, C16---H2 2.886 Å et C3---H17 2.898 Å des cycles phényles des groupements triphénylstibine Sb(C₆H₅)₃. Les deux interactions C6---H9 et C16---H2 sont représentées dans le plan (011) sur la figure 8.

Tableau 6: Interactions intermoléculaires (Å, °)

C6---H9-C9 (i)	2.855(5)
C16---H2-C2 (ii)	2.886(5)
C3---H17-C17 (iii)	2.898(6)

Code de symétrie: (i) -x+1,-y+1,-z ; (ii) -x+1/2,+y-1/2,-z+1/2 ; (iii) x,+y-1,+z

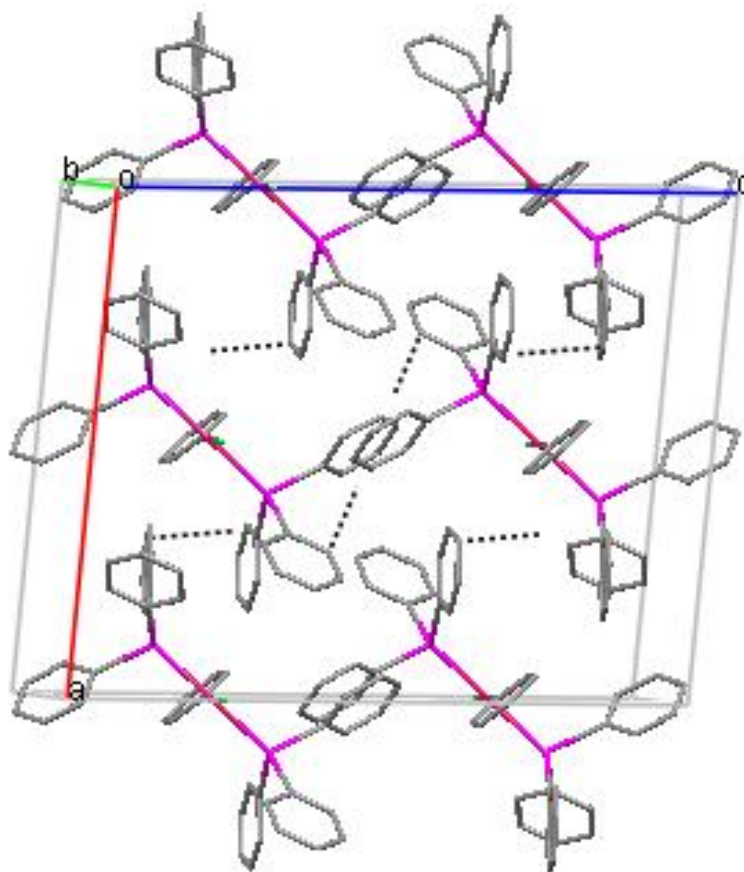


Fig 8 : Interactions intermoléculaires du complexe {2} dans le plan (b,c).

N.B. les pontillés représentent les interactions C6---H9 et C16---H2

II-2-2-Complexe trans-dichlorobis(triphénylarsine)palladium(II) [PdCl₂(As(C₆H₅)₃)₂]{3}

II-2-2-1-synthèse

On fait réagir le complexe dichlorobis(benzonitile) palladium(II) [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] avec la triphénylarsine As(C₆H₅)₃ dans le toluène. Le produit obtenu sous forme d'une poudre orange est recristallisé par diffusion lente de l'hexane dans une solution de toluène pour obtenir des monocristaux de couleur oranges stables à l'air.

II-2-2-2-Mesures de rayons X et détermination de structure

a-Données cristallographiques

Formule chimique	PdCl ₂ As ₂ C ₃₆ H ₃₀
Couleur du cristal	orange
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	789.8
Densité (mg.m ⁻³)	D _x = 1.47
Température (K)	T = 293(2)
Symétrie	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Paramètres de maille (Å)	a = 12.0170(2) b = 18.7050(3) c = 16.6000(4)
Paramètres angulaire (°)	β = 106.738(1)
Volume (Å ³)	V = 3573.23(11)
Z	4

b-Collection des données

Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
	Monochromateur Graphite
F(000)	1568
Domaine des hkl	h = -15 \rightarrow 15
	k = -24 \rightarrow 21
	l = -21 \rightarrow 21
Domaine angulaire	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$
	$\theta_{\min} = 2.2^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	15421
Nombre de réflexions $I > 4\sigma(I)$	5414

c-Affinement

Nombre de réflexions indépendantes	8196
Nombre de paramètres affinés	370
Facteurs de reliabilité	R = 0.054
	wR = 0.173
$W = 1/[\sigma(F^2) + (0.0709P)^2 + 4.5052P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Estimée de la variance	S = 1.006
Densité électronique résiduelle($e \text{ \AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max} = 1.61$
	$\Delta\rho_{\min} = -1.15$

II-2-2-3-Description de la structure cristalline

La structure moléculaire du complexe {3} est représentée sur la figure 9. Les principaux paramètres géométriques sont représentés dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 7 : longueurs de liaisons atomiques ()			
Liaison atomique	Distance ()	Liaison atomique	Distance ()
Pd-As1	2.4307(7)	As1-C7	1.928(6)
Pd-As2	2.4143(7)	As1-C13	1.939(6)
Pd-Cl1	2.2896(16)	As2-C19	1.938(7)
Pd-Cl2	2.2706(15)	As2-C25	1.946(6)
As1-C1	1.917(6)	As2-C31	1.932(6)

Tableau 8: Angles de liaisons atomiques (°)	
Angle de liaison	Valeur (°)
Cl1-Pd-Cl2	178.60(7)
As1-Pd-As2	175.89(3)
Cl1-Pd-As1	94.28(5)
Cl1-Pd-As2	88.36(5)
Cl2-Pd-As1	86.45(5)
Cl2-Pd-As2	90.84(4)

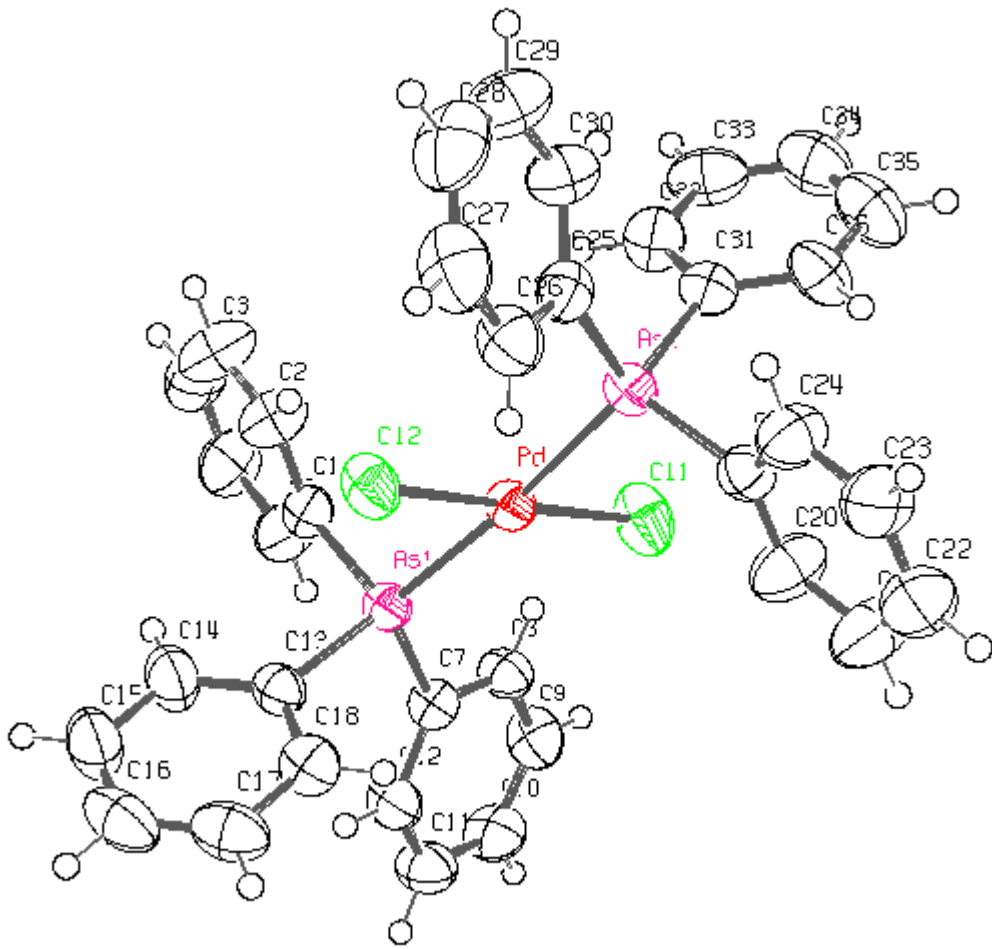


Fig 9 : Structure moléculaire du complexe {3}

L'unité asymétrique est constituée d'une molécule de $\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$. L'environnement immédiat de l'atome central du palladium Pd est formé par deux atomes de chlore Cl1 et Cl2 et deux atomes d'arsine As1 et As2 en position trans (figure 10). Ces quatre atomes sont d'une coordination plan carré.

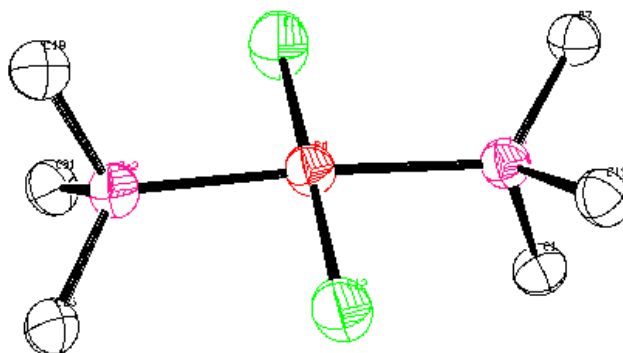


Fig 10: Cœur de la molécule du complexe {3}

Les angles As1-Pd-Cl1 de $94.28(5)^\circ$ et As1-Pd-Cl2 de $86.45(5)^\circ$ du plan carré dévient significativement de l'angle droit de 90° . Ceci est probablement dû à l'orientation des cycles phényle liés à l'atome d'arsine As1. En effet les cycles phényle des ligands $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ne sont pas orientés de façon similaire. Le cycle phényle, lié à l'atome As1 via l'atome C7, est dirigé vers l'atome Cl1, alors que les cycles phényle liés à l'atome d'arsine As2 ne sont pas orientés de la même façon, ce qui se répercute sur les angles As2-Pd-Cl1 et As2-Pd-Cl2 de $88.36(5)^\circ$ et $90.84(4)^\circ$ respectivement (figure 11).

Les angles Cl1-Pd-Cl2 et As1-Pd-As2 sont de $178.60(7)^\circ$ et $175.89(3)^\circ$ respectivement.

Les distances moyennes Pd-As et Pd-Cl sont de 2.422 \AA et 2.280 \AA respectivement, comparables à celles trouvées dans des complexes similaires.

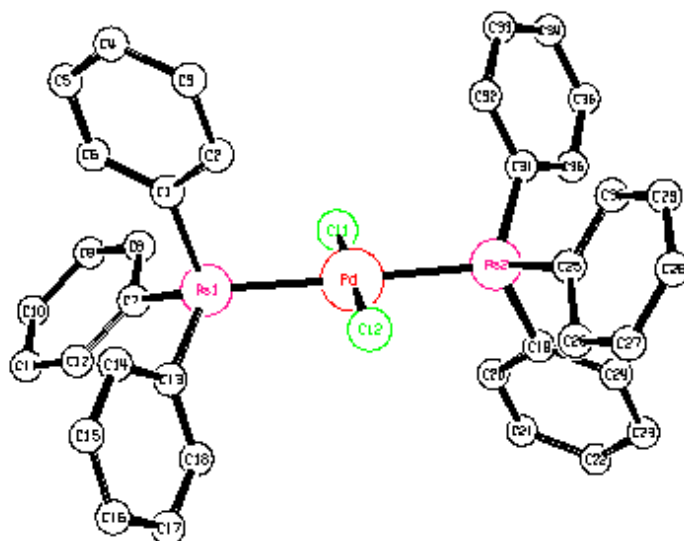


Fig 11 : Orientation des cycles phényle par rapport à l'atome Cl1 du complexe {3}

Dans la maille cristalline, les seules interactions interatomiques constatées sont du type Van der Waals (tableau 9), elles sont toutes assurées par l'atome de chlore Cl2 d'un complexe et de trois atomes appartenant à un même cycle phényle du complexe voisin reliant entre les atomes Cl2---H10 (2.760 Å), Cl2---H9 (2.867 Å) et Cl2---C10 (3.410 Å) (figure12).

La plus courte distance entre deux atomes de palladium appartenant à un même plan est de 9.265 Å (figure 13).

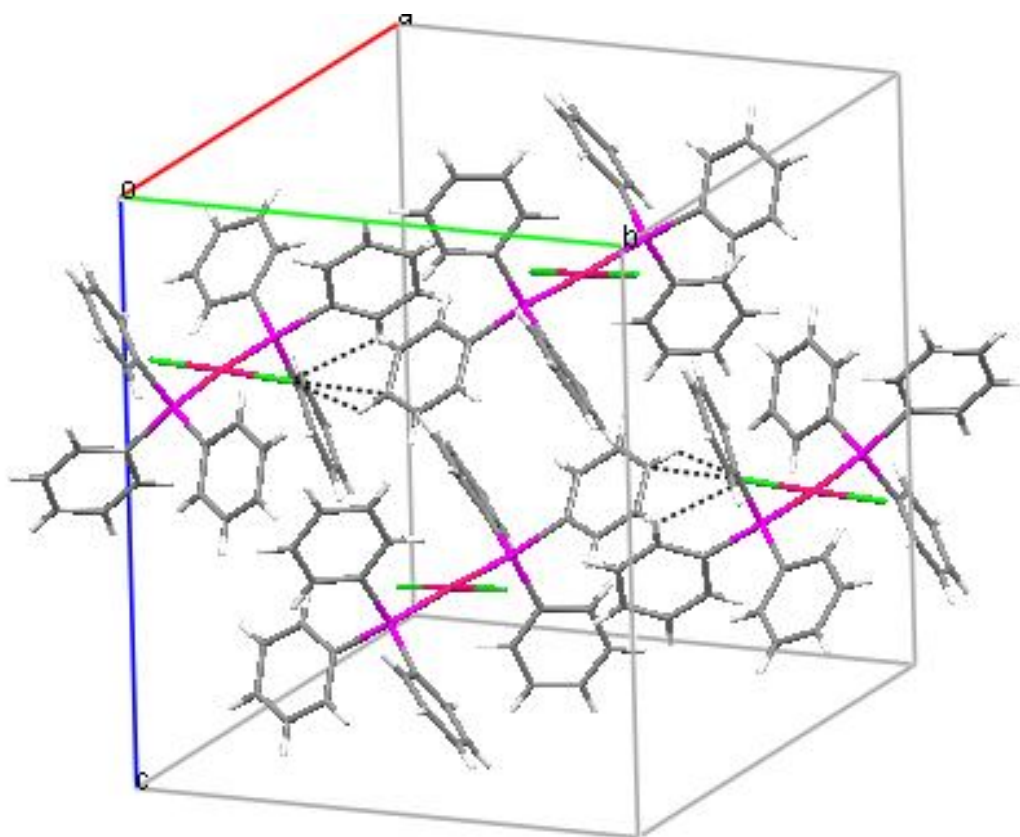


Fig 12: Interactions intermoléculaires du complexe {3}

N.B. les pointillés représentent les interactions Cl2---H10, Cl2---H9 et Cl2---C10.

Tableau 9: Interactions intermoléculaires (, °)

Cl2---H10 (i)	2.760(0)
Cl2---H9 (ii)	2.867(0)
Cl2---C10 (iii)	3.410(0)

Code de symétrie :

(i) $-x+1/2,+y+1/2,-z+1/2$; (ii) $-x+1/2,+y+1/2,-z+1/2$; (iii) $-x+1/2,+y+1/2,-z+1/2$.

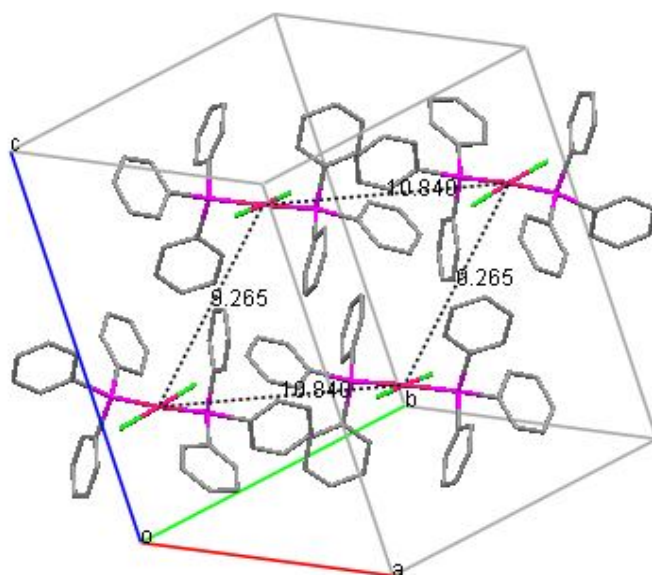


Fig 13 : Distance intermoléculaire Pd-Pd

II-3-Partie expérimentale

II-3-1-Synthèse du 2,3-diméthyl 2,3-dinitrobutane ($O_2N-(CH_3)CH-CH(CH_3)_2-NO_2$)

500ml d'une solution aqueuse de soude (2M) est ajoutée pendant 4h à 1 mol de 2-nitropropane. Après 2h d'agitation dans un bain de glace, 0.5 mol de brome sont ajoutés pendant 1h à 0°C. Ensuite on rajoute 200ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3h. Le produit obtenu est séparé par filtration, lavé à l'eau puis séché (équation 1).

II-3-2-Synthèse du 1,3-dihydroxy-2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline (DPyTIm)

A une solution de 0.2 mol du 2,3-diméthyl 2,3-dinitrobutane dans 400ml d'un mélange éthanol/eau (1/1), on ajoute 0.37 mol de NH_4Cl . Après refroidissement du mélange dans un bain de glace, on ajoute lentement à moins de 10°C, 0.795 mol de poudre de zinc, le mélange est laissé sous agitation à froid pendant une heure puis une heure à température ambiante. Le précipité est filtré et lavé à l'eau. Au filtrat on ajoute 0.22 mol de 2-pyridine-carboxaldéhyde, on laisse sous agitation pendant 2h. Le produit est ensuite séparé par filtration et lavé à l'eau (équation 2).

II-3-3-Synthèse du radical 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle (NIT2Py)

Une suspension de 39.3×10^{-3} mol de $NaIO_4$ dans un minimum d'eau est ajoutée goutte à goutte à une solution de 26.8×10^{-3} mol de DPyTIm dans 150ml de CH_2Cl_2 refroidi dans la glace. Le mélange est laissé sous agitation pendant 20 minutes puis la phase organique est extraite et séchée sur le sulfate de sodium, le solvant est ensuite évaporé pour donner un produit (sous forme de cristaux bleus) qu'on récupère à l'éther (équation 3).

II-3-4-Synthèse du complexe dichloro bis-benzonitrile palladium(II) $[PdCl_2(C_6H_5CN)_2]$

Une suspension de 1g (5.64mmol) de dichlorure de palladium dans 40ml de benzonitrile est chauffée à 110°C sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Après filtration à chaud puis refroidissement et addition d'hexane, le produit, obtenu, est récupéré par une nouvelle filtration (équation 4).

II-3-5-Synthèse du complexe dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl imidazoline-1-oxyl)Palladium(II) [Pd(IM2Py)Cl₂] {1}

La réaction a été réalisée sous atmosphère inerte (azote). Tous les solvants utilisés ont été séchés et distillés sous atmosphère d'azote.

A une solution de 0.1 g (0.26 mmol) de PdCl₂(C₆H₅CN)₂ dans 30ml de toluène est ajoutée une solution de 0.12 g (0.52 mmol) du radical NIT2Py dans 20ml de toluène. Après 2h d'agitation à température ambiante, le mélange est filtré et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu a été recristallisé par diffusion lente d'hexane dans une solution de THF (équation 5).

II-3-6-synthèse du complexe trans-dichloro(phényl)(triphénylstibine)palladium(II) [PdCl(C₆H₅)(Sb(C₆H₅)₃)] {2}

A une solution de 1g (2.6mmol) de dichlorobis(benzonitrile) palladium (II) [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] dans 25ml de toluène on ajoute une solution de 1.91g (5.4mmol) de triphénylstibine Sb(C₆H₅)₃ dans 13ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une nuit. Après avoir filtré, le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Des monocristaux de couleur jaune stables à l'air sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de toluène (équation 6).

II-3-7-synthèse du Complexe trans-dichloro bis-(triphénylarsine) palladium(II) [PdCl₂(As(C₆H₅)₃)₂] {3}

A une solution de 1g (2.6mmol) de PdCl₂(C₆H₅CN)₂ dans 25ml de toluène on ajoute une solution de 1.65g (5.4mmol) de la triphénylarsine As(C₆H₅)₃ dans 13ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une nuit. Après avoir filtré, le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Des monocristaux de couleur orange stables à l'air sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de toluène (équation 7).

II-4-Conclusion

Nous avons synthétisés trois complexes mononucléaires de palladium, en utilisant trois ligands différents ; le radical nitronyl nitroxyde 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle (NIT2Py), la triphénylstibine $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ et la triphénylarsine $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Les complexes synthétisés sont les suivants :

- le dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl imidazoline-1-oxyl) Palladium (II) $[\text{Pd}(\text{IM2Py})\text{Cl}_2]$.
- le trans-chloro(phényl)bis (triphénylstibine) palladium(II) $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$
- le trans-dichlorobis-(triphénylarsine)palladium(II) $[\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$.

Les structures cristallines des trois complexes ont été déterminées par diffraction des rayons X.

La coordination avec le radical nitronyl nitroxyde est chélate, les deux groupements benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ du complexe de départ $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ont été substitués par une seule molécule du radical nitronyl nitroxyde qui se coordine au palladium via deux atomes d'azote de la même molécule.

La coordination avec les ligands triphénylstibine et triphénylarsine est monodentate.

Dans le cas du ligand triphénylstibine, les deux groupements $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ du complexe $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ont été substitués par deux groupements triphénylstibine et un atome de chlore par un phényle. Dans le cas du ligand triphénylarsine, les deux groupements $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ont été substitués par deux groupements triphénylarsine.

La géométrie de coordination des trois complexes synthétisés est plan carrée comme prévue pour ce groupe de métaux. La plus grande déviation par rapport à la géométrie du plan carré parfait, dans les trois complexes décrits, correspond au complexe $[\text{Pd}(\text{IM2Py})\text{Cl}_2]$. Le plus grand angle constaté est de 98.41° et correspond à l'angle N3-Pd1-Cl1.

La comparaison entre les deux complexes $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ et $[\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ montre que la coordination avec le groupement stibine augmente les angles de liaison Sb-Pd-Cl par rapport aux angles As-Pd-Cl et par conséquent un atome de chlore est substitué par un phényle.

CHAPITRE III
LIGANDS FERROCENYL-1, 2, 3-TRIAZOLYL

III-1-Introduction

Les ligands triazoles sont connus depuis longtemps et leur coordination a été étudiée avec une variété de métaux de transition^[71-73]. La découverte d'une approche de synthèse régiosélective des 1,2,3-triazoles à partir d'un alcyne vrai et d'un azide, catalysée par le cuivre (I)^[33a,34] et appelé Click Chemistry, a suscité l'attention de plusieurs chercheurs.

Récemment la synthèse de dendrimères poly-1,2,3-ferrocényltriazole a été réalisée^[74]. Ces derniers sont formés de plusieurs unités de ferrocényltriazole qui peuvent se coordonner avec des ions métalliques. Ces dendrimères ont été synthétisés par réaction click et sont capables de se coordonner avec le palladium (II). Le nombre de palladium(II) coordonné au triazole au sein du dendrimère peut être déduit par titration^[75]. La coordination avec les métaux de transition peut être suivie par la variation du potentiel de l'onde du ferrocényl.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude, de façon exacte, de la coordination des ligands 1,2,3-ferrocényltriazole avec les métaux de transition.

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la structure de trois dérivés du 1,2,3-triazole : le mono-, le bis- et le tris-triazole. La caractérisation de ces produits a été réalisée par les méthodes spectroscopiques infra rouges et résonance magnétique nucléaire et par analyse élémentaire.

Dans le cas du dérivé monotriazole et de son complexe avec le palladium (II) nous avons en plus utilisés la technique de la diffraction des rayons X. Les études structurales du dérivé monotriazole ainsi que de son complexe avec le palladium(II) sont représentées.

Une étude détaillée par RMN du proton dans le DMSO sur la coordination du monotriazole avec plusieurs composés de métaux de transition est également présentée.

III-2-Procédure générale de la réaction click

L'éthynylferrocène et le benzylazide sont dissous dans du THF, une quantité égale d'eau est ajoutée. Ensuite, on ajoute à température ambiante une solution (1M) de CuSO_4 puis une solution aqueuse (1M) de l'ascorbate de sodium pour réduire le cuivre (II) en cuivre (I).

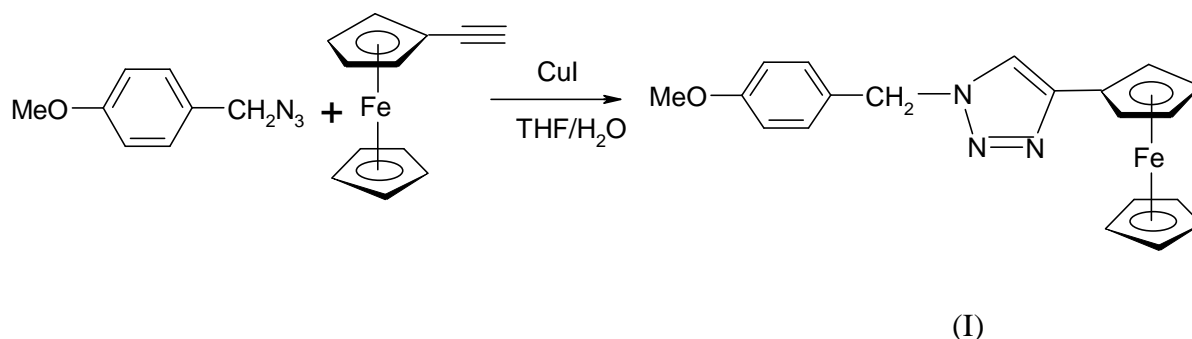
La solution est agitée pendant deux heures à température ambiante. Après avoir évaporé le THF sous vide, on ajoute le dichlorométhane et une solution aqueuse d'ammoniaque. Le mélange est agité 10 minutes pour chasser les dérivés du cuivre, la phase organique est lavée à l'eau puis filtrée sur célite. Après évaporation du solvant sous vide, le produit est lavé au pentane pour enlever l'excès de l'éthynylferrocène puis précipité dans une solution de dichlorométhane/pentane. Les ferrocényltriazaoles sont obtenus sous forme de microcristaux de couleur orange-marron.

III-3-Synthèse des ligands

Les trois ligands suivants sont synthétisés selon la procédure de la réaction click décrite précédemment.

III-3-1-Synthèse du mono-1,2,3-ferrocényltriazaole (I)

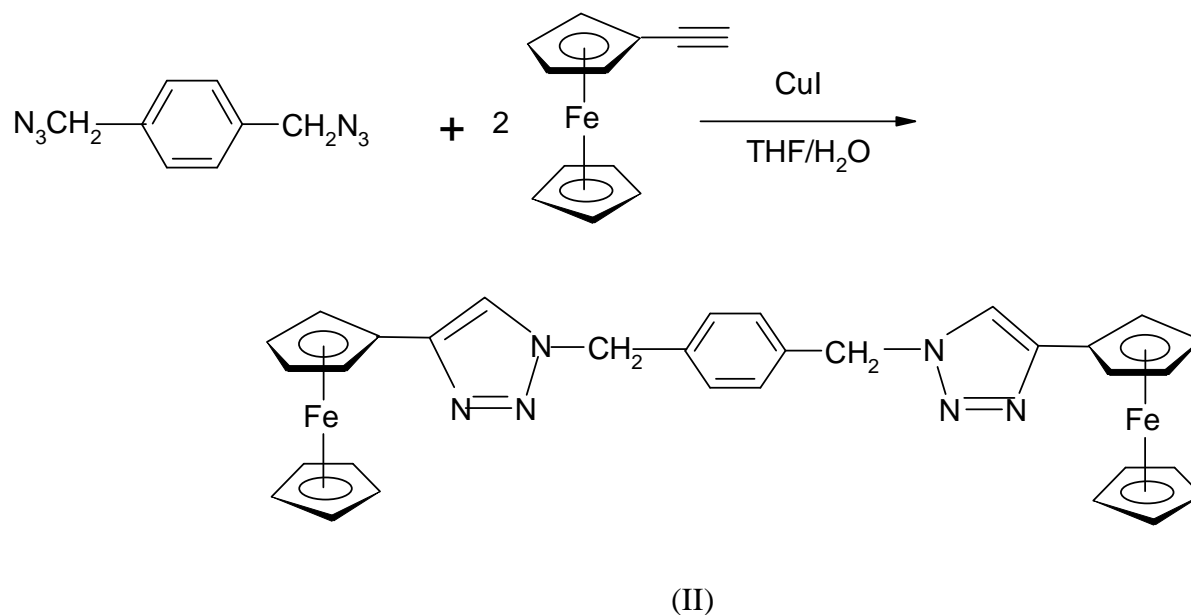
On fait réagir le 4-méthoxybenzylazide, préparé à partir du 4-méthoxybenzylbromure et du sodium azide, avec l'éthynylferrocène dans un mélange de THF/eau en présence du cuivre Cu(I) , comme catalyseur. Le 1,2,3-ferrocényltriazaole (I) est obtenu sous forme de microcristaux orange (équation 1).



Equation 1

III-3-2-Synthèse du bis-1,2,3-ferrocényltriazone (II)

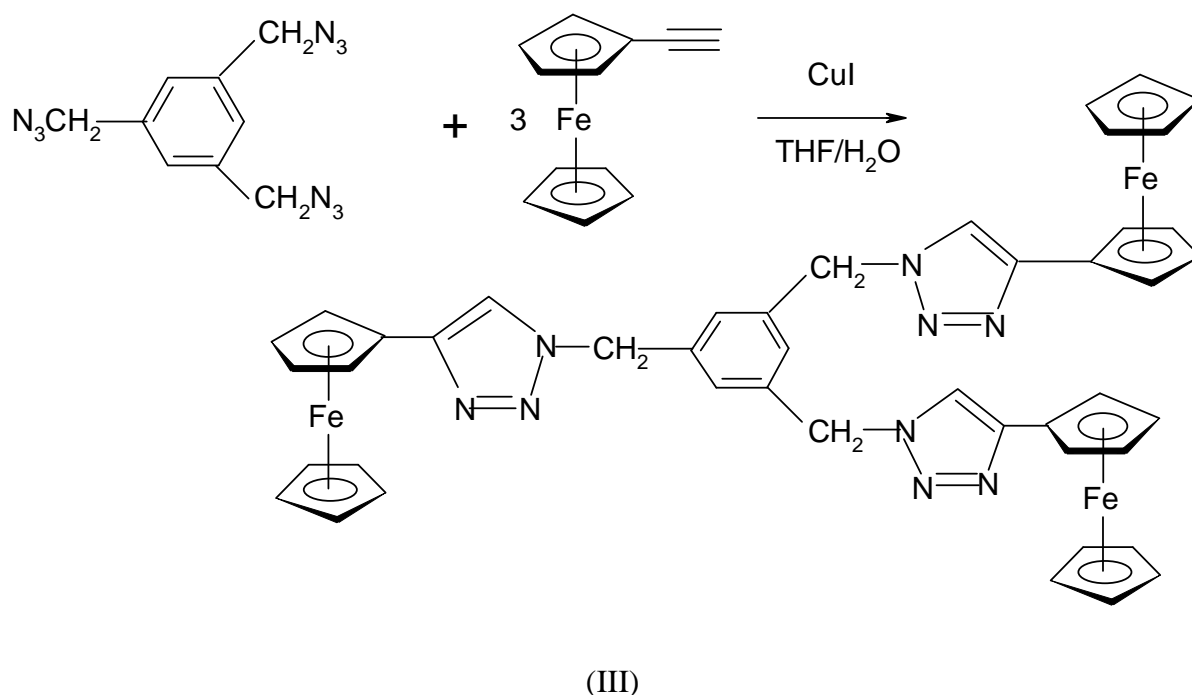
Le *p*-diazidométhylbenzène, préparé par la réaction du *p*-dibromométhylbenzène avec le sodium azide réagit avec l'éthynylferrocène pour donner le bis-(ferrocényl-1,2,3-triazolylmethyl)benzène (II). Le produit est obtenu sous forme de microcristaux jaune orange (équation 2).



Equation 2

III-3-3-Synthèse du tris-1,2,3-ferrocényltriazone (III)

Le tris-(1,3,5-bromométhyl)benzène réagit avec le sodium azide pour donner le tris-1,3,5-tris-(azidométhyl)benzène. Ce dernier réagit avec l'éthynylferrocène pour donner des microcristaux de couleur orange marron correspondant au tris-(ferrocényl-1,2,3-triazolylmethyl)benzène (III) (équation 3).



Equation 3

Ces trois dérivés 1,2,3-triazole sont caractérisés par la disparition de la bande d'absorption en IR (infra rouge) à 2095 cm^{-1} caractéristique du groupe azoture. En RMN (résonance magnétique nucléaire) du proton dans le DMSO, ces dérivés sont caractérisés par un signal à 8.1 ppm correspondant au proton triazole et par deux signaux, l'un à 4 ppm correspondant au cyclopentadiényle (Cp) libre et deux signaux à 4.7 et 4.28 ppm correspondant au Cp substitué.

III-4-Complexe PdCl_2L_2 {4}; L = *p*-methoxybenzyl-1,2,3-triazolylferrocène

III-4-1-Synthèse

La réaction du *p*-methoxybenzyl-1,2,3-triazolylferrocène (I) avec le complexe $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ dans le toluène a été réalisée à température ambiante. Le spectre RMN du proton dans le DMSO-d_6 a montré la présence de deux séries de signaux correspondants au palladium coordonné et au composé triazole non coordonné.

La cristallisation du produit de la réaction dans le DMSO-d_6 a conduit à des cristaux de couleur marron correspondant au complexe de palladium {4}.

III-4-2-Etude de la structure du complexe {4} et comparaison avec la structure du ligand (I)

III-4-2-1-Mesures de rayons X et détermination des structures

Les intensités des deux composés ont été collectées sur un diffractomètre automatique CCD.

Les structures ont été résolues par les méthodes directes (SIR97)^[76] et ont été affinées par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme SHELXL-97^[77] en minimisant la valeur $\Sigma(F_o^2 - F_c^2)^2$. Les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées. Les graphiques ont été réalisés par le programme Ortep.

Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement sont représentés dans les tableaux suivants.

a-Données cristallographiques

	(I)	{4}
Formule chimique	C ₄₀ H ₃₈ Fe ₂ N ₆ O ₂	C ₂₀ H ₁₉ ClFeN ₃ OPd _{0.50} . 0.33(H ₂ O)
Couleur du cristal	Marron	Marron
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	746.46	467.89
Densité (Mg.m ⁻³)	1.486	1.581
Température (K)	180(2)	180(2)
Symétrie	Monoclinique	Trigonale
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	R-3
Paramètres de maille (Å)	a = 9.6335(7) b = 33.4307(18) c = 11.3666(8)	a = 27.4194(7) b = 27.4194(7) c = 13.5881(4)
Paramètres angulaire (°)	α = 90.0 β = 114.273(9) γ = 90.0	α = 90.0 β = 90.0 γ = 120.0
Volume (Å ³)	3337.1(4)	8847.2(4)
Z	4	18

b-Collection des données

	(I)	{4}
Diffractomètre	CCD	CCD
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
F(000)	1552	4272
Domaine angulaire	$\theta \text{ min} = 2.64$ $\theta \text{ max} = 26.37$	$\theta \text{ min} = 2.97$ $\theta \text{ max} = 26.37$
Nombre de réflexions mesurées	25882	23181
Nombre de réflexions $I > 2\sigma$	2865	3133
(I)		

c-Affinement

	(I)	{4}
Nombre de réflexions indépendantes	6810	4029
Nombre de paramètres affinés	453	251
Facteurs de reliabilité	$R = 0.0356$ $wR = 0.0644$	0.0373 $wR = 0.0936$
$W = 1/[\sigma(F^2) + (0.0709P)^2 + 4.5052P]$		
$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
Estimée de la variance	0.876	1.043
Densité électronique résiduelle($e \text{ \AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.440$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.351$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.868$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.206$

III-4-2-2-Description de la structure cristalline

La structure du composé (I) est représentée sur la figure 1. Les longueurs et les angles de liaison sont donnés respectivement dans les tableaux 1 et 2. L'unité asymétrique est constituée de deux molécules (A) et (B) presque identiques.

Dans les deux molécules, les deux cycles cyclopentadiényles Cp font un angle d'inclinaison de $2.1(3)^\circ$ pour la molécule (A) et $[0.7(3)^\circ]$ pour la molécule (B) et ils sont partiellement éclipsés avec un angle de torsion de $2.4(3)^\circ$ [$1.8(3)^\circ$].

Les paramètres géométriques dans la structure du ferrocène du composé (I) sont similaires à ceux d'habitude observés. Le cycle triazole est plan, il est légèrement tordu du côté du cycle cyclopentadiényle auquel il est attaché, faisant un angle dièdre de $17.3(2)^\circ$ [$16.9(2)^\circ$].

La plus grande différence entre les deux molécules construisant l'unité asymétrique est reflétée dans l'angle dièdre entre le méthoxy, substituant du cycle phényle, et le triazole, qui est de $87.0(1)^\circ$ pour la molécule (A), et $69.3(1)^\circ$ pour la molécule (B).

La structure du complexe de palladium {4} est représentée sur la figure 2. L'unité asymétrique est constituée de la moitié du complexe et contient 0.33 de molécule d'eau. La molécule de solvant est distribuée sur trois positions menant à un total de six molécules par maille.

L'atome de palladium Pd est placé sur un centre d'inversion et présente une coordination plan carré presque parfaite avec deux atomes de chlore Cl en position trans. Les deux ligands *p*-methoxybenzyltriazolylferrocène sont coordonnés à PdCl₂ en position trans via la liaison Pd-N en position β par rapport au cycle ferrocène.

Le cycle triazole est presque perpendiculaire au plan carré du palladium Pd avec un angle dièdre de $84.1(1)^\circ$.

Comme observé sur les tableaux 1 et 2, la comparaison entre les paramètres linéaires et angulaires du ligand (I) et du complexe {4}, montre que la géométrie du ligand (I) n'est pas significativement affectée par la coordination avec le palladium Pd à travers l'atome d'azote N1. Les plus grandes différences apparaissent dans l'angle dièdre entre le cycle triazolyle et le cycle cyclopentadiényle auquel il est attaché, $14.2(3)^\circ$ comparé à la valeur

moyenne de 17° pour le ligand (I) et l'angle d'inclinaison entre deux Cp 3.7 (4)° au lieu de la valeur moyenne de 1.5° pour le ligand (I).

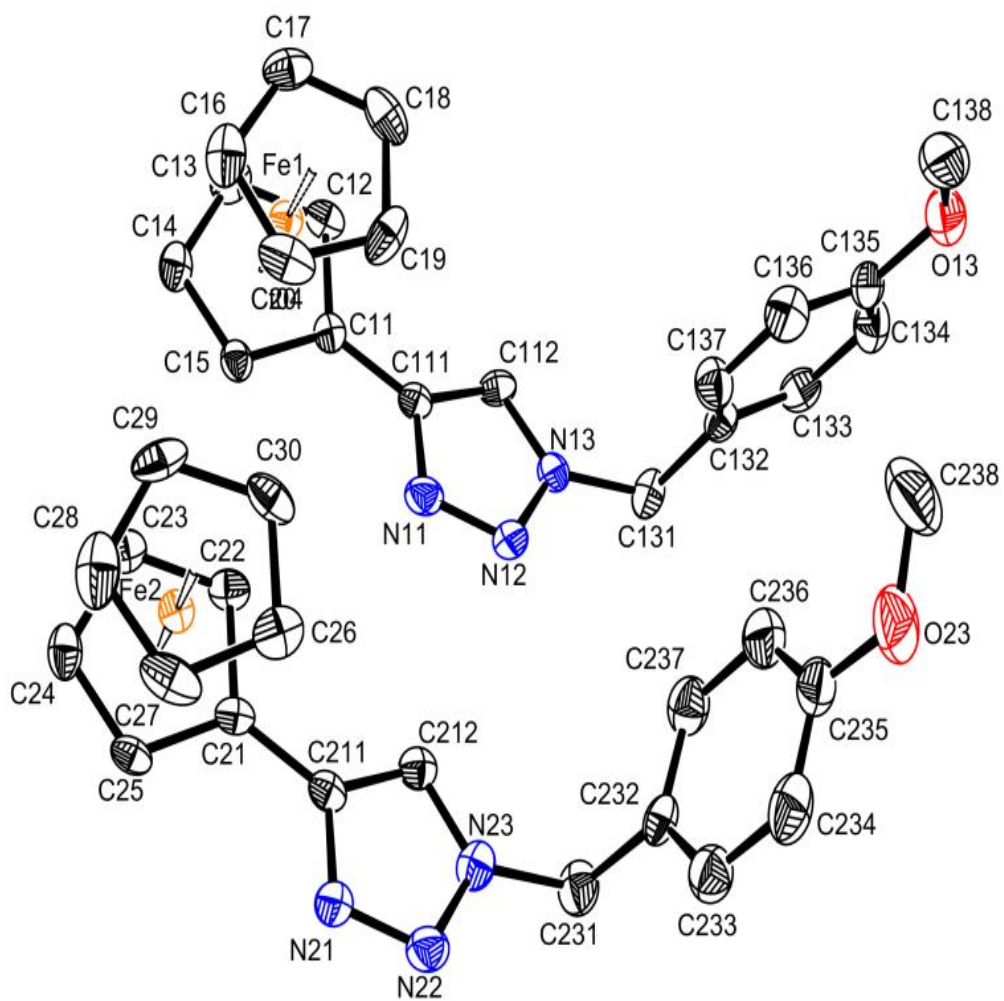
Tableau 1: Comparaison entre les principales longueurs de liaison (Å) dans le ligand (I) et le complexe {4}

liaison	(I)A	(I)B	{4}
Fe(1)-C(1)	1.6438(16)	1.6444(16)	1.642(2)
Fe(1)-C(2)	1.6453(18)	1.6452(17)	1.649(3)
N(1)-N(2)	1.322(3)	1.323(4)	1.328(4)
N(2)-N(3)	1.345(4)	1.333(4)	1.333(4)
N(1)-C(11)	1.362(4)	1.360(4)	1.344(4)
N(3)-C(12)	1.348(4)	1.343(4)	1.328(5)
N(3)-C(13)	1.453(4)	1.468(4)	1.475(5)
Pd(1)-N(1)			1.993(3)
Pd(1)-Cl(1)			2.2866(10)

Tableau 2: Comparaison entre les principaux angles de liaison (deg) dans le ligand (I) et le complexe {4}

Angle de liaison	(I)A	(I)B	{4}
Cg(1)-Fe(1)-Cg(2)	178.62(10)	179.47(9)	177.46(4)
N(2)-N(1)-C(11)			111.5(3)
C(12)-N(3)-N(2)			112.0(3)
N(1)-N(2)-N(3)			104.9(3)
N(2)-N(3)-C(13)			120.3(3)
C(12)-N(3)-C(13)			127.7(3)
N(3)-C(12)-C(11)			106.0(3)
N(1)-C(11)-C(12)			105.7(3)
N(1)-C(11)-C(1)			127.0(3)
C(12)-C(11)-C(1)			127.4(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)			89.88(9)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)			90.12(9)

(IA)



(IB)

Figure 1 : Structure moléculaire du ligand (I)

N.B. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

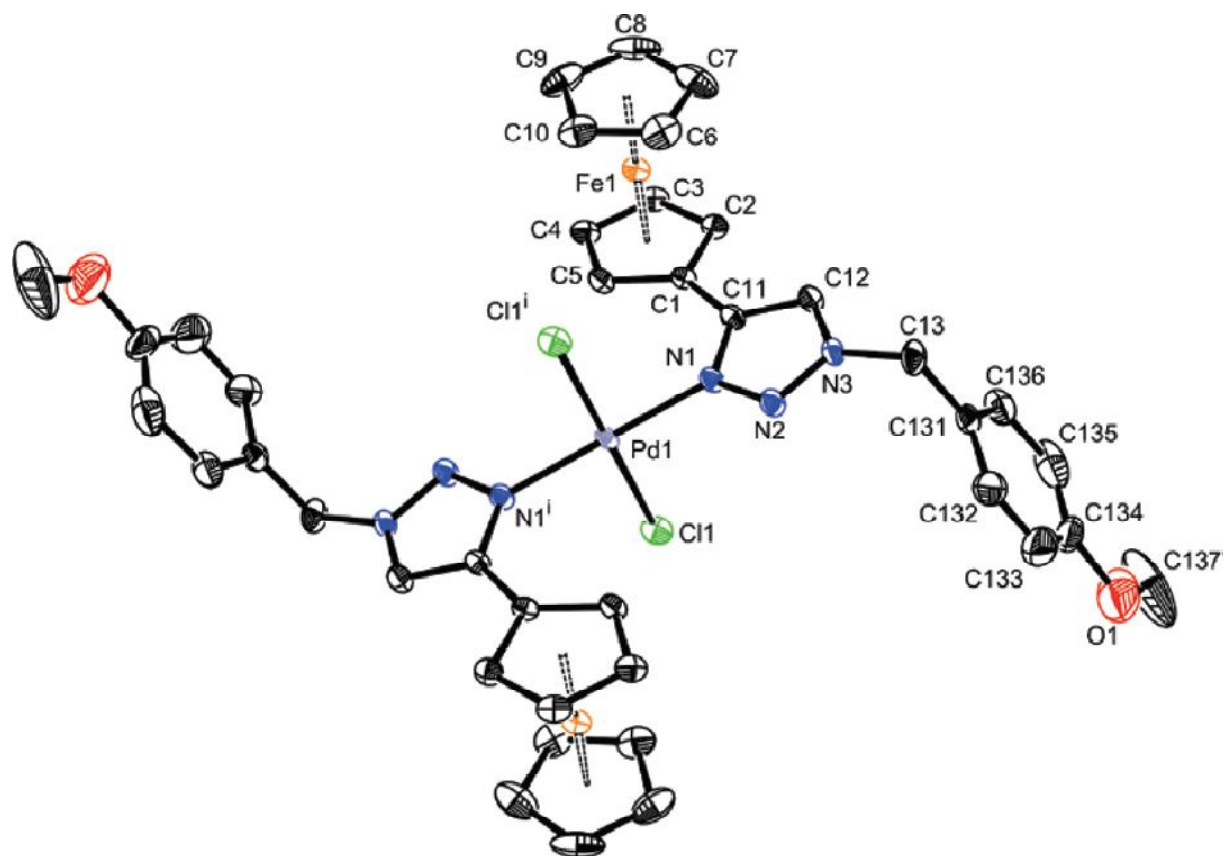


Figure 2 : Structure moléculaire du complexe {4}
 N.B. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

III-5-Etude par RMN du proton de l'interaction des complexes des métaux de transition avec le ligand (I) dans le DMSO

Le dichlorure de palladium PdCl_2 est un polymère qui se dépolymérise dans la solution de DMSO, il forme un complexe d^8 plan carré à 16 électrons $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$. Dans ce complexe, les isomères intermédiaires cis/trans se produisent rapidement par pseudo rotation de coordinats, en présence d'un excès de DMSO^[78].

Le complexe de palladium $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ est préférentiellement de configuration trans avec le coordinaat S, par contre le complexe de platine $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$ est d'une configuration cis. Les complexes de palladium encadrés sont les seuls à être observés (schéma 1).

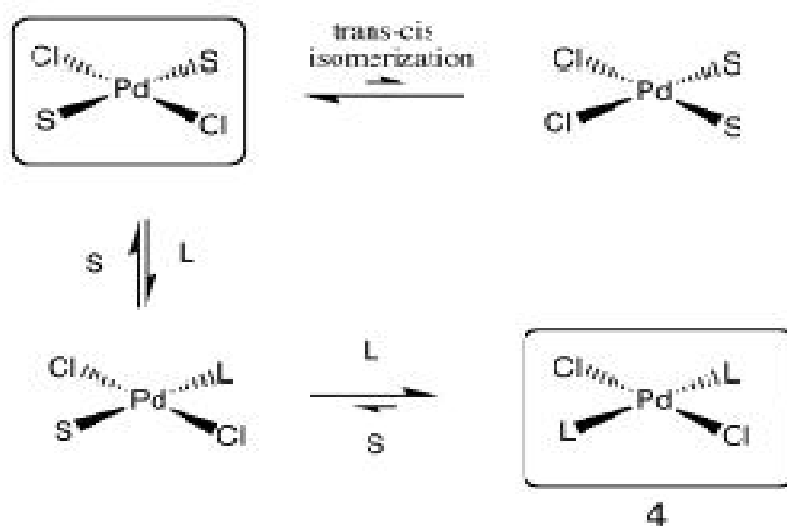
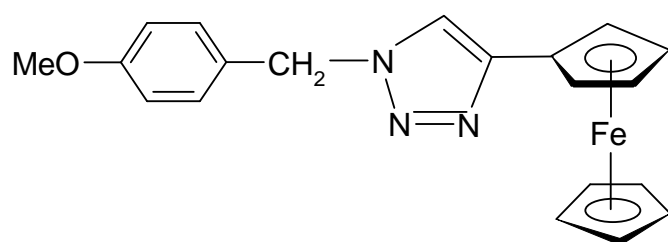


Schéma 1

S = $\text{S}(\text{O})\text{Me}_2\text{-d}_6$ ou bien NCR avec R = Me ou Ph



L = (I)

En ajoutant PdCl₂ au ligand (I) dans une solution de DMSO-d₆, on constate en plus des signaux du ligand (I), l'apparition de nouveaux signaux qui se sont déplacés vers les champs faibles. Le proton triazole à 8.6 ppm se déplace vers les champs faibles de 0.35 ppm par rapport à (I) et les deux protons du cyclopentadiényle en position α à 5.6 ppm se déplacent de 0.9 ppm vers les champs faibles. Ces déplacements sont caractéristiques d'une coordination du ligand (I) avec le palladium.

Les signaux du ligand (I) diminuent progressivement avec l'addition de PdCl₂ et disparaissent complètement après l'addition de 4 équivalents de PdCl₂ montrant l'équilibre indiqué sur le schéma 1.

Le spectre du complexe {4} dans le DMSO-d₆ (spectre 2) montre, en plus des nouveaux signaux, une grande proportion du ligand (I) non coordonné.

Si on ajoute au ligand (I) dans le DMSO-d₆, les complexes PdCl₂(CH₃CN)₂ ou PdCl₂(C₆H₅CN)₂ on voit l'apparition des mêmes nouveaux signaux et leurs intensités augmentent avec l'addition du complexe Pd-acétonitrile (ou Pd-benzonitrile) jusqu'à la disparition totale des signaux correspondants au ligand (I) non coordonné lorsqu'on ajoute 2 équivalents du complexe Pd-acétonitrile (ou Pd-benzonitrile) (figure 3).

Le fait que le même nouveau spectre apparaisse dans ces différentes conditions est compatible avec la formule du complexe {4} qui ne contient pas de solvant mais seulement deux triazoles en position trans comme le montre l'étude structurale, par diffraction des rayons X, du complexe {4}.

Avec Pd(OAc)₂, un comportement similaire est observé. Une couleur jaune orange apparaît avec de nouveaux signaux se déplaçant vers les champs faibles, le proton triazole se déplace de 0.45 ppm. Une coordination totale du ligand (I) est observée après l'addition de 4 équivalents de Pd(OAc)₂.

Avec Cu(MeCN)₄[BF₄], une couleur jaune apparaît et l'addition d'un équivalent de Cu(CH₃CN)₄[BF₄] au ligand (I) dans le DMSO-d₆ fait déplacer tous les signaux du ligand (I) vers les champs faibles, le proton du triazole se déplace de 0.2 ppm (spectre 4) .

Avec PtCl₂, une couleur jaune apparaît mais la coordination totale du ligand (I) n'a jamais été atteinte même après l'addition de 8 équivalents de PtCl₂ dans le DMSO-d₆, on n'observe que 80% de coordination (spectre 5).

Avec $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , HgCl_2 , FeCl_2 , AgNO_3 , CdCl_2 et SnCl_2 les spectres ^1H RMN ne révèlent aucune interaction des ligands (I) et (II) dans le DMSO-d_6 avec ces sels.

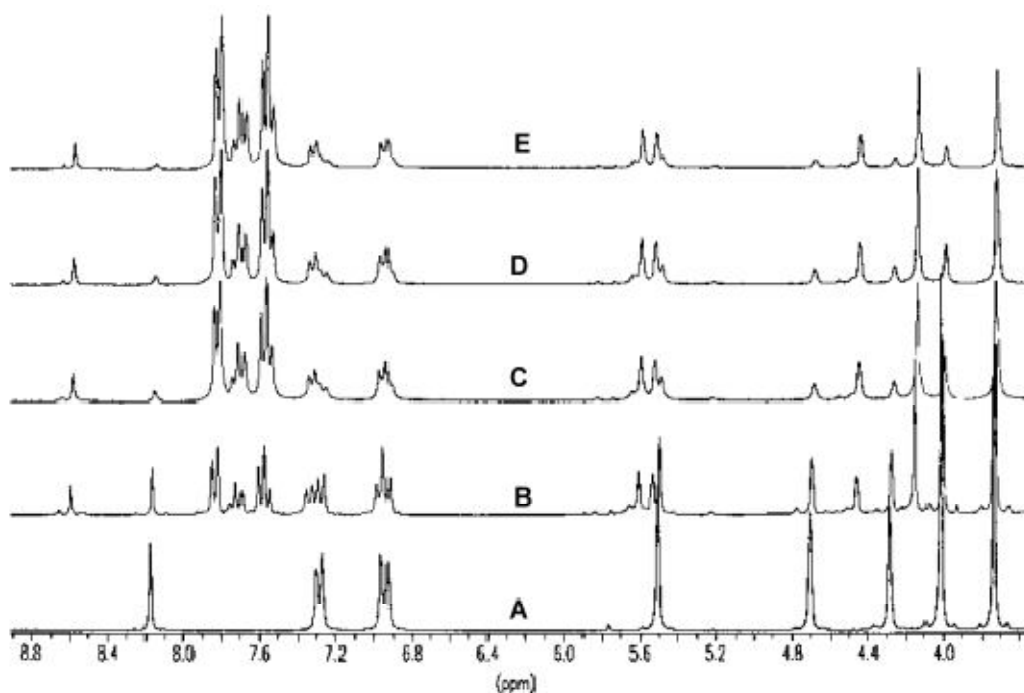


Figure 3 : Spectre ^1H RMN du ligand (I) dans le DMSO-d_6 après addition de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$.

(A) spectre du ligand (I); (B) 1 éq de (I) et 0.5 équivalent de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$; (C) 1 éq de (I) et 1 éq de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$; (D) 1 éq de (I) et 1.5 éq de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$; (E) 1 éq de (I) et 2 éq de $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$.

III-6-Partie expérimentale.

III-6-1 -Synthèse du *p*-methoxybenzyl azide^[79]

Dans un schlenk, on introduit 0.72 ml (4.97mmol) du *p*-methoxybenzyl bromide avec un excès 0.97g (14.9 mmol) de sodium azide dans 5ml de DMSO, après agitation à 60°C pendant une nuit, le produit est extrait au CH₂Cl₂, lavé à l'eau, séché sur du sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, on obtient 0.5 g d'une huile incolore.

Rendement = 61.7%

IR : une bande à 2096 cm⁻¹ caractéristique au groupement azoture.

III-6-2-Synthèse du mono-1,2,3-ferrocényltriazone (I)

Deux solutions de 0.32 g (1.96 mmol) du 4-methoxy benzyl azide/10ml de THF et de 0.5 g (2.38 mmol) de l'ethynylferrocène /10ml de THF sont introduites dans un erlen avec 15ml d'eau, une solution aqueuse de 0.5 g (1.96 mmol) de CuSO₄.5H₂O est rajoutée, ensuite à 0°C, une solution aqueuse de 0.78g (3.92mmol) de l'ascorbate de sodium est ajoutée goutte à goutte. Un solide orange se forme instantanément. Après agitation à température ambiante pendant 2 heures, on évapore le solvant (THF) puis on ajoute du CH₂Cl₂, une solution d'ammoniaque 25%, et de l'eau. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium. Après évaporation et lavage à l'éther diéthylique, un solide de couleur orange et de masse 0.5 g est obtenu.

Rendement= 67.7%

¹H RMN(DMSO-d₆, 300MHz) :

8.17 (s, 1H, triazole), 7.28 (d, 2H, aromatique), 6.94 (d, 2H, aromatique), 5.55 (s, 2H), 4.7 (s, 2H, H_α du Cp), 4.28 (s, 2H, H_β du Cp), 4.02 (s, 5H, Cp), 3.73 (s, 3H).

¹³C RMN(DMSO-d₆, 75.5 MHz):

159.04 (C_q, aromatique), 145.51 (C_q, triazole), 129.27 (CH, aromatique), 120.39 (CH, triazole), 114.08 (CH, aromatique), 75.94 (C_q, Cp), 69.16 (CH, Cp), 68.17 (CH, Cp), 66.26 (CH, Cp), 55.09 (CH₃), 52.29 (CH₂).

IR : 2095 cm⁻¹, bande caractéristique du groupe azide.

Analyse élémentaire

Pour $C_{20}H_{19}FeN_3O$

Calculé: C, 64.36% ; H, 5.13%.

Trouvé: C, 64.12% ; H, 5.19%.

III-6-3-Synthèse du *p*-diazidométhylbenzene^[80]

Dans un schlenk, on introduit 1 g (3.79 mmol) du *p*-dibromométhylbenzene avec un excès 1.5g (22.72mmol) de sodium azide et 8ml de DMSO. Après agitation à 60°C pendant une nuit, le produit est extrait au CH_2Cl_2 , lavé à l'eau, séché sur du sulfate de sodium, puis évaporé à sec. Une huile incolore de masse 0.56 g est obtenue.

Rendement=78.6%

IR : une bande à 2099cm^{-1} caractéristique à la bande azoture.

III-6-4-Synthèse du bis-1,2,3-ferrocényltriazone (II)

Dans un erlen, on introduit 0.2g (1.06mmol) du *p*-diazidométhylbenzene/10ml de THF avec 0.54g (2.54mmol) d'éthynylferrocène /10ml de THF et 15ml d'eau. Une solution aqueuse de 0.53g (2.12mmol) de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ est ensuite ajoutée puis à 0°C, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de 0.84g (4.24mmol) d'ascorbate de sodium. Un précipité jaune se forme aussitôt. Après 2 heures d'agitation, on évapore à sec, rajoute du CH_2Cl_2 , une solution d'ammoniaque 25%, et de l'eau. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium, évaporée à sec, puis lavée à l'éther diéthylique. Un solide de couleur jaune et de masse 0.29 g est obtenu.

Rendement = 45%

1H RMN(DMSO- d_6 , 300MHz)

8.20 (s, 2H, triazole), 7.31 (s, 4H, aromatique), 5.59 (s, 4H), 4.69 (s, 4H, H_α du Cp), 4.28 (s, 4H, H_β du Cp), 4.00 (s, 10H, Cp).

^{13}C RMN(DMSO- d_6 , 75.5 MHz):

129.27 (CH, aromatique), 120.39 (CH, triazole), 75.94 (Cq, Cp), 69.16 (CH, Cp), 68.17 (CH, Cp), 66.26 (CH, Cp), 52.29 (CH_2).

IR : 2095 cm^{-1} , bande caractéristique du groupe azide.

Analyse élémentaire.

Pour $C_{32}H_{28}Fe_2N_6$

Calculé: C, 63.18% ; H, 4.64%.

Trouvé: C, 63.40% ; H, 4.93%.

III-6-5-Synthèse du 1,3,5-tris(azidométhyl)benzene^[81]

Dans un schlenk, 0.5g (1.4mmol) du 1,3,5-tris (bromométhyl)benzene plus un excès 0.82g (12.6mmol) de sodium azide sont introduits avec 5ml de DMSO. Après agitation à 60°C pendant une nuit, le produit est extrait au CH_2Cl_2 , lavé à l'eau, séché sur du sulfate de sodium, puis évaporé à sec. Une huile jaune de masse 0.295g est obtenue.

Rendement = 86.75%

IR : une bande à 2096 cm^{-1} caractéristique à la bande azoture.

III-6-6-Synthèse du tris-1,2,3-ferrocényltriazone (III)

Dans un erlen, on introduit une solution de 0.135g (0.55mmol) du 1,3,5-tris(azidométhyl)benzene dans 10ml de THF avec une solution de 0.35g (1.66mmol) de l'éthynylferrocène dans 10ml de THF et 15ml d'eau, une solution aqueuse de 0.414g (1.66mmol) de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ est ajoutée. On ramène le mélange à 0°C puis on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de 0.66g (3.32mmol) de l'ascorbate de sodium. Après agitation à température ambiante pendant 2 heures, on évapore le solvant puis on rajoute du CH_2Cl_2 , une solution d'ammoniaque 25% et de l'eau. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, on lave à l'éther diéthylique puis on évapore à sec. Un solide de couleur marron et de masse 0.13 g est obtenu.

Rendement=27%

1H RMN(DMSO- d_6 , 300MHz) :

8.16 (s, 3H, triazole), 7.22 (s, 4H, aromatique), 5.95 (s, 6H), 4.68 (s, 6H, H_α du Cp), 4.28 (s, 6H, H_β du Cp), 4.02 (s, 15H, Cp).

^{13}C RMN(DMSO- d_6 , 75.5 MHz):

145.51 (Cq, triazole), 129.27 (CH, aromatique), 120.39 (CH, triazole), (CH, aromatique), 75.94, (Cq, Cp), 69.16 (CH, Cp), 68.17 (CH, Cp), 66.26 (CH, Cp), 52.29 (CH₂).

IR : 2095 cm⁻¹, bande caractéristique du groupe azide.

Analyse élémentaire

Pour C₄₅H₃₉Fe₃N₉

Calculé: C, 61.88%; H, 4.5%.

Trouvé: C, 61.09%; H, 4.51%.

III-6-7-Synthèse du complexe PdCl₂L₂ {4}; L = *p*-methoxybenzyl-1,2,3-triazolylferrocène

Dans un schlenk, 0.05 g (0.13 mmol) de PdCl₂(C₆H₅CN)₂ et 0.12 g (0.37 mmol) du *p*-methoxybenzyl-1,2,3-triazolylferrocène sont introduits avec 50 ml de toluène. Après 2.5 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide, le produit est ensuite lavé à l'ether diéthylique. Un spectre RMN du proton dans le DMSO a montré la présence de deux séries de signaux correspondants au palladium coordonné et au composé triazole non coordonné. La cristallisation du produit de la réaction dans le DMSO-d₆ a conduit à des cristaux de couleur marron correspondant au complexe de palladium {4}.

¹H RMN (dMSO-d₆,300MHz) :

8.59 (s, 1H du complexe 4), 8.16 (s, 1H du ligand 1), 7.22 (d, 2H de 1 et 4), 6.94 (d, 2H de 1 et 4), 5.61 (s, 2H de 4), 5.50 (s, 2H de 1 et 4), 4.69 (s, 2H de 1), 4.46 (s, 2H de 4), 4.28 (s, 2H de 1), 4.15 (s, 5H de 4), 4.09 (s, 5H de 1), 3.73 (s, 3H de 1 et de 4).

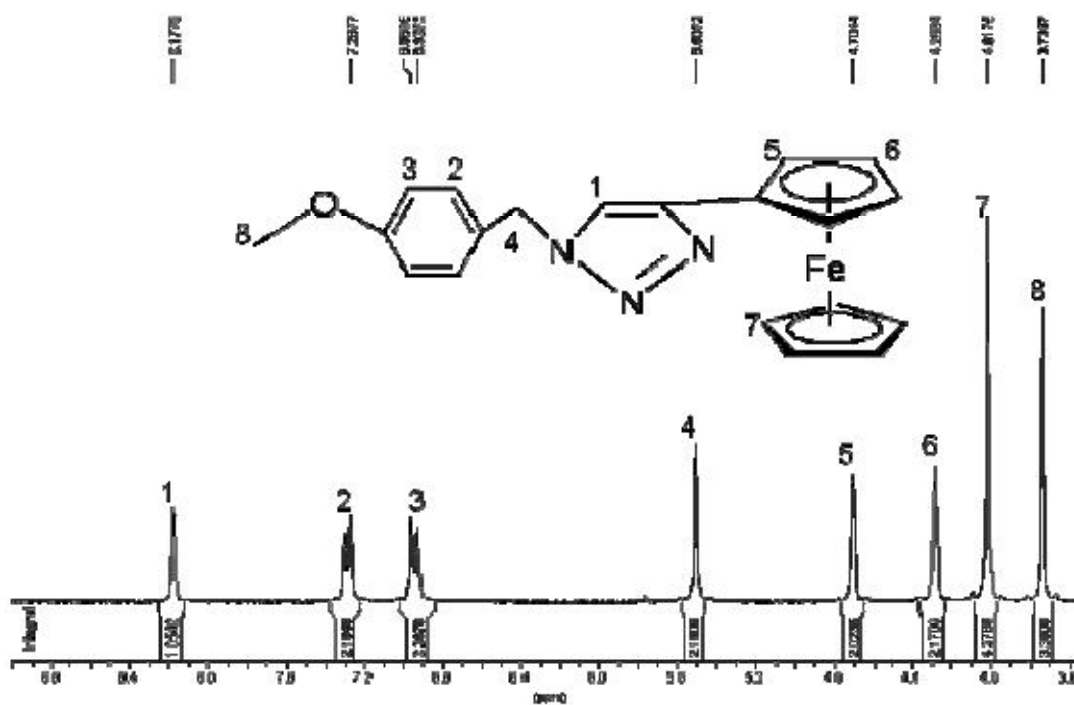
Analyse élémentaire

Pour C₄₀H₃₈Cl₂Fe₂N₆O₂Pd

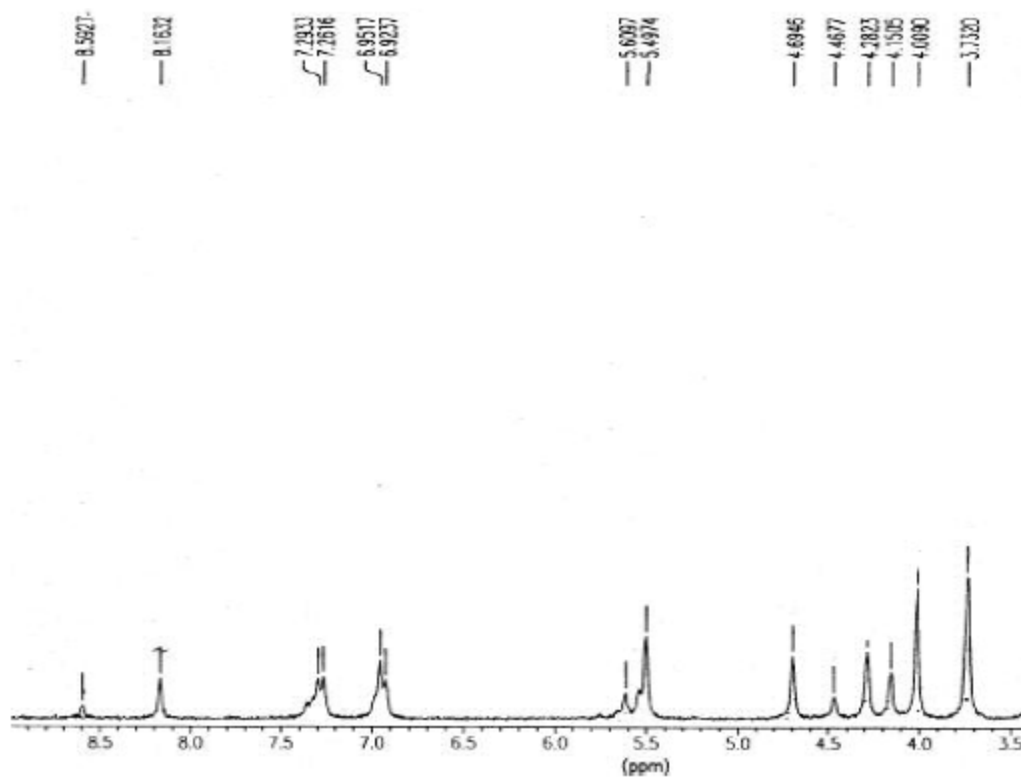
Calculé: C, 52.00%; H, 4.14%.

Trouvé: C, 53.36%; H, 4.12%.

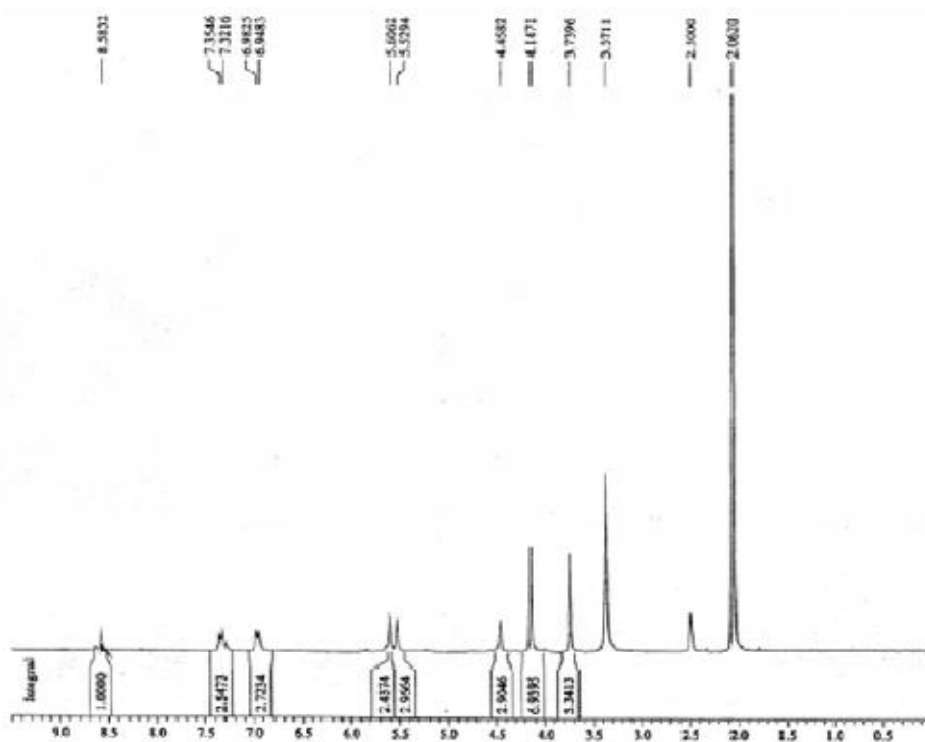
III-7-Spectres



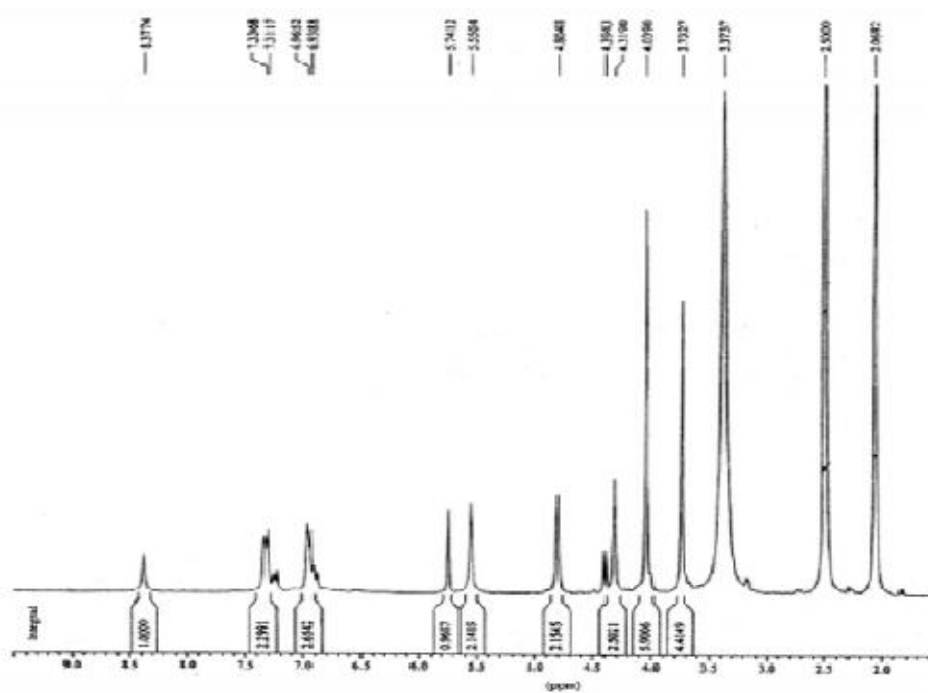
Spectre 1 : ^1H RMN dans le DMSO du Ferrocényl triazole (I)



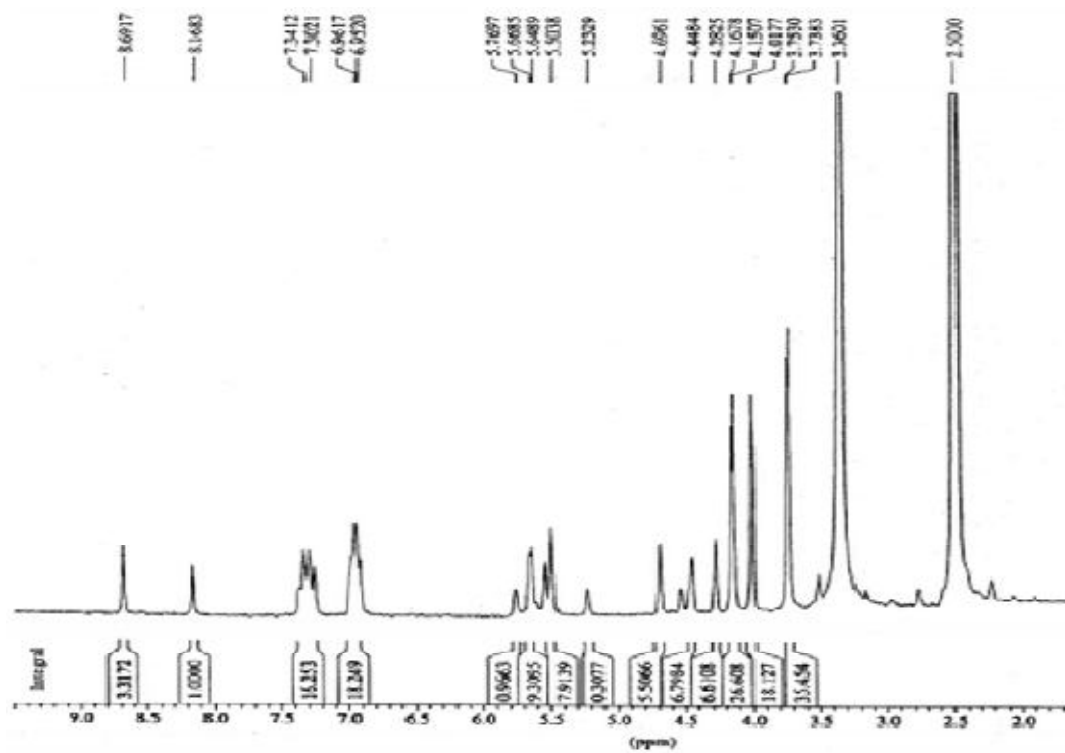
Spectre 2 : ^1H RMN dans le DMSO du complexe {4}



Spectre 3 : ^1H RMN dans le DMSO : 1 éq de (I) et 4 éq de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$



Spectre 4 : ^1H RMN dans le DMSO : 1 éq de (I) et 1 éq de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN}_4)\text{BF}_4]$



Spectre 5 : ^1H RMN dans le DMSO : 1 éq de (I) et 8 éq de PtCl_2

III-8-Conclusion

Trois dérivés de 1,2,3-triazole ont été préparés et étudiés par différentes méthodes d'analyse (^1H RMN, ^{13}C RMN et analyse élémentaire) en plus de la diffraction des rayons X pour le dérivé mono-triazole et son complexe avec le palladium.

Un complexe de palladium coordonné au ligand mono-triazole a été préparé, sa structure par rayons X a été déterminée. L'étude comparative des structures par rayons X du ligand mono-triazole coordonné et celui non coordonné a montré que les valeurs des longueurs et angles de liaison ne dévient pas beaucoup par rapport au cycle triazole.

L'étude spectroscopique par ^1H RMN dans le DMSO- d_6 a montré que le ligand monotriazole se coordine partiellement avec le palladium en ajoutant le complexe PdCl_2 et que la coordination totale n'a eu lieu qu'après addition de 4 équivalents de PdCl_2 .

Par contre avec le complexe PtCl_2 , la coordination n'est que partielle même après l'addition de 8 équivalents de PtCl_2 .

Avec les complexes $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ou $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, la coordination totale est observée après l'addition de 2 équivalents du Pd-acétonitrile ou Pd-benzonitrile.

La coordination du ligand mono-triazole avec le complexe $\text{Cu}(\text{MeCN})_4[\text{BF}_4]$ est totale après l'addition d'un équivalent de ce dernier.

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE D'UN COMPLEXE

DINUCLEAIRE DE PLATINE

IV-1-Introduction

Le complexe di-nucléaire de platine de formule $\text{Pt}_2(\mu\text{-o-C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (B) (schéma 1) et sa réaction vis-à-vis des acides de Bronsted HX avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I a été déjà étudié^[82]. Ses dérivés halogénés ont été mis en évidence par spectroscopie RMN ^{13}P . La structure de certains d'entre eux a été déterminée par diffraction des rayons X.

La réaction du complexe (B) avec les acides HX conduit à trois types de complexes, mono-, di-, et tri-halogéné de formules $\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_3)_3\text{X}$, $\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ et $\text{Pt}_2(\mu\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{X}_3$ respectivement.

Les complexes avec le chlore et le brome ont pu être isolés^[82], certains ont été caractérisés dans un mélange de trois composés, mono-, di-, et tri-halogéné. Par contre pour le cas de l'iode, le complexe mono-iodé n'a pas pu être isolé, vu qu'il réagit dès qu'il se forme avec l'acide HI encore en solution pour donner le di- et le tri-halogéné.

Nous avons entrepris une étude à partir d'un cluster trinuécléaire de platine de formule $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (A) (schéma 1). la réaction du cluster (A) avec un excès d'acide fluorhydrique/pyridine a permis l'obtention du complexe dinucléaire de formule $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^-$ {5}.

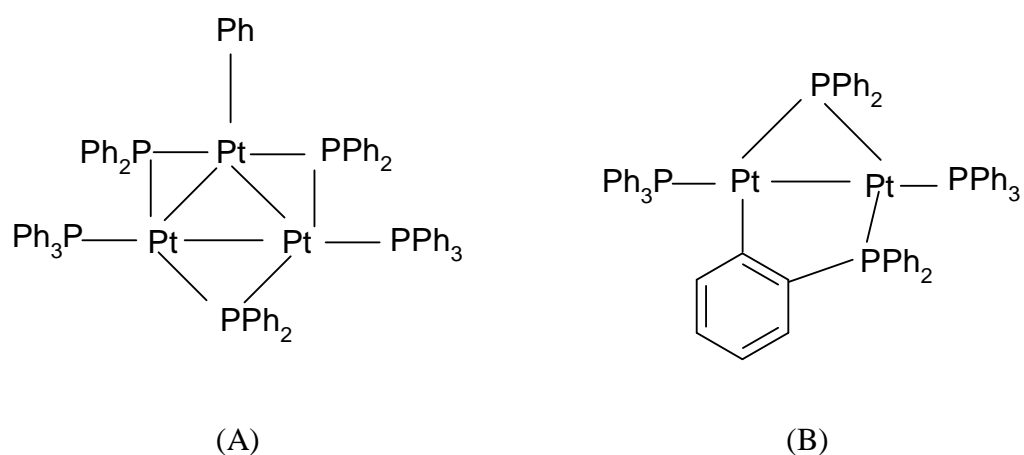


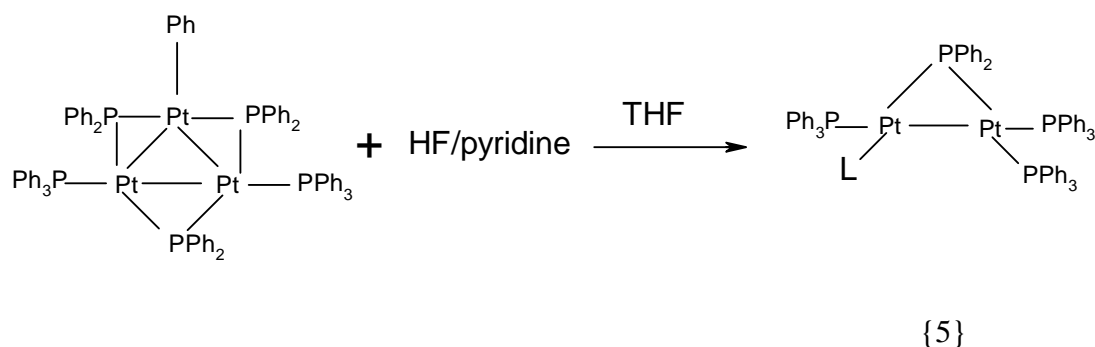
Schéma 1

La cristallisation du complexe dinucléaire {5} dans le mélange réactionnel a permis l'étude de sa structure par diffraction des rayons X.

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et l'étude structurale du complexe dinucléaire $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^-$ {5}.

IV-2-Synthèse du complexe $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^- \{5\}$

L'action d'un excès d'acide fluoridrique (HF)/pyridine sur le cluster trinuéculaire $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (A) a permis, après quatre nuits d'agitation, l'obtention du complexe dinuéculaire $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^- \{5\}$. Ce dernier a été obtenu dans le mélange réactionnel sous forme de cristaux de couleur jaune (équation 1).



Avec L = pyridine

Equation 1

IV-3-Etude de la structure du complexe {5}

IV-3-1- Mesures de rayons X et détermination des structures

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique CCD. La structure a été résolue par la méthode de la différence de Fourier et a été affinée par la méthode des moindres carrés avec matrice totale en utilisant les programmes SHELXS-97 et SHELXL-97 en minimisant la valeur $\Sigma (F_o^2 - F_c^2)^2$.

Les détails concernant les données cristallographiques, la collection des données et l'affinement sont regroupés dans les tableaux suivants. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées (aromatique C-H = 0.93 Å). Les graphiques ont été réalisés par les deux programmes Ortep et Mercury.

a-Données cristallographiques

Formule chimique	[Pt ₂ P ₄ C ₇₁ H ₆₀ N].2F.C ₄ H ₈ O
Couleur du cristal	jaune
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1550
Densité (mg.m ⁻³)	D _x = 1.54
Température (K)	T = 293
Symétrie	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Paramètres de maille (Å ³)	a = 14.1280(1) b = 32.7750(4) c = 16.3360(2)
Paramètres angulaire (°)	β = 97.431(1)
Volume (Å ³)	V = 7500.78(14)
Z	4

b-Collection des données

Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å) Monochromateur Graphite
F(000)	3368
Nombre de réflexions mesurées	53717
Nombre de réflexions I > 4σ (I)	8174

c-Affinement

Nombre de réflexions indépendantes	15339
Nombre de paramètres affinés	766
Facteurs de reliabilité	R = 0.089
	wR = 0.32
$W = 1/[\sigma(F^2) + (0.0709P)^2 + 4.5052P]$	
$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Estimée de la variance	S = 1.03
Densité électronique résiduelle(e Å ⁻³)	$\Delta\rho_{max} = 4.81$
	$\Delta\rho_{min} = -1.23$

IV-3-2-Description de la structure cristalline

La structure moléculaire du complexe {5} est représentée sur la figure 1. Les principaux paramètres géométriques sont donnés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : longueurs de liaisons atomiques (Å)	
Liaison atomique	Distance (Å)
Pt1-Pt2	2.833(1)
Pt1-P1	2.279(4)
Pt1-P2	2.355(4)
Pt1-P3	2.282(4)
Pt2-P3	2.244(4)
Pt2-P4	2.282(4)
Pt2-N1	2.177(12)

Tableau 2: Angles de liaisons atomiques (°)	
Angle de liaison	Valeur (°)
Pt1-P3-Pt2	77.49(12)
P1-Pt1-P3	103.07(15)
P4-Pt2-P3	105.56(14)
Pt1-Pt2-P3	51.85(9)
P3-Pt1-Pt2	50.66(10)

Le complexe di-nucléaire $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ 2\text{F}^-$ {5} cristallise dans le système monoclinique et le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$ avec les paramètres de maille $a = 14.128 \text{ \AA}$, $b = 32.775 \text{ \AA}$, $c = 16.336 \text{ \AA}$, et $\beta = 97.431^\circ$.

La structure cristalline du complexe {5} est constituée d'un triangle formé par deux atomes de platine Pt1 et Pt2 et un atome de phosphore P₃ du pont phosphuro PPh₂.

La sphère de coordination des deux atomes de platine Pt1 et Pt2 est complétée par deux phosphines terminales P1 et P2 pour l'atome Pt1 et par une phosphine terminale P4 et un cycle pyridine pour l'atome Pt2 (figure 2).

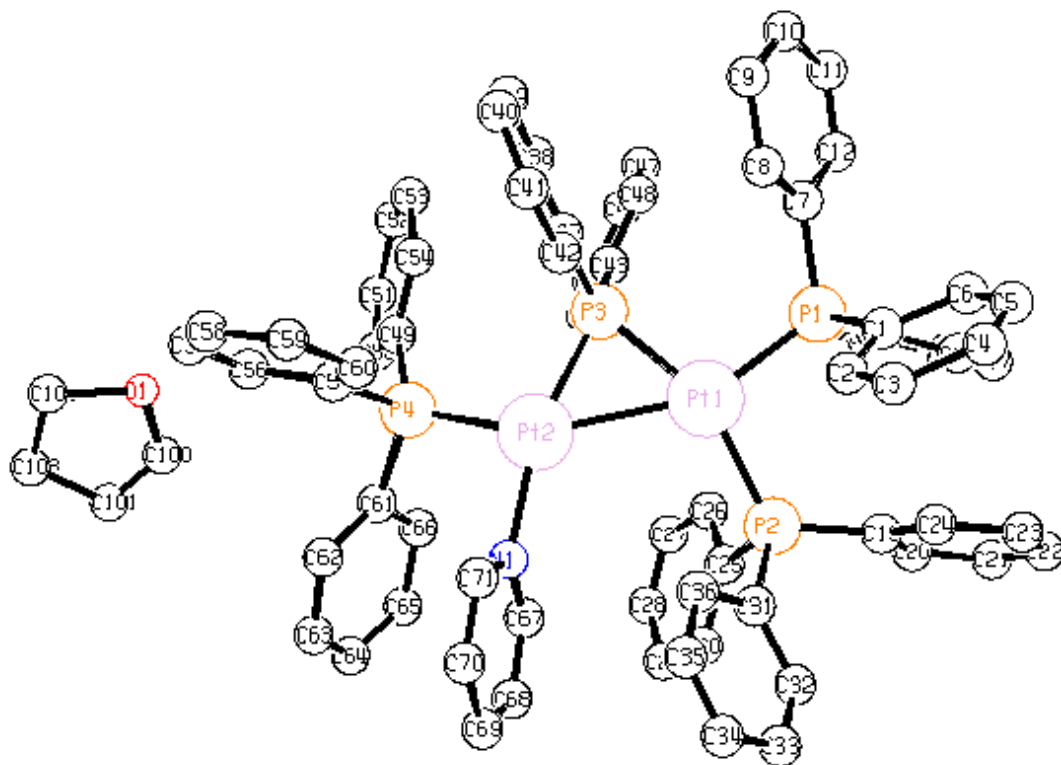


Fig 1: Structure moléculaire du complexe {5}

N.B. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté

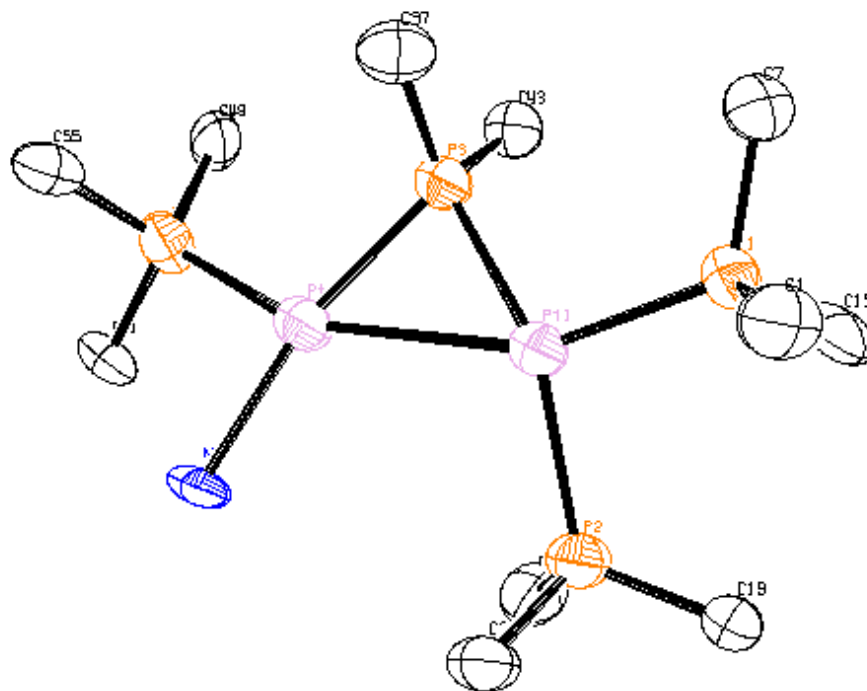


Fig 2 : Cœur de la molécule du complexe {5}

La distance entre les deux atomes de platine Pt1 et Pt2 est de 2.833(1) Å comparable à celle trouvée dans le complexe $\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5(\text{PPh}_3)_3)^{[83,84]}$ et plus longue que celle trouvée dans le complexe $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+.\text{PF}_6^-^{[82]}$. l'angle du pont phosphuro Pt1-P3-Pt2 de 77.3° est classé parmi les angles les plus ouverts décrits en littérature^[85,86], il est certainement dû à la grande distance reliant les deux atomes de platine.

Le pont phosphuro est légèrement dissymétrique par rapport à la liaison platine-platine, les longueurs de liaison Pt1-P3 et Pt2-P3 du pont phosphuro sont de 2.282(4) Å et 2.244(4) Å respectivement. Cette différence est certainement due à l'environnement différent des atomes de platine.

Les longueurs de liaison platine-phosphore varient dans le complexe {5} dans un intervalle compris entre 2.244 Å pour la liaison Pt2-P3 et 2.355 Å pour la liaison Pt1-P2. Elles sont du même ordre de grandeur de ce type de liaison^[87].

La liaison Pt2-N1 de 2.177(12)Å est comparable à celle trouvée dans des études antérieures^[88,89], par contre elle est plus longue que celle trouvée dans le complexe [Pt₂(μ-PPh₂)(C₅H₅N)(PPh₃)₃]⁺.PF₆⁻^[82].

Le calcul des plans moyens a montré que l'atome de phosphore P1 appartient au plan formé par les trois atomes Pt1, Pt2 et P3 et que les atomes P2, P4 et N1 dévient de ce plan de 0.63Å et 0.39Å respectivement pour les atomes de phosphore P2 et P4, qui sont du même coté de ce plan, et de 0.32Å pour l'atome d'azote N1 qui se trouve de l'autre coté du plan.

Le cycle pyridine est plan et forme un angle dièdre de 80.22° avec le plan formé par les atomes Pt1, Pt2 et P3.

La cohésion cristalline est assurée par des interactions intermoléculaires du type Van der waals (tableau 3), elles relient entre deux molécules adjacentes à travers les deux atomes de carbone C53 et C54 du cycle phényle de la phosphine terminale P4 avec C53---C53 de 3.293 Å et C53---C54 de 3.364 Å (figure 3).

Tableau 3: Interactions intermoléculaires ()

C53---C53 (i)	3.293(4)
C53---C54(i)	3.364(4)

Code de symétrie: (i) $-X, -Y, -Z+2$

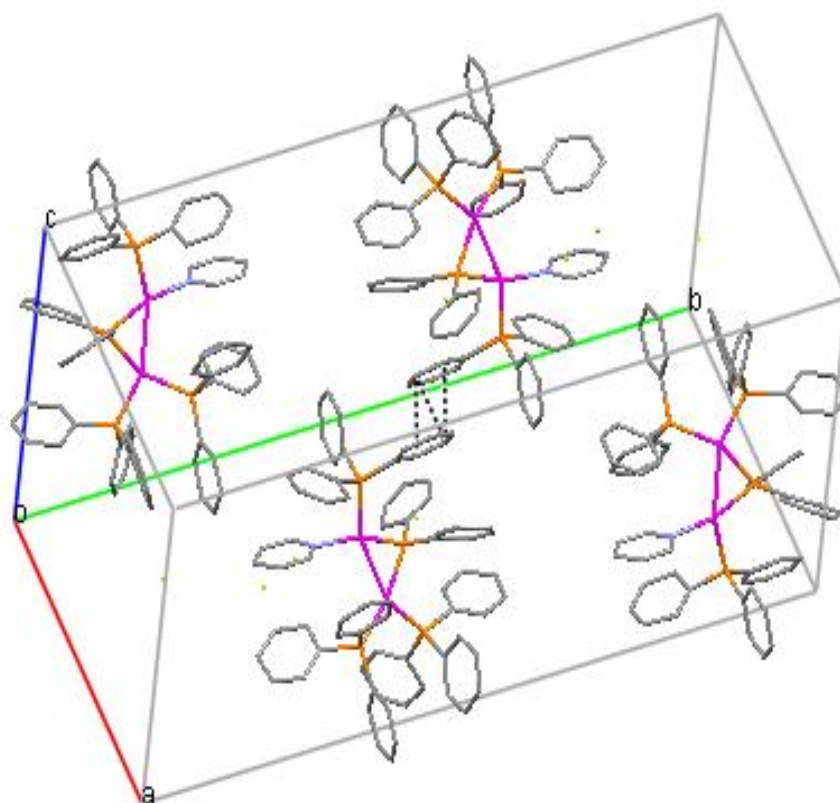


Fig 3 : Interactions intermoléculaires du complexe {5}

N.B. Les pointillés représentent les interactions C53---C53 et C53---C54.

IV-4-Partie expérimentale

IV-4-1-Synthèse du cluster trinuéculaire $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (A)

Dans un tube schlenk, une suspension de 2.59 g (3.46 mmol) de $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ dans 100 ml d'acétone commercial est portée à reflux sous agitation magnétique pendant cinq heures, la solution devient de plus en plus rouille. L'évolution de la réaction est suivie par le dégagement de l'éthylène gazeux. Après refroidissement du mélange réactionnel, le solvant est évaporé, le solide obtenu de couleur rouge est lavé trois fois à l'éther, puis séché sous pression réduite.

IV-4-2-Synthèse du complexe dinuéculaire $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^-$ {5}

Dans un tube schlenk, introduire 0.1 g (5.74×10^{-2} mmol) du cluster $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (A), ajouter 10 ml de THF, agiter jusqu'à la dissolution totale, ajouter 31 μl (22.96 mmol) d'une solution HF/pyridine à 65% et de densité 1.14, le mélange réactionnel est agité pendant quatre nuits. Le complexe dinuéculaire {5} est obtenu sous forme de cristaux de couleur jaune dans le mélange réactionnel.

IV-5-Conclusion

Nous avons synthétisés et déterminés la structure cristalline, par diffraction des rayons X, du complexe dinucléaire de platine $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^- \{5\}$.

Ce complexe a été synthétisé par action d'un excès de l'HF/pyridine sur le complexe trinucéaire $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$.

L'étude de la structure cristalline a montré que le complexe $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ \cdot 2\text{F}^-$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$ avec les paramètres de la maille :

$a = 14.128(1) \text{ \AA}$, $b = 32.775(1) \text{ \AA}$, $c = 16.336(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 97.431(1)^\circ$.

La distance platine-platine étant de $2.833(1) \text{ \AA}$.

Ce complexe a un compte électronique de $32 e^-$ soit $16 e^-$ par métal ce qui est habituel pour les complexes de platine.

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de ce travail étaient de synthétiser, de nouveaux complexes mononucléaires et dinucléaires de palladium et de platine avec divers ligands et déterminer leurs structures cristallines par diffraction des rayons X.

Dans une première étape, nous avons synthétisés et étudiés la structure cristalline des trois complexes de palladium suivants :

- Le complexe dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetraméthylimidazoline-1-oxyl) palladium(II) $[\text{Pd}(\text{IM2Py})\text{Cl}_2]$.
- Le complexe transchloro(phényl)bis(triphénylstibine) palladium(II) $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$.
- Le complexe trans-dichlorobis-(triphénylarsine)palladium(II) $[\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$

Le complexe $[\text{Pd}(\text{IM2Py})\text{Cl}_2]$ {1} est obtenu par la réaction du radical nitronyl nitroxide (NIT2Py) avec le palladium (II), la sphère de coordination autour du palladium est complétée par une seule molécule du radical imino nitroxide qui se coordine au palladium via deux atomes d'azote de la même molécule.

L'étude structurale des deux complexes $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ {2} et $[\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ {3} montre que les angles de liaison Sb-Pd-Cl sont plus ouverts dans le complexe {2} que ceux (As-Pd-Cl) observés dans le complexe $[\text{PdCl}_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ {3}. Par conséquent un atome de chlore est substitué par un phényle au lieu d'un groupement triphénylstibine.

Ensuite nous avons synthétisés et déterminés les structures de trois dérivés du 1,2,3-triazole, le mono-, le bis- et le tris- ainsi que les structures cristallines, par diffraction des rayons X, du dérivé monotriazole et de son complexe avec le palladium {4}.

Dans le complexe {4}, deux molécules du dérivé mono-1,2,3-ferrocényltriazole se coordinent au palladium par un atome d'azote chacune. L'étude des structures cristallines du dérivé monotriazole et de son complexe avec le palladium {4} montre qu'il n'y a pas de déviation significative au niveau des longueurs et angles de liaison.

Une étude détaillée par RMN du proton dans le DMSO sur la coordination du dérivé monotriazole avec plusieurs composés de métaux de transition est également présentée.

Le dérivé monotriazole se coordine partiellement avec le chlorure de palladium PdCl_2 jusqu'à une coordination totale après addition de quatre équivalents de PdCl_2 .

Par contre avec le chlorure de platine PtCl_2 , la coordination est partielle même après addition de huit équivalents de PtCl_2 .

Enfin, nous avons synthétisés et déterminés la structure cristalline d'un complexe dinucléaire de platine $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_3]^+ 2\text{F}^-$ {5}. Ce dernier a été synthétisé par action du complexe trinucéaire $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ avec l'HF/pyridine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas, *Nature*. 1965, 205, 698.
- [2] F. Ozawa. *Synthesis of Organometallic Compounds. A practical Guide*. Ed. By Komiya, John Wiley and Sons Ltd. 1997, 249.
- [3] a) P.W.Jolly, G.Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press NewYork.1974, 1975, Vols I et II.
- b) P.W.Jolly, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Ed. by G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press, Oxford. 1982, 8, 613.
- c) C. P. Kubiak, A.K. Smith, M.J. Chetcuti, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, Ed. E.W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson and R.J. Puddephatt. 1995, 9.
- d) K. Tamao, M. Kumada, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Ed. F.R.Hartley, Jola Wiley, New York. 1987, 819.
- [4] a) L.S.Hegedus, *Organometallics in Synthesis. A Manual*, Ed. M. Schlosser, Jola Wiley, Chichester. 1994, 383.
- b) R.F.Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London. 1985.
- c) J.Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg. 1980.
- [5] D. Astruc, *Chimie Organometallique*, Ed. EDP Sciences. 2000.
- [6] S.S. Eaton, G.R. Eaton, *Coord. Chem. Rev.* 1978, 26, 207.
- [7] M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.* 1991, 1225.
- [8] R. Chiarelli, A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 1081.
- [9] P. Lahti (Ed.), *Magnetic Properties of Organic Materials*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [10] D.B. Amabilino, J. Veciana, in: J.S. Miller, M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials II. Molecule-Based Materials*, Wiley–VCH, Weinheim, Germany, 2001, 1.
- [11] Y.Y. Lim, R.S. Drago, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1334.
- [12] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 392.
- [13] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* 1991, 39, 331.
- [14] D. Luneau, G. Risoan, P. Rey, A. Grand, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 5616.
- [15] D. Luneau, P. Rey, J. Laugier, P. Fries, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1245.

- [16] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 741.
- [17] Y. Pei, A. Lang, P. Bergerat, O. Kahn, M. Fettouhi, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 193.
- [18] H. Oshio, T. Ito, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 198, 329.
- [19] D. Luneau, P. Rey, *Coordination Chemistry Reviews.* 2005, 249, 2591.
- [20] a) D. J. Guerin, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 2134.
b) J. S. Tullis, J. C. VanRens, M. G. Natchus, M. P. Clark, B. Janusz, M. J. De, L. C. H. Janusz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003, 13, 1665.
c) V. Pande, M. J. Ramos, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005, 15, 5129.
- [21] G. Biagi, G. Dell'Omodarme, M. Ferretti, I. Giorgi, O. Livi, V. Scartoni, *Farmaco.* 1990, 45, 1181.
- [22] G. Biagi, O. Livi, V. Scartoni, A. Lucacchini, M. R. Mazzoni, *Farmaco.* 1986, 41, 597.
- [23] J. L. Kelley, C. S. Koble, R. G. Davis, E. W. McLean, F. E. B. Soroko, R. J. Cooper, *J. Med. Chem.* 1995, 38, 4131.
- [24] R. Alvarez, S. Velazquez, A. San-Felix, S. Aquaro, E. Declercq, C. F. Perno, A. Karlsson, J. Balzarini, M. J. Camarasa, *J. Med. Chem.* 1994, 37, 4185.
- [25] S. Danoun, G. Baziard-Mouysset, J. Stigliani, M. Payard, M. Selkti, B. Viossat, A. Tomas, *Heterocyclic Commun.* 1998, 4, 45.
- [26] S. Komeda, M. Lutz, A. L. Spek, Y. Yamanaka, T. Sato, M. Chikuma, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4738.
- [27] M. Faure, A. Onidi, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organometallic Chem.* 2001, 634, 12.
- [28] L. Tian, Y. Sun, H. Li, X. Zheng, Y. Cheng, X. Liu, B. Qian, *J. Inorganic Biochemistry.* 2005, 99, 1646.
- [29] a) B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas, *Nature.* 1965, 205, 698.
b) B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature.* 1969, 222, 385.
- [30] E. R. Jamieson, S. Lippard, *J. Chem. Rev.* 1999, 99, 2467.
- [31] a) J. Reedijk, *J. Chem. Commun.* 1996, 801.
b) J. Reedijk, *J. Chem. Rev.* 1999, 94, 2699.
- [32] a) S. T. Su-Orabi, *Molecules.* 2002, 7, 302.
b) A. R. Katritzky, S. K. Singh, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 9077.
c) A. R. Katritzky, Y. Zhang, S. K. Singh, *Heterocycles.* 2003, 60, 1225.
- [33] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Scharpless, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2002, 41, 2596.

- b) Q. Wang, T. R. Chan, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, M. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3192.
- [34] C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3057.
- [35] a) A. E. Speers, G. C. Adam, B. F. Cravatt, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4686.
 b) S. Kamijo, T. Jin, Z. Huo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7786.
- [36] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 2004.
 b) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 51–68.
 c) Moses, A. D.; Moorhouse, A. D. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1249–1262.
- [37] R. Huisgen, *R. Cycloaddition Chemistry.* 1984, 1, 1.
- [38] K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 3558.
- [39] L. F. Tietze, G. Ketschau, *Top. Curr. Chem.* 1997, 189, 1.
- [40] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless, V.V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 210.
- [41] a) P.F. Richardson, R.W. Krellick, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8183.
 b) P.F. Richardson, R.W. Krellick, *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 1149.
- [42] D. Luneau, G. Risoan, P. Rey, A. Grand, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 5616.
- [43] S. Ohba, T. Kato, N. Yoshioka, H. Inoue, *Acta Crystallogr., Sect. C* 1997, 53, CIF access paper, IUC970004.
- [44] C.-F. Huang, H.-H. Wei, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei).* 1997, 44, 439.
- [45] a) T. Yoshida, T. Suzuki, K. Kanamori, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1059.
 b) T. Yoshida, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1054.
 c) T. Yoshida, K. Kanamori, S. Takamizawa, W. Mori, S. Kaizaki, *Chem. Lett.* 1997, 603.
- [46] a) Y. Yamamoto, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 1566.
 b) Y. Yamamoto, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 2943.
- [47] G. Francese, F.M. Romero, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 2087.
- [48] a) C. Lescop, D. Luneau, G. Bussière, M. Triest, C. Reber, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 3740.
 b) K. Fegy, D. Luneau, E. Belorizky, M. Novac, J.-L. Tholence, C. Paulsen, T. Ohm, P. Rey, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4524.
 c) D. Luneau, F.M. Romero, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5078.

- d) C.-J. Lee, C.-H. Huang, H.-H. Wei, Y.-H. Liu, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 171.
- [49] a) K.E. Vostrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdauer, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 718.
- b) H. Oshio, T. Yaginuma, T. Ito, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2750.
- [50] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1756.
- [51] D. Luneau, F.M. Romero, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5078.
- [52] L. Zhan, S.-Q. Li, B.-W. Sun, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, F. Dahan, J.-P. Tschagues, *Inorg. Chim. Acta.* 1998, 279, 69.
- [53] H. Oshio, T. Yaginuma, T. Ito, *Bull Chem. Soc. Jpn.* 2000, 73, 1365.
- [54] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2191.
- [55] A. Grand, P. Rey, R. Subra, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 391.
- [56] L.C. Porter, M.H. Dickman, R.J. Doedens, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 678.
- [57] A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, J. Laugier, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1031.
- [58] Y. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S. Kaizaki, *Inorganica Chimica Acta.* 2001, 325, 187.
- [59] C.-J. Lee, H.-H. Wei, *Inorganica Chimica Acta.* 2000, 310, 89.
- [60] M. Fettouhi, B. El Ali, M. Morsy, S. Golhen, L. Ouahab, B. Le Guennic, J. Y. Saillard, N. Daro, J. P. Sutter, E. Amouyal, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1316.
- [61] M.S. Davis, K. Morokuma, R. W. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 5588.
- [62] D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* 1968, 11, 99.
- [63] E. F. Ullman, R. H. Holm, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 3623.
- [64] Nonius. COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands. 2000
- [65] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* 2008, A64, 112.
- [66] L. J. Farrugia, Ortep, *J. Appl. Cryst.* 1997, 30, 565.
- [67] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury, *J. Appl. Cryst.* 2006, 39, 453.
- [68] M. Mathew, G.J. Palenik, C.A. McAuliffe, *Acta Crystallogr.* 1987, C 43, 21.
- [69] D.H.R. Barton, J. Khamsi, N. Ozbalic, J. Reibenspies, *Tetrahedron.* 1990, 46, 3111.
- [70] M. Huser, M.T. Youinou, J.A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1386.
- [71] M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37, 2262.
- [72] S. Komeda, M. Lutz, A. L. Spek, Y. Yamanaka, T. Sato, M. Chikuma, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4738.

- [73] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, CuI complexes, *Org. Lett.* 2004, 6, 2853.
- [74] C. Ornelas, J. Ruiz, E. Cloutet, S. Alves, D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 872.
- [75] A. K. Diallo, C. Ornelas, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 8644.
- [76] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32, 115, SIR97- a program for automatic solution of crystal structures by direct methods.
- [77] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [78] W. Kitching, C. J. Moore, D. Doddrell, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 541.
- [79] A. H. Sommers, J. D. Barnes, *Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 3491.
- [80] J. P. Richards, T. L. Amyes, I. W. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 4255.
- [81] D. Heyer, J. –M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 5869.
- [82] D. A. Rouag, Thèse de Doctorat d'état de l'université de Constantine. 2002.
- [83] J. Jans, R. Naegeli, L. M. Venanzi, Albatini, *J. Organomet. Chem.* 1983, 241, C37.
- [84] A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 767.
- [85] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 1981, 37, 200.
- [86] P. Braunstein, *Nouveau Journal de Chimie.* 1986, V 10, N°7, 365.
- [87] S. Otsuka, T. Yoshida, Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 5850.
- [88] A. Albinati, H. Morinama, H. Rügger, P. S. Pregosin, A. Togni, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 4430.
- [89] H. Van der Poel, G. Van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta.* 1980, 39, 197.

ANNEXES

1-Complexe dichloro(2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl imidazoline-1-oxyl)Palladium(II)



Tableau 1: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

(U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor)

Atom	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	U(eq) [Ang ²]
Pd1	0.30984	0.21827	0.65241	0.0534
Cl1	0.21886	0.20490	0.70936	0.0868
Cl2	0.30749	0.36619	0.67361	0.0759
O1	0.43630	-0.04466	0.56578	0.0698
N1	0.39630	0.22514	0.60853	0.0470
N2	0.38568	-0.01282	0.58885	0.0514
N3	0.32133	0.08846	0.62746	0.0517
C1	0.43332	0.29682	0.60406	0.0607
C2	0.49029	0.29590	0.57380	0.0720
C3	0.51094	0.21739	0.54659	0.0609
C4	0.47296	0.14181	0.55176	0.0547
C5	0.41752	0.14743	0.58591	0.0451
C6	0.37396	0.07467	0.59874	0.0445
C7	0.32644	-0.06681	0.60001	0.0573
C8	0.29351	0.00284	0.65006	0.0510
C9	0.26080	-0.09809	0.47850	0.0820
C10	0.37258	-0.14507	0.67890	0.0781
C11	0.19836	0.00345	0.58960	0.0782
C12	0.33655	-0.00345	0.78125	0.0681
O1S	0	-0.00178	3/4	0.1514
C2S	0.02511	0.04820	0.69105	0.1083
C3S	0.00826	0.13820	0.70358	0.1100

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropiques

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pd1	0.0585	0.0553	0.0550	-0.0002	0.0366	0.0117
Cl1	0.0970	0.0966	0.1066	0.0039	0.0813	0.0220
Cl2	0.0868	0.0577	0.0864	-0.0036	0.0497	0.0200
O1	0.0869	0.0530	0.1039	0.0061	0.0744	0.0162
N1	0.0523	0.0412	0.0511	0.0023	0.0309	-0.0015
N2	0.0595	0.0417	0.0686	0.0064	0.0451	0.0055
N3	0.0585	0.0513	0.0597	0.0050	0.0417	0.0051
C1	0.0699	0.0505	0.0654	-0.0044	0.0396	0.0031
C2	0.0742	0.0599	0.0898	-0.0016	0.0502	-0.0226
C3	0.0587	0.0713	0.0635	0.0001	0.0404	-0.0049
C4	0.0662	0.0545	0.0598	0.0029	0.0452	0.0040
C5	0.0518	0.0458	0.0397	-0.0032	0.0264	-0.0029
C6	0.0485	0.0469	0.0485	0.0025	0.0332	0.0029
C7	0.0706	0.0454	0.0768	-0.0006	0.0538	-0.0077

C8	0.0512	0.0548	0.0553	0.0086	0.0347	0.0014
C9	0.0946	0.0798	0.0835	-0.0179	0.0565	-0.0187
C10	0.1011	0.0574	0.1069	0.0224	0.0770	0.0106
C11	0.0620	0.0887	0.0912	0.0017	0.0468	-0.0096
C12	0.0758	0.0816	0.0589	0.0045	0.0447	-0.0025

Tableau 3: distances de liaison (Å)

<u>At1</u>	<u>-At2</u>	<u>distance</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>distance</u>
Pd1	-C11	2.2813	C1	-H1	0.9300
Pd1	-C12	2.2720	C2	-H2	0.9300
Pd1	-N1	2.0551	C3	-H3	0.9300
Pd1	-N3	2.0365	C4	-H4	0.9300
O1	-N2	1.2710	C9	-H9B	0.9600
O1S	-C2S	1.3801	C9	-H9A	0.9600
O1S	-C2S_a	1.3801	C9	-H9C	0.9600
N1	-C1	1.3199	C10	-H10B	0.9600
N1	-C5	1.3413	C10	-H10A	0.9600
N2	-C6	1.3685	C10	-H10C	0.9600
N2	-C7	1.4752	C11	-H11B	0.9600
N3	-C8	1.5032	C11	-H11C	0.9600
N3	-C6	1.2873	C11	-H11A	0.9600
C1	-C2	1.3663	C12	-H12C	0.9600
C2	-C3	1.3736	C12	-H12A	0.9600
C3	-C4	1.3826	C12	-H12B	0.9600
C4	-C5	1.3814	C2S	-C3S	1.4382
C5	-C6	1.4538	C3S	-C3S_a	1.4817
C7	-C9	1.5176	C2S	-H2S1	0.9700
C7	-C10	1.5248	C2S	-H2S2	0.9700
C7	-C8	1.5743	C3S	-H3S1	0.9700
C8	-C11	1.5293	C3S	-H3S2	0.9700
C8	-C12	1.5275			

Tableau 4: angles de liaison (°)

<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>
C11	-Pd1	-C12	88.31	N2	-C7	-C8	100.86
C11	-Pd1	-N1	176.65	C8	-C7	-C10	115.14
C11	-Pd1	-N3	98.41	C9	-C7	-C10	110.35
C12	-Pd1	-N1	93.68	C8	-C7	-C9	114.20
C12	-Pd1	-N3	173.27	N3	-C8	-C11	109.43
N1	-Pd1	-N3	79.61	N3	-C8	-C12	106.27
C2S	-O1S	-C2S_a	113.17	C7	-C8	-C11	114.10
Pd1	-N1	-C5	114.87	C7	-C8	-C12	113.29
C1	-N1	-C5	118.51	C11	-C8	-C12	110.53
Pd1	-N1	-C1	126.59	N3	-C8	-C7	102.58
O1	-N2	-C7	123.39	N1	-C1	-H1	118.00
C6	-N2	-C7	110.66	C2	-C1	-H1	118.00
O1	-N2	-C6	125.80	C3	-C2	-H2	120.00
Pd1	-N3	-C6	112.71	C1	-C2	-H2	120.00

C6	-N3	-C8	110.49	C4	-C3	-H3	121.00
Pd1	-N3	-C8	136.11	C2	-C3	-H3	121.00
N1	-C1	-C2	123.05	C3	-C4	-H4	120.00
C1	-C2	-C3	119.43	C5	-C4	-H4	120.00
C2	-C3	-C4	118.00	C7	-C9	-H9A	109.00
C3	-C4	-C5	119.41	C7	-C9	-H9B	109.00
N1	-C5	-C4	121.50	C7	-C9	-H9C	109.00
C4	-C5	-C6	126.49	C7	-C10	-H10B	109.00
N1	-C5	-C6	111.98	N2	-C6	-C5	126.23
N2	-C6	-N3	112.85	N2	-C7	-C9	105.90
N3	-C6	-C5	120.83	N2	-C10	-C10	109.48

2-Complexe trans-chloro(phényl)bis-(triphénylstibine) palladium(II)

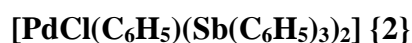


Tableau 1: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atom	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	$U(\text{eq}) [\text{Ang}^2]$
Sb1	0.10433(1)	0.19739(2)	0.35154(1)	0.0564(1)
Pd1	0	0.18051(4)	1/4	0.0526(1)
Cl1	0	-0.03197(15)	1/4	0.0859(7)
C1	0.1803(2)	0.0505(4)	0.3809(2)	0.0590(11)
C2	0.1984(3)	-0.0324(4)	0.3337(2)	0.0696(14)
C3	0.2513(3)	-0.1253(5)	0.3503(3)	0.0839(19)
C4	0.2851(3)	-0.1372(5)	0.4146(3)	0.0888(19)
C5	0.2674(3)	-0.0574(5)	0.4619(3)	0.0848(19)
C6	0.2154(3)	0.0384(5)	0.4464(2)	0.0722(14)
C7	0.0479(2)	0.2314(4)	0.4419(2)	0.0612(12)
C8	-0.0086(3)	0.1540(5)	0.4613(3)	0.0783(16)
C9	-0.0478(3)	0.1765(7)	0.5197(3)	0.102(3)
C10	-0.0301(4)	0.2752(7)	0.5572(3)	0.106(3)
C11	0.0250(5)	0.3518(7)	0.5374(3)	0.129(3)
C12	0.0652(4)	0.3310(5)	0.4809(3)	0.107(3)
C13	0.1932(2)	0.3346(4)	0.3545(2)	0.0640(14)
C14	0.2754(3)	0.3072(5)	0.3597(3)	0.0800(19)
C15	0.3325(3)	0.3982(6)	0.3580(3)	0.098(2)
C16	0.3087(3)	0.5136(6)	0.3512(3)	0.093(2)
C17	0.2276(3)	0.5426(5)	0.3481(3)	0.092(2)
C18	0.1699(3)	0.4528(4)	0.3489(2)	0.0741(17)
C19	0	0.3607(5)	1/4	0.0614(17)
C20	-0.0464(3)	0.4244(5)	0.2911(3)	0.0820(17)
C21	-0.0475(4)	0.5492(6)	0.2904(4)	0.117(3)
C22	0	0.6106(9)	1/4	0.129(5)

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropiques

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
Sb1	0.0519(2)	0.0631(2)	0.0526(2)	0.0021(1)	-0.0059(1)	-0.0039(1)
Pd1	0.0455(2)	0.0602(3)	0.0509(2)	0	-0.0022(2)	0
Cl1	0.0612(8)	0.0612(9)	0.1330(16)	0	-0.0062(9)	0
C1	0.0529(19)	0.066(2)	0.057(2)	0.0075(18)	-0.0018(15)	-0.0028(16)
C2	0.069(2)	0.076(3)	0.062(2)	0.004(2)	-0.0056(18)	0.004(2)
C3	0.082(3)	0.076(3)	0.093(4)	-0.002(3)	0.003(2)	0.010(3)
C4	0.076(3)	0.081(3)	0.106(4)	0.018(3)	-0.012(3)	0.010(3)
C5	0.079(3)	0.096(4)	0.075(3)	0.023(3)	-0.019(2)	-0.001(3)
C6	0.066(2)	0.092(3)	0.056(2)	0.004(2)	-0.0107(18)	-0.004(2)
C7	0.057(2)	0.067(2)	0.059(2)	0.0009(19)	0.0012(16)	-0.0005(18)
C8	0.064(2)	0.086(3)	0.085(3)	0.003(3)	0.007(2)	-0.013(2)
C9	0.067(3)	0.139(6)	0.102(4)	0.026(4)	0.024(3)	-0.014(3)

C10	0.111(5)	0.124(5)	0.085(4)	0.006(4)	0.028(3)	0.022(4)
C11	0.204(7)	0.107(5)	0.081(4)	-0.020(4)	0.050(4)	-0.024(5)
C12	0.151(6)	0.095(4)	0.078(4)	-0.023(3)	0.036(4)	-0.044(4)
C13	0.059(2)	0.075(3)	0.057(2)	0.0047(19)	-0.0015(17)	-0.0118(19)
C14	0.061(3)	0.093(4)	0.085(3)	0.012(2)	0.000(2)	-0.010(2)
C15	0.063(3)	0.126(5)	0.104(4)	0.016(4)	0.004(2)	-0.023(3)
C16	0.087(3)	0.116(5)	0.076(3)	0.006(3)	0.000(3)	-0.047(3)
C17	0.101(4)	0.086(4)	0.087(3)	0.003(3)	-0.004(3)	-0.032(3)
C18	0.071(3)	0.072(3)	0.078(3)	-0.004(2)	-0.001(2)	-0.014(2)
C19	0.059(3)	0.066(3)	0.058(3)	0	-0.003(2)	0
C20	0.083(3)	0.083(3)	0.078(3)	-0.014(2)	-0.005(2)	0.012(2)
C21	0.135(6)	0.092(5)	0.116(5)	-0.038(4)	-0.031(4)	0.038(4)
C22	0.166(10)	0.068(5)	0.140(9)	0	-0.059(8)	0

Tableau 3: distances de liaison (Å)

<u>At1</u>	<u>-At2</u>	<u>distance</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>distance</u>
Sb1	-Pd1	2.5586(2)	C17	-C18	1.388(7)
Sb1	-C1	2.122(4)	C19	-C20	1.370(6)
Sb1	-C7	2.134(4)	C19	-C20_a	1.370(6)
Sb1	-C13	2.125(4)	C20	-C21	1.396(9)
Pd1	-C11	2.3764(17)	C21	-C22	1.360(9)
Pd1	-C19	2.015(6)	C2	-H2	0.9300
C1	-C2	1.373(6)	C3	-H3	0.9300
C1	-C6	1.392(6)	C4	-H4	0.9300
C2	-C3	1.382(7)	C5	-H5	0.9300
C3	-C4	1.363(8)	C6	-H6	0.9300
C4	-C5	1.349(8)	C8	-H8	0.9300
C5	-C6	1.394(8)	C9	-H9	0.9300
C7	-C8	1.356(7)	C10	-H10	0.9300
C7	-C12	1.375(7)	C11	-H11	0.9300
C8	-C9	1.404(8)	C12	-H12	0.9300
C9	-C10	1.352(10)	C14	-H14	0.9300
C10	-C11	1.336(11)	C15	-H15	0.9300
C11	-C12	1.377(9)	C16	-H16	0.9300
C13	-C14	1.392(6)	C17	-H17	0.9300
C13	-C18	1.379(6)	C18	-H18	0.9300
C14	-C15	1.392(8)	C20	-H20	0.9300
C15	-C16	1.353(9)	C21	-H21	0.9300
C16	-C17	1.379(7)	C22	-H22	0.9300

Tableau 4: angles de liaison (°)

<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>
Pd1	-Sb1	-C1	120.51(11)	Sb1	-C13	-C14	121.0(4)
Pd1	-Sb1	-C7	111.55(9)	Sb1	-C13	-C18	120.1(3)
Pd1	-Sb1	-C13	119.77(11)	C14	-C13	-C18	118.9(4)
C1	-Sb1	-C7	101.34(15)	C13	-C14	-C15	120.0(5)
C1	-Sb1	-C13	99.05(15)	C14	-C15	-C16	120.4(5)

C7	-Sb1	-C13	101.53(15)	C15	-C16	-C17	120.3(5)
Sb1	-Pd1	-C11	94.23(1)	C16	-C17	-C18	120.0(5)
Sb1	-Pd1	-C19	85.77(1)	C13	-C18	-C17	120.4(4)
Sb1	-Pd1	-Sb1_a	171.54(2)	Pd1	-C19	-C20	121.3(3)
C11	-Pd1	-C19	180.00(2)	Pd1	-C19	-C20_a	121.3(3)
Sb1_a	-Pd1	-C11	94.23(1)	C20	-C19	-C20_a	117.4(5)
Sb1_a	-Pd1	-C19	85.77(1)	C19	-C20	-C21	121.4(5)
Sb1	-C1	-C2	119.5(3)	C20	-C21	-C22	120.2(7)
Sb1	-C1	-C6	121.7(3)	C21	-C22	-C21_a	119.3(8)
C2	-C1	-C6	118.7(4)	C1	-C2	-H2	120.00
C1	-C2	-C3	120.9(4)	C3	-C2	-H2	119.00
C2	-C3	-C4	120.1(5)	C2	-C3	-H3	120.00
C3	-C4	-C5	119.9(5)	C4	-C3	-H3	120.00
C4	-C5	-C6	121.3(5)	C3	-C4	-H4	120.00
C1	-C6	-C5	119.0(5)	C5	-C4	-H4	120.00
Sb1	-C7	-C8	119.3(4)	C4	-C5	-H5	119.00
Sb1	-C7	-C12	122.5(4)	C6	-C5	-H5	119.00
C8	-C7	-C12	118.2(5)	C1	-C6	-H6	120.00
C7	-C8	-C9	120.1(5)	C5	-C6	-H6	120.00
C8	-C9	-C10	120.8(6)	C7	-C8	-H8	120.00
C9	-C10	-C11	118.8(6)	C9	-C8	-H8	120.00
C10	-C11	-C12	121.6(7)	C8	-C9	-H9	120.00
C7	-C12	-C11	120.5(6)	C10	-C9	-H9	120.00

3-Complexe trans-dichlorobis(triphénylarsine) palladium(II)



Tableau 1: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atom	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	U(eq) [Ang ²]
Pd	0.04560	0.16726	0.29206	0.0398
As1	0.24943	0.15945	0.29716	0.0396
As2	-0.15266	0.18018	0.29600	0.0418
Cl1	0.01473	0.04657	0.27705	0.0683
Cl2	0.07481	0.28686	0.30984	0.0579
C1	0.34121	0.15563	0.41260	0.0458
C2	0.30969	0.19708	0.47168	0.0656
C3	0.37374	0.19649	0.55519	0.0848
C4	0.47263	0.15367	0.58088	0.0799
C5	0.50365	0.11168	0.52509	0.0736
C6	0.43939	0.11238	0.43982	0.0636
C7	0.31085	0.08185	0.24643	0.0430
C8	0.28877	0.01105	0.26515	0.0504
C9	0.33370	-0.04491	0.23063	0.0606
C10	0.40236	-0.03153	0.17704	0.0640
C11	0.42268	0.03822	0.15670	0.0620
C12	0.37704	0.09457	0.19195	0.0538
C13	0.31096	0.24174	0.25319	0.0457
C14	0.41105	0.27610	0.30072	0.0652
C15	0.45235	0.33405	0.26486	0.0774
C16	0.39879	0.35597	0.18621	0.0765
C17	0.29988	0.32243	0.13942	0.0691
C18	0.25533	0.26521	0.17258	0.0548
C19	-0.26391	0.17252	0.18556	0.0481
C20	-0.24217	0.12774	0.12702	0.0723
C21	-0.31862	0.12239	0.04854	0.0871
C22	-0.41965	0.16214	0.02699	0.0796
C23	-0.44311	0.20744	0.08629	0.0732
C24	-0.36666	0.21162	0.16510	0.0640
C25	-0.19730	0.26870	0.34000	0.0496
C26	-0.19307	0.33261	0.29794	0.0638
C27	-0.22038	0.39581	0.33020	0.0807
C28	-0.24732	0.39695	0.40512	0.0911
C29	-0.25044	0.33452	0.44555	0.0848
C30	-0.22607	0.27067	0.41417	0.0637
C31	-0.19664	0.10703	0.36317	0.0474
C32	-0.12207	0.08851	0.43872	0.0614
C33	-0.14959	0.03371	0.48537	0.0742
C34	-0.25153	-0.00402	0.45530	0.0799
C35	-0.32560	0.01428	0.38007	0.0859
C36	-0.30036	0.07015	0.33324	0.0659

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropiques

<u>Atom</u>	<u>U(1,1)</u>	<u>U(2,2)</u>	<u>U(3,3)</u>	<u>U(2,3)</u>	<u>U(1,3)</u>	<u>U(1,2)</u>
Pd	0.0411	0.0352	0.0447	0.0011	0.0150	0.0010
As1	0.0410	0.0363	0.0430	0	0.0146	0.0005
As2	0.0400	0.0415	0.0449	0.0021	0.0139	0.0008
C11	0.0645	0.0365	0.1092	-0.0034	0.0334	0
C12	0.0611	0.0355	0.0850	-0.0040	0.0337	-0.0020
C1	0.0491	0.0419	0.0443	0.0016	0.0101	-0.0002
C2	0.0797	0.0644	0.0497	-0.0026	0.0138	0.0143
C3	0.1150	0.0820	0.0549	-0.0128	0.0201	0.0167
C4	0.0883	0.0831	0.0563	0.0016	0.0017	-0.0067
C5	0.0601	0.0859	0.0615	0.0036	-0.0034	0.0068
C6	0.0509	0.0758	0.0588	-0.0069	0.0071	0.0112
C7	0.0436	0.0395	0.0453	0.0016	0.0115	0.0043
C8	0.0545	0.0446	0.0579	0	0.0255	0.0041
C9	0.0648	0.0384	0.0800	0.0020	0.0232	0.0055
C10	0.0747	0.0509	0.0728	-0.0080	0.0314	0.0121
C11	0.0718	0.0577	0.0655	-0.0028	0.0341	0.0033
C12	0.0615	0.0415	0.0663	-0.0023	0.0308	-0.0005
C13	0.0492	0.0394	0.0529	0.0010	0.0217	0.0005
C14	0.0636	0.0593	0.0715	0.0039	0.0178	-0.0165
C15	0.0761	0.0654	0.0969	-0.0092	0.0349	-0.0242
C16	0.0927	0.0534	0.1044	0.0149	0.0618	0.0009
C17	0.0852	0.0589	0.0746	0.0172	0.0413	0.0158
C18	0.0579	0.0470	0.0596	0.0047	0.0172	0.0046
C19	0.0532	0.0467	0.0457	0.0047	0.0164	-0.0012
C20	0.0759	0.0779	0.0560	-0.0071	0.0078	0.0228
C21	0.0846	0.1083	0.0598	-0.0201	0.0070	0.0232
C22	0.0798	0.0973	0.0568	0.0101	0.0120	-0.0014
C23	0.0568	0.0957	0.0599	0.0055	0.0056	0.0095
C24	0.0599	0.0756	0.0543	-0.0049	0.0128	0.0097
C25	0.0419	0.0493	0.0551	-0.0048	0.0102	0.0034
C26	0.0660	0.0496	0.0794	0.0004	0.0266	0.0001
C27	0.0773	0.0452	0.1204	-0.0033	0.0298	0.0046
C28	0.0828	0.0661	0.1198	-0.0328	0.0217	0.0106
C29	0.0978	0.0841	0.0759	-0.0160	0.0302	0.0217
C30	0.0691	0.0679	0.0550	-0.0029	0.0193	0.0130
C31	0.0485	0.0456	0.0504	0.0039	0.0178	0.0055
C32	0.0654	0.0545	0.0606	0.0086	0.0121	0.0008
C33	0.1046	0.0657	0.0588	0.0152	0.0341	0.0218
C34	0.0923	0.0687	0.0907	0.0208	0.0455	-0.0022
C35	0.0819	0.0749	0.1118	0.0161	0.0450	-0.0135
C36	0.0613	0.0656	0.0771	0.0160	0.0298	-0.0090

Tableau 3: distances de liaison (Å)

<u>At1</u>	<u>-At2</u>	<u>distance</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>distance</u>
Pd	-As1	2.4308	C19	-C20	1.3640
Pd	-As2	2.4143	C19	-C24	1.3904
Pd	-C11	2.2897	C20	-C21	1.3645
Pd	-C12	2.2705	C21	-C22	1.3801
As1	-C1	1.9174	C22	-C23	1.3879
As1	-C7	1.9284	C23	-C24	1.3672
As1	-C13	1.9390	C25	-C26	1.3927
As2	-C19	1.9383	C25	-C30	1.3719
As2	-C25	1.9464	C26	-C27	1.3759
As2	-C31	1.9324	C27	-C28	1.3725
C1	-C2	1.3858	C28	-C29	1.3528
C1	-C6	1.3941	C29	-C30	1.3680
C2	-C3	1.3783	C31	-C32	1.3596
C3	-C4	1.3942	C31	-C36	1.3855
C4	-C5	1.3462	C32	-C33	1.3810
C5	-C6	1.4037	C33	-C34	1.3768
C7	-C8	1.4030	C34	-C35	1.3523
C7	-C12	1.3862	C35	-C36	1.3872
C8	-C9	1.3761	C2	-H2	0.9300
C9	-C10	1.3991	C3	-H3	0.9300
C10	-C11	1.3868	C4	-H4	0.9300
C11	-C12	1.3925	C5	-H5	0.9300
C13	-C14	1.3913	C6	-H6	0.9300
C13	-C18	1.3838	C8	-H8	0.9300
C14	-C15	1.3949	C9	-H9	0.9300
C15	-C16	1.3427	C10	-H10	0.9300
C16	-C17	1.3704	C11	-H11	0.9300
C17	-C18	1.3802	C12	-H12	0.9300

Tableau 4: angles de liaison (°)

<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>
As1	-Pd	-As2	175.90	C8	-C7	-C12	119.16
As1	-Pd	-C11	94.28	C7	-C8	-C9	120.26
As1	-Pd	-C12	86.46	C8	-C9	-C10	120.17
As2	-Pd	-C11	88.36	C9	-C10	-C11	120.03
As2	-Pd	-C12	90.84	C10	-C11	-C12	119.44
C11	-Pd	-C12	178.60	C7	-C12	-C11	120.91
Pd	-As1	-C1	108.72	As1	-C13	-C14	120.95
Pd	-As1	-C7	122.59	As1	-C13	-C18	119.04
Pd	-As1	-C13	115.40	C14	-C13	-C18	119.99
C1	-As1	-C7	103.06	C13	-C14	-C15	118.21
C1	-As1	-C13	103.52	C14	-C15	-C16	121.49
C7	-As1	-C13	101.40	C15	-C16	-C17	120.39
Pd	-As2	-C19	112.59	C16	-C17	-C18	120.11
Pd	-As2	-C25	118.43	C13	-C18	-C17	119.79

Pd	-As2	-C31	112.38	As2	-C19	-C20	119.85
C19	-As2	-C2	103.19	As2	-C19	-C24	120.95
C19	-As2	-C31	105.35	C20	-C19	-C24	119.20
C25	-As2	-C31	103.60	C19	-C20	-C21	120.72
As1	-C1	-C2	119.38	C20	-C21	-C22	120.54
As1	-C1	-C6	122.35	C21	-C22	-C23	119.23
C2	-C1	-C6	118.27	C22	-C23	-C24	119.72
C1	-C2	-C3	121.33	C19	-C24	-C23	120.55
C2	-C3	-C4	119.48	As2	-C25	-C26	119.23
C3	-C4	-C5	120.35	As2	-C25	-C30	121.84
C4	-C5	-C6	120.49	C26	-C25	-C30	118.81
C1	-C6	-C5	120.04	C25	-C26	-C27	119.68
As1	-C7	-C8	119.55	C26	-C27	-C28	120.73
As1	-C7	-C12	121.29	C27	-C28	-C29	118.92
C28	-C29	-C30	121.68	C7	-C12	-H12	120.00
C25	-C30	-C29	120.14	C11	-C12	-H12	120.00
As2	-C31	-C32	119.70	C13	-C14	-H14	121.00
As2	-C31	-C36	120.86	C15	-C14	-H14	121.00
C32	-C31	-C36	119.33	C14	-C15	-H15	119.00
C31	-C32	-C33	120.38	C16	-C15	-H15	119.00
C32	-C33	-C34	120.59	C15	-C16	-H16	120.00
C33	-C34	-C35	119.03	C17	-C16	-H16	120.00
C34	-C35	-C36	121.08	C16	-C17	-H17	120.00
C31	-C36	-C35	119.57	C18	-C17	-H17	120.00

4-Complexe $[\text{Pt}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)_2]^+ \cdot 2\text{F}^- \{5\}$

Tableau 1: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

<u>Atom</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>U(eq) [Ang^2]</u>
Pt01	0.16730	0.12831	0.31835	0.0477
Pt02	0.27934	0.10444	0.19471	0.0469
P003	0.37668	0.16083	0.17378	0.0495
P004	0.19295	0.06507	0.27349	0.0468
P005	0.34415	0.05753	0.11491	0.0483
P006	0.09339	0.11985	0.43334	0.0504
N	0.15353	0.19446	0.32089	0.0619
C011	0.33669	0.06703	-0.13460	0.0942
C013	0.07559	0.21214	0.28065	0.0925
C014	0.47552	0.15720	0.11538	0.0524
C015	0.45561	0.15683	0.02990	0.0573
C016	-0.03269	0.11928	0.41142	0.0620
C017	0.29782	0.00585	0.10880	0.0528
C018	0.46999	0.05108	0.14574	0.0659
C8	0.14297	0.27807	0.31452	0.0992
C019	0.12708	0.16294	0.49935	0.0477
C9	0.06890	0.25265	0.27718	0.1078
C020	0.26524	0.02874	0.33687	0.0581
C10	0.32480	-0.06857	0.11753	0.1056
C021	0.31341	0.20717	0.12946	0.0549
C022	0.08352	0.03938	0.23023	0.0582
C023	0.31747	0.04567	0.41657	0.0749
C024	0.12253	0.07480	0.49896	0.0527
C025	0.53244	0.15471	-0.01833	0.0777
C026	-0.09379	0.11614	0.47596	0.0722
C027	-0.07979	0.12050	0.32848	0.0759
C028	0.24820	0.10370	-0.01569	0.0723
C029	0.54375	0.05812	0.09522	0.0597
C030	0.36848	0.24279	0.11552	0.0795
C032	0.11648	-0.00047	0.50150	0.0706
C033	0.62798	0.15352	0.02592	0.0853
C034	0.57051	0.15685	0.15280	0.0634
C035	0.21511	0.20907	0.11694	0.0769
C036	0.47133	0.21742	0.39453	0.1162
C037	0.31848	0.07251	0.00788	0.0683
C038	0.36409	0.05397	-0.05657	0.0748
C039	0.16714	0.00077	0.57686	0.0815
C041	0.05444	0.00176	0.25531	0.0661
C042	0.31830	0.27714	0.08606	0.1032
C043	0.09574	0.03730	0.46060	0.0616
C044	0.20409	0.00065	0.08202	0.0641
C045	0.64533	0.15554	0.10640	0.0595
C046	0.45269	0.14158	0.33349	0.0695
C047	0.36082	-0.02894	0.12591	0.0877
C048	0.48134	0.14937	0.41593	0.0911
C049	0.16601	0.07474	0.57483	0.0649

C050	0.49307	0.18403	0.44585	0.1020
C051	-0.09063	0.00613	0.16007	0.0895
C053	0.15808	-0.03966	0.07560	0.1007
C056	0.19413	0.03866	0.61432	0.0903
C058	-0.23426	0.11716	0.37693	0.0877
C060	0.43051	0.17345	0.28036	0.0572
C062	-0.19132	0.11462	0.45498	0.0834
C063	0.22390	-0.07297	0.09358	0.1076
C064	0.63555	0.05134	0.13020	0.0988
C065	-0.03526	-0.01400	0.21089	0.1108
C066	0.50011	0.03860	0.23285	0.0809
C067	0.06176	0.19751	0.49847	0.0661
C071	0.22091	0.16600	0.53211	0.0647
C072	0.27410	0.09398	-0.15309	0.1805
C074	0.18736	0.25442	0.08187	0.1866
C076	0.25530	0.20527	0.57690	0.0932
C077	0.22172	0.21779	0.35873	0.0801
C078	0.02379	0.06076	0.16903	0.0842
C079	0.21518	0.25773	0.35391	0.1002
C080	0.10025	0.23305	0.53960	0.0894
C081	0.64518	0.03778	0.22617	0.1720
C082	-0.17907	0.11786	0.32266	0.1262
C085	0.18897	0.23674	0.57736	0.0932
C086	0.33149	-0.03240	0.37534	0.0983
C2	0.22779	0.28083	0.07797	0.0103
C031	0.27791	-0.00919	0.32143	0.0152
C059	-0.06120	0.04341	0.13385	0.0367
C061	0.38169	-0.01949	0.44727	0.0308
C069	0.43938	0.21387	0.30863	0.0221
C075	0.58937	0.03519	0.26846	0.0516
C1	0.37047	0.02026	0.46800	0.0314
C083	0.22086	0.11448	-0.09227	0.0367
O1	0.37828	0.33982	0.27300	0.3845
C4	0.34488	0.37321	0.21634	0.2756
C6	0.49975	0.33009	0.27143	0.5897
C084	0.44312	0.38133	0.17578	0.1259
C099	0.52090	0.35452	0.21622	0.1359
F	0.93543	0.16782	0.05007	0.0529
F2	0.48238	0.12159	0.67899	0.0646

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropiques

<u>Atom</u>	<u>U(1,1)</u>	<u>U(2,2)</u>	<u>U(3,3)</u>	<u>U(2,3)</u>	<u>U(1,3)</u>	<u>U(1,2)</u>
Pt01	0.0579	0.0353	0.0520	-0.0014	0.0149	-0.0003
Pt02	0.0538	0.0369	0.0516	-0.0037	0.0137	-0.0032
P003	0.0588	0.0402	0.0510	-0.0029	0.0127	-0.0079
P004	0.0550	0.0370	0.0507	-0.0015	0.0155	-0.0023
P005	0.0527	0.0447	0.0485	-0.0052	0.0103	0.0023
P006	0.0593	0.0429	0.0500	-0.0031	0.0112	0.0088
N	0.0874	0.0205	0.0873	-0.0091	0.0476	-0.0069
C011	0.1628	0.0719	0.0486	-0.0135	0.0166	-0.0197

C013	0.1120	0.0723	0.0939	0.0208	0.0161	0.0429
C014	0.0578	0.0393	0.0637	-0.0115	0.0209	-0.0115
C015	0.0514	0.0593	0.0641	-0.0193	0.0185	-0.0094
C016	0.0767	0.0387	0.0723	-0.0094	0.0167	-0.0107
C017	0.0614	0.0606	0.0336	-0.0104	-0.0050	-0.0033
C018	0.0664	0.0495	0.0801	-0.0281	0.0027	0.0006
C8	0.1051	0.0959	0.1050	0.0277	0.0460	0.0302
C019	0.0603	0.0266	0.0544	-0.0070	0.0008	0.0060
C9	0.1212	0.0568	0.1566	0.0152	0.0597	0.0292
C020	0.0514	0.0697	0.0548	-0.0047	0.0128	-0.0058
C10	0.1793	0.0419	0.0991	-0.0057	0.0318	0.0004
C021	0.0705	0.0367	0.0588	0.0021	0.0130	-0.0125
C022	0.0632	0.0601	0.0508	-0.0003	0.0049	-0.0077
C023	0.0794	0.0508	0.1016	-0.0056	0.0396	-0.0203
C024	0.0552	0.0373	0.0698	0.0098	0.0248	0.0075
C025	0.1088	0.0539	0.0723	-0.0088	0.0185	-0.0073
C026	0.0723	0.0672	0.0820	-0.0022	0.0284	0.0115
C027	0.1101	0.0616	0.0534	0.0055	0.0007	0.0120
C028	0.0853	0.0659	0.0640	-0.0157	0.0037	-0.0037
C029	0.0585	0.0506	0.0679	-0.0054	0.0002	-0.0034
C030	0.0824	0.0945	0.0634	0.0186	0.0158	-0.0284
C032	0.0786	0.0518	0.0803	0.0130	0.0069	-0.0200
C033	0.0654	0.0497	0.1520	0.0071	0.0569	0
C034	0.0753	0.0376	0.0779	0.0090	0.0121	-0.0031
C035	0.0454	0.0800	0.1107	0.0188	0.0301	-0.0035
C036	0.0906	0.1164	0.1464	-0.0704	0.0341	-0.0312
C037	0.0860	0.0671	0.0521	-0.0039	0.0100	-0.0080
C038	0.1115	0.0564	0.0592	-0.0188	0.0217	0.0098
C039	0.1097	0.0564	0.0772	0.0224	0.0086	0.0049
C041	0.0633	0.0526	0.0831	-0.0153	0.0125	-0.0060
C042	0.1508	0.0492	0.1142	0.0272	0.0338	0.0215
C043	0.0646	0.0705	0.0519	0.0200	0.0160	0.0073
C044	0.0770	0.0529	0.0617	-0.0155	0.0062	-0.0029
C045	0.0566	0.0649	0.0602	-0.0040	0.0205	-0.0014
C046	0.0760	0.0546	0.0738	-0.0045	-0.0063	-0.0117
C047	0.1371	0.0472	0.0764	-0.0188	0.0046	0.0003
C048	0.1174	0.0850	0.0617	-0.0082	-0.0234	-0.0319
C049	0.1074	0.0485	0.0356	-0.0083	-0.0033	0.0010
C050	0.0629	0.1965	0.0427	-0.0019	-0.0085	-0.0140
C051	0.0512	0.1286	0.0852	-0.0169	-0.0047	-0.0061
C053	0.1727	0.0677	0.0646	-0.0114	0.0267	-0.0489
C056	0.1316	0.0526	0.0798	0.0189	-0.0120	0.0029
C058	0.0528	0.1002	0.1136	-0.0181	0.0245	0.0025
C060	0.0598	0.0581	0.0534	-0.0179	0.0058	-0.0189
C062	0.0540	0.0835	0.1186	-0.0008	0.0341	-0.0038
C063	0.1733	0.0511	0.0945	-0.0314	0.0023	-0.0345
C064	0.0456	0.0650	0.1951	-0.0318	0.0508	-0.0045
C065	0.1110	0.0569	0.1740	-0.0026	0.0547	-0.0244
C066	0.0707	0.0860	0.0929	-0.0022	0.0367	-0.0004
C067	0.0515	0.0617	0.0884	-0.0148	0.0217	-0.0014
C071	0.0700	0.0452	0.0731	-0.0118	-0.0126	0.0080
C072	0.1856	0.2545	0.0791	0.1077	-0.0669	-0.0900

C074	0.1515	0.3123	0.0775	-0.0584	-0.0553	0.1907
C076	0.0796	0.0856	0.1123	-0.0079	0.0043	-0.0072
C077	0.0762	0.0639	0.1040	-0.0340	0.0258	0.0022
C078	0.1205	0.0611	0.0685	-0.0079	0.0028	-0.0174
C079	0.1403	0.0414	0.1271	-0.0285	0.0482	-0.0286
C080	0.1304	0.0346	0.1114	-0.0168	0.0469	0.0199
C081	0.2085	0.0392	0.2159	-0.0313	-0.1712	0.0353
C082	0.0760	0.0949	0.1835	0.0399	-0.0753	-0.0098
C085	0.1054	0.0742	0.0946	-0.0369	-0.0079	-0.0111
C086	0.0666	0.0560	0.1836	-0.0012	0.0592	0.0026
C059	0.0228	0.0634	0.0207	-0.0165	-0.0095	0.0173
C061	0.0169	0.0260	0.0453	0.0280	-0.0123	0.0102
C069	0.0359	0.0121	0.0143	-0.0198	-0.0120	-0.0254
C075	0	0.0925	0.0621	0.0097	0.0033	0.0123
C1	0.0066	0.0512	0.0297	0.0039	-0.0227	0.0086
C083	0.0780	0.0133	0.0161	0.0128	-0.0050	0.0148
O1	0.6637	0.2956	0.1889	0.1524	0.0351	-0.0162
C4	0.3636	0.3399	0.1136	-0.0694	-0.0051	0.2215
C6	0.1428	0.2897	1.3800	-0.1872	0.2641	0.0133
C084	0.1787	0.1207	0.0796	0.0305	0.0218	-0.0325
C099	0.1268	0.2138	0.0580	0.0666	-0.0236	-0.1265
F	0.0523	0.0519	0.0489	0.0088	-0.0147	-0.0102
F2	0.0971	0.0637	0.0293	-0.0093	-0.0054	0.0409

Tableau 3: distances de liaison (Å)

<u>At1</u>	<u>-At2</u>	<u>distance</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>distance</u>
Pt01	-Pt02	2.8327	C014	-C015	1.3884
Pt01	-P004	2.2435	C014	-C034	1.4009
Pt01	-P006	2.2811	C015	-C025	1.4230
Pt01	-N	2.1777	C016	-C026	1.4501
Pt02	-P003	2.3549	C016	-C027	1.4307
Pt02	-P004	2.2841	C017	-C044	1.3506
Pt02	-P005	2.2826	C017	-C047	1.4513
P003	-C014	1.7941	C018	-C066	1.4889
P003	-C021	1.8608	C018	-C029	1.4292
P003	-C060	1.8543	C8	-C9	1.4129
P004	-C020	1.8054	C8	-C079	1.3151
P004	-C022	1.8210	C019	-C071	1.3676
P005	-C017	1.8140	C019	-C067	1.4602
P005	-C018	1.7965	C020	-C031	1.2856
P005	-C037	1.8071	C020	-C023	1.5163
P006	-C016	1.7710	C10	-C063	1.4359
P006	-C019	1.8031	C10	-C047	1.3953
P006	-C024	1.8397	C021	-C035	1.3788
O1	-C4	1.4711	C021	-C030	1.4373
O1	-C6	1.7490	C022	-C078	1.4087
N	-C013	1.3391	C022	-C041	1.3786
N	-C077	1.3194	C024	-C043	1.4090
C1	-C023	1.3407	C024	-C049	1.3102
C011	-C072	1.2587	C025	-C033	1.4469

C011 -C038	1.3529	C026 -C062	1.3771
C2 -C074	1.0435	C027 -C082	1.3962
C2 -C042	1.2742	C028 -C083	1.3092
C013 -C9	1.3318	C028 -C037	1.4423
C029 -C064	1.3661	C067 -C080	1.4176
C030 -C042	1.3833	C071 -C076	1.5284
C031 -C086	1.3247	C072 -C083	1.4825
C032 -C039	1.3422	C075 -C081	1.1167
C032 -C043	1.4192	C076 -C085	1.3942
C033 -C045	1.3075	C077 -C079	1.3139
C034 -C045	1.3788	C080 -C085	1.3290
C035 -C074	1.6227	C036 -C050	1.3866
C036 -C069	1.4222	C037 -C038	1.4382
C039 -C056	1.4148	C041 -C065	1.4702
C041 -C065	1.4702	C044 -C053	1.4702
C046 -C060	1.3683	C046 -C048	1.3790
C041 -C065	1.4702	C048 -C050	1.2393
C049 -C056	1.3806	C051 -C065	1.2524
C051 -C065	1.2524	C053 -C063	1.4395
C058 -C082	1.2543	C059 -C078	1.3845
C058 -C062	1.3419	C060 -C069	1.4032
C061 -C086	1.3591	C064 -C081	1.6183
C066 -C075	1.3234	C084 -C099	1.4927
C4 -C084	1.6353	C6 -C099	1.2703

Tableau 4: angles de liaison (°)

<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>	<u>At1</u>	<u>At2</u>	<u>At3</u>	<u>Angle</u>
Pt02 -Pt01 -P004	51.91	C017 -P005 -C037	100.06				
Pt02 -Pt01 -P006	155.66	C018 -P005 -C037	111.76				
Pt02 -Pt01 -N	110.37	Pt01 -P006 -C016	112.98				
P004 -Pt01 -P006	105.50	Pt01 -P006 -C019	106.48				
P004 -Pt01 -N	160.85	Pt01 -P006 -C024	119.05				
P006 -Pt01 -N	93.08	C016 -P006 -C019	108.06				
Pt01 -Pt02 -P003	106.11	C016 -P006 -C024	104.64				
Pt01 -Pt02 -P004	50.63	C019 -P006 -C024	104.97				
Pt01 -Pt02 -P005	153.59	C4 -O1 -C6	111.22				
P003 -Pt02 -P004	152.85	Pt01 -N -C077	121.62				
P003 -Pt02 -P005	99.25	C013 -N -C077	118.91				
P004 -Pt02 -P005	102.96	Pt01 -N -C013	119.43				
Pt02 -P003 -C014	122.31	C038 -C011 -C072	123.69				
Pt02 -P003 -C021	115.91	C042 -C2 -C074	117.70				
Pt02 -P003 -C060	102.42	N -C013 -C9	120.11				
C014 -P003 -C021	102.41	P003 -C014 -C015	117.71				
C014 -P003 -C060	105.14	C015 -C014 -C034	119.79				
C021 -P003 -C060	107.54	P003 -C014 -C034	122.42				
Pt01 -P004 -Pt02	77.45	C014 -C015 -C025	119.17				
Pt01 -P004 -C020	121.69	P006 -C016 -C027	121.58				
Pt01 -P004 -C022	112.90	C026 -C016 -C027	116.29				
Pt02 -P004 -C020	113.07	P006 -C016 -C026	122.11				
Pt02 -P004 -C022	122.09	P005 -C017 -C044	117.86				
C020 -P004 -C022	107.85	P005 -C017 -C047	121.00				

Pt02	-P005	-C017	119.46	C044	-C017	-C047	120.96
Pt02	-P005	-C018	112.00	P005	-C018	-C066	116.77
Pt02	-P005	-C037	108.93	P005	-C018	-C029	126.02
C017	-P005	-C018	104.03	C029	-C018	-C066	117.17
C9	-C8	-C079	113.37	C014	-C034	-C045	121.31
P006	-C019	-C067	118.96	C021	-C035	-C074	106.65
P006	-C019	-C071	117.32	C050	-C036	-C069	123.26
C067	-C019	-C071	121.76	P005	-C037	-C028	119.73
C013	-C9	-C8	121.67	C028	-C037	-C038	117.53
C023	-C020	-C031	117.24	P005	-C037	-C038	122.73
P004	-C020	-C031	127.45	C011	-C038	-C037	117.09
P004	-C020	-C023	115.31	C032	-C039	-C056	120.35
C047	-C10	-C063	117.19	C022	-C041	-C065	116.01
C030	-C021	-C035	119.69	C2	-C042	-C030	125.15
P003	-C021	-C035	121.23	C024	-C043	-C032	121.62
P003	-C021	-C030	118.81	C017	-C044	-C053	122.85
P004	-C022	-C041	124.67	C033	-C045	-C034	119.80
C041	-C022	-C078	118.79	C048	-C046	-C060	119.49
P004	-C022	-C078	116.49	C017	-C047	-C10	120.38
C1	-C023	-C020	118.76	C046	-C048	-C050	124.21
C043	-C024	-C049	119.05	C024	-C049	-C056	120.98
P006	-C024	-C049	126.49	C036	-C050	-C048	118.45
P006	-C024	-C043	114.45	C059	-C051	-C065	119.07
C015	-C025	-C033	116.99	C044	-C053	-C063	113.51
C016	-C026	-C062	119.48	C039	-C056	-C049	120.30
C016	-C027	-C082	113.76	C062	-C058	-C082	115.26
C037	-C028	-C083	123.66	C051	-C059	-C078	121.06
C018	-C029	-C064	117.12	P003	-C060	-C069	121.87
C021	-C030	-C042	116.91	P003	-C060	-C046	117.24
C020	-C031	-C086	120.46	C046	-C060	-C069	120.57
C039	-C032	-C043	117.29	C026	-C062	-C058	123.30
C025	-C033	-C045	122.85	C10	-C063	-C053	124.88
C029	-C064	-C081	113.97	C9	-C8	-H8	123.00
C041	-C065	-C051	124.52	C013	-C9	-H9	119.00
C018	-C066	-C075	125.57	C8	-C9	-H9	119.00
C019	-C067	-C080	115.45	C063	-C10	-H10	121.00
C036	-C069	-C060	113.92	C047	-C10	-H10	121.00
C019	-C071	-C076	118.76	C020	-C023	-H023	121.00
C011	-C072	-C083	123.97	C1	-C023	-H023	121.00
C2	-C074	-C035	132.24	C033	-C025	-H025	122.00
C066	-C075	-C081	115.50	C015	-C025	-H025	122.00
C071	-C076	-C085	116.95	C016	-C026	-H026	120.00
N	-C077	-C079	120.52	C062	-C026	-H026	120.00
C022	-C078	-C059	119.87	C082	-C027	-H027	123.00
C8	-C079	-C077	125.34	C016	-C027	-H027	123.00
C067	-C080	-C085	125.15	C083	-C028	-H028	118.00
C064	-C081	-C075	129.99	C037	-C028	-H028	118.00
C027	-C082	-C058	131.59	C018	-C029	-H029	121.00
C028	-C083	-C072	113.92	C064	-C029	-H029	121.00
C076	-C085	-C080	121.63	C042	-C030	-H030	122.0
O1	-C4	-C084	98.98	O1	-C6	-C099	102.52
C4	-C084	-C099	109.86	C6	-C099	-C084	117.26

