



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université des Frères Mentouri. Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat 3^{ème} cycle

En chimie inorganique

N° d'ordre :.....

Série :.....

Par

YOUSRA DORIA LAHNECHE

Intitulée

**« Préparation et caractérisation de complexes dérivés
de nouvelles bases de Schiff et de ligand ferrocénique
phosphine-carbène N-hétérocyclique : Applications
biologiques et catalytiques »**

Soutenue le : 24/06/2019

Membres de jury :

Mr. Hocine Merazig Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1	Président
Mr. Abbas BOUKHARI Professeur à l'Université Badji Mokhtar. Annaba	Examineur
Mme. Fatima Sétifi Professeur à l'Université Farhat Abbas. Sétif	Examinatrice
Mme. Lamia Bendjeddou Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1	Examinatrice
Mme. Benslimane Meriem Maitre de conférences 'A' à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1	Directrice de thèse

LA CRÉATIVITÉ C'EST L'INTELLIGENCE QUI S'AMUSE

Albert Einstein

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans les précieux conseils et l'aide de Madame Meriem BENSLIMANE qui a su guider mes pas tout au long de ce travail. Je souhaiterai la remercier vivement pour son expérience et son savoir-faire qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout de mon travail.

Les résultats et les conclusions qui ont permis de tirer une grande partie de cette thèse n'auraient pas été possibles sans le généreux accueil au sein de l'équipe de Recherche de Monsieur Le Professeur Ali BELFAITEH que je remercie chaleureusement pour son dévouement et ses précieux conseils le tout ayant grandement contribué à l'aboutissement de mon travail. Par ailleurs, de par son implication et sa participation à l'élaboration d'un pan de la thèse, je remercie vivement Monsieur Le Docteur Housseem BOULEBD.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Abdennour ZERTAL du laboratoire de Techniques Innovantes de Prévention de l'Environnement, de m'avoir permise d'effectuer des analyses spectroscopiques au sein de son laboratoire.

Ma profonde gratitude va également à Monsieur le Professeur Mustapha BENCHARIF du laboratoire des matériaux de Constantine, pour la concrétisation des calculs théoriques d'une partie de mon travail.

En plus des conclusions et résultats qu'a dégagé cette thèse, j'ai grandement gagné en expertise et je suis montée en compétences dans le domaine de la chimie organométallique et je le dois en grande partie à mon stage d'une durée de sept mois au sein de l'équipe LAC₂ du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse qui n'aurait pas été possible sans l'accueil que m'a accordé le chef d'équipe Monsieur le Professeur Rinaldo POLI. Je tiens donc à le remercier d'avoir rendu possible ce stage très enrichissant aussi bien sur le plan professionnel que personnel. Tout au long de ce stage, j'ai tout d'abord été encadré, d'une part, par Monsieur le Professeur Eric DEYDIER qui, par ses précieux conseils, a grandement contribué à l'avancée de mon travail et d'autre part, par Docteur Agnès LABANDE qui m'a soutenue sans relâche pendant les sept mois et a permis à plus d'un titre à l'aboutissement de nombreux de résultats. Je souhaiterai les remercier vivement pour leur aide, leur savoir-faire et leur expérience sans lesquels mon travail n'aurait pas abouti.

Je tiens également à remercier vivement tous les membres de l'équipe LAC₂ du laboratoire de chimie de coordination (LCC) en l'occurrence Sandrine VINCENDEAU, Docteur

Jean-Claude DARAN, Docteur Eric MANOURY pour leurs encouragements et leurs soutiens, puissent-ils trouver à travers ce travail mon infinie reconnaissance.

Au jury ; vous m'avez honoré de votre présence, merci d'y avoir assisté le tout contribuant à l'enrichissement de mes connaissances de par vos remarques et réflexions.

A mes parents ; mon père et ma mère pour leur soutien psycho-affectif très motivant au demeurant, mes frères et sœurs « Chemssou, Adlene, Maya et Nany », ma grand-mère, oncles et tantes, cousins et cousines, enfin ma nièce Anaïs venue récemment égayer le foyer de ma sœur ainée et son mari Hamza.

A mes amis ; Besma, Mina, Hanene, Anfel, Racha, Yasmine, Ahcène, Imed, vous m'avez accompagné, encouragé les uns de vive voix, d'autres par des messages téléphoniques de pays lointains, j'espère vous honorer.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Å : Angstrom.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

ATG : Analyse thermogravimétrique

Ar : Aryl

BIm : Benzimidazole

BINAM : (*R*)-(+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine

BINAP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyle

BINOL : 1,1'-bi-2-naphtol.

BPPFA: R-(R*, S*)]-1-[1

(diméthylamino)ethyl]-1',2

bis(diphénylphosphino)-ferrocene;

Célite : Agent de filtration à base de silice.

CpA : Cyclopentadiényl substitué

CpB : Cyclopentadiényl non substitué

Cq: Carbone quaternaire.

DFT: Density Functional Theory.

DIPEA : N, N-Diisopropyléthylamine

DME : 1,2-diméthoxyéthane

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DMF : Diméthylformamide.

e.e : Excès énantiomérique

ESI : Electrospray Ionisation

Eq. : Équivalent.

Et₃N : Triéthylamine

GC : Chromatographie en phase gazeuse

HBF₄ : Acide tétrafluoroborique

HepG2 : Cellules hépatiques humaines de type 2.

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HOMO: Highest occupied molecular orbital

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance.

HT-29 : Cellules cancéreuses du côlon humain.

Hz : Hertz.

IC₅₀ : Concentration inhibitrice médiane.

Im: Imidazole

IR: Infra-Rouge

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

NHC : Carbène N-hétérocyclique

MOP: 2-(diphénylphosphino)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl

ORTEP: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program.

PH : Potentiel Hydrogène.

ppm : Partie par million.

rac : Racémique.

Rdt : Rendement.

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RX : Rayons X.

SEGPHOS : 4,4'-Bi-1,3-benzodioxole-5,5'-diylbis(diphénylphosphane)

T.A : Température Ambiante

TBAF: Fluorure de tétra-n-buty ammonium

TBDMSCl: Tert-Butyldiméthylsilyl chloride.

TD-DFT: Time dependant- Density Functional

THF : Tétrahydrofuranne.

TF : Température de fusion.

UV-Vis : ultraviolet-visible.

δ : Déplacement chimique.

Table des matières

Abréviations	
Introduction générale	1
Références	4

Chapitre I

Synthèse, caractérisation et utilisation en catalyse pour le couplage de Suzuki-Miyaura d'un nouveau complexe de palladium

I.1-Introduction	6
I.2- La réaction de Suzuki-Miyaura	6
I.3- La réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique	7
I.4- Ligands chiraux pour la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique	9
I.4.1- Ligands phosphines ferrocéniques	11
I.4.2- Les carbènes N-hétérocycliques	14
▪ Ligands ferrocéniques phosphine-carbène N-hétérocyclique en catalyse asymétrique	16
I.5- Conclusion	18
I.6- Résultats et discussions	18
I.6.1- Objectifs	18
I.6.2- Synthèse et caractérisation d'un nouveau complexe de palladium à ligand NHC/phosphine ferrocénique	19
I.6.2.1- Synthèse des sels d'imidazolium/thiophosphine ferrocéniques <i>rac</i> -3-I et <i>rac</i> -3-BF ₄	19
I.6.2.2- Désulfuration des sels d'imidazolium/thiophosphine ferrocéniques <i>rac</i> -3-I et <i>rac</i> -3-BF ₄	26
I.6.2.3- Synthèse du complexe de palladium <i>rac</i> -5	27
1- Utilisation de K ₂ CO ₃	27
2- Utilisation de Et ₃ N	28
3- Utilisation de tBuONa	28
I.6.2.4- Déprotection de la fonction alcool	32
I.6.3- Applications en catalyse	33
I.7- Conclusion	38
Références	39
Partie expérimentale chapitre I	42

Chapitre II

Synthèse, caractérisation de complexes de mercure (II) et zinc (II) à ligands Bases de Schiff

II.1-Introduction	50
II.2- Le noyau benzimidazole	50
II.3- Le noyau benzimidazole et la chimie de coordination	52
II.4- Les bases de Schiff	55
II.5- Les bases de Schiff et la chimie de coordination	57
II.6- Les complexes bases de Schiff et l'activité biologique	57
II.6.1- Les complexes bases de Schiff comme agents antibactériens	57
II.6.2- Les complexes bases de Schiff comme agents anticancéreux	59
II.6.3- Les complexes bases de Schiff comme agents antifongiques	60
II.7- Objectifs	61
II.8- Résultats et discussion	61
II.8.1- Préparation du 1-méthyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole-2-carbaldéhyde (III)	61
II.8.2-Préparation du 1-(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl) éthan-1-one (V)	62
II.8.3- Synthèse des bases de Schiff	63
II.8.3.1- Caractérisations spectroscopiques du ligand L2	65
II.8.3.2- Synthèse du ligand L6	69
II.8.4- Synthèse des complexes bases de Schiff de Hg(II)	70
II.8.4.1- Etude cristallographique du complexe 1	74
II.8.4.2- Les complexes dinucléaires 2, 3, 4 et 6	76
II.8.4.3- Etude théorique de la structure et des propriétés électroniques et optiques du complexe 6	84
1-Optimisation de la structure du complexe 6	84
2- Spectroscopie Infra-Rouge	86
3-Etude des spectres électroniques (UV-vis)	88
4- Orbitales moléculaires frontière (FMOs)	91
5-Autres propriétés du complexe 6	92
II.8.5- Les complexes bases de Schiff de Zn (II)	92
II.9- Le test DPPH : Mesure <i>in vitro</i> de l'activité anti-oxydante	96
II.10- Conclusion	99
Références	100
Partie expérimentale chapitre II	104
Conclusion générale	115
Généralités expérimentales	117
Publication scientifique	
Annexes	
Résumés	

Introduction Générale

Les hétérocycles constituent le squelette de base d'une grande variété de composés d'intérêt chimique, biologique, thérapeutique (vitamines, hormones, antibiotiques, etc.), industriel et technologique (inhibiteurs de corrosion, colorants, agents stabilisants, pesticides, herbicides, etc.)¹. Ces derniers se trouvent dans plusieurs composés naturels d'origine animale ou végétale ou produits par voie de synthèse et occupent une place très importante dans différents domaines.

Ces dernières années, la chimie des dérivés hétérocycliques azotés a connu un essor considérable, comme le montre le nombre impressionnant de publications qui mettent en évidence leurs propriétés en tant que N-donneurs efficaces², leurs nouveautés structurales et leurs potentiels comme nouveaux matériaux d'importance biologique³. De plus ces derniers présentent des structures et des modes de coordination diverses avec les métaux de transition⁴, ce qui leur confère une importance particulière dans différents domaines tels que la médecine, la catalyse hétérogène, l'électrochimie, l'électronique, etc...⁵. Il a été largement rapporté que les ions métalliques présents dans les complexes à base d'azole peuvent accélérer l'action des médicaments et leur efficacité thérapeutique⁶, et affecter de manière significative leurs propriétés physico-chimiques.

Par ailleurs, les carbènes N-hétérocycliques (*NHCs*) constituent un type de ligands largement utilisé dans la préparation de nouveaux complexes de métaux de transition utilisé dans la catalyse homogène et hétérogène⁷. Caractérisés par de fortes propriétés σ donneurs⁸, ce type de ligands offre généralement une grande stabilité thermique et chimique aux complexes. De plus, les propriétés stériques des *NHCs* sont intrinsèquement distinctes de celles des phosphines⁹, considérés comme une famille de ligands fortement σ donneurs (mais aussi π accepteurs...). Ils représentent un ensemble attrayant de propriétés pour des applications dans le domaine de la catalyse asymétrique et, par conséquent, de nombreux laboratoires ont élaboré des stratégies pour l'introduction d'éléments chiraux, faisant des *NHCs* le ligand de choix pour un certain nombre de transformations asymétriques dont la catalyse asymétrique¹⁰.

L'équipe « Ligands Chiraux, Complexes et Catalyse » (**LAC**₂) du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse (France) s'intéresse depuis quelques années au développement de catalyseurs supportés sur solide pour le recyclage de catalyseurs¹¹ et le développement de procédés en continu (greffage sur des solides¹² ou dans des nanosphères de type polymères *coeur-coquille*¹³). Bien que séduisante, cette approche est confrontée à de

nombreuses difficultés (lixiviation du catalyseur, baisse d'activité par rapport aux systèmes homogènes, coût du greffage...) ¹⁴, et il reste des pistes à explorer, comme l'optimisation de la stabilité des systèmes catalytiques ou étudier et explorer les effets de confinement parfois positifs sur la sélectivité ¹⁵. Parmi les réactions catalytiques asymétriques, le couplage de Suzuki-Miyaura (S.-M.) des halogénures d'aryle avec l'acide arylboronique constitue un défi majeur (faible stabilité des complexes de palladium, formation aisée de nanoparticules, dépendance de la nature des substituants sur la sélectivité...) ¹⁶ relevé par l'équipe, notamment en utilisant des ligands de type phosphines ferrocéniques ou carbènes N-hétérocycliques.

Les travaux réalisés dans cette thèse sont regroupés en deux parties. La première partie concerne la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe de palladium bidenté comportant un pro-ligand NHC/phosphine ferrocénique, portant un bras fonctionnalisé pour un greffage ultérieure sur différents supports solides. Ces travaux ont été développés au cours d'un séjour de sept mois dans l'équipe LAC₂ du laboratoire de chimie de coordination (LCC) dans le cadre d'une bourse d'étude Algéro/Française. Des études cinétiques portant sur l'activité et la stabilité du complexe de palladium dans la réaction de Suzuki-Miyaura, réalisés à la suite de mon départ, seront également présentés.

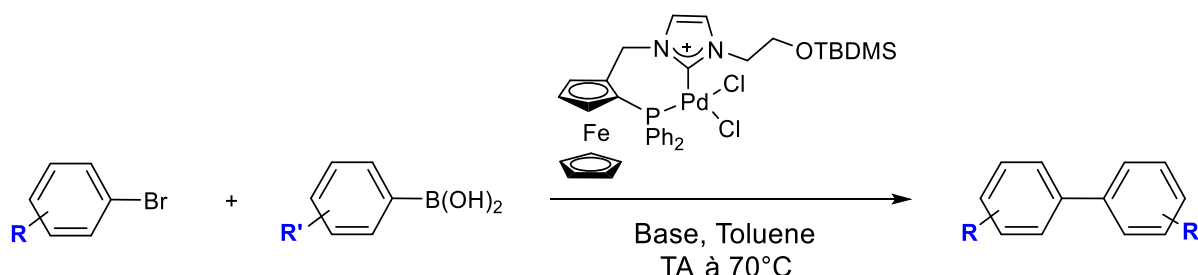


Schéma 1 : Schéma synthétique général.

La deuxième partie de cette thèse, est consacrée à la préparation de nouvelles bases de Schiff comportant dans leur structure de base un noyau benzimidazole et leur complexation par des métaux de transition. En effet, le (benz)imidazole et ses dérivés apparentés constituent une importante classe de composés ayant acquis une importance particulière tout d'abord, en raison de leur présence dans des biomolécules ¹⁷, ainsi que pour leurs diverses applications comme ligands supramoléculaires ¹⁸, médicaments ¹⁹, produits agrochimiques ²⁰ et autres catalyseurs biomimétiques ²¹.

La stratégie établie dans ce cadre, est basée fondamentalement sur l'utilisation de molécules simples (*orthophénylènediamine*, acide glycolique, acide lactique), suivant des

méthodologies diverses et appropriées, pour accéder aux dérivés de benzimidazole porteurs d'une fonction carbonyle (aldéhyde, cétone), lesquels constituent notre matériau de départ pour accéder aux « bases de Schiff benzimidazoliques ». Ces composés constitués d'un noyau benzimidazole et d'un noyau aromatique porteur de fonctionnalités diverses reliés entre eux par une fonction imine seront utilisés comme ligands dans la réaction de complexation. Deux métaux de transitions Hg (II) et Zn (II) sous forme de sels de chlorure ont été sélectionnés pour les réactions de complexation. Ces complexes seront par la suite soumis à une évaluation de leurs activités biologiques antioxydante. Le schéma ci-dessous montre l'essentiel des travaux envisagés dans cette partie.

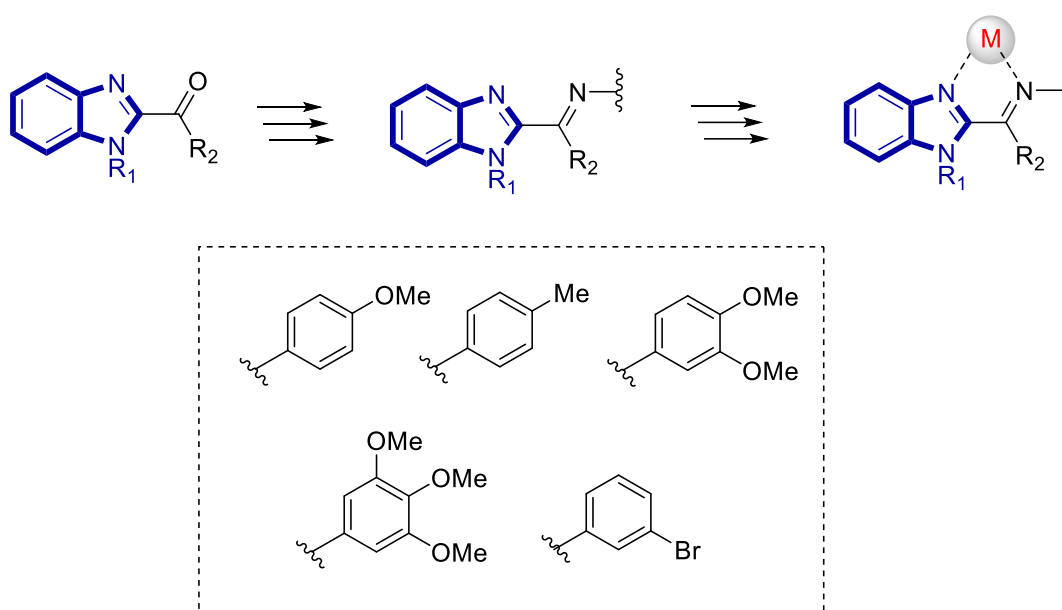


Schéma 2 : Schéma synthétique général.

Les travaux illustrés dans ce chapitre ont été développés entre l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « *CHEMS* » et le laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse organique au sein de l'équipe « *SMOTH* ».

Références:

1. Eicher, T.; Hauptmann, S. *“The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis and Applications”*; 2nd ed. Eds.; Wiley-VCH Verlag: **2003**. (b) Montalban, A. G. *“Heterocycles in Natural Product Synthesis”*; Eds.; Wiley-VCH: **2011**, 299-339.
2. Majumdar, A., Apfel, U. P., Jiang, Y., Moëne-Loccoz, P., & Lippard, S. J. *Inorganic chemistry*, **2013**, 53(1), 167-181. (b) Deepthi, S. B., Ramesh, P., Trivedi, R., Buddana, S. K., & Prakasham, R. S. *Inorganica Chimica Acta*, **2015**, 435, 200-205.
3. Alho, D. P., Salvador, J. A., Cascante, M., & Marin, S. *Molecules*, **2019**, 24(4), 766. (b) Bhola, Y., Naliapara, A., Modi, J., & Naliapara, Y. *World Scientific News*, **2019**, 117, 29-43.
4. Rodriguez-Cordero, M., Cigüela, N., Llovera, L., González, T., Briceño, A., Landaeta, V. R., Pastrán, J. *Inorganic Chemistry Communications*, 2018, 91, 124-128.
5. (a) Ahmad, N., Chughtai, A. H., Younus, H. A., & Verpoort, F. *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, 280, 1-27. (b) Patel, R. N., Patel, D. K., Shukla, K. K., & Singh, Y. *Journal of Coordination Chemistry*, **2013**, 66(23), 4131-4143. (c) Diaz-Ortiz, A., Moreno, A., Sanchez-Migallon, A., Prieto, P., Carrillo, J. R., Vazquez, E., Herrero, M. A. *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, **2007**, 10(10), 877-902. (d) Garg, K., Bansal, Y., Bansal, G., Goel, R. K. *Medicinal Chemistry Research*, **2014**, 23(5), 2690-2697.
6. Siddiqi, Z. A., Khalid, M., Kumar, S., Shahid, M., Noor, S. *European journal of medicinal chemistry*, 2010, 45(1), 264-269. (b) Agh-Atabay, N. M., Dulger, B., Gucin, F. *European journal of medicinal chemistry*, **2005**, 40(11), 1096-1102.
7. Herrmann, W. A. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41(8), 1290-1309. (b) Diez-Gonzalez, S., Marion, N., & Nolan, S. P. *Chemical Reviews*, **2009**, 109(8), 3612-3676. (c) Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., & Glorius, F. *Nature*, **2014**, 510(7506), 485.
8. Nelson, D. J., & Nolan, S. P. *Chemical Society Reviews*, **2013**, 42(16), 6723-6753. (b) Dröge, T., & Glorius, F. *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49(39), 6940-6952.
9. Clavier, H., & Nolan, S. P. *Chemical communications*, **2010**, 46(6), 841-861.
10. Wang, F., Liu, L. J., Wang, W., Li, S., Shi, M. *Coordination Chemistry Reviews*, **2012**, 256(9-10), 804-853.
11. Audin, C., Daran, J. C., Deydier, É., Manoury, É., & Poli, R. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 13(8-9), 890-899.
12. Pisk, J., Agustin, D., & Poli, R. *Molecules*, **2019**, 24(4), 783.
13. Zhang, X., Cardozo, A. F., Chen, S., Zhang, W., Julcour, C., Lansalot, M., Blanco, J.-F., Gayet, F., Delmas, H., Charleux, B., D’Agosto, F., Poli, R., Manoury, E. *Chemistry—A European Journal*, **2014**, 20(47), 15505-15517. (b) Cardozo, A. F., Julcour, C., Barthe, L., Blanco, J. F., Chen, S., Gayet, F., Manoury, E., Zhang, X., Lansalot, M., Charleux, B., D’Agosto, F., Poli, R., Delmas, H., *Journal of catalysis*, **2015**, 324, 1-8. (c) Joumaa, A., Chen, S., Vincendeau, S., Gayet, F., Poli, R., & Manoury, E. *Molecular Catalysis*, **2017**, 438, 267-271.
14. Huebner, S., de Vries, J. G., & Farina, V. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2016**, 358(1), 3-25.
15. Roland, S., Suarez, J. M., & Sollogoub, M. *Chemistry—A European Journal*, **2018**, 24(48), 12464-12473.
16. Beletskaya, I. P., Alonso, F., & Tyurin, V. *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 385, 137-173. (b) Loxq, P., Manoury, E., Poli, R., Deydier, E., & Labande, A. *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 308, 131-190. (c) Bayda, S., Cassen, A.,

- Daran, J. C., Audin, C., Poli, R., Manoury, E., & Deydier, E. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, 772, 258-264. (d) Labande, A., Deydier, E., Manoury, E., Daran, J. C., Audin, C., & Poli, R. *Turkish Journal of Chemistry*, **2015**, 39(6), 1158-1170.
17. Singla, P., Luxami, V., & Paul, K. *RSC Advances*, **2014**, 4(24), 12422-12440.
18. Hu, J. M., Liu, Y. G., Hao, Z. C., & Cui, G. H. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2016**, 26(3), 598-605.
19. Gaba, M., & Mohan, C. *Medicinal Chemistry Research*, **2016**, 25(2), 173-210.
20. Tunçbilek, M., Göker, H., Ertan, R., Eryigit, R., Kendi, E., & Altanlar, N. *Archiv der Pharmazie*, **1997**, 330(12), 372-376.
21. Devereux, M., Shea, D. O., Kellett, A., McCann, M., Walsh, M., Egan, D., Müller-Bunz, H. *Journal of inorganic biochemistry*, **2007**, 101(6), 881-892.

Chapitre I

**Synthèse, caractérisation et utilisation
en catalyse pour le couplage de
Suzuki-Miyaura d'un nouveau
complexe de palladium**

I.1- Introduction :

Le prix et la rareté des métaux de transition appartenant au groupe VIII B et IB (late transition metal), ainsi que la demande sociétale pour une utilisation plus durable des ressources, ont stimulé les efforts de recherche vers des procédés plus efficaces, moins onéreux et générant moins de déchets. La catalyse homogène répond à quelques-uns des douze principes de la chimie verte, mais il est souvent compliqué, voire impossible, de récupérer le catalyseur après réaction. Pour contourner ce problème, plusieurs approches ont été proposées¹, parmi lesquelles le greffage du catalyseur sur un support solide inorganique² ou des nanoparticules magnétiques³, l'inclusion dans des structures polymères⁴, les micelles⁵, etc.

I.2- La réaction de Suzuki-Miyaura :

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura a été découverte conjointement par Suzuki et Miyaura en 1979⁶. Cette réaction consiste en la formation d'une liaison C-C entre des organo-boranes, en général un acide ou un ester boronique, et un dérivé halogéné (chloré, bromé ou iodé) ou un triflate de vinyle ou d'aryle, en présence d'un catalyseur au palladium⁷ et d'une base (Schéma I-1). Les bases peuvent être utilisées en solution aqueuse ou en suspension dans des solvants tels que le dioxane, le toluène, le DME ou le THF.

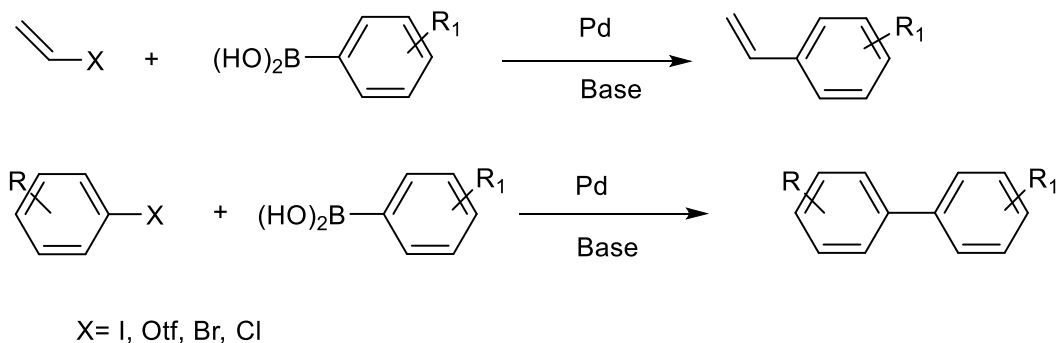


Schéma I-1 : Réaction de Suzuki-Miyaura.

Le couplage de Suzuki-Miyaura présente de nombreux avantages. Les réactifs sont facilement accessibles, stables à l'air et dans l'eau et surtout non toxiques par rapport aux organostanniques (couplage de Stille), ou aux organosilanes (Hiyama)⁸. Ainsi, cette réaction a fait l'objet de nombreuses études concernant les améliorations des conditions réactionnelles (liquides ioniques, réactions en milieu aqueux, utilisation de produits chlorés)⁹.

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura se déroule selon deux cycles catalytiques standards qui diffèrent selon la nature du palladium intermédiaire, neutre ou cationique¹⁰. Les deux cycles impliquant des complexes Pd (0) / Pd (II) sont généralement acceptés par la communauté scientifique et ont été largement explorés dans plusieurs études expérimentales et théoriques¹¹. Elles peuvent être décrites par trois étapes principales successives : **l'addition oxydante** d'un halogénure d'aryle sur un complexe de palladium qui passe d'un état d'oxydation (0) à +II, suivie par les étapes de **transmétallation** et **d'élimination réductrice** qui donnent le biaryle désiré et régénèrent l'espèce active de palladium (0). (Schéma I-2).

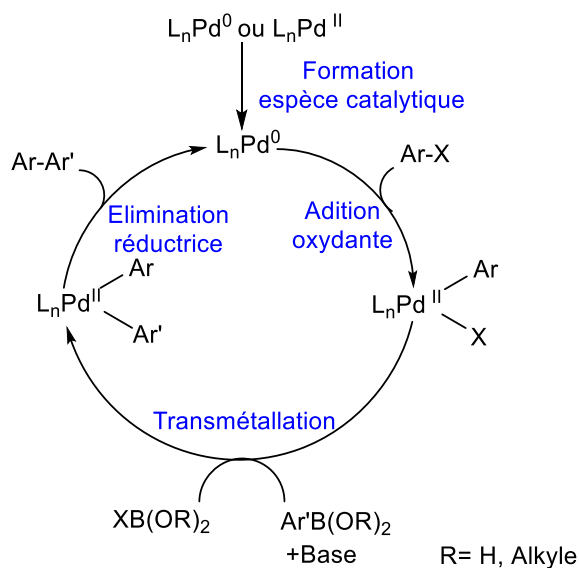


Schéma I-2 : Cycle catalytique général d'un couplage de Suzuki-Miyaura.

I.3- La réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique :

La version asymétrique de la réaction Suzuki-Miyaura catalysée au palladium permet le couplage des substrats très encombrés avec de hautes énantiosélectivités générant un produit d'une chiralité axiale provenant de l'empêchement de la rotation autour de la liaison aryle-aryle (C-C) dû à la présence de substituants volumineux en position ortho de cette liaison (Schéma I-3).¹²

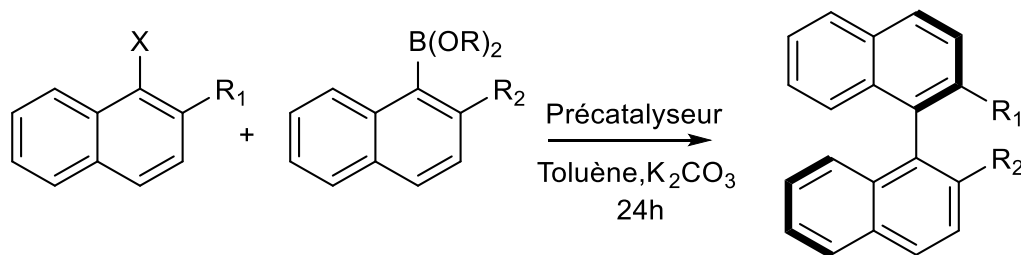


Schéma I-3 : Exemple de couplage asymétrique de Suzuki-Miyaura.

La synthèse de ligands performants pour la catalyse asymétrique par des complexes de métaux de transition (BINAP¹³, MOP¹⁴ et BINOL¹⁵) (Fig.I-1) ou de molécules biologiquement actives¹⁶ (Fig.I-2) est accessible par cette réaction.

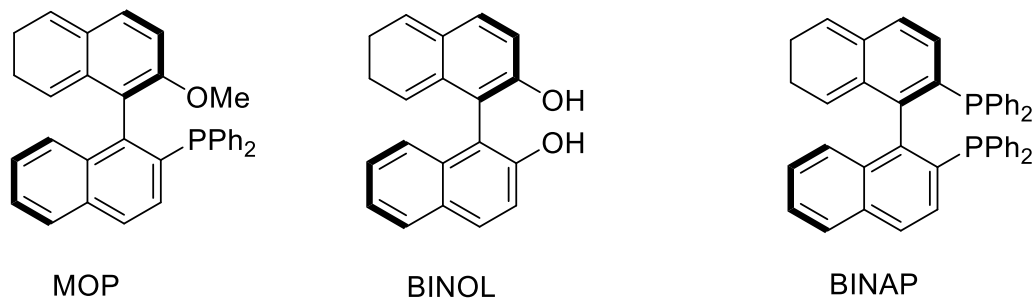


Figure I-1 : Ligands performants pour la catalyse asymétrique par des complexes de métaux de transition.

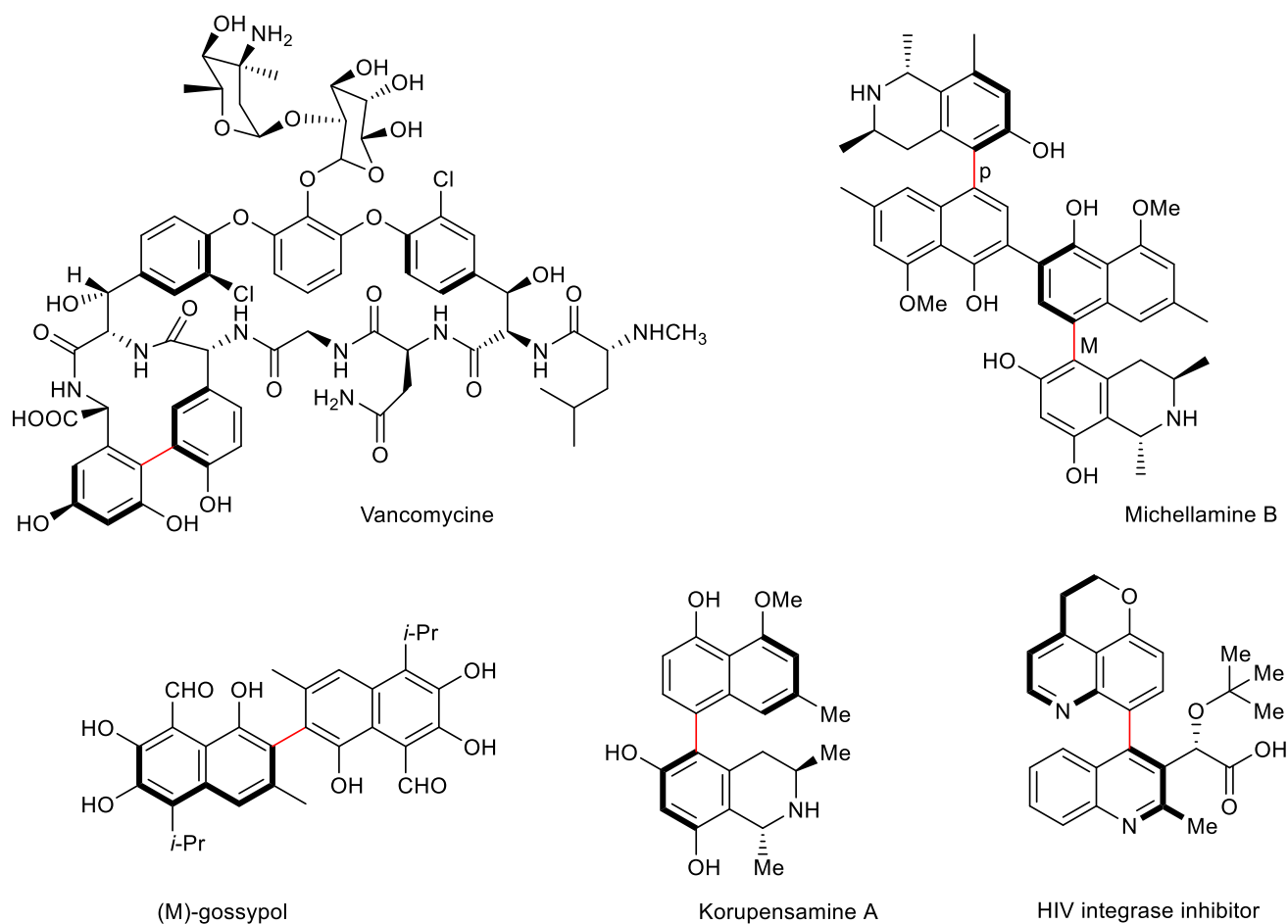


Figure I-2 : Produits naturels et composés atropisomères bioactifs¹⁶.

I.4- Ligands chiraux pour la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique :

Dans les différents exemples de couplage énantiosélectifs de Suzuki-Miyaura, on retrouve différentes classes de ligands chiraux tels que :

- ✓ **Les ligands chiraux avec une chiralité axiale (P, X)**, qui depuis les travaux pionniers de *Cambridge*¹⁷ et *Buchwald*¹⁸ sur le couplage énantiosélectifs de Suzuki-Miyaura n'ont cessé d'être rapportés dans la littérature. La plupart de ces derniers sont des ligands P, P ; P, N ; ou P, O bidentés présentant un squelette binaphtyl^{7c}. (Fig. I-3,4,5)

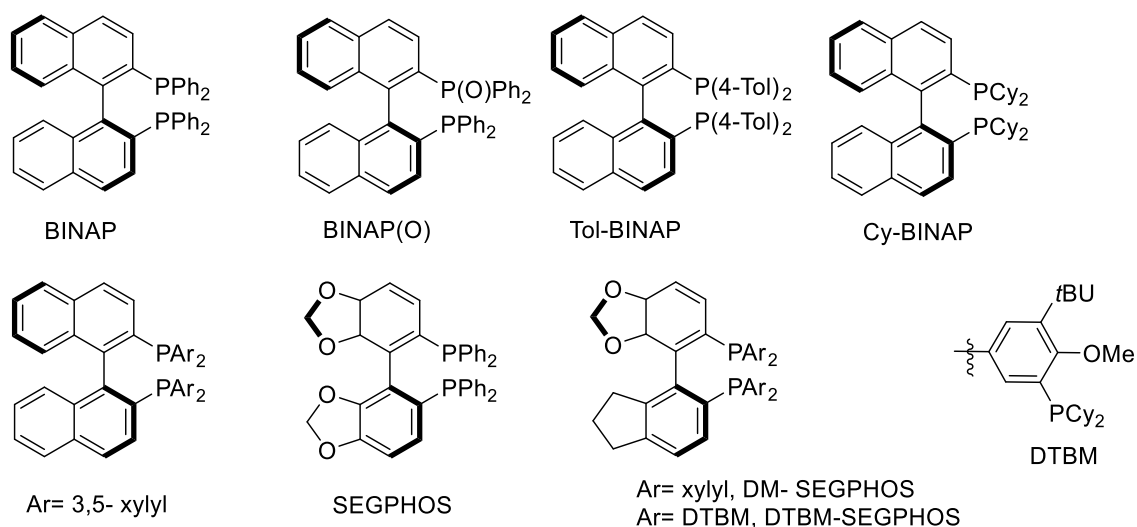


Figure I-3 : Ligands P, P présentant une chiralité axiale utilisés dans le couplage de Suzuki-Miyaura asymétrique.

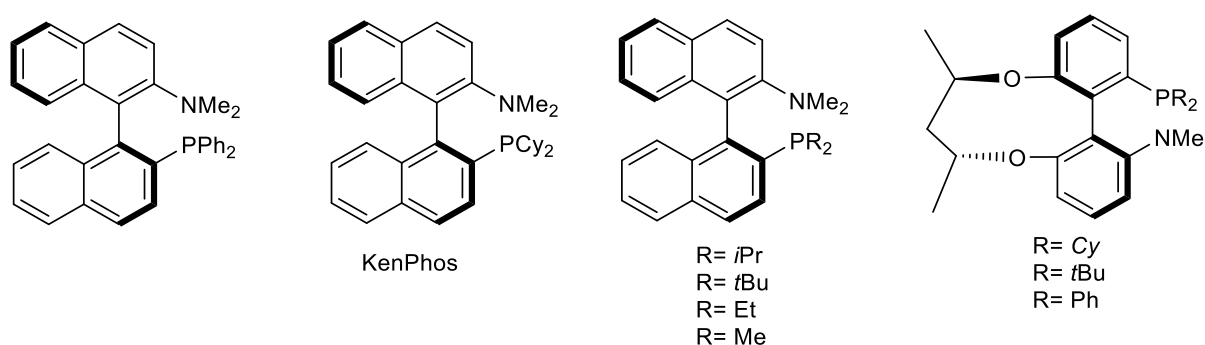


Figure I-4 : Ligands P, N présentant une chiralité axiale utilisés dans le couplage de Suzuki-Miyaura asymétrique.

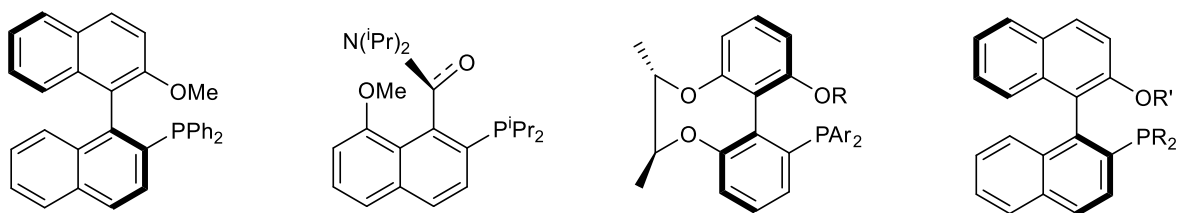


Figure I-5 : Ligands *P*, *O* présentant une chiralité axiale utilisés dans le couplage de Suzuki-Miyaura asymétrique.

- ✓ **Les ligands *P* avec d'autres types de chiralités** tels que les ligands monophosphorés qui présentent de bonnes à excellentes énantiosélectivités. En effet, même si les ligands polydentés sont les plus souvent utilisés en synthèse asymétrique, certains ligands monophosphines efficaces, présentant une bonne à une excellente activité énantiosélective ont été signalés, dans la littérature, comme par exemple, les premiers travaux de *Buchwald et al*¹⁸ sur la réaction de Suzuki-Miyaura, où ils ont étudié l'activité et la sélectivité de deux ligands monophosphorés axialement chiraux. Les deux ligands présentaient des activités plus élevées mais des sélectivités plus faibles (23-62% ee) que les ligands *P,N* bidentés analogues.

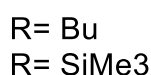
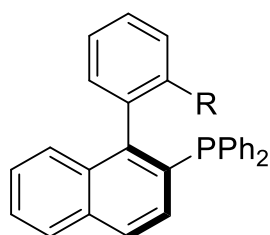
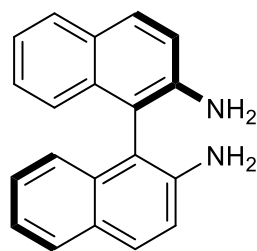


Figure I-6 : Ligands *P* monophosphorés utilisés par *Buchwald* dans le couplage de Suzuki-Miyaura asymétrique.

- ✓ **Les ligands azotés de type *N,N*** : L'utilisation de ligands sans le phosphore dans la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique catalysée par le palladium est encore relativement peu commune et peu d'articles font état de processus hautement énantiosélectifs^{7c}. Dans cette catégorie, les ligands *N, N* ont été parmi les premiers à être évalués dans la version asymétrique de la réaction de Suzuki-Miyaura, comme par exemple l'utilisation du ligand chiral diamine (R)-(+)-BINAM par *Cammidge et al*¹⁷ dans la première réaction de couplage croisé asymétrique de Suzuki, qui s'est avéré

inefficace car, le 2-méthyl-1,1-binaphtyle attendu a été obtenu sous forme d'un mélange racémique avec un rendement très faible de 9%.



(R)-(+)-BINAM

Figure I-7 : Structure du ligand (R)- (+) BINAM.

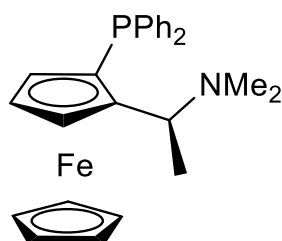
- ✓ Les ligands phosphines ferrocéniques à chiralité planaire et les ligands carbènes N-hétérocycliques ainsi que le couplage des deux, qu'on développera dans ce qui suit.

I.4.1- Ligands phosphines ferrocéniques :

Depuis la découverte du ferrocène dans les années 1950¹⁹, le complexe de type "sandwich" et ses dérivés n'ont cessé de montrer leurs efficacités et leurs prédispositions dans tous les domaines de chimie organométallique²⁰. Parmi un grand nombre d'applications dans divers domaines, l'utilisation de composés ferrocéniques chiraux comme ligands dans la synthèse asymétriques est la plus importante²¹.



Le premier ligand phosphine ferrocénique chiral (R)-N-N-Diméthyl-1-[(S)-2-(diphénylphosphino)ferrocenyl]éthylamine **PPFA** a été décrit par Kumada, Hayashi *et al.* En 1974²², ce dernier a été utilisé pour la première fois en catalyse asymétrique, et depuis le développement de ce type de ligand n'a cessé de s'accroître.



(s)-(R_p) PPFA

Figure I-8 : Structure du ligand PPFA.

Hayashi et al. ont rapporté l'utilisation du ligand ferrocénique chiral PPFOMe²³ (Fig. I-9) complexé au nickel dans la réaction de couplage de Kumada-Corriu asymétrique entre des bromures de naphthylmagnésiens et des bromures de naphtyles avec de bons à très bons rendements (jusqu'à 92%) et de très hautes énantiosélectivités (jusqu'à 95%)²⁴.

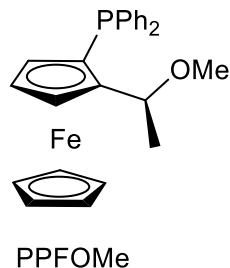


Figure I-9 : Structure du ligand PPFOMe.

*Togni et al.*²⁵ en 1994, ont utilisé le ligand Josiphos dans la réaction d'hydrogénation par transfert d'imines pour la production de Métolachlor, qui détient toujours le record du plus haut tonnage obtenu par une réaction de catalyse asymétrique²⁶.

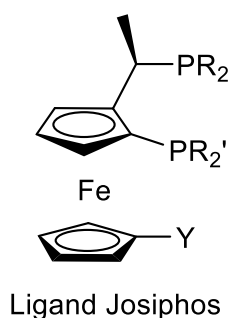
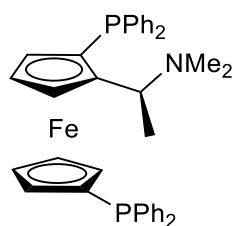


Figure I-10 : Structure du ligand Josiphos.

En 2000, *Cambridge et al.*¹⁷ ont décrit les premières réactions de couplage asymétriques entre les halogénures d'aryle et aryl boronates pour donner des dérivés de binaphtalène dans une proportion allant jusqu'à 85% ee. Les auteurs ont réutilisé les ligands de Hayashi (PPFA, PPFOMe et BPPFA) et les ont comparés à des ligands classiquement utilisés en catalyse asymétrique (tels que BINAP et BINAM²⁷). En effet, contrairement aux résultats obtenus en réaction de couplage de Kumada-Corriu, le ligand PPFOMe se révèle moins performant dans le couplage de Suzuki-Miyaura (bons rendements mais excès énantiomériques de 2 à 14%). L'utilisation des ligands diphosphines ferrocéniques BPPFA et Josiphos a eu pour résultat de faibles énantiosélectivités 4% pour BPPFA et 0% pour Josiphos et un rendement très faible de 6% dans le cas du ligand Josiphos. Enfin, l'utilisation du ligand PPFA dans le couplage de Suzuki-Miyaura asymétrique de bromures ou d'iodures de naphtyles substitués ou non par un

groupement méthyle avec différents esters boroniques a permis l'obtention des meilleures énantiosélectivités (jusqu'à 85%) avec des rendements jusqu'à 60%.



(S)-(R_p) BPPFA

Figure I-11 : Structures du ligand BPPFA.

Quelques mois plus tard, *Buchwald et al*¹⁸. ont rapporté la synthèse d'une variété de composés biaryles chiraux dans une proportion allant jusqu'à 92% ee, et qui constituent une des premières études de couplage de Suzuki-Miyaura énantiosélectif.

Récemment, l'équipe « Ligands Chiraux, Complexes et Catalyse » du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) a connu la mise au point de la synthèse d'une série de ligands phosphines ferrocéniques chiraux à partir du précurseur 2-thiodiphénylphosphino (hydroxyméthyl) ferrocène (Fig.I-12).²⁸ Pouvant être synthétisé à l'échelle de plusieurs gammes en mélange racémique ou énantiomériquement pur ainsi que facilement fonctionnalisable, ces précurseurs présentent un grand intérêt en catalyse asymétrique, et ont été coordonnés avec différents métaux.

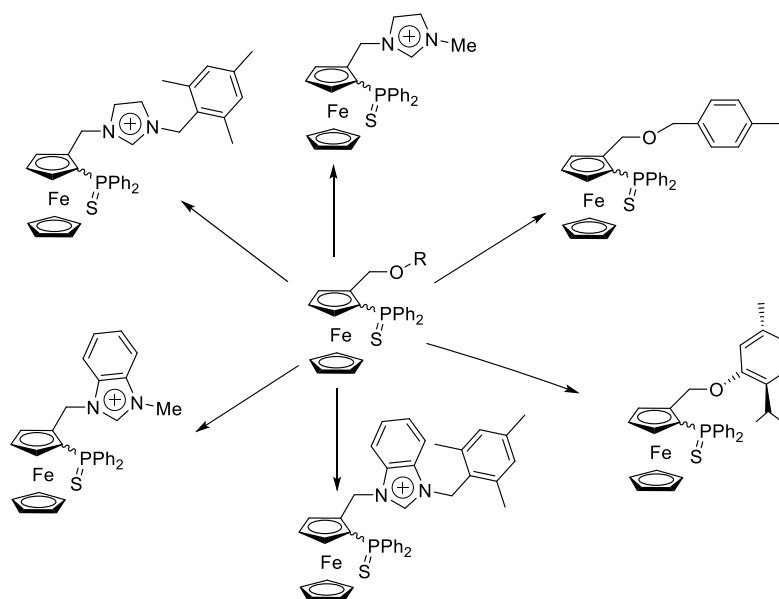


Figure I-12 : Exemples de ligands ferrocéniques synthétisés par l'équipe LAC₂ du LCC²⁸.

I.4.2- Les carbènes N-hétérocycliques :

Les carbènes N-hétérocycliques (couramment abrégés par *NHC* en anglais) sont des composés neutres cycliques comportant un atome de carbone divalent à six électrons de valence et entouré par au moins un atome d'azote. Il existe plusieurs familles de ligands *NHCs* dont la plus courante est celle dérivée de l'imidazolium où le carbène est entouré de deux atomes d'azote (Fig.I-13)²⁹.

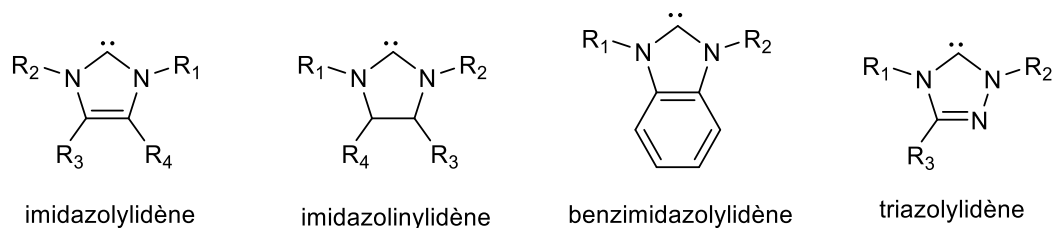


Figure I-13 : Quatre grandes familles de ligands *NHCs*.

Les *NHCs* sont des ligands neutres, de type L, riches en électrons et présentent un fort caractère σ -donneur très efficaces en catalyse. En effet comme les phosphines, les *NHCs* sont généralement considérés comme des ligands spectateurs pour la chimie des métaux de transition. Cependant, leur caractère σ -donneur, plus important que celui des phosphines, leur permet d'activer et de stabiliser des états de transition requérant des métaux plus riches en électrons³⁰. L'utilisation des carbènes N-hétérocycliques confère une grande stabilité aux complexes métalliques, évitant ainsi l'utilisation d'excès de ligand. D'un point de vue géométrique, l'encombrement stérique des *NHCs* et des phosphines diffère considérablement³¹. Pour les complexes de *NHCs*, les substituants portés par les azotes sont orientés directement vers le métal et forment une sorte d'éventail, ils sont donc plus disponibles pour interagir de manière productive avec le centre métallique alors que les substituants de la phosphine forme un cône et pointent à l'opposé du centre métallique³⁰.

En plus de ces caractéristiques, les carbènes N-hétérocycliques présentent plusieurs avantages par rapport aux phosphines : souvent stables à l'air, l'utilisation de réactifs peu onéreux lors de leur synthèse ou encore la faible toxicité de leurs précurseurs. De plus, la plus grande stabilité des complexes à ligands *NHCs* à la température permet de limiter la désactivation du catalyseur^{31a}.

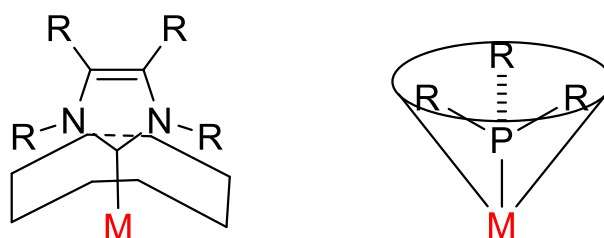


Figure I-14 : Encombrement stérique des ligands *NHCs* et phosphine.

Depuis la fin des années 1960, la chimie de coordination des carbènes N-hétérocycliques a été connue avec les travaux de *Wanzlick*³² et *Öfele*³³ et a été ensuite explorée par *Lappert et al*³⁴ dans les années 70-80. En 1991³⁵, *Arduengo* a isolé le premier carbène libre (Fig.I-15) et depuis, la synthèse et la chimie de coordination des ligands (*NHCs*) fonctionnalisés et leurs applications dans la catalyse a attiré l'attention de plusieurs groupes, dont le nôtre²⁷.

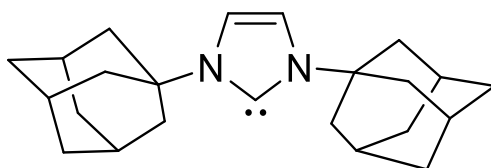


Figure I-15 : Premier carbène libre isolé par *Arduengo*.

En 1996, *Enders*³⁶ et *Herrmann*³⁷ ont utilisé avec succès un complexe de rhodium à ligand *NHC* chiral comme catalyseur dans l'hydrosilylation de l'acétophénone avec une énantiosélectivité modérée (Fig.I-16)³⁸. Cependant le réel premier exemple de *NHC* chiral induisant une forte énantiosélectivité ne fut publié qu'en 2001 par *Burgess et al*. Ce fut le point de départ du développement réussi des *NHCs* en tant que ligands pour la catalyse asymétrique.

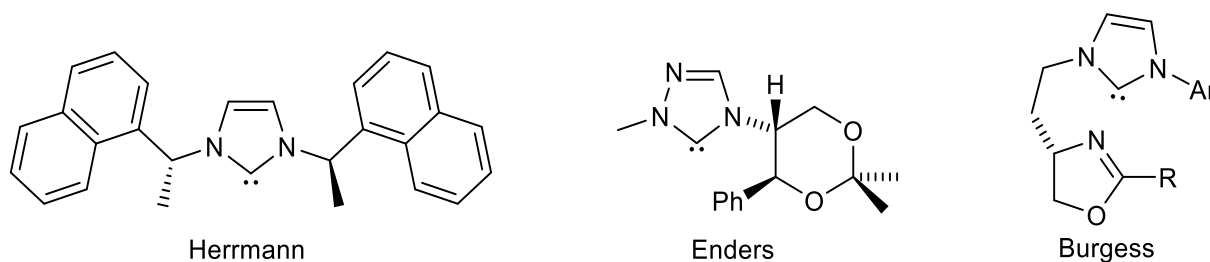


Figure I-16 : Premiers exemples de ligands *NHCs* chiraux utilisés dans la catalyse asymétrique.

▪ **Ligands ferrocéniques phosphine-carbone N-hétérocyclique en catalyse asymétrique :**

La version asymétrique du couplage de Suzuki en présence de ligands *NHCs* a été mise au point pour la première fois dans l'équipe **LAC₂** du *LCC*, en 2010 par le Dr *Agnès Labande*³⁹, à partir de complexes de palladium neutres, cationiques et stables à l'air portant des ligands imidazol-2-ylidène/phosphine ferrocéniques en version énantiomériquement pure (Fig.I-17).

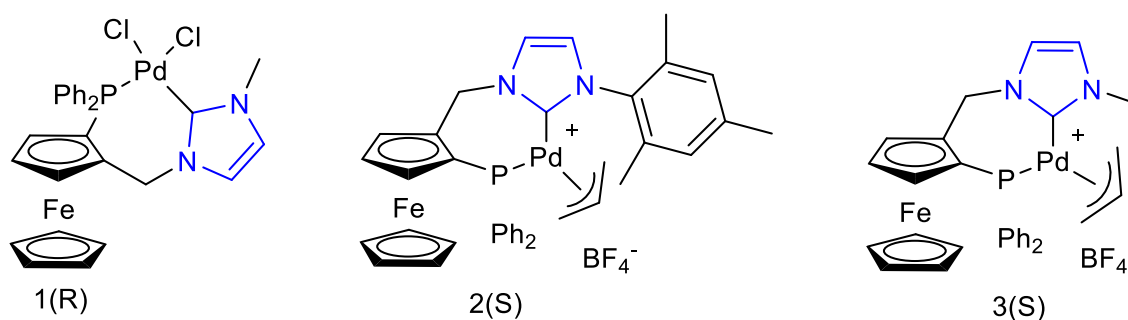


Figure I-17 : Complexes de palladium (II) à ligands imidazol-2-ylidène/phosphine ferrocéniques **1(R)**, **2(S)** et **3(S)**.

Les complexes de palladium **1(R)** et **2(S)** présentent une bonne activité catalytique (rendements supérieurs à 80%), des énantiosélectivités prometteuses pour le complexe **1(R)** (42%) avec de faibles charges catalytiques et une température de réaction douce (Tableau. I-1 et schéma I-4). Les complexes décrits dans cette étude constituent les premiers exemples de catalyseurs pour la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique comportant un ligand *NHC* chiral.

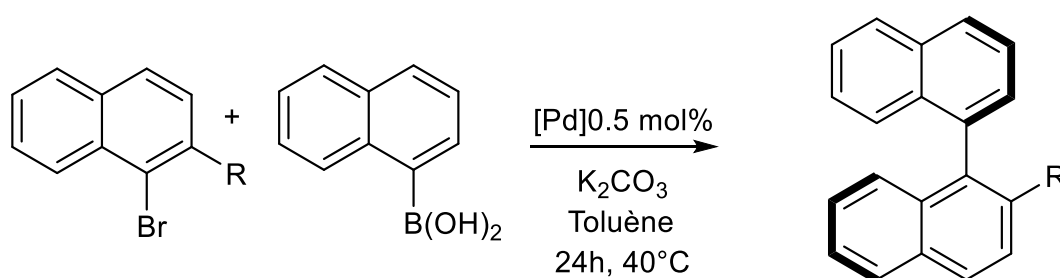


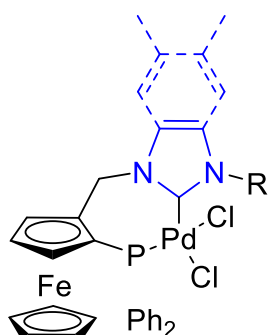
Schéma I-4 : Réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique.

Tableau I-1 : Etude catalytique pour la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique par les complexes 1(R), 2(S) et 3(S).

Catalyseur	R	Rendement ^a (%)	ee ^b (%)
1(R)	Me	88	42
1(R)	OMe	93	33
1(R)	OEt	92	24
2(S)	Me	86	19
2(S)	OMe	82	≤ 2
2(S)	OEt	0	0
3(S)	Me	0	0
3(S)	OMe	30	28
3(S)	OEt	14	10

^a Rendements isolés^b Déterminés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) sur colonne chirale (OJ).

En 2014, une étude plus approfondie par le même groupe a été menée sur une nouvelle série de complexes de palladium comprenant de nouveaux ligands chiraux ferrocéniques disubstitués en position 1,2 par un groupement phosphine et par un bras (benz)imidazol-2-ylidène en version énantiomériquement pure⁴⁰. (Fig.I-18).

**4(S)** (61%) Im, R = CH₂Mes**5(S)** (54%) Blm, R = Me**6(S)** (35%) Blm, R = CH₂Mes**Figure I-18** : Structure des complexes de palladium (II) 4(S), 5(S) et 6(S).

L'activité catalytique observée du complexe **1(R)** qui a été développé avant dans notre équipe de recherche, diffère de celle observée pour ces nouveaux complexes. En effet l'activité en catalyse des complexes **5(S)** et **6(S)** est impactée de façon critique par l'encombrement stérique des unités benzimidazol-2-ylidène alors que l'induction asymétrique (complexe **6(S)** par rapport à **5(S)**) bénéficie de la présence d'un substituant flexible et encombrant à proximité du centre métallique. Cependant, présentant le meilleur compromis entre l'activité des imidazol-2-ylidènes et l'encombrement stérique du substituant mésityle, le complexe **4(S)** ne propose pas les mêmes activités que le complexe **1(R)** et n'améliore que de seulement 4% l'excès énantiomérique.

I.5- Conclusion :

Parmi les différents catalyseurs chiraux synthétisés dans l'équipe **LAC₂**, le ligand ferrocénique phosphine-carbène N-hétérocyclique présente un intérêt particulier. La possibilité synthétique de modifier facilement la structure du ligand, la forte coordination au palladium du couple NHC-phosphine, l'absence de formation de nanoparticules lors de la réaction, en font un candidat particulièrement intéressant pour envisager d'utiliser ce catalyseur sur support solide. Pour ce faire, il nous faut préparer une version fonctionnalisée du ligand (pour pouvoir le greffer ultérieurement), comparer son comportement catalytique à la version initiale, le greffer sur solide et enfin, évaluer l'activité et la sélectivité du système greffé sur différents substrats dans la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique. Cela permettra de développer à terme une application de catalyse en flux. C'est à ce projet que je me suis intégrée lors de mon séjour en France, en développant plus particulièrement la synthèse du catalyseur fonctionnalisé.

I.6- Résultats et discussions :

I.6.1- Objectifs :

Comme il a été cité dans la bibliographie précédente, le complexe de palladium qui a donné les meilleurs résultats en termes d'activité/énantiosélectivité combinée est celui qui porte un substituant méthyle sur le *NHC I(R)*. Afin de garder l'environnement stéréoelectronique le plus proche possible de ce complexe, un dérivé possédant une chaîne alkyle courte sur le *NHC* a été choisi pour installer la fonction greffage.

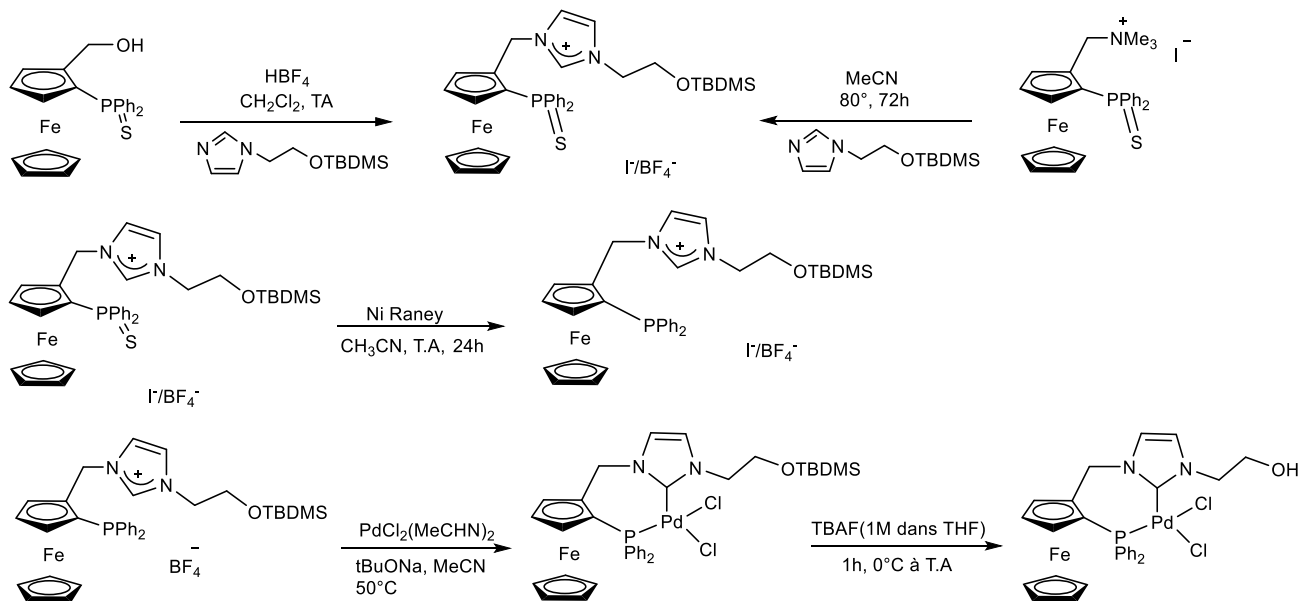


Schéma I-5 : Schéma synthétique général.

La présence d'un groupe hydroxyle terminal devrait permettre d'envisager un large éventail de partenaires de couplage : le groupe hydroxyle pourrait soit être utilisé directement dans des conditions basiques avec des électrophiles, soit transformé en groupe partant pour permettre des réactions avec des nucléophiles. Des substrats ferrocéniques 1,2-disubstitués racémiques ont été utilisés pour développer et optimiser la synthèse des complexes de palladium. Nous présenterons dans ce qui suit la synthèse, la caractérisation complète du proligand NHC/phosphine ferrocénique et son complexe de palladium neutre ainsi que l'étude cinétique du complexe de palladium dans le couplage Suzuki-Miyaura des bromures d'aryle avec les acides arylboroniques.

I.6-2- Synthèse et caractérisation d'un nouveau complexe de palladium à ligand NHC/phosphine ferrocénique :

I.6-2.1- Synthèse des sels d'imidazolium/thiophosphine ferrocéniques *rac*-3-I et *rac*-3-BF₄

Le 2-(1-imidazol-1-yl) éthanol est synthétisé en utilisant la procédure précédemment développée par *Burdeinyi et al*⁴¹. (Schéma I-6). En faisant réagir le 1*H*-imidazole avec le 2-chloroéthanol, en présence de NaOH, et en utilisant le chlorure de triéthylbenzylammonium comme catalyseur, dans le dioxane. Le 2-(1-imidazol-1-yl) éthanol est obtenu avec un rendement de 68%, et sa structure a été confirmée par spectroscopie RMN ¹H.

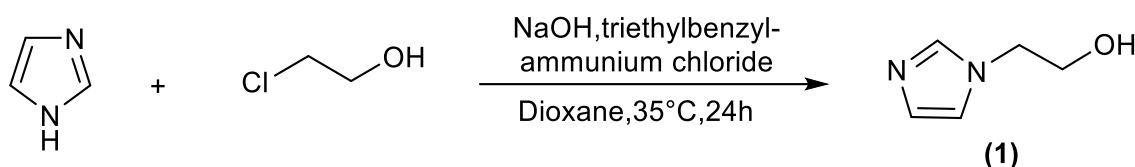


Schéma I-6 : Synthèse de 2-(1-imidazol-1-yl) éthanol (1).

Le 1-(2-((tert-butyldimethylsilyl) oxy)ethyl)-1*H*-imidazole (2) est synthétisé en utilisant la méthode rapportée par *Morita et al*⁴², avec quelques modifications. Cette réaction de protection consiste à introduire le 2-(1-imidazol-1-yl)éthanol (1) et le TBDMSCl dans le dichlorométhane anhydre, le mélange est ensuite refroidi à 0°C et 1.2 eq. de DIPEA est ajouté goutte à goutte. Après 24 heures de réaction à température ambiante l'imidazole protégé est obtenu avec un rendement de 65%. (Schéma I-7).

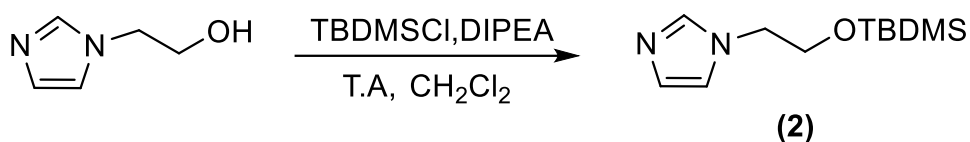


Schéma I-7 : Synthèse de 1-(2-((tert-butyldiméthylsilyl)oxy)éthyl)-1H-imidazole.

Nous avons tout d'abord entrepris de synthétiser le sel d'imidazolium à partir de l'ammonium ferrocénique (**3**) comme premier précurseur. (Schéma I-8).

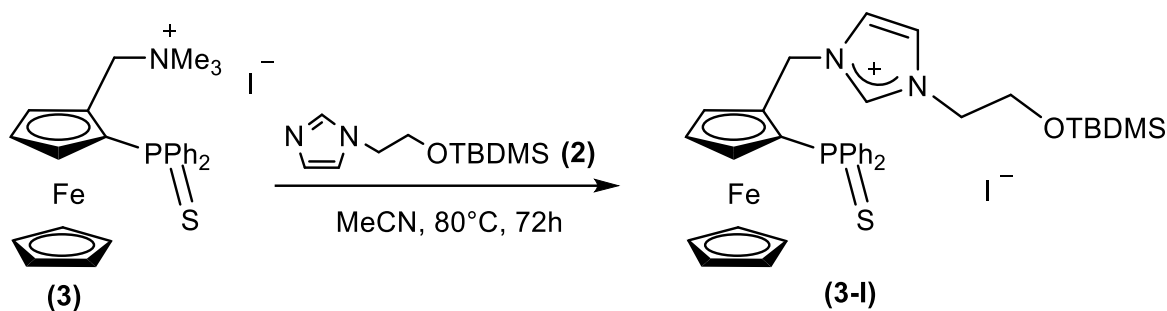
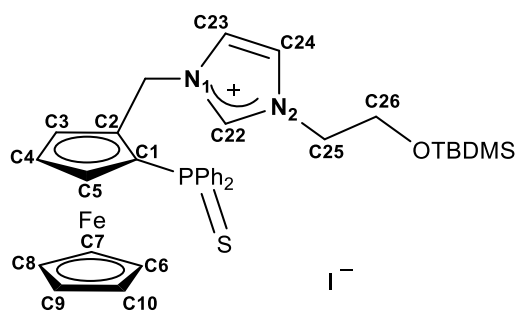


Schéma I-8 : Voie de synthèse du sel d'imidazolium/phosphine ferrocénique fonctionnalisé *rac-3-I*.

Cette voie de synthèse consiste à mettre l'ammonium ferrocénique déjà synthétisé par l'équipe LAC₂⁴³ et l'imidazole fonctionnalisé (**2**) dans un reflux d'acétonitrile sous argon pendant 72 heures. Enfin de réaction, le solvant est concentré sous vide et l'imidazole fonctionnalisé de départ (**2**) est éliminé par précipitation au pentane. Le résidu marron obtenu a été purifié sur colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/MeOH (95/5). En analysant les différentes fractions par RMN ¹H et RMN ³¹P ; nous avons obtenue trois produits différents : ammonium de départ, sel d'imidazolium protégé et le sel d'imidazolium déprotégé avec de très faibles rendements (20% du sel d'imidazolium fonctionnalisé).

Les spectres RMN ¹H du sel d'imidazolium *rac-3-I* montre le signal attendu à 8,94 ppm, caractéristique du proton acide porté par le C22 (NCHN). Des systèmes AB ont été observés pour les protons diastéréotopiques du pont méthylène situés entre le groupement ferrocényle et imidazolyle, ainsi que pour les protons de la chaîne éthyle reliant le groupe imidazolyle et OTBDMS, ce qui est cohérent avec la présence de la chiralité planaire du ferrocène. Le signal de RMN ³¹P est apparu à 40,06 ppm, ce qui est typique d'un groupement phosphine protégé en S.



La deuxième tentative de synthèse du sel d'imidazolium et dans l'objectif d'augmenter le rendement de la réaction, nous avons utilisé l'alcool ferrocénique en version racémique comme deuxième précurseur (Figure I-19). Ce dernier a été déjà synthétisé par notre équipe en suivant un protocole développé par les docteurs *Lucie Routaboul* et *Éric Manoury* ⁴⁴.

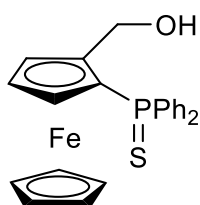


Figure I-19 : Alcool ferrocénique⁴⁴.

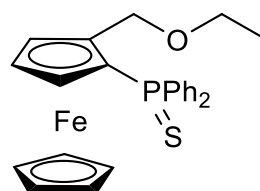


Figure I-20 : Ether ferrocénique.

Selon le protocole de synthèse établi par les docteurs *Agnès Labande* et *Eric Manoury* ⁴⁵ dans le cas des sels d'imidazolium/phosphine ferrocéniques, l'addition du complexe $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à 54% sur l'alcool ferrocénique dissout dans le CH_2Cl_2 sec et dégazé conduit à la formation d'un carbocation résultant d'un départ d'une molécule d'eau ayant pour conséquence le changement de couleur de la solution : elle devient rouge. Après avoir ajouté le complexe $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, l'imidazole fonctionnalisé est immédiatement ajouté en solution concentrée dans le dichlorométhane sec, la solution prend une couleur orangée. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 minutes, puis transféré dans une ampoule à décanter et lavée ensuite avec une solution saturée de NaHCO_3 pour neutraliser les traces du HBF_4 . La phase organique a été séchée sur Na_2SO_4 et l'imidazole fonctionnalisé qui n'a pas réagi est éliminé par précipitation au pentane.

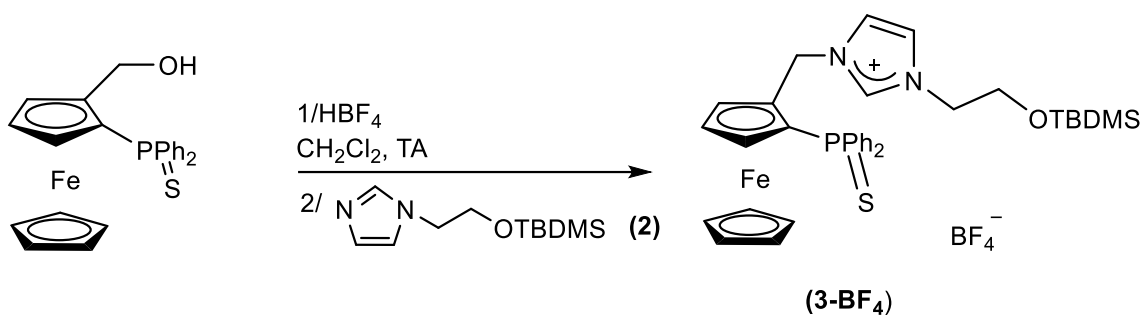


Schéma I-9 : Voie de synthèse du sel d'imidazolium/thiophosphine ferrocénique fonctionnalisé *rac*-**3-BF₄**.

Une purification par colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/ acétone (9/1) est nécessaire pour éliminer l'alcool ferrocénique qui n'a pas réagi ou qui s'est reformé au cours de la réaction, ainsi que l'éther ferrocénique (Fig. I-20) qui résulte de l'attaque du diéthyléther sur le carbocation ferrocénique. Un solide de couleur jaune a été obtenu avec un rendement de 61%.

Le sel d'imidazolium *rac*-**3-BF₄** a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C, ³¹P. Le signal du proton acide porté par le carbone en position 2 sur le fragment imidazolium est caractéristique de ce genre de composés, ce dernier sort sous la forme d'un singulet intégrant pour un proton à 8,65 ppm. Les cinq protons de Cp^B donnent lieu à une forte résonance à 4,47 ppm tandis que les trois protons de Cp^A substitués sont visibles à 5,17 ppm (m), 4,67 ppm (t, *J*_{HH} = 2.6 Hz) et 3,97 ppm (m) intégrant pour un proton chacun. Des systèmes AB ont été observés pour les protons diastéréotopiques du pont méthylène situé entre les fragments ferrocényle et imidazolyle, ainsi que pour les protons de la chaîne éthylique reliant les groupes imidazolyle et OTBDMS, ce qui correspond à la présence d'une chiralité planaire au ferrocène. Les protons du groupement protecteur silylé sortent sous forme d'un singulet d'intégration 9H à 0.87 ppm pour Si-C(CH₃)₃, et de deux singulets d'intégration 3H à 0.03 et 0.02 ppm pour Si-(CH₃)₂. Le déplacement chimique du phosphore en RMN ³¹P est de 40.04 ppm.

Le sel d'imidazolium/thiophosphine a également été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristaux, obtenu par la diffusion d'éther diéthylique dans une solution concentrée de dichlorométhane. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-2 : Données cristallographiques et résultats d'affinements du composé *rac-3-BF₄*.

Composé	<i>rac-3-BF₄</i>
Formule empirique	C ₃₄ H ₄₂ FeN ₂ OPSSi, BF ₄
Masse molaire	728.47
T (K)	173 (2)
λ (Mo)(Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2</i> ₁
<i>a</i> (Å)	7.2891 (3)
<i>b</i> (Å)	15.4430 (1)
<i>c</i> (Å)	15.6491 (9)
β (°)	89.385 (5)
<i>V</i> (Å ³)	1761.45 (17)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc}	1.373
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.618
<i>F</i> (0 0 0)	760
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.37 x 0.25 x 0.012
Domaine angulaire (°)	2.603 -26.372
Réflexions mesurées	16186
Réflexions Indépendantes (<i>R</i> _{int})	7073 (0.0502)
Completeness (%)	99.7
Correction d'absorption	multi-scan
Transmission Max./Min.	0.746/0.565
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²
Données/restreints/paramètres	7073/16/422
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.058
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0578, 0.1270
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.0663, 0.1315
Paramètre de Flack	0.027
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	1.17/-0.38

L'unité asymétrique du sel d'imidazolium fonctionnalisé est formée d'une entité cationique ferrocénique, et d'une entité anionique le tétrafluoroborate. La jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène faibles de type C-H...F. Le groupement protecteur TBDMS présente un désordre qui est très fréquemment observé dans la littérature ⁴⁶. L'un des cyclopentadiènes est substitué en position 1,2 par la thiophosphine et le groupement d'imidazolium protégé. Le phosphore est pratiquement dans le plan défini par le cyclopentadiène, il n'en dévie que par 0,077 Å. L'atome de soufre est endo par rapport au Cp avec une distance par rapport au plan de 0.976 Å. Le plan C2-C21-N1 du pont méthylène forme un angle de 75.6° (4) avec le cycle Cp avec lequel il est

lié. Les deux cyclopentadiènes sont pliés l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre de 1.4 (3)°. La structure obtenue est représentée ci-dessous :

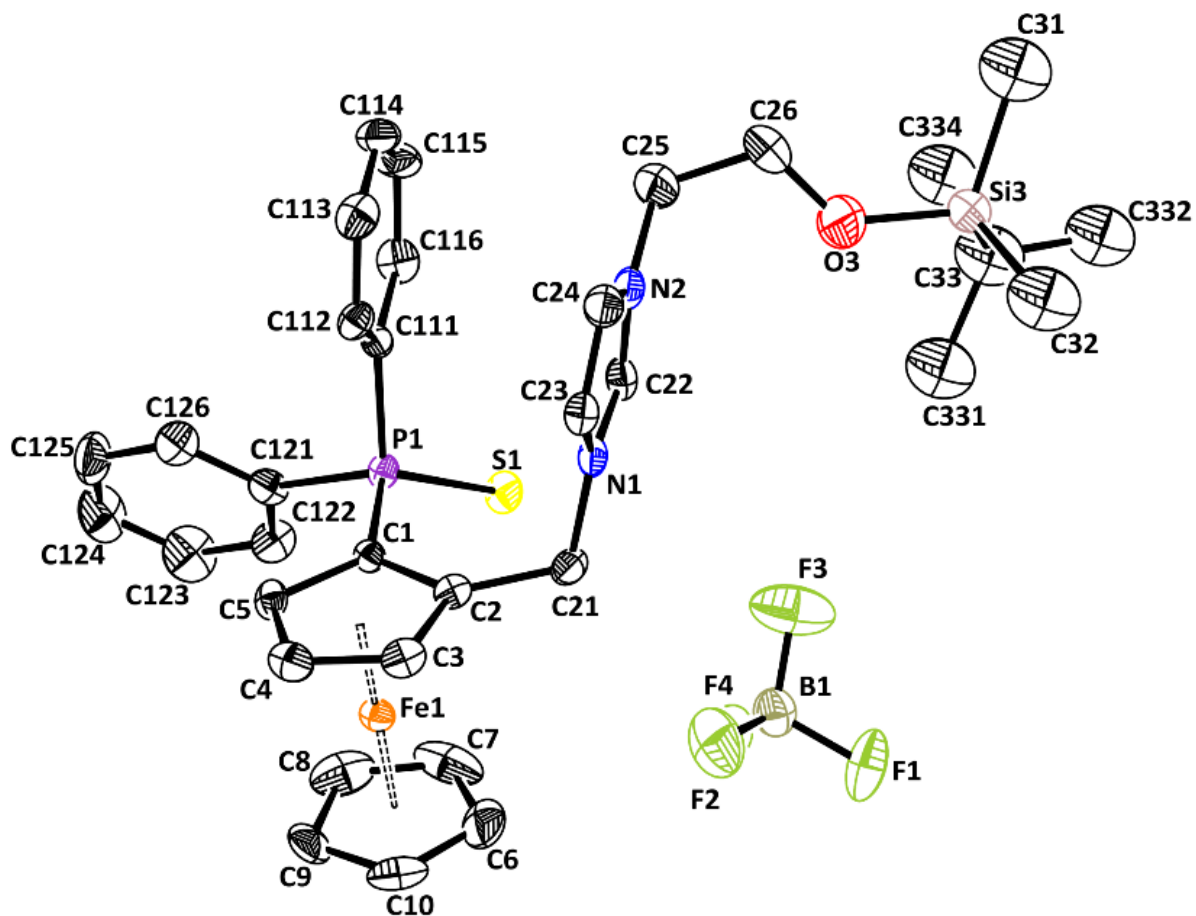
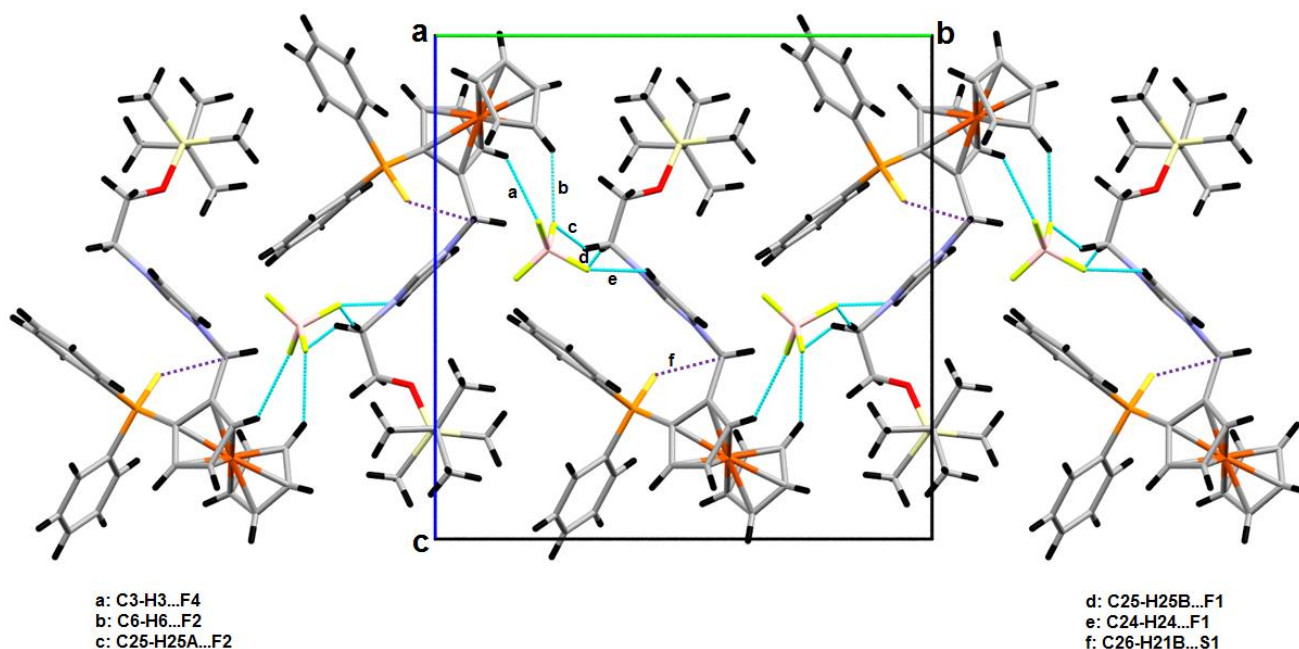


Figure I-21 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du sel d'imidazolium *rac*-3-**BF**₄. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Sélection des distances (Å) et angles (°) : C(22)-N(1) = 1.349(8), C(22)-N(2) = 1.323(8), C(23)-C(24) = 1.352(9), C(1)-P(1) = 1.795(6); N(1)-C(22)-N(2) = 107.8(6).

La figure I-22 montre l'enchaînement du sel d'imidazolium *rac*-3- **BF**₄ sur le plan (b, c), constitué par une alternance de couche cationique et anionique. La structure du composé présente également une liaison hydrogène intramoléculaire de type C-H...S (f) qui est mise en jeu entre le carbone C122 Sp² du pont méthylène portant l'imidazolium et le soufre. (Fig.I-22, Tableau I-3).

Tableau I-3 : Liaisons hydrogène et interactions de type C-H...Cg dans le composé *rac*-3-BF₄ :

D-H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C3-H3...F4 ⁱ	0.93	2.53	3.288 (6)	139
C6-H6...F2 ⁱⁱ	0.93	2.40	3.176 (8)	141
C24-H24...F1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.51	3.324 (6)	146
C25-H25A...F2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.44	3.251 (7)	141
C25-H25B...F1	0.97	2.40	3.364 (7)	173
C21-H21B...S1 (intra)	0.97	2.85	3.549 (5)	130
Codes de symétrie : (i) -1+x, 1/2+y, 1-z ; (ii) 2-x, 1/2+y, 1-z ;(iii) -1+x, y, z.				
C124-H124...Cg3 ⁱ	0.93	2.77	3.581 (7)	146
Code de symétrie : (i) 2-x, -1/2+y,2-z. Cg1: C111-C116; Cg2: C1-C5; Cg3: C6-C10.				

**Figure I-22** : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans la structure du sel d'imidazolium *rac*-3-BF₄.

Des interactions faibles de type $\pi \dots \pi$ établies entre les deux cyclopentadiène avec une distance centroïde-centroïde de 3.309 (3) Å, et entre le noyau imidazolium et le cycle phényl (C111-C116) avec une distance centroïde-centroïde de 3.744 (3) Å (Fig.I-23), ainsi qu'une interaction de type C-H... π est présente dans cette structure (Fig.I-24). Ces différentes interactions assurent la cohésion entre les différentes couches.

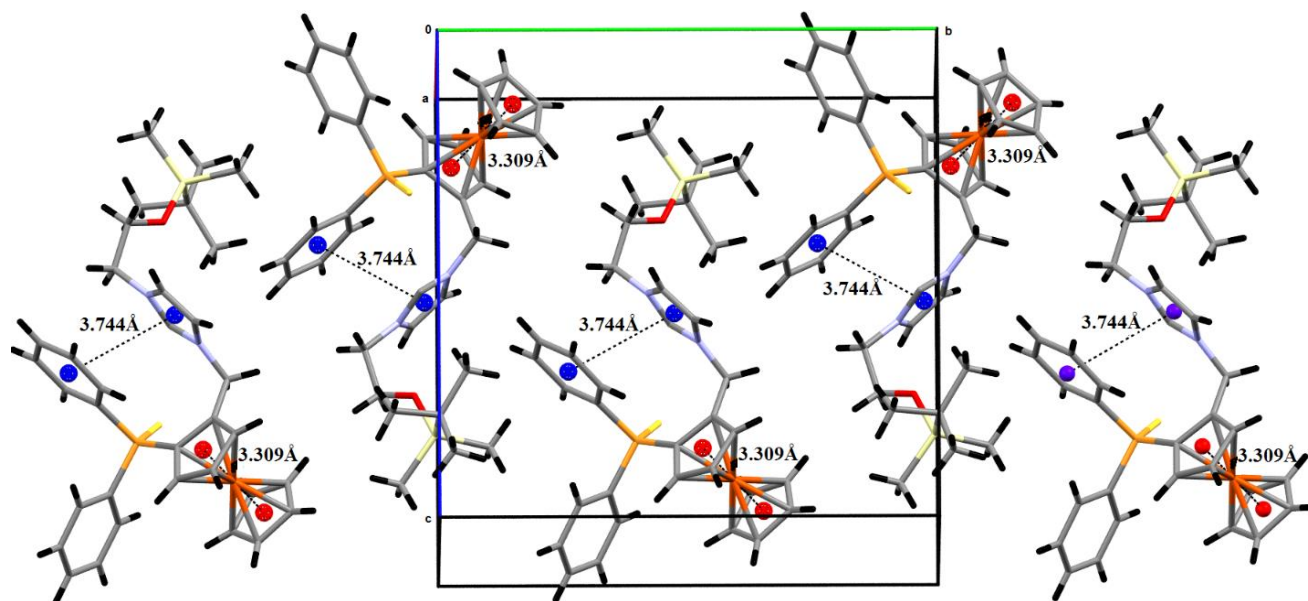


Figure I-23 : Interactions $\pi \dots \pi$ dans la structure du sel d'imidazolium *rac*-3- BF_4 .

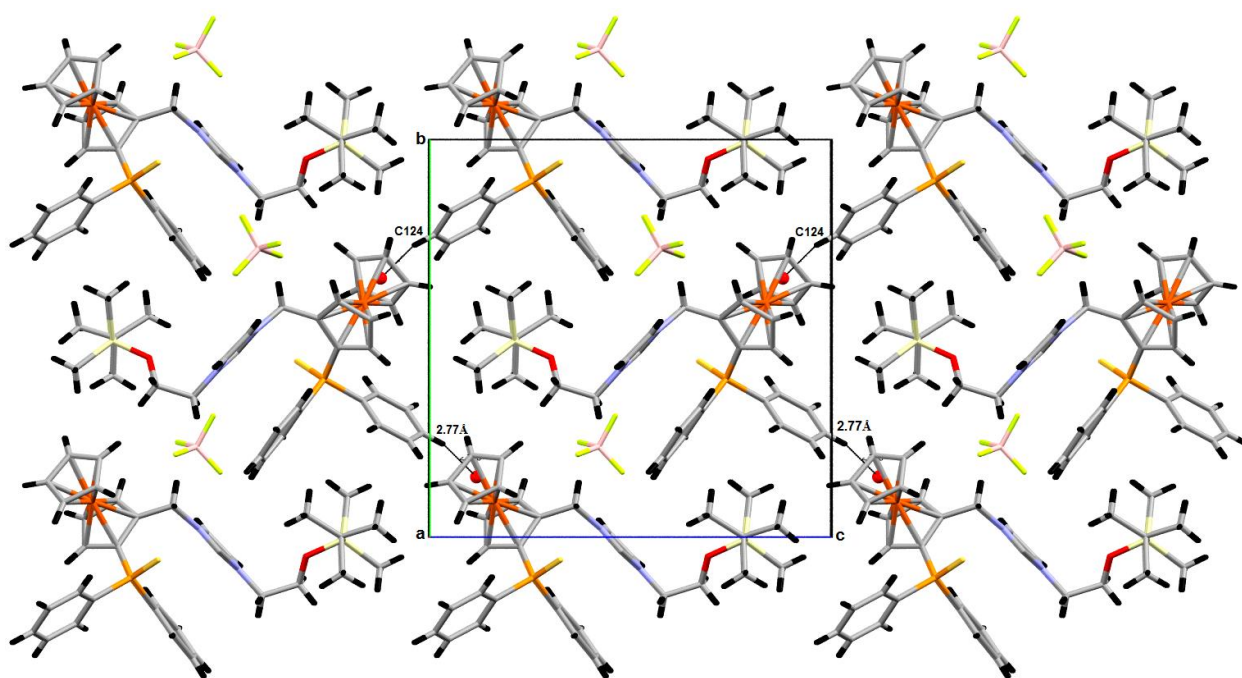


Figure I-24 : Interactions C-H... π dans la structure du sel d'imidazolium protégé.

I.6.2.2- Désulfuration des sels d'imidazolium/thiophosphine ferrocéniques *rac*-3-I et *rac*-3- BF_4

Le groupement thiophosphine doit tout d'abord être désoufré avant de procéder à la coordination du palladium. Nous avons utilisé la même méthode de désulfuration que celle décrite pour des sels d'imidazolium/phosphine développés dans notre groupe, c'est-à-dire la désulfuration au nickel de Raney ® dans l'acétonitrile. Ce dernier est un processus hétérogène

qui a lieu à la surface du réactif. Cette procédure a été mise en œuvre à température ambiante, après 24 heures la désulfuration a été totale (plus de signal de la thiophosphine de départ en RMN ^{31}P). Un solide jaune est obtenu avec un rendement de 67% pour le **rac-4-BF₄** et 61% pour le **rac-4-I**, et est conservé sous argon pour éviter l'oxydation de la phosphine.

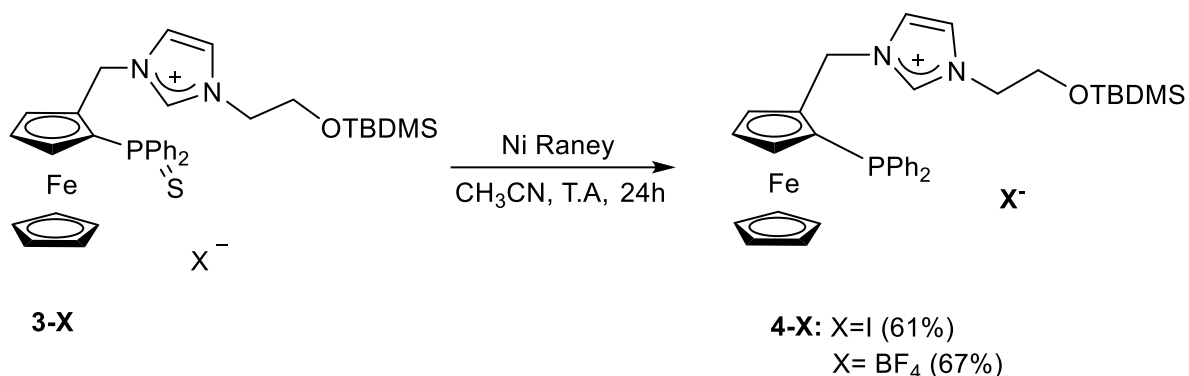


Schéma I-10 : Synthèse du sel d'imidazolium/phosphine ferrocénique fonctionnalisé **rac-4**.

Le produit obtenu a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P dans le CDCl_3 . La différence notable entre le sel soufré et désoufré est le déplacement chimique du phosphore en RMN ^{31}P . En effet pour le sel soufré, le déplacement chimique est de l'ordre de 40 ppm alors que pour le sel désoufré, le déplacement du phosphore se trouve vers les hauts champs avec environ -27.0 ppm.

I.6-2.3- Synthèse du complexe de palladium **rac-5** :

Plusieurs méthodes de formation des complexes carbéniques sur un métal ont été décrites dans la littérature ⁴⁷. La complexation du sel d'imidazolium avec le palladium (II) dans ce cas se fait par génération *in situ* du carbène libre en utilisant différentes bases.

1- Utilisation de K_2CO_3 :

Comme première tentative de synthèse du complexe au palladium, nous avons suivi les conditions opératoires décrites par Benaissa et *al* ⁴⁸, en apportant quelques modifications. Cette voie de synthèse consiste à faire réagir le sel d'imidazolium, $\text{Pd}(\text{MeCN})\text{Cl}_2$ et NaI, en utilisant K_2CO_3 comme base dans l'acétonitrile sec. Après une heure de réaction le mélange a été placé sous agitation à 50°C pendant une nuit. Après purification du produit sur colonne chromatographique, les différentes fractions ont été analysées par RMN ^1H et RMN ^{31}P . Les signaux obtenus correspondaient au sel d'imidazolium de départ, ainsi qu'un autre système ferrocénique difficilement identifiable.

2- Utilisation de Et₃N :

La deuxième tentative de synthèse de complexes au palladium a été réalisée en utilisant la triéthylamine comme base. Le complexe de palladium attendu est obtenu mais avec un rendement de seulement 20%.

3- Utilisation de tBuONa :

Finalement la base retenue pour la synthèse du complexe de palladium avec un bon rendement a été tBuONa. En suivant le même protocole expérimental que celui établi pour la synthèse du complexe de palladium à ligand imidazol-2-ylidène/phosphine ferrocénique par l'équipe LAC₂³⁶. (Schéma I-11).

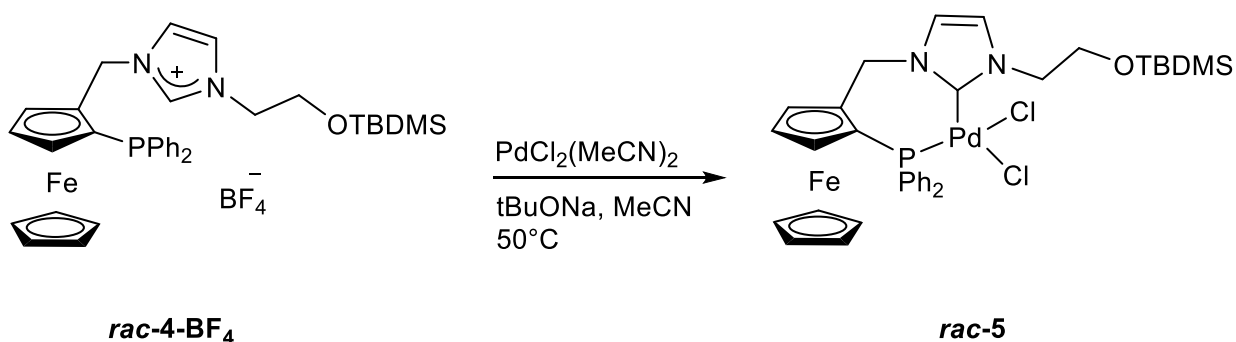


Schéma I-11 : Synthèse du complexe de palladium *rac-5*.

Cette synthèse consiste dans un premier temps en la coordination de la phosphine sur le palladium (Schéma I-11) en faisant réagir le sel d'imidazolium et Pd(MeCN)Cl₂ dans l'acétonitrile sec. La solution de couleur jaune donne une solution de couleur rouge dès l'ajout du sel métallique ce qui confirme la coordination du palladium.

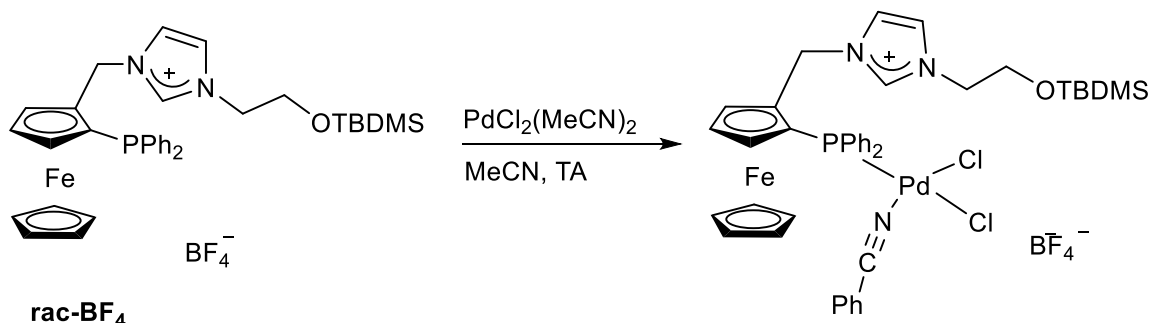


Schéma I-12 : Synthèse et structure probable du complexe du palladium coordonné sur la phosphine.

Une fois la phosphine coordonnée sur le palladium, la base (*tert*-butylate de sodium : tBuONa) est ajoutée pour générer le carbène par déprotonation du sel d'imidazolium. Celui-ci va à son tour se coordiner sur le palladium et donner ainsi le complexe de palladium en version racémique, neutre, avec un rendement de 77% (rendement optimisé par Abdelhak Lachguar, doctorant de l'équipe **LAC2**). Ce complexe stable à l'air a été purifié sur chromatographie flash sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/acétone 9/1). Il a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . La RMN ^1H montre la disparition du signal du proton de l'imidazolium, ce qui confirme la conversion totale du sel d'imidazolium de départ. Le groupe TBDMS a également été observé avec deux signaux à 0,83 et -0,01/ -0,04 ppm. Le spectre RMN ^{13}C présente un signal correspondant à un carbone quaternaire vers 156.2 ppm : il s'agit du carbone carbénique coordonné sur le palladium. Le spectre RMN ^{31}P présente un signal à 4,4 ppm pour le complexe.

A. Lachguar a obtenu des cristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal (Fig.I-25). Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-4 : Données cristallographiques et résultats d'affinements du composé *rac-5*.

Composé	<i>rac-5</i>
Formule empirique	C ₃₄ H ₄₁ Cl ₂ FeN ₂ OPdSi
Masse molaire	785.90
<i>T</i> (K)	173(2)
λ (Mo)(Å)	0.71073
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	R -3: H
<i>a</i> (Å)	35.1539(12)
<i>b</i> (Å)	35.1539(12)
<i>c</i> (Å)	15.1841(6)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	120
<i>V</i> (Å ³)	16250.5(13)
<i>Z</i>	18
<i>D</i> _{calc}	1.446
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.154
<i>F</i> (0 0 0)	7236
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.38 x 0.26 x 0.08
Domaine angulaire	1.499 à 26.371
Réflexions mesurées	46335
Réflexions Indépendantes (<i>R</i> _{int})	7373 (0.0349)
Completeness (%)	99.9
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.7476 et 0.6021
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²
Données/restreints/paramètres	7373 / 21 / 385
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.081
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0451, 0.1193
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.0581, 0.1291
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	1.136 / -0.840

L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe *rac-5* qui apparaît dans la figure I-25. Le complexe mononucléaire adopte une géométrie plan carré légèrement distordue, ce dernier cristallise dans le groupe d'espace R-3 : H du système trigonal. Les longueurs de liaisons Pd-NHC et Pd-P sont comparables à celles reportées pour des complexes de palladium neutres à ligand chélatant NHC/phosphine⁴⁹. Les liaisons Pd-Cl en position *trans* par rapport au groupement diphénylphosphine et NHC, sont pratiquement identiques (Pd-Cl1=2.3450 (10) Å et Pd-Cl2= 2.3471(10) Å). Les deux cycles Cp sont pliés l'un par rapport à l'autre formant un angle dièdre de 3.6(3) °.

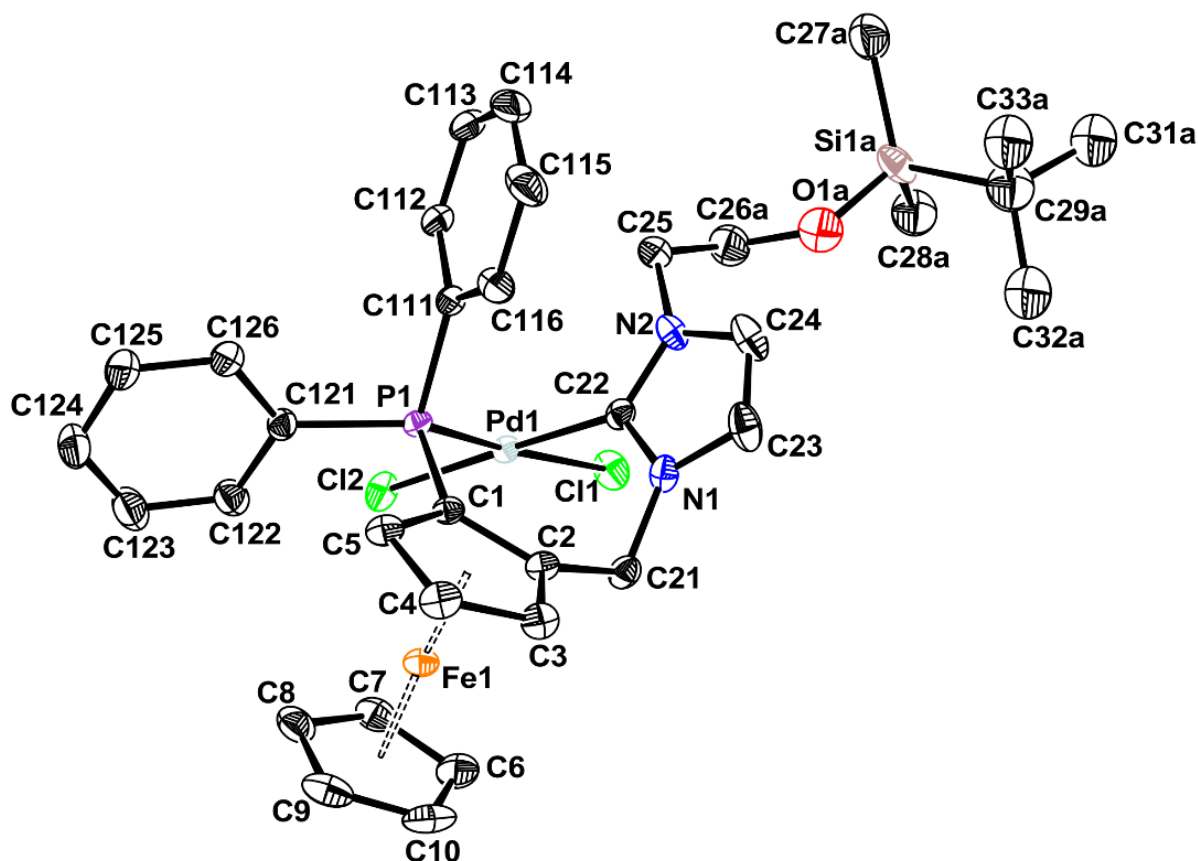


Figure I-25 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe de palladium *rac-5*. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à de 30%. Sélection des distances (Å) et angles (°) : C(22)-Pd(1) = 1.987(4), P(1)-Pd(1) = 2.2588(10), Cl(1)-Pd(1) = 2.3450(10), Cl(2)-Pd(1) = 2.3471(10); C(22)-Pd(1)-P(1) = 84.73(11), C(22)-Pd(1)-Cl(1) = 86.37(11), P(1)-Pd(1)-Cl(2) = 97.64(4).

L'empilement cristallin est assuré par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl (Fig.I-26, Tableau I-5) ainsi que par des interactions C-H... π et π ... π établies entre les deux Cp avec une distance centroïdes-centroïdes de 3.282 (5) Å, et entre le noyau imidazolium et le cycle phényl (C111-C116) avec une distance centroïdes-centroïdes de 3.964 (3) Å (Fig.I-27, Tableau I-5.).

Tableau I-5 : Liaisons hydrogène et interactions C-H... π dans le complexe *rac-5*.

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C21-H21A...Cl1 ⁱ	0.99	2.88	3.670 (5)	137
C21-H21A...Cl2 ⁱ	0.99	2.87	3.757 (5)	149
C26A-H26B...Cl2 ⁱⁱ	0.99	2.88	3.731 (7)	145
C122-H122...Cl2 (intra)	0.95	2.67	3.342 (6)	129
C116-H116...Cg	0.95	2.90	3.651 (8)	137

Code de symétrie : (i) $-x+y+2/3, -x+4/3, z+1/3$; (ii) $-x+4/3, -y+5/3, -z+2/3$.

Cg est le centroïde du Cp^A

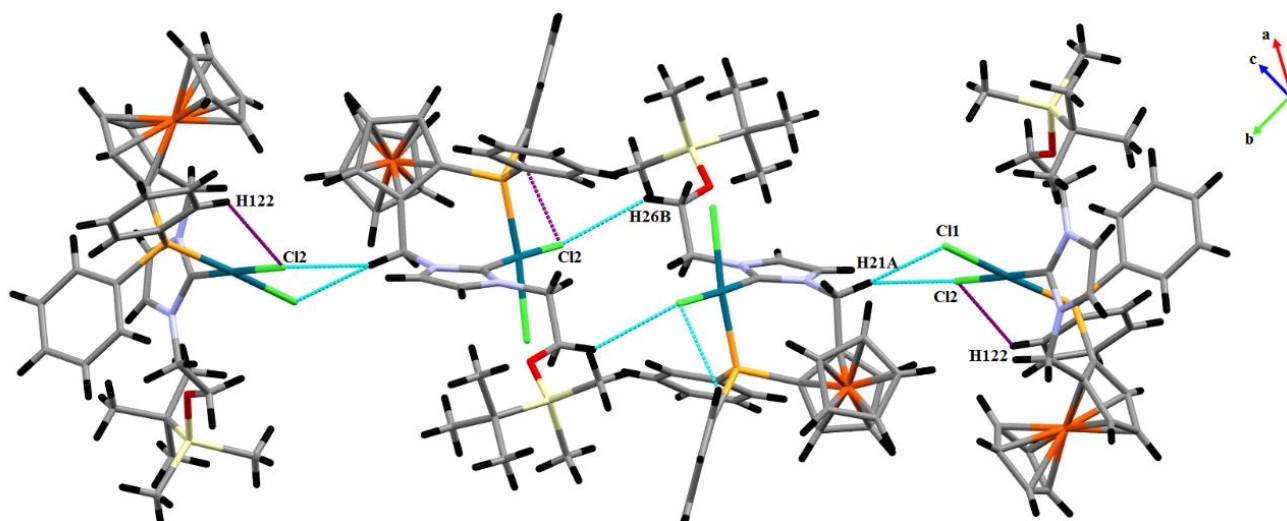


Figure I-26 : Liaisons hydrogène C-H...Cl dans le complexe de palladium *rac-5*.

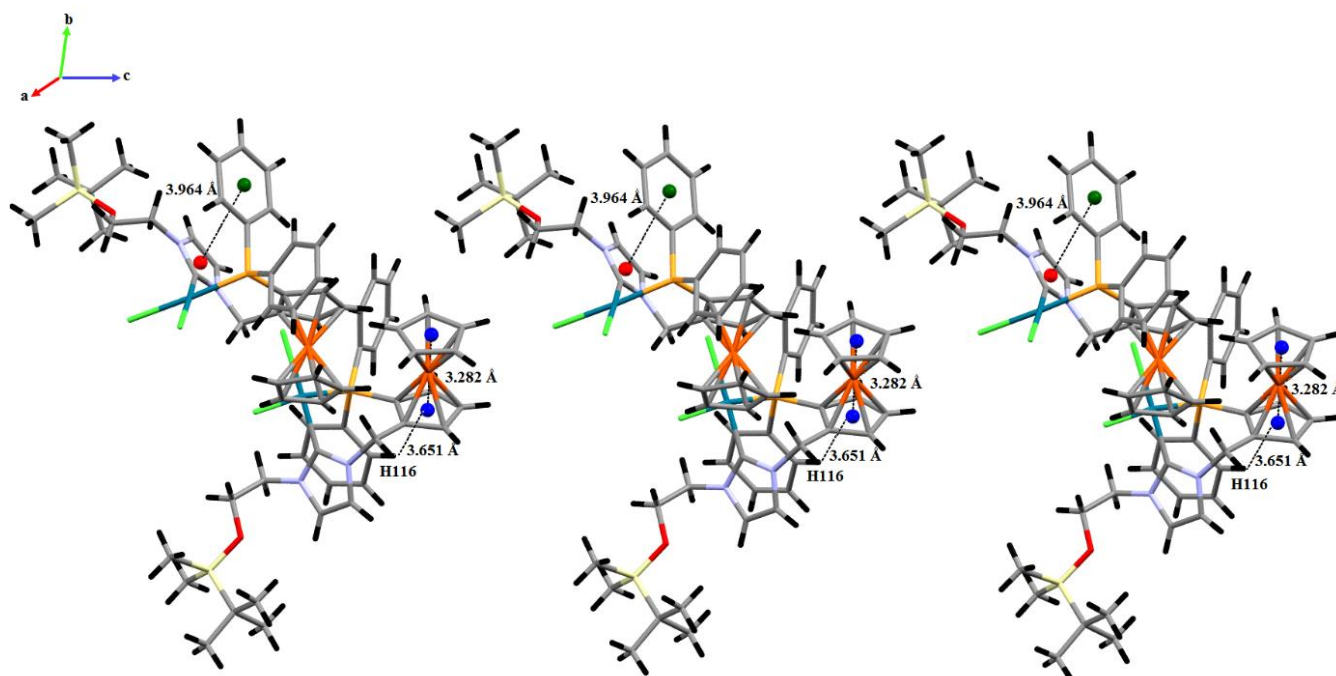


Figure I-27 : Interactions $\pi \dots \pi$ et C-H... π dans la structure du complexe de palladium *rac-5*.

I.6-2.4- Déprotection de la fonction alcool :

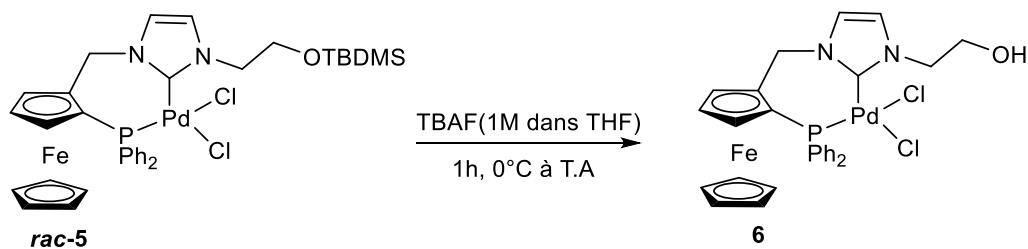


Schéma I-13 : Déprotection du groupement hydroxyle sur le complexe de palladium (II) *rac-5*.

Largement décrit dans la littérature ⁵⁰ comme une méthode facile de déprotection des groupements hydroxyles, nous avons réussi à enlever la protection silylée en faisant réagir le complexe de palladium avec un excès de TBAF dans le THF sec à 0°C. Le mélange réactionnel a été ensuite agité à température ambiante pendant une heure. Un précipité jaune est apparu après ce temps. Une solution de NaCl saturée a été ajoutée et la phase organique a été extraite avec le Et₂O. Le solvant est évaporé sous vide et le précipité jaune obtenu a été solubilisé dans le DMSO-*d*₆ pour être finalement analysée par RMN ¹H et ³¹P. Le spectre RMN ¹H montre la disparition des signaux de la protection silylée du complexe de palladium à 0,83 et -0,01/-0,04 ppm traduisant la déprotection totale de celui-ci. Le spectre ³¹P montre aussi un léger déplacement vers 4.9 ppm. (Fig.I-28). Malheureusement, la faible solubilité du complexe **6** dans la plupart des solvants, peut-être due à la liaison O-H...Cl-Pd, a empêché la caractérisation complète de la RMN pour le moment.

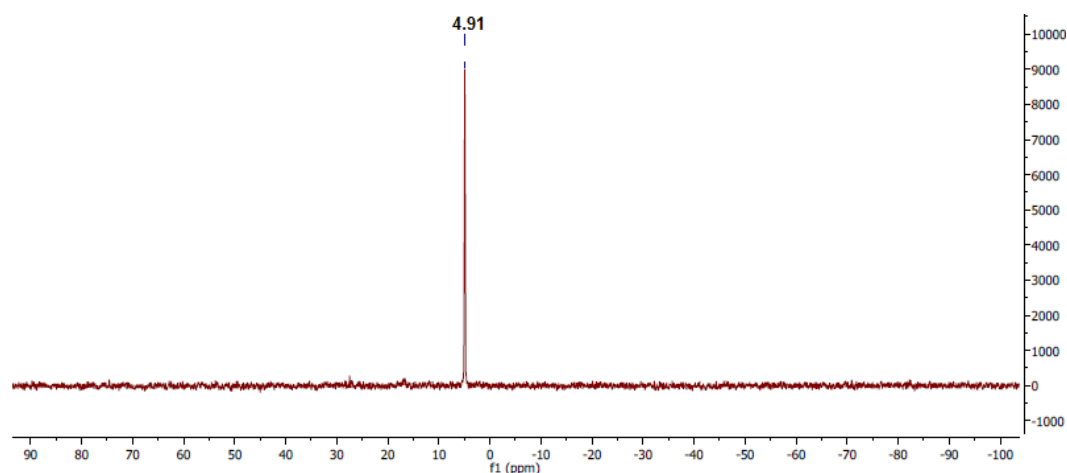


Figure I-28 : Spectres RMN ³¹P du complexe de palladium déprotégé.

I.6.3- Applications en catalyse :

Mes travaux ont été poursuivis par Abdelhak Lachgar, qui a réalisé toute l'étude cinétique et catalytique sur le comportement du complexe *rac*-**5** dans la réaction de Suzuki-Miyaura lors de ses premiers mois de thèse. En effet, le greffage du complexe de palladium sur une surface ou son incorporation dans une structure polymère peut modifier ses propriétés catalytiques. Il était donc nécessaire d'évaluer l'activité catalytique de l'espèce moléculaire, portant le bras -CH₂CH₂CH₂OTBDMS, afin d'établir un point de comparaison avec les complexes hétérogénéisés. Le complexe de palladium en version racémique a donc été testé dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura du 4- bromoanisole avec l'acide phénylboronique comme réaction modèle (Schéma I-14). Les conditions qui ont donné les

meilleurs résultats avec le complexe de palladium non fonctionnalisé ont été appliquées, soit 0,1 % en moles de complexe de palladium *5-rac*, carbonate de potassium comme base, à 70°C dans du toluène. La température douce utilisée devrait aider à préserver le catalyseur de la décomposition lorsqu'il est greffé sur des surfaces.

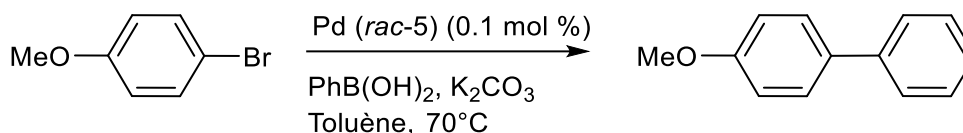


Schéma I-14 : Couplage de Suzuki-Miyaura du 4-bromoanisole avec l'acide phénylboronique.

Un suivi cinétique de la réaction à l'aide de réactifs commerciaux sans aucune purification a montré une très bonne activité dans les premières minutes, avec 67% de conversion après seulement 7 minutes, puis un ralentissement avec 86% de conversion après 4 heures (Fig.I-29). Cette réactivité est cohérente avec celle du complexe de palladium non fonctionnalisé, où un rendement de 83 % a été atteint après 1 heure^{39,40}. Ceci est une première indication que la présence d'une chaîne alkyle fonctionnalisée à la place d'un groupe méthyle ne nuit pas à l'activité, même avec une charge catalytique inférieure (0,01mol %).

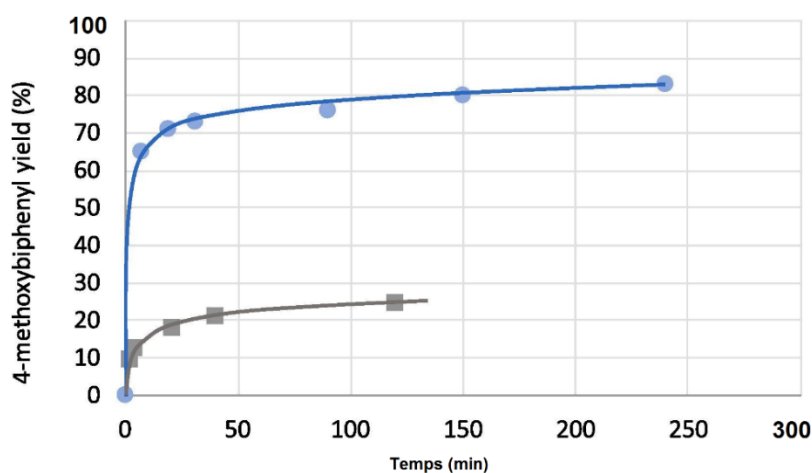


Figure I-29: GC suivi cinétique du rendement du 4-méthoxybiphényle avec 0,1% (Cercles) et 0,01% (Carrés) de charge du catalyseur.

Nous avons également observé que l'addition de 50 % de réactifs supplémentaires après 80 minutes relance la production biaryle, ce qui montre que le catalyseur reste actif (Fig. I-30).

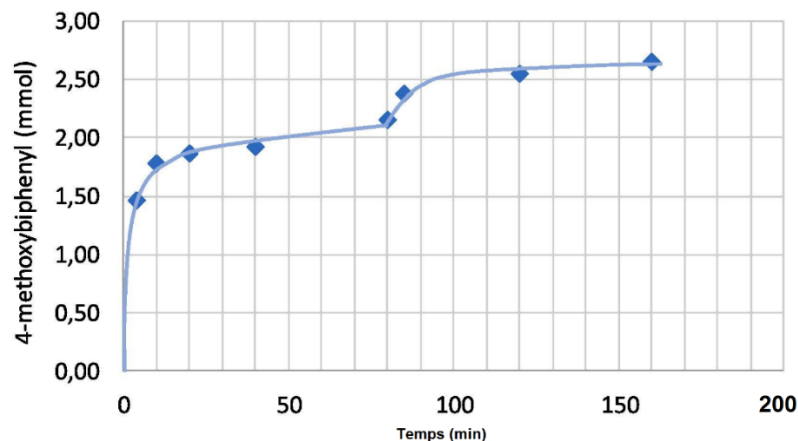


Figure I-30 : GC suivi cinétique du rendement du Formation de 4-méthoxybiphényle (mmol) en fonction du temps avec addition de 50 % plus de réactifs après 80 min.

Enfin, une expérience réalisée à température ambiante avec 0,1 % molaire de catalyseur a montré que le système reste actif pendant au moins 10 jours, atteignant un rendement de 45 % (Fig. I-31). Ces résultats soulignent la robustesse du complexe de palladium.

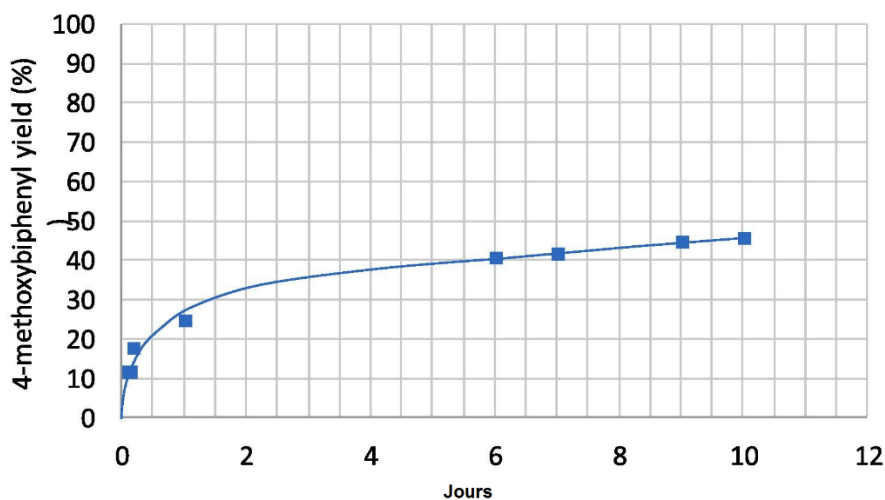


Figure I-31 : GC suivi cinétique du rendement du 4-méthoxybiphényle avec une charge de catalyseur de 0,1 % à température ambiante.

L'utilisation d'une quantité d'eau fixe, soit comme co-solvant, soit comme additif, est mentionnée dans de nombreuses études et a souvent démontré un effet positif sur l'activité⁵¹. Cela peut être une préoccupation majeure lors du travail avec un catalyseur greffé sur des supports hygroscopiques comme la silice, car les conditions de séchage du système peuvent ne pas respecter la stabilité du catalyseur greffé. L'influence de l'addition de petites quantités d'eau a également été étudiée. La teneur en eau des réactifs a tout d'abord été contrôlée à l'aide d'une

analyse thermogravimétrique (ATG), en trouvant 9,7 % et 4,2 % d'eau dans la base et dans l'acide boronique, respectivement. L'élimination de l'eau se produisant autour de 150°C, les deux ont été séchés sous vide à 160°C pendant 4 heures avant utilisation. La déshydratation a été confirmée par ATG et la teneur en eau restante était inférieure à 0,4 %. En prenant la quantité de 4-bromoanisole comme référence, des réactions avec 0, 0,5, 1, 10 et 50 équivalents molaires d'eau (respectivement 0, 0,13, 0,26, 2,6 et 13,0 % en volume d'eau dans le mélange réactionnel) ont été effectuées. La cinétique semblait être très forte en fonction de la teneur en eau. Le rendement du 4-méthoxybiphényle est passé de 35 % (sec 240 min) à 77 % après addition d'un seul équivalent d'eau et a atteint 91 % avec 10 équivalents. Cependant, avec des concentrations plus élevées (50 équivalents d'eau), le taux a diminué.

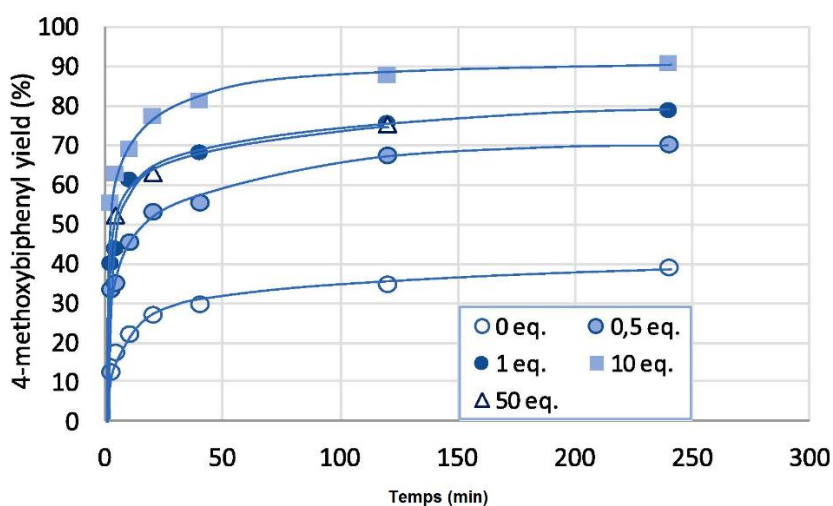


Figure I-32 : Influence de l'eau sur la cinétique de la réaction.

Ces résultats peuvent être expliqués en partie par une meilleure solubilité de la base inorganique (K_2CO_3) ou de l'acide boronique dans le milieu organique (toluène). En effet, avec 10 et 50 équivalents d'eau (respectivement 2,6 et 13,0 % en volume), la solution trouble est devenue claire. Cependant, l'activité plus importante observée avec les teneurs en eau les plus faibles, soit 0,5 ou 1 équivalent, qui ne représentent que 0,13 et 0,26 % en volume d'eau, peut entraîner un autre effet. Travaillant sur l'effet de bases anioniques comme le CO_3^{2-} ou OH^- (qui est produit à partir de carbonates en présence d'eau), des études antérieures^{51b,51c,51d} ont démontré que ces bases peuvent se coordonner au centre métallique, accélérant dans une certaine mesure les étapes de transmétallation et d'élimination réductive. Cependant, des concentrations plus élevées ont un impact négatif sur la cinétique, donnant lieu à des intermédiaires non réactifs $ArB(OH)_3^-$ ^{51b,51c,51d}.

Ces résultats sont en accord avec des résultats précédemment rapportés. Cependant, des précipités légèrement gris ont été observés avec 10 et 50 éq. d'eau, suggérant la formation de nanoparticules de Pd (NPs de Pd). Les réactions avec 0 éq. et 1 éq. de H₂O, avec et sans addition de mercure qui est connu pour piéger les nanoparticules (0 éq/Hg et 1 éq/Hg, respectivement, Fig.II-33) ont alors été réalisées. Les conditions anhydres ont donné la même cinétique, ce qui confirme que dans ce cas, la réaction est effectuée uniquement par le complexe moléculaire. Avec 1 éq. d'eau, l'ajout de mercure a diminué le rendement (baisse de 13 % à 110 min) en raison du piégeage des nanoparticules de Pd. Avec 10 éq. d'eau, la baisse de rendement est encore plus forte (-25% à 110 min), confirmant que l'eau favorise la formation de nanoparticules de Pd.

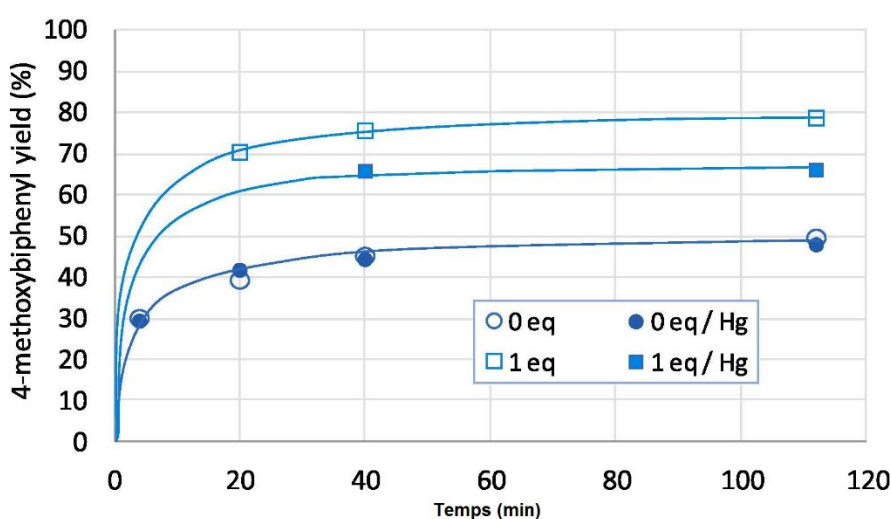


Figure I-33 : Influence de l'addition de Hg sur la cinétique de réaction, en présence de 0 éq. ou 1 éq. de H₂O.

La formation de nanoparticules de Pd pendant les réactions de Suzuki-Miyaura est un phénomène communément observé qui pourrait devenir un problème lorsque l'on travaille avec des catalyseurs hétérogénéisés⁵², car les nanoparticules de Pd formées ne peuvent être récupérées après réaction. Par conséquent, l'obtention d'un catalyseur greffé efficace nécessitera un travail en milieu anhydre même si c'est au détriment de l'activité.

Enfin, le couplage de Suzuki-Miyaura de substrats plus encombrants a été étudié, en préparation d'applications en version asymétrique de la réaction Suzuki-Miyaura.

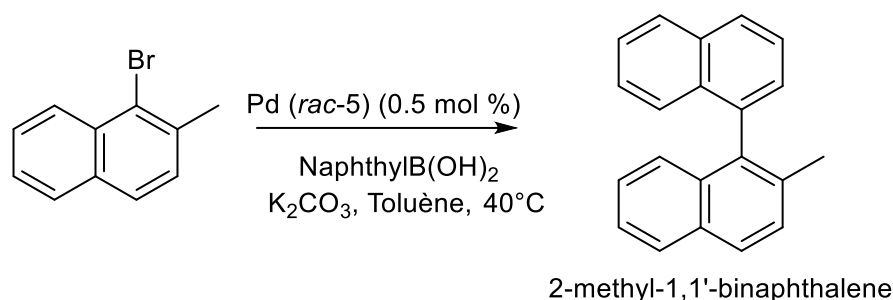


Schéma I-15 : Couplage de Suzuki-Miyaura de 1-bromo-2-méthyl-naphtalène avec l'acide naphthylboronique.

Le couplage du 1-bromo-2-méthyl-naphtalène avec de l'acide naphthylboronique a été effectué avec 0,5% en moles de complexe de palladium à 40°C pendant 24 heures (Schéma I-15). La présence de la chaîne pendante $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ a une influence non négligeable sur le rendement. En effet 46% de 2-méthylbinaphtyle ont été obtenus contre 88% avec le complexe Pd portant un substituant méthyle³⁹. Cela concorde avec les résultats obtenus avec des complexes palladium / phosphine NHC portant un environnement différent autour du NHC : la combinaison de substrats volumineux et de substituants volumineux sur le ligand peut nuire à l'activité catalytique.⁴⁰

I.7- Conclusion :

Un nouveau complexe de palladium comportant un ligand NHC/phosphine ferrocénique fonctionnalisé en version racémique a été synthétisé et entièrement caractérisé par spectroscopie de masse, résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{31}P) et aussi confirmé par RMN 2D (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC et ^1H ^{13}C HMBC). La structure du pro-ligand **rac-3-BF₄** et le complexe de palladium neutre **rac-5** a été confirmée par diffraction de rayons X. Ce dernier adopte une géométrie plan carré qui est légèrement distordue. Les deux structures présentent un désordre dans le groupement protecteur du TBDMS, qui est très fréquemment observé dans ce type de composés.

Des expériences cinétiques réalisées par Abdelhak Lachgar dans l'équipe **LAC₂** ont montré que le bras fonctionnalisé ne modifiait pas l'efficacité du catalyseur avec de petits substrats. L'ajout d'eau augmente la vitesse de la réaction mais favorise également la décomposition du catalyseur via la formation de nanoparticules de palladium, également actifs dans le couplage Suzuki-Miyaura. Cette meilleure compréhension du comportement du catalyseur est essentielle pour développer des applications efficaces en continu, notamment dans la version asymétrique de cette réaction.

Références :

1. (a) Huebner, S., de Vries, J. G., & Farina, V. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2016**, 358(1), 3-25. (b) Poli, R. (Ed.). *Effects of Nanoconfinement on Catalysis*, **2017**. Springer international publishing. (b) Zhong, R., Lindhorst, A. C., Groche, F. J., & Kühn, F. E. *Chemical reviews*, **2017**, 117(3), 1970-2058.
2. (a) Gruselle, M. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 793, 93-101. (b) K. Motokura, M. Ikeda, M. Kim, K. Nakajima, S. Kawashima, M. Nambo, W.-J. Chun, S. Tanaka, *ChemCatChem*, **2018**, 10, 4536-4544. (c) Lo, H. K., & Copéret, C. *ChemCatChem*, **2019**, 11(1), 430-434. (d) Pahlevanneshan, Z., Moghadam, M., Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Mohammadpoor-Baltork, I., Loghmani-Khouzani, H. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, 809, 31-37.
3. (a) Sharma, R. K., Dutta, S., Sharma, S., Zboril, R., Varma, R. S., & Gawande, M. B. *Green Chemistry*, **2016**, 18(11), 3184-3209. (b) Han, B., Zhao, L., Song, Y., Zhao, Z., Yang, D., Liu, R., & Liu, G. *Catalysis Science & Technology*, **2018**, 8(11), 2920-2927. (c) Gawande, M. B., Monga, Y., Zboril, R., & Sharma, R. K. *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 288, 118-143.
4. (a) Wang, Z., Chen, G., & Ding, K. *Chemical Reviews*, **2008**, 109(2), 322-359. (b) Akiyama, R., & Kobayashi, S. *Chemical reviews*, **2009**, 109(2), 594-642. (c) Barbaro, P., & Liguori, F. *Chemical reviews*, **2008**, 109(2), 515-529. (d) Pessoa, J. C., & Maurya, M. R. *Inorganica Chimica Acta*, **2017**, 455, 415-428. (e) Bellemin-Laponnaz, S., Achard, T., Bissessar, D., Geiger, Y., & Maise-Francois, A. *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, 332, 38-47. (f) Heurtefeu, B., Bouilhac, C., Cloutet, É., Taton, D., Deffieux, A., & Cramail, H. *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36(1), 89-126.
5. La Sorella, G., Strukul, G., & Scarso, A. *Green Chemistry*, **2015**, 17(2), 644-683.
6. Miyaura, N., & Suzuki, A. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1979**, (19), 866-867
7. (a) Miyaura, N., & Suzuki, A. *Chemical reviews*, **1995**, 95(7), 2457-2483. (b) Negishi, E. I., & de Meijere, A. (Eds.). *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*, **2002**, (2), Wiley-Interscience, (c) Loxq, P., Manoury, E., Poli, R., Deydier, E., & Labande, A. *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 308, 131-190.
8. Weir Jr, R. J., Fisher, R. S. *Toxicology and applied pharmacology*, **1972**, 23(3), 351-364.
9. (a) Mathews, C. J., Smith, P. J., Welton, T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 214(1), 27-32. (b) Nájera, C., Gil-Moltó, J., Karlström, S. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2004**, 346(13-15), 1798-1811.
10. Phan, N. T., Van Der Sluys, M., Jones, C. W. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348(6), 609-679.
11. (a) 7a, 7c, (b) Braga, A. A., Ujaque, G., Maseras, F. *Organometallics*, **2006**, 25(15), 3647-3658. (c) Y.-L. Huang, C.-M. Weng, F.-E. Hong, *Chem. Eur.* **2008**, J. 14, 4426-4433.
12. Baudoin, O. *European journal of organic chemistry*, **2005**, 2005(20), 4223-4229.
13. Noyori, R. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41(12), 2008-2022.

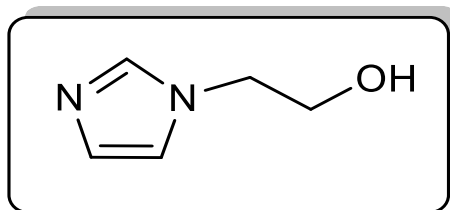
14. Hayashi, T. *Accounts of chemical research*, **2000**, 33(6), 354-362.
15. Brunel, J. M. *Chemical reviews*, **2007**, 107(9), PR1-PR45.
16. Patel, N. D., Sieber, J. D., Tcyrulnikov, S., Simmons, B. J., Rivalti, D., Duvvuri, K., Lao, K. S. *ACS catalysis*, **2018**, 8(11), 10190-10209.
17. Cammidge, A. N., & Crépy, K. V. *Chemical Communications*, **2000**, (18), 1723-1724.
18. Yin, J., & Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122(48), 12051-12052.
19. Kealy, T. J., Pauson, P. L. A new type of organo-iron compound. *Nature*, **1951**, 168(4285), 1039.
20. Togni, A. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1996**, 35(13-14), 1475-1477.
21. (a) C. Audin, J.-C. Daran, E. Deydier, E. Manoury, R. Poli, *C. R. Chim.*, **2010**, 13, 890. (b) L. Routaboul, S. Vincendeau, C.-O. Turrin, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, J.-C. Daran, E. Manoury, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1064. (c) L. Routaboul, S. Vincendeau, J.-C. Daran, E. Manoury, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, 16, 2685. (d) N. Mateus, L. Routaboul, J.-C. Daran, E. Manoury, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2297. (e) A. Labande, J.-C. Daran, E. Manoury, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 9, 1205.
22. Hayashi, T., Yamamoto, K., Kumada, M. *Tetrahedron Letters*, **1974**, 15(49-50), 4405-4408.
23. Hayashi, T., Mise, T., Fukushima, M., Kagotani, M., Nagashima, N., Hamada, Y., Kumada, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1980**, 53(4), 1138-1151.
24. Hayashi, T., Hayashizaki, K., Kiyoi, T., & Ito, Y. *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, 110(24), 8153-8156.
25. Togni, A., Breutel, C., Schnyder, A., Spindler, F., Landert, H., Tijani, A. *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116(9), 4062-4066.
26. (a) Blaser, H. U., Brieden, W., Pugin, B., Spindler, F., Studer, M., Togni, A. *Topics in catalysis*, **2002**, 19(1), 3-16. (b) Dai, L. X., Hou, X. L. (Eds.). John Wiley & Sons, **2010**.
27. (a) K. Ding, X. Li, B. Ji, H. Guo, M. Kitamura, *Curr. Org. Synth.*, **2005**, 2, 499. (b) S. G. Telfer, R. Kuroda, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 242, 33.
28. (a) Bayda, S., Cassen, A., Daran, J. C., Audin, C., Poli, R., Manoury, E., & Deydier, E. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, 772, 258-264. (b) Labande, A., Deydier, E., Manoury, E., Daran, J. C., Audin, C., & Poli, R. *Turkish Journal of Chemistry*, **2015**, 39(6), 1158-1170. (c) 7c. (d) 17e.
29. Perry, M. C., & Burgess, K. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, 14(8), 951-961.
30. Crabtree, R. H. *Journal of organometallic chemistry*, **2005**, 690(24-25), 5451-5457.
31. (a) Glorius, F. (Ed.). *N-heterocyclic carbenes in transition metal catalysis* (Vol. 21), **2007**, Springer. (b) Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. *Chemical Reviews*, **2000**, 100(1), 39-92. (c) Hahn, F. E., & Jahnke, M. C. *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47(17), 3122-3172. (d) Diez-Gonzalez, S., Marion, N., & Nolan, S. P. *Chemical Reviews*, **2009**, 109(8), 3612-3676. (e) Lin, J. C., Huang, R. T., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., Lin, I. J. *Chemical Reviews*, **2009**, 109(8), 3561-3598.

32. Wanzlick, H. W., & Schönherr, H. J. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1968**, 7(2), 141-142.
33. Öfele, K. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1968**, 12(3), P42-P43.
34. Lappert, M. F. *Journal of organometallic chemistry*, **1988**, 358(1-3), 185-213.
35. Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., & Kline, M. *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113(1), 361-363.
36. Enders, D., Gielen, H., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H. *Chemische Berichte*, **1996**, 129(12), 1483-1488.
37. Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Köcher, C., Artus, G. R. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1996**, 35(23-24), 2805-2807.
38. Janssen-Müller, D., Schlepphorst, C., Glorius, F. *Chemical Society Reviews*, **2017**, 46(16), 4845-4854.
39. Debono, N., Labande, A., Manoury, E., Daran, J. C., Poli, R. *Organometallics*, **2010**, 29(8), 1879-1882.
40. Loxq, P., Debono, N., Gülcemal, S., Daran, J. C., Manoury, E., Poli, R., Labande, A., Çetinkaya, B., *New Journal of Chemistry*, **2014**, 38(1), 338-347.
41. Burdeinyi, M. L., Popkov, S. V., Kharchevnikova, M. V. *Russian Chemical Bulletin*, **2009**, 58(5), 936-939.
42. Morita, Y., Izumimoto, N., Iseki, K., Iwano, S., UDAGAWA, S., MIYOSHI, T., Osada, Y., KOREEDA, T., Murakami, M., Shiraki, M., Takahashi, K., OSHIDA, K. *European Patent office NO. EP3050877A1*, **2016**, P34.
43. Gülcemal, S., Labande, A., Daran, J. C., Çetinkaya, B., Poli, R. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, (13), 1806-1815.
44. (a) 17a. (b) 17d.
45. 21(e).
46. Fürstner, A., Ackermann, L., Gabor, B., Goddard, R., Lehmann, C. W., Mynott, R., Thiel, O. R. *Chemistry—A European Journal*, **2001**, 7(15), 3236-3253.
47. Peris, E. *Springer*, **2006**, pp. 83-116, Berlin, Heidelberg.
48. Benaissa, I., Taakili, R., Lugan, N., & Canac, Y. *Dalton Transactions*, **2017**, 46(36), 12293-12305.
49. (a) Hahn, F. E., Jahnke, M. C., & Pape, T. *Organometallics*, **2006**, 25(25), 5927-5936. (b) Lee, H. M., Chiu, P. L., Zeng, J. Y. *Inorganica chimica acta*, **2004**, 357(14), 4313-4321.
50. Corey, E. J., & Venkateswarlu, A. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, 94(17), 6190-6191.
51. (a) Smith, G. B., Dezeny, G. C., Hughes, D. L., King, A. O., Verhoeven, T. R. *The Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59(26), 8151-8156. (b) Amatore, C., Jutand, A., Le Duc, G. *Chemistry—A European Journal*, **2011**, 17(8), 2492-2503. (c) Amatore, C., Jutand, A., Le Duc, G. *Chemistry—A European Journal*, **2012**, 18(21), 6616-6625. (d) Amatore, C., Le Duc, G., Jutand, A. *Chemistry—A European Journal*, **2013**, 19(31), 10082-10093.
52. (a) 1a. (b) Ananikov, V. P., & Beletskaya, I. P. *Organometallics*, **2012**, 31(5), 1595-1604. (c) Chernyshev, V. M., Astakhov, A. V., Chikunov, I. E., Tyurin, R. V., Eremin, D. B., Ranny, G. S., Khrustalev, V. P., Ananikov, V. P. *ACS Catalysis*, **2019**, 9, 2984-2.

Partie Expérimentale

Chapitre I

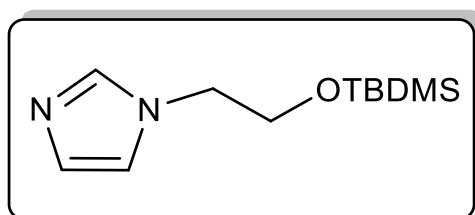
1. Synthèse de 2-(1-imidazol-1-yl) éthanol (1) :



Dans un ballon, (5.37 mL, 0.080 mol, 1.1 eq.) de 2-chloroéthanol sont ajoutés goutte à goutte à un mélange de (5 g, 0.073 mol, 1 eq.) d'imidazole, (0.609 g, 0.024 mol, 0.03 eq.) de chlorure de triethylbenzylammonium et (3.23 g, 0.080 mol, 1.1 eq.) de NaOH dissout dans 25 mL de dioxane, le mélange réactionnel est agité à 35°C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le résidu obtenu est séparé par filtration, lavé avec du dioxane et concentré sous vide. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant le mélange dichlorométhane/méthanol/triéthylamine (10/1/0.25). 5.55g de 2-(1-imidazole-1-yl) éthanol sont obtenus sous la forme d'une huile jaune. Le rendement de cette synthèse est de 68%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 3.98 (t, *J*_{HH}= 6.5, 3.8 Hz, 2H), 3.78 (t, 2H).

2. Synthèse de 1-(2-((tert-butyldimethylsilyl) oxy) ethyl) -1H-imidazole (2) :

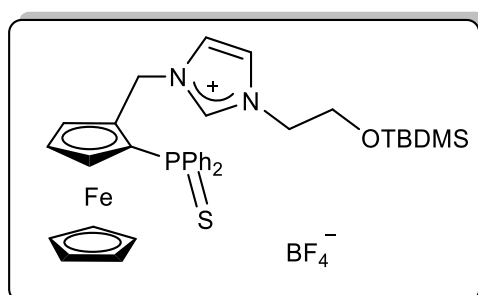


Dans un shclenk sous argon, on place 2-(1-imidazol-1-yl) éthanol (5 g, 0.036 moles, 1 eq.), (6.06 g, 0.0396 mol, 1.1 eq.) tert-butyldimethylchlorosilane) dans 40 mL de dichlorométhane sec. 7,64 mL de N, N-diisopropylethylamine (0.0432 mol, 1.2 eq.) sont ajoutés goutte à goutte à 0°C au milieu réactionnel. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. 20 mL d'eau sont ajoutés. Le mélange liquide résultant est extrait avec le dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées et lavées avec une solution de NaCl saturée (10%) et séchées (Na₂SO₄) filtrées et le solvant est évaporé sous vide. Le résidu obtenu

est purifié sur colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant acétate d'éthyle/hexane/ triéthylamine (10/10/1). Après évaporation des solvants, le produit est obtenu sous forme d'une huile jaune (5 g, 65% rdt).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 3.94 (t, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 2H), 3.75 (t, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 2H), 0.78 (s, 9H), -0.12 (s, 6H).

3. Synthèse du sel d'imidazolium thiophosphine/ Ferrocénique à partir de l'alcool ferrocénique *rac*- 3-BF₄ :



Dans un tube schlenk sous argon, l'alcool ferrocénique (100 mg, 0.23 mmoles, 1 eq.) est dissous dans le dichlorométhane sec et dégazé (10 mL). HBF₄.Et₂O (48 μL, 54% en masse dans le diéthyléther, 0.35 mmoles, 1,5 eq.) est ajouté rapidement à la solution précédente, après une minute on ajoute le 1-(2-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-1*H*-imidazole (147 mg, 0.69 mmoles, 3 eq.) en solution dans 1 mL de dichlorométhane sec (1 mL). Après cinq minutes sous agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec une solution aqueuse saturée de NaHCO₃, séché (Na₂SO₄), filtré et concentré sous vide à environ 2 mL. Un excès de pentane a été ajouté, le précipité jaune a été filtré sur Célite® et rincé avec du pentane. Le solide jaune a finalement été purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/acétone : 9/1) pour donner le sel imidazolium sous forme d'un solide orange (90 mg, 61% rdt).

Des monocristaux ont été obtenus pour des mesures en diffraction des rayons X par diffusion lente du diéthyléther dans le dichlorométhane.

RMN ¹H (acetone-*d*₆, 400 MHz, 298K) δ 8.63 (1H, app. s, NCHN), 7.89-7.83 (2H, m, CH PPh₂), 7.70-7.56 (4H, m, CH PPh₂), 7.44-7.40 (5H, m, CH PPh₂ + NCH=CH), 7.30 (1H, app. s, NCH=CH), 6.49 (1H, d, système AB, $J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, CH₂Fc), 5.35 (1H, d, système AB, $J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, CH₂Fc), 5.17 (1H, app. s, CH Cp^A), 4.66 (1H, app.s, CH Cp^A), 4.46 (5H, s, CH Cp^B),

4.14-4.08 (1H, m, CH₂Im⁺), 4.02-3.95 (1H, m, CH₂Im⁺), 3.96 (1H, m, CH Cp^A), 3.90-3.87 (2H, m, CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 0.86 (9H, s, CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 0.03+0.02 (2x3H, s, CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃).

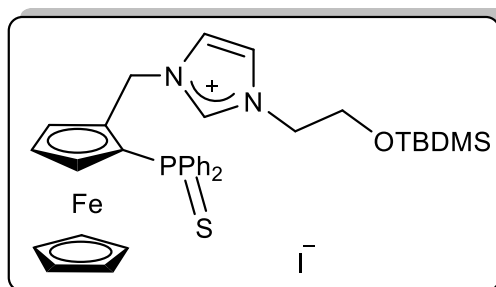
RMN ¹³C {¹H} (acetone-*d*₆, 100.62 MHz, 298K): δ 135.4 (NCHN), 134.4 (d, J_{PC} = 86.1 Hz, C_q PPh₂), 132.1 (d, J_{PC} = 96.6 Hz, C_q PPh₂), 132.0-131.8 (CH PPh₂), 131.9 (d, J_{PC} = 11.0 Hz, CH PPh₂), 131.8 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, CH PPh₂), 131.2 (d, J_{PC} = 10.3 Hz, CH PPh₂), 128.5 (d, J_{PC} = 12.4 Hz, CH PPh₂), 128.4 (d, J_{PC} = 12.7 Hz, CH PPh₂), 122.6 (NCH=CH), 121.6 (NCH=CH), 83.8 (d, J_{CP} = 12.1 Hz, C_q Cp^A), 76.3- 76.2 (m, 2xCH Cp^A), 74.5 (d, J_{PC} = 94.1 Hz, C_q Cp^A), 71.1 (CH Cp^B), 70.9 (d, J_{PC} = 10.0 Hz, CH Cp^A), 61.3 (CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 51.8 (CH₂Im⁺), 47.5 (CH₂Fc), 25.3 (CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 17.8 (CH₂OSi(CH₃)₂ C(CH₃)₃), -6.3 (2xCH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃).

RMN ³¹P {¹H} (acetone-*d*₆, 161.99 MHz, 298K) : δ 40.08 ppm.

SM (ESI) m/z 641 [M⁺] (100), 415 [M⁺-ImCH₂CH₂OTBDMS] (5).

SMHR (ES+) calculée pour C₃₄H₄₂⁵⁴FeN₂OSSiP : 639.1921; trouvée : 639.1922.

4. Synthèse du sel d'imidazolium thiophosphine/ Ferrocénique à partir de l'ammonium ferrocénique *rac*- 3-I :



Dans un schlenk sous argon, l'ammonium ferrocénique thiophosphine (0,58 g, 1,2 mmoles) et l'imidazole 3 (1,3 g, 6,2 mmoles) ont été dissous dans du MeCN dégazé (60 mL) et le mélange a été chauffé au reflux pendant 72 heures. Le solvant a été évaporé sous vide et le résidu a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/MeOH 95 :5). Le produit a été obtenu sous forme de solide orange (0,19 g, 20% rdt).

RMN ¹H {³¹P} (acetone-*d*₆, 400 MHz, 298K) : δ 8.94 (1H, app. s, NCHN), 7.87-7.85 (2H, m, CH PPh₂), 7.70-7.56 (4H, m, CH PPh₂), 7.45 (1H, m, NCH=CH), 7.44-7.43 (4H, m, CH PPh₂), 7.38 (1H, app. s, NCH=CH), 6.48 (1H, d, J_{HH} = 14.2 Hz, système AB, CH₂Fc), 5.49 (1H, d,

système AB, $J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, CH_2Fc), 5.32 (1H, m, CH Cp^{A}), 4.67 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH Cp^{A}), 4.47 (5H, s, CH Cp^{B}), 4.22 (1H, dt, système AB, $J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 4.6 Hz, CH_2Im^+), 4.05 (1H, dt, système AB, $J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, 5.1 Hz, CH_2Im^+), 3.96 (1H, m, CH Cp^{A}), 3.92 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.04+0.03 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

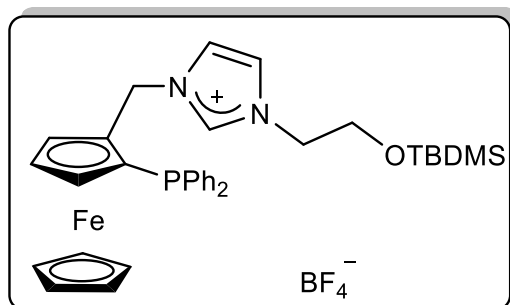
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ $\{^{31}\text{P}\}$ (acetone- d_6 , 100.62 MHz, 298K): δ 135.5 (NCHN), 134.5 (C_q PPh $_2$), 132.2 (C_q PPh $_2$), 131.9 (CH PPh $_2$), 131.8 (CHPPh $_2$), 131.7 (CH PPh $_2$), 131.3 (CH PPh $_2$), 128.5 (CH PPh $_2$), 128.4 (CH PPh $_2$), 122.6 (NCH=CH), 121.6 (NCH=CH), 83.8 (C_q Cp^{A}), 76.4 (CH Cp^{A}), 76.2 (CH Cp^{A}), 74.5 (C_q Cp^{A}), 71.1 (CH Cp^{B}), 70.8 (CH Cp^{A}), 61.4 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.8 (CH_2Im^+), 47.5 (CH_2Fc), 25.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.8 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -6.2, -6.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (acétone- d_6 , 161.99 MHz, 298K) : δ 40.06.

SM (ESI) m/z 641 [M^+] (100), 415 [$\text{M}^+ - \text{ImCH}_2\text{CH}_2\text{OTBDMS}$] (6).

SMHR (ES+) calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{42}^{54}\text{FeN}_2\text{OSSiP}$ 639.1921; trouvée 639.1928.

5. Synthèse du sel d'imidazolium phosphine/ Ferrocénique *rac-4-* BF_4^- :



Dans un Schlenk sous argon, le nickel de RANEY® (50 à 100 équivalents) est lavé avec du méthanol dégazé (3 X 20 mL), du diéthyléther dégazé (3 X 20 mL) et de l'acétonitrile dégazé (3 X 20 mL). Une solution du sel d'imidazolium phosphine/ Ferrocénique *rac-4-* BF_4^- (280 mg, 0.4 mmoles) dans l'acétonitrile dégazé (10 mL) est ajoutée dans le Schlenk contenant le nickel de RANEY® préparé. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Après la fin de la réaction (contrôlée par RMN ^{31}P), la solution orange a été filtrée sur Célite® et la phase stationnaire a été rincée avec du MeCN dégazé jusqu'à ce que la solution éluée soit incolore. La solution orange a été concentrée sous pression réduite pour donner un solide orange. Ce solide a été purifié par filtration sous argon sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$

95 : 5) afin d'éliminer les traces d'oxyde de phosphine (détecté par spectroscopie RMN ^{31}P). Le sel d'imidazolium *rac*-5- BF_4 est obtenu avec un rendement de 52% (140 mg).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 298K) : δ 8.62 (1H, app. s, NCHN), 7.55-7.50 (2H, m, CHPPh₂), 7.45-7.41 (3H, m, CH PPh₂), 7.27-7.17 (3H, m, CH PPh₂), 7.05-7.00 (2H, m, CH PPh₂), 6.91 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCH=CH), 6.74 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCH=CH), 5.47 (1H, d, système AB, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 3.1 Hz, CH_2Fc), 5.34 (1H, d, système AB, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, CH_2Fc), 4.94-4.92 (1H, m, CH Cp^A), 4.49 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH Cp^A), 4.15 (5H, s, CH Cp^B), 4.04-3.98 (2H, m, CH_2Im^+), 3.94-3.93 (1H, m, CH Cp^A), 3.83-3.80 (2H, m, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.85 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.01 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

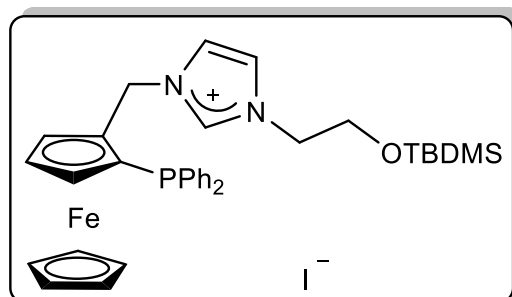
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.62 MHz, 298K) : δ 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 101.4$ Hz, C_q PPh₂), 135.8 (NCHN), 134.7 (d, $J_{\text{PC}} = 20.8$ Hz, CH PPh₂), 132.4 (d, $J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, CHPPh₂), 128.5-128.3 (CH PPh₂), 122.1 (NCH=CH), 120.7 (NCH=CH), 84.2 (d, $J_{\text{PC}} = 27.2$ Hz, C_q Cp^A), 73.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, CH Cp^A), 72.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CH Cp^A), 71.5 (CH Cp^A), 70.3 (CH Cp^B), 61.5 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.1 (CH_2Im^+), 48.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, CH_2Fc), 25.8 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.0 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -5.6 (2x $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298K) : δ -27.0.

SM (ESI) m/z 609 [M^+] (100), 383 [$\text{M}^+ - \text{ImCH}_2\text{CH}_2\text{OTBDMS}$] (33), 641 [$\text{M}^+ + \text{S}$] (13).

SMHR (ES⁺) calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{42}^{56}\text{FeN}_2\text{OSiP}$ 609.2153; trouvé 609.2155.

6. Synthèse du sel imidazolium phosphine/ Ferrocénique *rac*-4- I :



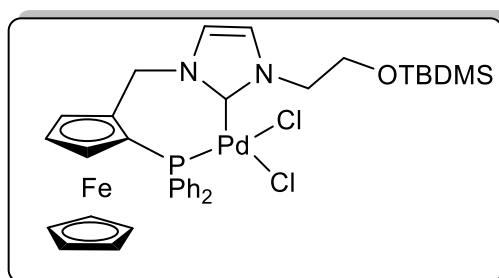
Dans un Schlenk sous argon, le nickel de RANEY® (50 à 100 équivalents) est lavé avec de méthanol dégazé (3 X 20 mL), du diéthyléther dégazé (3 X 20 mL) et de l'acétonitrile dégazé (3 X 20 mL). Une solution du sel d'imidazolium ferrocénique thiophosphine *rac*-4-I

(190 mg, 0.26 mmoles) dans l'acétonitrile dégazé (20 mL) est ajoutée dans le Schlenk contenant le nickel de RANEY® préparé. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Après la fin de la réaction (contrôlée par RMN ^{31}P), la solution orange a été filtrée sur Célite® et la phase stationnaire a été rincée avec du MeCN dégazé jusqu'à ce que la solution éluée soit incolore. La solution orange a été concentrée sous pression réduite pour donner un solide orange. Ce solide a été purifié par filtration sous argon sur gel de silice (éluant: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95 :5) afin d'éliminer les traces d'oxyde de phosphine (détecté par spectroscopie RMN ^{31}P). Le sel d'imidazolium phosphine ferrocénique *rac*-4- I est obtenu sous la forme d'un solide orange (110 mg, 61% rdt).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 298K) : δ 9.69 (1H, app. s, NCHN), 7.55-7.50 (2H, m, CH PPh₂), 7.44-7.41 (3H, m, CH PPh₂), 7.26-7.18 (3H, m, CH PPh₂), 7.06-7.01 (2H, m, CH PPh₂), 6.99-6.98 (1H, m, NCH=CH), 6.77-6.76 (1H, m, NCH=CH), 5.56 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, CH_2Fc), 5.46 (1H, dd, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, 3.1 Hz, CH_2Fc), 5.11 (1H, s, CH Cp^A), 4.50 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH Cp^A), 4.23-4.15 (2H, m, CH_2Im^+), 4.16 (5H, s, CH Cp^B), 3.93 (1H, m, CH Cp^A), 3.88-3.85 (2H, m, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.85 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.02+0.01 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298K) : δ -27.1.

7. Synthèse du complexe de palladium *rac*-5 :



Dans un tube schlenk sous argon, le sel d'imidazolium ferrocenylphosphine *rac*-5- BF_4 (200 mg, 0.25 mmoles) et le $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ (74.5 mg, 0.25 mmoles) sont dissous dans l'acétonitrile sec et dégazé (10 mL). Le NaOtBu (30 mg, 0.32 mmoles) est ajouté et le mélange est porté à 50°C et laissé sous agitation à cette température pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, l'acétonitrile est évaporé sous vide. Le résidu adsorbé sur la silice est purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ 95 :5). Le complexe de palladium est obtenu sous forme d'un solide orange pâle (243 mg, 77% rdt).

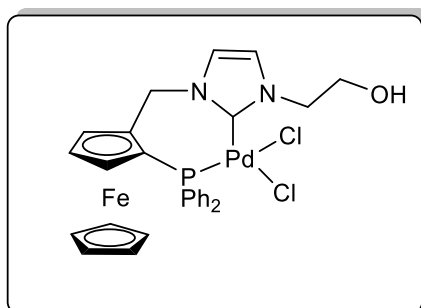
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 298K): δ 8.04 (2H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz, CH PPh₂), 7.55-7.51 (1H, m, CH PPh₂), 7.45 (2H, td, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, CH PPh₂), 7.38-7.34 (1H, m, CH PPh₂), 7.25 (2H, td, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, CH PPh₂), 6.91-6.87 (2H, m, CH PPh₂), 6.87 (1H, app. s, NCH=CH), 6.84 (1H, app. s, NCH=CH), 6.50 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, CH₂ Fc), 4.79-4.75 (2H, m, Cp^A + CH₂ Fc), 4.44-4.39 (1H, m, CH₂Im⁺), 4.39 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, CH Cp^A) 4.36 (5H, s, CH Cp^B), 3.96 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 3.57 (1H, app. s, CH Cp^A), 3.51 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, 3.2 Hz, CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 2.86 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 9.1 Hz, 2.9 Hz, CH₂Im⁺), 0.83 (9H, s, CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), -0.01, -0.04 (2x3H, s, CH₂OSi(CH₃)₂ C(CH₃)₃).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 100.62 MHz, 298K): δ 156.2 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, NCN), 136.0 (d, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, CH PPh₂), 134.9 (d, $J_{\text{CP}} = 55.0$ Hz, C^q PPh₂), 131.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, *p*-CHPPh₂), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CH PPh₂), 130.0 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, *p*-CH PPh₂), 128.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, CH PPh₂), 127.7 (d, $J_{\text{CP}} = 55.1$ Hz, C_q PPh₂), 127.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, CH PPh₂), 123.6 (NCH=CH), 120.1 (NCH=CH), 87.1 (d, $J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, C_q Cp^A), 74.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH Cp^A), 73.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, CH Cp^A), 71.4 (Cp^B), 70.9 (d, $J_{\text{CP}} = 57.4$ Hz, C_q Cp^A), 70.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, CH Cp^A), 62.3 (CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 52.5 (CH₂Im), 49.6 (CH₂Fc), 25.8 (CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 18.0 (CH₂OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), -5.4, -5.5 (2x CH₂OSi(CH₃)₂ C(CH₃)₃).

RMN ^{31}P { ^1H } (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298K) : δ 4.4.

SM (ESI) *m/z* 789 [M-Cl+Ca] (95), 767 [M-Cl+H₂O] (100), 740 (68).

8. Synthèse du complexe de palladium déprotégé (6) :



Dans un ballon, (20 mg, 0.0254 mmoles) du complexe de palladium protégé est dissout dans 1 mL de THF sec. A 0°C 64 μ L de TBAF sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante et est suivi par CCM. Après une heure d'agitation

le mélange précipite et une coloration jaune apparue. On arrête la réaction après ce temps et le mélange est lavé avec une solution saturée de NaCl, séché (Na_2SO_4), filtré et concentré sous vide.

9. Protocole général pour les réactions de couplage de Suzuki-Miyaura

Dans un tube de Schlenk sec et sous argon, un mélange de bromoarylique (1,4 mmoles), d'acide arylboronique (1,2 eq.), carbonate de potassium (2,4 eq.), du catalyseur au palladium (0,1 mol % ou 0,5 mol %) et du toluène sec dégazé (10 mL). Le mélange a été chauffé à 70°C (4-bromoanisole) ou 40°C (2-méthyl-1-bromonaphtalène). Des aliquotes de 0,5 mL ont été prélevées au cours du suivi de la cinétique. La solution a été refroidie à température ambiante, neutralisée avec du HCl aqueux (0,5 M), extraite avec du diéthyléther et filtrée sur gel de silice avant analyse GC (4-bromoanisole) ou analysée par RMN ^1H (2-méthyl-1-bromonaphtalène). Pour le système catalytique en présence de mercure, la même procédure a été utilisée en ajoutant 0,2 mL de Hg avant de commencer la réaction.

Chapitre II

**Synthèse, caractérisation de
complexes de mercure (II) et zinc
(II) à ligands bases de Schiff**

I.1- Introduction :

Les hétérocycles sont des composés d'une importance considérable aussi bien dans le domaine industriel que médicinal, et en particulier en thérapeutique. En effet, ce type de composés est utilisé comme isostère de groupement aryle dans la préparation de composés plus stables, plus efficaces et présentant moins d'effets secondaires indésirables. Parmi ces derniers, les composés porteurs d'atomes d'azote se retrouvent dans de nombreux produits naturels d'origine végétale (alcaloïdes et composés apparentés, ...), animale (aminoacides et dérivés, Vitamine B1, hormones, protéines, ...) ou produits par voie de synthèse.

Les hétérocycles de structures originales à potentiel bioactif constituent un axe de recherche de l'équipe de « Synthèse de Molécules à Objectif Thérapeutique » (*SMOTH*), du laboratoire des produits naturels d'origine végétale et de synthèse organique « *PHYSYNOR* ». Parmi ces derniers, le noyau (benz)imidazole.

II.2- Le noyau benzimidazole :

En raison de leur remarquable activité biologique (activité antibactérienne¹, anti-inflammatoire², antifongique³, anti-oxydante⁴ et anticancéreuse⁵) et de leurs diverses applications industrielles⁶, le (benz)imidazole et ses dérivés constituent une classe importante de composés hétérocycliques et jouent ainsi un rôle incontournable dans la chimie médicinale⁷. Ce fragment bioactif, bien que rare à l'état naturel, est présent dans notre corps sous forme de ligand du cobalt dans la vitamine B12. On le retrouve également dans certains alcaloïdes comme la Granulatimide, isolés à partir d'un organisme marin, l'ascidie brésilienne *Didemnum granulatum*⁸.

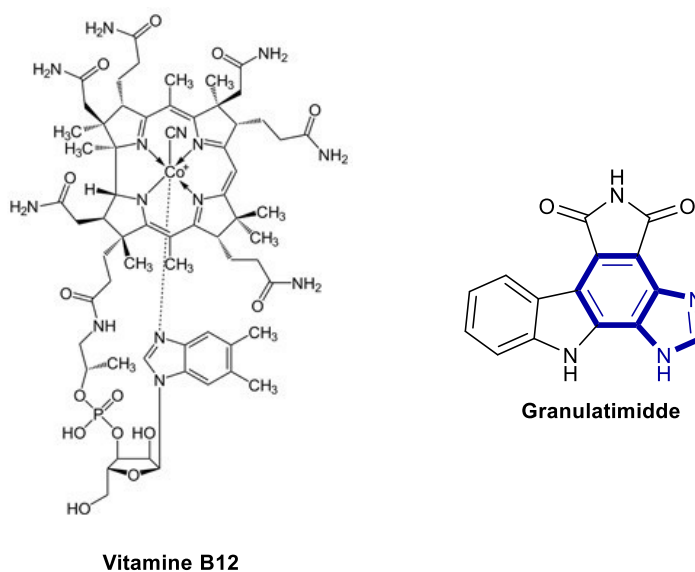


Figure II-1 : Quelques dérivés naturels de benzimidazole.

Sur la base de cette observation, plusieurs composés contenant le noyau benzimidazole ont été synthétisés et évalués pour leurs activités biologiques.

*T. Srinivasa Reddy et al.*⁹ ont rapporté la synthèse d'une série de composés contenant le noyau benzimidazole dans leurs structures, et ont évalué leur activité antiproliférative contre trois cellules tumorales humaines - poumon (A549), sein (MCF-7) et col utérin (HeLa). Tous les composés présentés dans la figure II-2 ont montré une inhibition remarquable de la croissance vis-à-vis des lignées de cellules cancéreuses A549, MCF-7 et HeLa, avec des valeurs de IC₅₀ comprises entre 0,83 et 1,81 µM, comparée au 5-fluorouracile (IC₅₀ = 2,13 - 4,60 µM) utilisé comme médicament de référence.

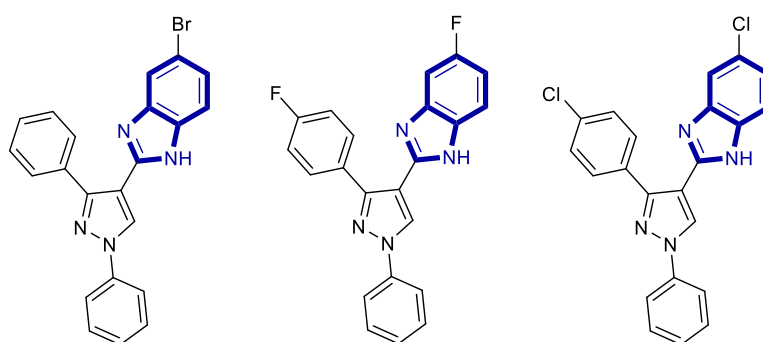


Figure II-2 : Quelques dérivés de benzimidazole à activité antiproliférative démontrée.

*H. Boulebd et al.*¹⁰ ont synthétisé toute une série de composés hétérocycliques contenant dans leurs structures un noyau benzimidazole diversement substitué, évalué leur pouvoir antioxydant et leur hépatotoxicité *in vitro* sur les cellules HepG2. Parmi les composés synthétisés, le composé présenté ci-dessous par exemple (Fig.II-3) a montré un profil antioxydant intéressant avec un pourcentage d'inhibition du radical DPPH supérieur à 67% après 24 heures d'incubation.

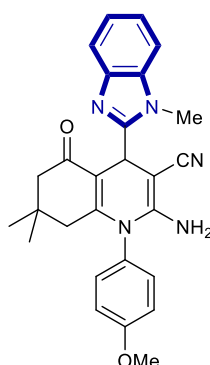


Figure II-3 : Dérivé de benzimidazole à activité antioxydant démontrée.

Un certain nombre de composés hétérocycliques ont été utilisés avec succès comme bio-isostères de groupement aryles dans la synthèse d'analogues structuraux de la *Tacrine*¹¹. Cette

dernière est un médicament utilisé principalement dans le traitement de la maladie d'*Alzheimer* et récemment retiré du marché, à cause de son hépatotoxicité élevée. Plusieurs composés porteurs du noyau benzimidazole ont été préparés par *H. Boulebd et al.*¹², et leurs activités biologiques évaluées. Ces dérivés (Fig.II-4) ont montré une hépatotoxicité nettement moindre que la *Tacrine* à fortes doses, et une capacité d'inhibition de la cholinestérase remarquable (de l'ordre du micro-molaire).

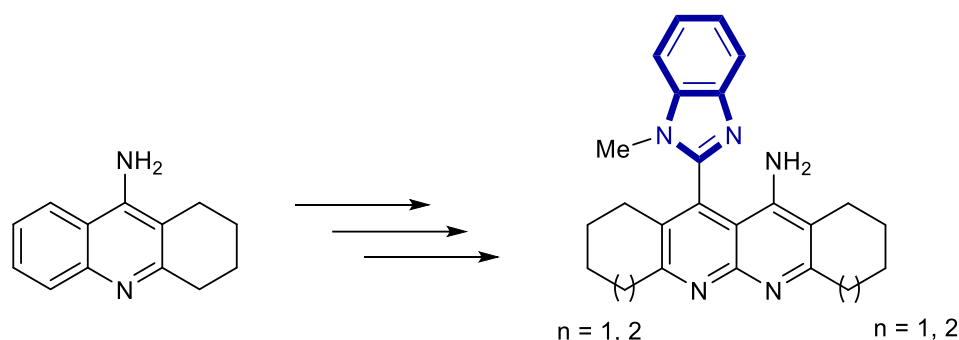


Figure II-4 : Quelques inhibiteurs de la cholinestérase.

On retrouve également le noyau benzimidazole dans la structure de plusieurs médicaments à large spectre pharmacologique, tels que le candésartan, l'oméprazole, l'albendazole, l'enviradine, ou le thiabendazole...¹³

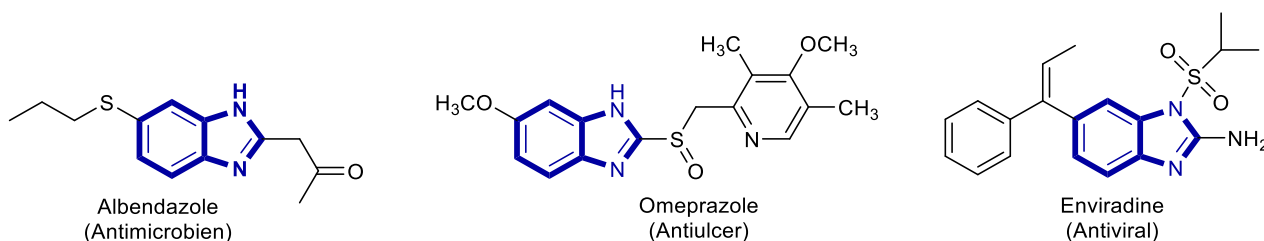


Figure II-5 : Structures de quelques médicaments comportant le noyau benzimidazole.

II.3- Le noyau benzimidazole et la chimie de coordination :

Les composés à base de benzimidazole peuvent former des complexes stables dans différents mode de coordination¹⁴ et avec différents métaux de transition¹⁵ (Fig.II-6). La chimie de coordination basé sur le noyau benzimidazole comme ligand reste le sujet d'une attention considérable, non seulement en raison de leur intérêt spectral, magnétique et structural¹⁶, mais aussi parce que les complexes métalliques dérivés de benzimidazole ont montré diverses applications pharmacologiques¹⁷.

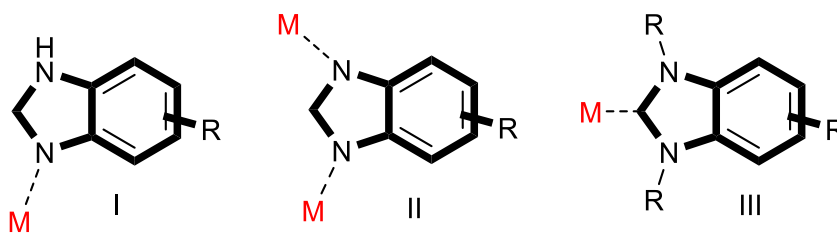


Figure II-6 : Diverses possibilités de coordination du benzimidazole.

Un certain nombre de compte rendus intéressants liés à la synthèse et la caractérisation des composés de coordination porteurs du motif benzimidazole avec des ions de métaux de transition, ont été rapportés dans la littérature, démontrant les diverses applications de ces composés dans plusieurs domaines. Nous citerons dans ce qui suit quelques exemples.

Récemment, *M. Bouchouit et al.*¹⁸ ont préparé quelques complexes de métaux de transition dérivés de benzimidazolethioéther (Schéma II-1), et évalué leur activité antimicrobienne contre *Pseudomonas syringae*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumonia* et *Pichia caribbica* et leur pouvoir d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 .

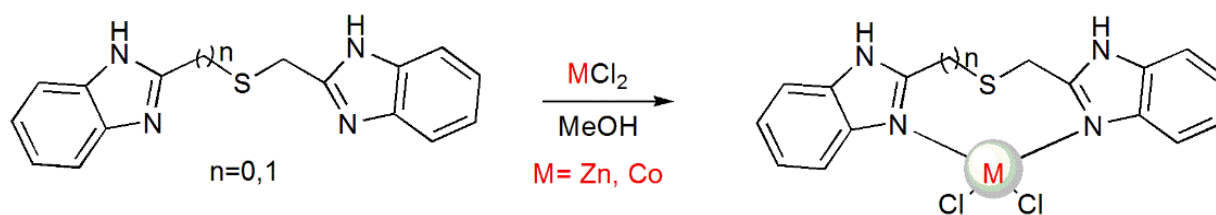


Schéma II-1 : Quelques complexes dérivés du benzimidazole à activité antibactérienne.

Toute une variété de complexes de métaux de transition dérivés du même ligand (1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthanol (Hmbm), exhibant différents modes de coordination, ont été rapportés par *A. Benhassine et al.*¹⁹ (Schéma II-2). Les complexes préparés ont été testés pour leur pouvoir antioxydant *in vitro* à faible concentration (100 $\mu g/mL$), et ont montré une activité anti-oxydante modérée.

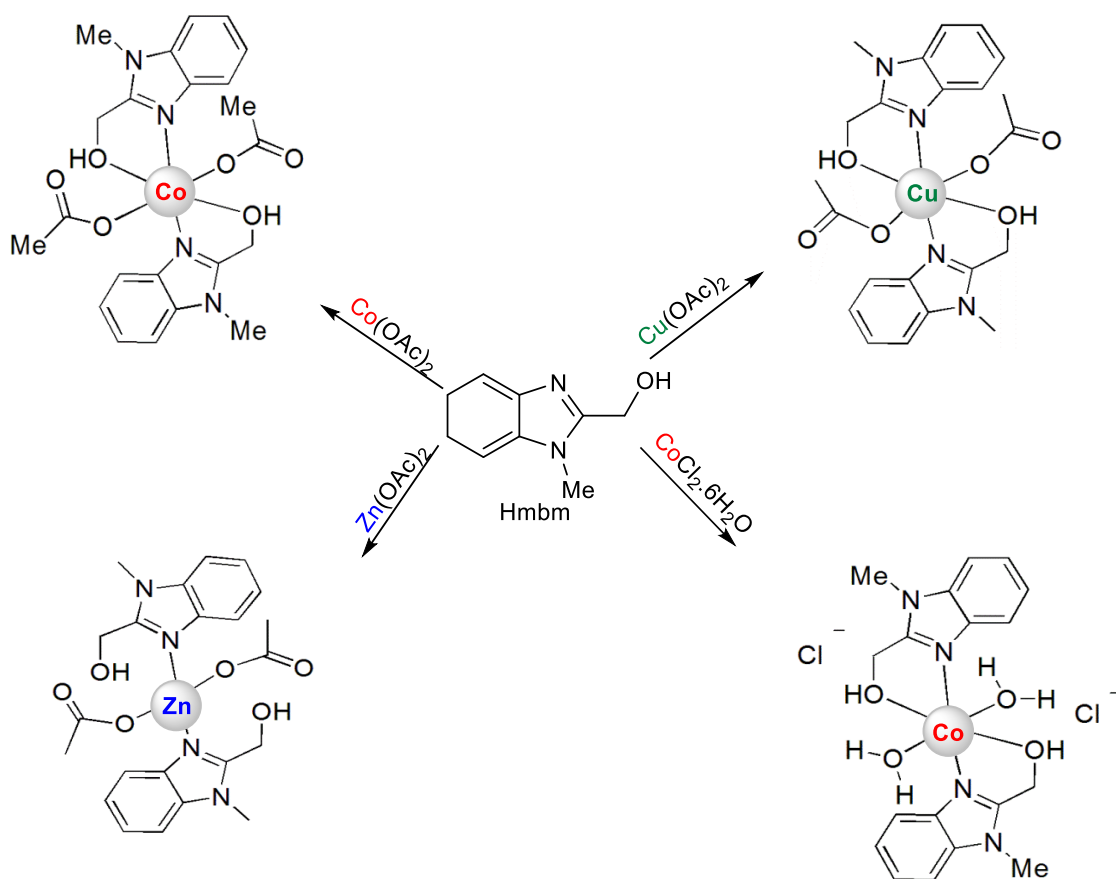


Schéma II-2 : Quelques complexes dérivés du benzimidazole à activité antioxydante.

Dans le domaine de santé publique, le cancer reste une des causes majeures de mortalité, malgré le développement rapide de nouveaux médicaments anticancéreux. La principale préoccupation dans le traitement du cancer reste la résistance développée aux médicaments commercialisés et surtout les effets secondaires indésirables engendrés²⁰. Dans ce contexte, le potentiel des métallo-médicaments comme agents anticancéreux continue d'être l'un des domaines de la recherche pharmaceutique les plus intéressants, depuis la découverte fortuite des complexes du *cis*-platine, et d'autres complexes²¹. A. Abd El-All et al.²² ont préparé des complexes dérivés du 2-aminophénylbenzimidazole (APBI), qui ont montré une activité anticancéreuse intéressante contre le cancer du col de l'utérus (exercent de fortes interactions sur le système protéine-ADN). Le schéma ci-dessous représente la synthèse de ce type de composés.

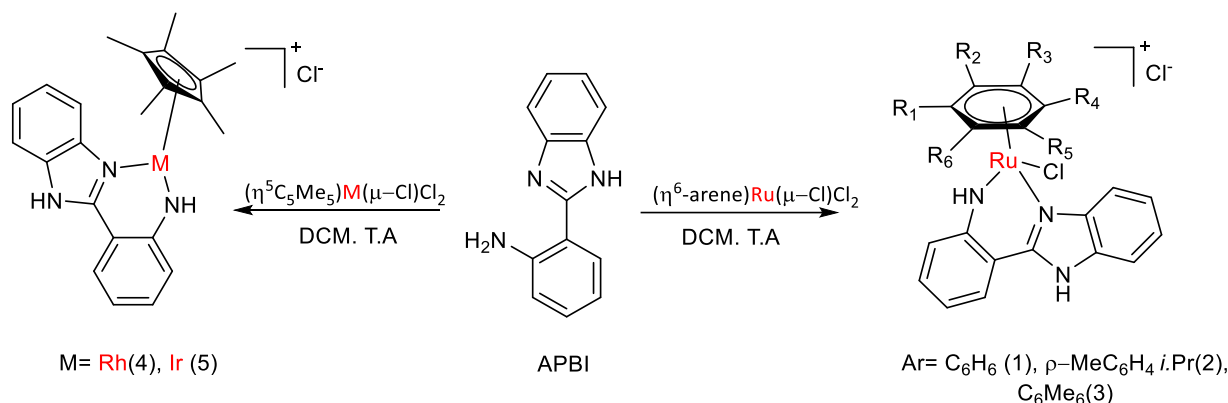


Schéma II-3 : Quelques complexes dérivés du benzimidazole à activité anticancéreuse.

II.4- Les bases de Schiff :

Les imines *N*-substituées, également connues sous le nom de bases de Schiff ou azométhines, sont généralement synthétisées par la méthode classique découverte par le chimiste allemand *Hugo Schiff* lauréat du prix Nobel en 1864²³. Cette réaction consiste en la condensation d'une amine primaire de type R''—NH₂ avec un dérivé carbonyle actif (aldéhydes ou cétones) RCOR', conduisant à la formation d'une double liaison entre le carbone du carbonyle et l'azote de l'amine générant ainsi groupement fonctionnel imine RR'C=N-R''. (Schéma II-4).

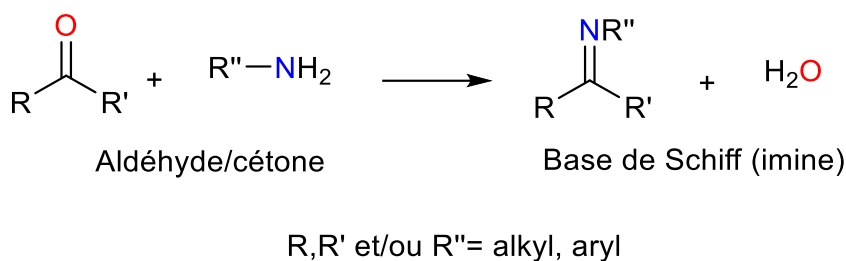


Schéma II-4 : Schéma synthétique général de bases de Schiff.

Les bases de Schiff constituent une classe importante de composés dans le domaine médical, du fait que ces derniers présentent un large spectre d'activités biologiques tels que l'activité anti-inflammatoire²⁴, antibactérienne²⁵, antifongique²⁶ et anti-oxydante²⁷. (Fig.II-7)

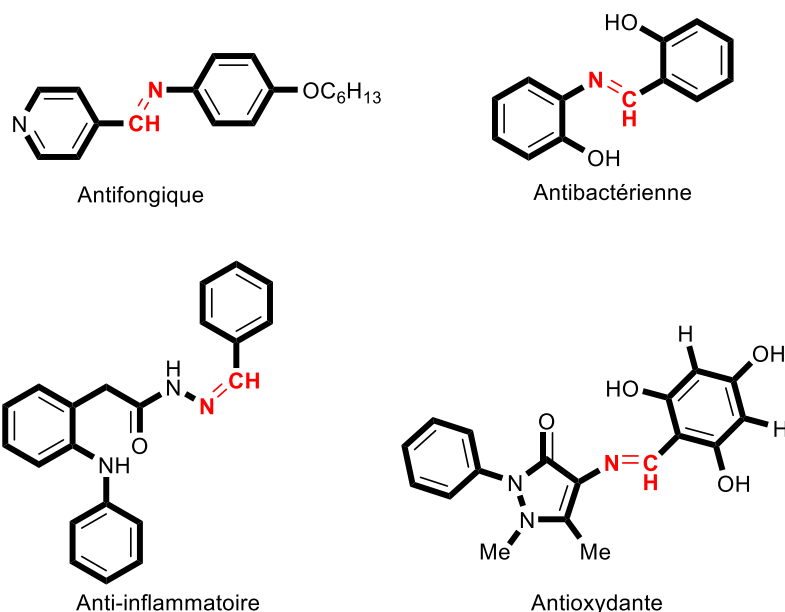


Figure II-7 : Quelques dérivés bases de Schiff à activité biologique démontrée.

Les bases de Schiff entrent également dans la structure de quelques composés à effet thérapeutique démontré tels que, les antibiotiques, les antituberculeux, et autres relaxants musculaires²⁸. (Fig.II-8)

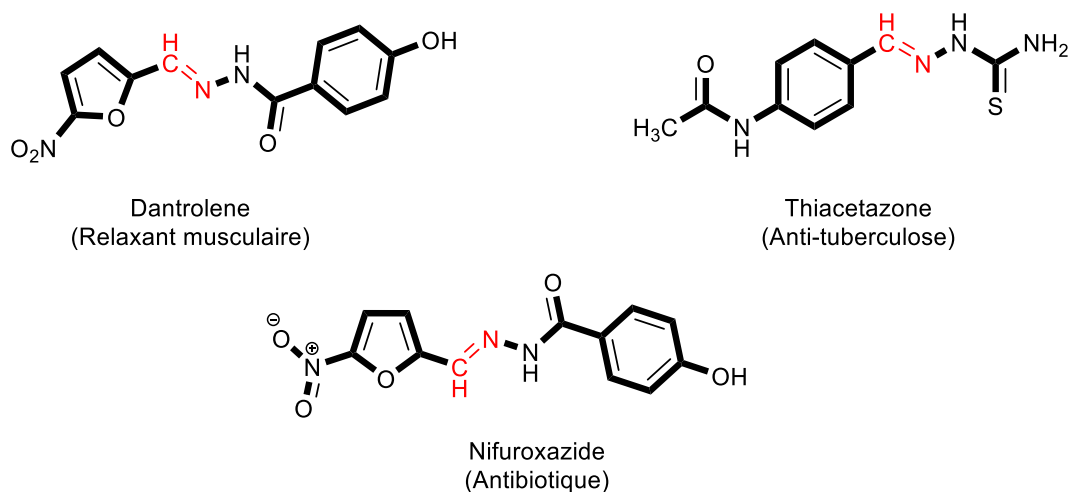


Figure II-8 : Structures de quelques médicaments " bases de Schiff" commercialisés.

En plus de leurs activités biologiques, les ligands bases de Schiff ont trouvé diverses applications dans des domaines variés tels que la catalyse²⁹, comme inhibiteurs de corrosion³⁰ et en chimie analytique³¹. De plus, les bases de Schiff et leurs complexes jouent un rôle important dans le développement de la biochimie, de la pharmacie et de la médecine en raison de leurs excellentes propriétés biologiques, telles que l'activité antibactérienne³⁴, anticancéreuse³⁵, antifongique³⁶ et anti-oxydante³⁷.

II.5- Les bases de Schiff et la chimie de coordination :

Les bases de Schiff jouent un rôle très important dans le développement de la chimie de coordination, en raison de la simplicité de leur préparation, la facilité de mise en œuvre de la réaction qui ne nécessite de matériel ni de conditions particulières, les très bons rendements obtenus, la grande diversité structurale des réactifs utilisés et surtout à leur excellente capacité à former des complexes de coordination³² avec presque toutes les espèces métalliques³³.

Ces dernières années, le nombre de personnes souffrant d'infections microbiennes multi-résistantes a fortement augmenté, laissant l'humanité sans autre alternative que de rechercher de nouvelles options et autres stratégies thérapeutiques. Bien que le cancer soit considéré comme la première cause de décès dans le monde, il ouvre aussi la voie à de nombreuses infections microbiennes et augmente ainsi ce fardeau multiple³⁸. En tant que classe de composés, les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition ont fait l'objet de développement comme métallo-médicaments, en raison de leurs propriétés polyvalentes de chélation des métaux, de leurs activités biologiques inhérentes et de leur souplesse pour modifier la structure afin de l'adapter à une application biologique particulière^{24,27,31,35}. Nous présenterons dans ce qui suit quelques travaux concernant l'évaluation de l'activité biologique de complexes métalliques dérivés de bases de Schiff. Nous ciblerons en particulier l'activité antibactérienne, anticancer et antifongique.

II.6- Les complexes bases de Schiff et l'activité biologique :

II.6.1- Les complexes bases de Schiff comme agents antibactériens

Récemment *K. Mahmood et al.*³⁹ ont préparé une série de bases de Schiff dérivés du (*E*)-2-((4-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)phénylimino)méthyl)-4-bromophénol, procédé à leur complexation par des métaux divalents tel que Zn (II), Ni (II), Cu (II) et Pd (II), et ont évalué leurs activités antibactériennes contre des souches bactériennes à Gram-positif et à Gram-négatif tel que *Micrococcus luteus*, *Escherichia coli* et *Enterobacter aerogenes*. Cette étude a montré que les complexes de Ni (II), Zn (II) et Cu (II) présentaient les meilleurs résultats avec une bonne activité antibactérienne.

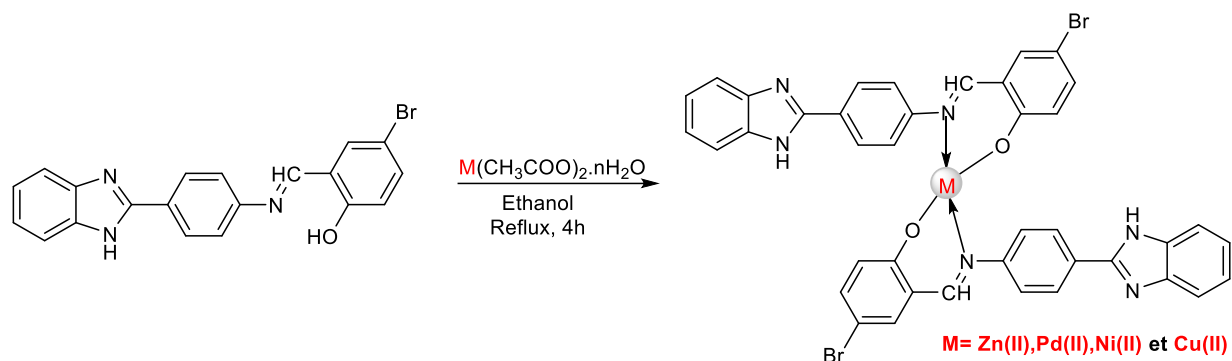


Schéma II-5 : Complexes bases de Schiff à activité antibactérienne démontrée.

De nouveaux complexes bases de Schiff dérivées de (*Z*)-1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) -*N*-benzylideneméthanamine et de 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)-*N*-(4-nitrobenzylidene)méthanamine (Schéma II-6) ont été synthétisés et testés pour leur pouvoir antibactérien *in vitro* par *G. Kumaravel et al.*⁴⁰. Les composés étudiés ont été testés contre quelques bactéries, à savoir *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Salmonella*, en utilisant la méthode de diffusion sur disque.

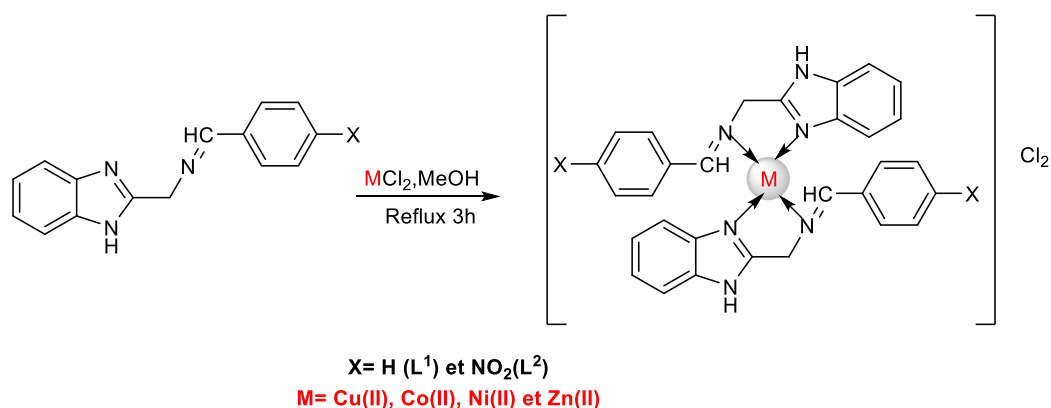


Schéma II-6 : Complexes bases de Schiff à activité antibactérienne démontrée.

Les résultats obtenus indiquent les complexes de Cu(II) possèdent une activité antibactérienne meilleure que celle des autres complexes et des ligands, contre les mêmes micro-organismes, et ce dans des conditions identiques, ces résultats concordant bien avec la littérature⁴¹.

II.6.2- Les complexes bases de Schiff comme agents anticancéreux

En plus des infections antimicrobiennes, les chimistes médicaux sont également confrontés à de grands défis pour faire face aux désagréments causés par le cancer. Nombreux sont les complexes de bases de Schiff qui possèdent une activité anticancéreuse potentielle.

A.A. Magd-El-Din et al.⁴² ont rapporté la synthèse d'une série de complexes base de Schiff, et ont testé leurs activités anticancéreuses *in vitro* sur les lignées cellulaires du cancer du sein (MCF-7), du foie (HepG2) et du poumon (A549). Les résultats indiquent que la plupart des composés préparés présentaient une inhibition contre toutes les cellules cancéreuses examinées. De plus, les complexes de zinc et de nickel sont plus puissants que la doxorubicine®, utilisée comme médicament de référence (Fig. II-9).

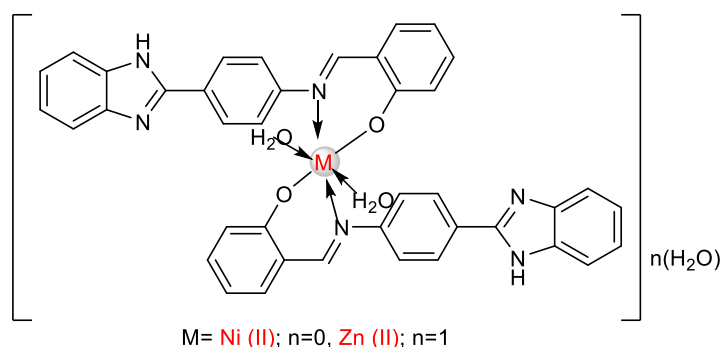


Figure II-9 : Complexes base de Schiff de Ni (II) et Zn (II) à activité anticancéreuse.

De nouveaux ligands base de Schiff et leurs complexes de cadmium correspondants ont été synthétisés par Z. Saedi et al.⁴³ Les propriétés anticancéreuses *in vitro* de tous les complexes préparés ont été évaluées contre les lignées de cellules cancéreuses HT29 et A549. Les résultats ont révélé que l'activité anticancéreuse du **CdLBr₂** est plus élevée comparée, aux ligands libres et autres complexes et que le HT29 est plus résistant que la lignée cellulaire A549.

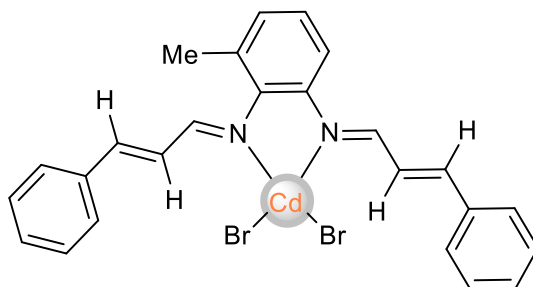


Figure II-10 : Complexe CdLBr₂ à activité anticancéreuse démontrée.

II.6.3- Les complexes bases de Schiff comme agents antifongiques

Les infections fongiques et en particulier les mycoses causées principalement par deux champignons microscopiques : *Candida et Aspergillus*, concernent des millions de personnes chaque année. En plus des infections fongiques invasives de l'homme dues en grande partie aux défenses amoindries générées par une maladie ou son traitement (cancer, infection VIH, transplantation d'organes, traitement par corticoïdes ou immunosuppresseurs)⁴⁴, les plantes et les animaux, qui constituent notre principale source alimentaire, sont également sensibles aux maladies causées par ces champignons. Non seulement pour nos besoins médicaux, mais aussi pour l'agriculture et l'élevage, la recherche de nouveaux agents antifongiques pour résoudre ce problème, reste une des préoccupations majeures en chimie médicinale.

*S. H. Sumrra et al.*⁴⁵ ont rapporté la synthèse d'une série de complexes de métaux de transition divalents tel que Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) et Zn (II) utilisant une base de Schiff comme ligand (Schéma II-7), et ont évalué leur activité antifongique contre six souches de champignons : *Trichophyton Longifusus*, *Candida Albicans*, *Aspergillus Flavus*, *Microsporium Canis*, *Fusarium Solani*, et *Candida Glabrata*.

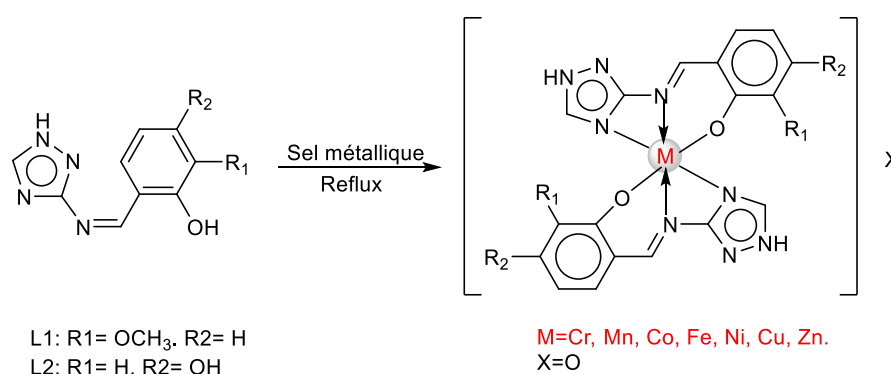


Schéma II-7 : Complexes bases de Schiff à activité antifongique démontrée.

Toute une variété de complexes de métaux de transition dérivés de trois bases de Schiff, ont été récemment rapportés par *R.K. Mohapatra et al.*⁴⁶. La plupart de ces composés ont montré une activité antifongique significative contre l'*Aspergillus flavus* et l'*Aspergillus niger*. La séquence réactionnelle est illustrée dans le schéma ci-dessous.

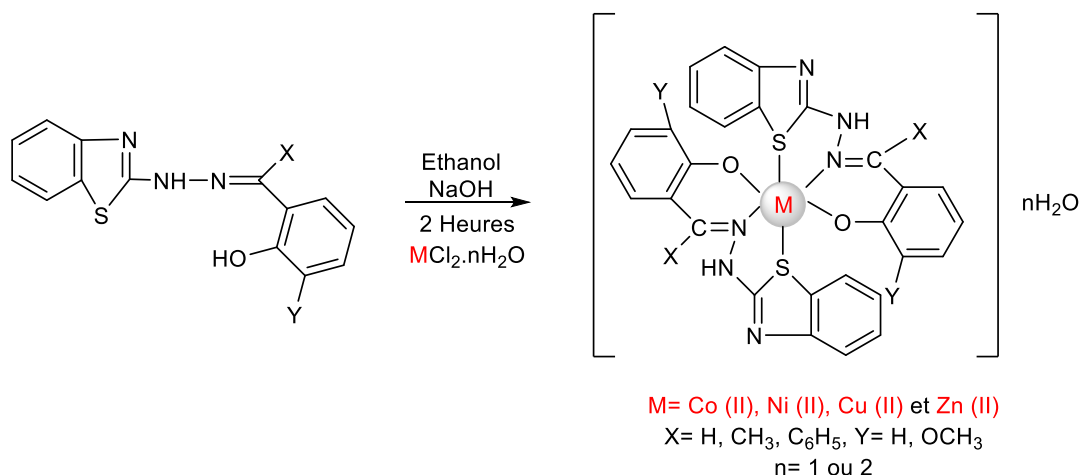


Schéma II-8 : Autres complexes bases de Schiff à activité antifongique.

II.7- Objectifs :

Les objectifs ciblés dans le cadre de cette partie de la thèse, concernent la synthèse et la caractérisation complète, par les méthodes spectroscopiques usuelles et par diffraction de rayons X, de nouveaux ligands bases de Schiff dérivés de benzimidazole et de quelques complexes de métaux de transition (Hg, Zn) dérivés de ces bases. Quelques molécules (**4** ligands et **3** complexes) ont été sélectionnées et soumises à une évaluation de leur activité anti-oxydante.

II.8- Résultats et discussion :

II.8.1- Préparation du 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-carbaldéhyde (**III**) :

Le 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-carbaldéhyde (**III**), précurseur essentiel des bases de Schiff, a été obtenu en trois étapes.

La première étape consiste à synthétiser le 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthanol (**I**), suivant la procédure standard rapportée par *Woo et al.*⁴⁷ avec quelques modifications. L'action de l'acide glycolique (1.4 eq.) sur l'*o*-phénylènediamine dans une solution d'acide chlorhydrique (4N), suivie d'une alcalinisation avec l'ammoniaque (10%) jusqu'à pH 9, donne le produit recherché avec un rendement de 88%.

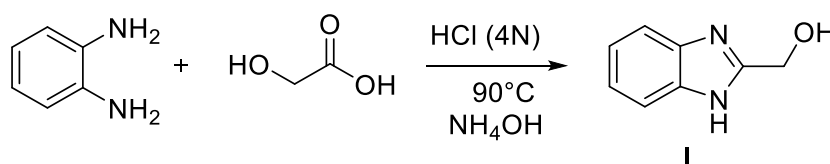


Schéma II-9 : Séquence réactionnelle de préparation du composé **I**.

La deuxième étape concerne la réaction de *N*-méthylation du composé **I**, par l'action du diméthyle sulfate dans un mélange eau/éthanol en présence de NaOH, selon le protocole de synthèse établi par *Popov et al.*⁴⁸ Après une agitation durant 30 minute à 0°C, le 1-(1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)méthanol (**II**) est récupérée par simple filtration sous vide, sous forme d'un solide blanc avec un rendement 72%.

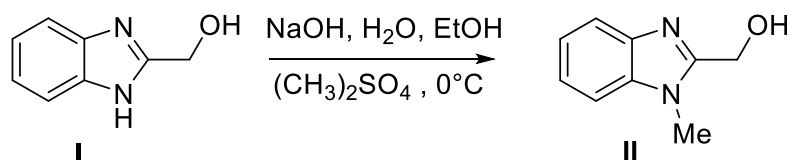


Schéma II-10 : Séquence réactionnelle de préparation du composé **II**.

La réaction d'oxydation du (1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthanol (**II**) à l'aide de dioxyde de sélénium (SeO₂, 1.1 éq) dans le toluène à T= 80-90°C, fournit le 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-carbaldehyde (**III**). Une filtration du mélange réactionnel sur colonne de Célite est nécessaire pour éliminer le résidu sélénié, qui reste bloquer dans la colonne, en utilisant l'éther diéthylique comme éluant. Le composé (**III**) est obtenu avec un rendement de 79%.

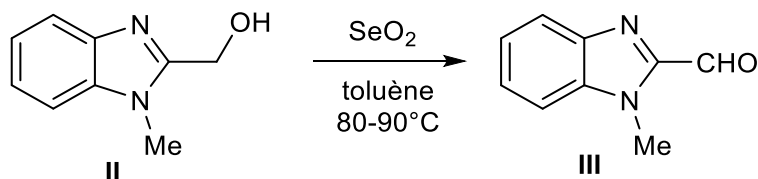


Schéma II-11 : Séquence réactionnelle de préparation du composé **III**.

L'analyse des résultats spectroscopiques (IR et résonance magnétique nucléaire) du composé **III** confirme la structure proposée. Le spectre IR montre en particulier la présence d'une bande fonctionnelle majeure à 1689 cm⁻¹ attribuée à la fonction carbonyle. La RMN ¹H montre des signaux dans l'intervalle [7.94-7.47] ppm sous forme de multiplets assignés aux protons aromatiques, le proton aldéhydique résonne à 10.12 ppm, et ceux du méthyle porté par l'azote à 4.15 ppm sous forme de singulet d'intégration 3H.

II.8.2- Préparation du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one (**V**)

Le 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one (**V**) a été préparé en deux étapes selon le protocole décrit par *B. Mathew et al.*⁴⁹, la synthèse du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthanol (**IV**) à partir de l'*orthophénylène*diamine, suivie d'une réaction d'oxydation.

Le composé intermédiaire **IV** est obtenu par action de l'acide lactique sur l'*o*-phénylènediamine, dans un processus sans solvant pendant trois heures de reflux. Le traitement du mélange réactionnel avec une solution de NaOH 10% (neutralisation) donne le produit recherché avec un rendement de 40%. Ensuite, l'oxydation du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthanol (**IV**) à l'aide de K₂Cr₂O₇ en milieu acide (H₂SO₄) conduit au 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one (**V**) avec un rendement de 80%. La séquence réactionnelle est décrite ci-dessous.

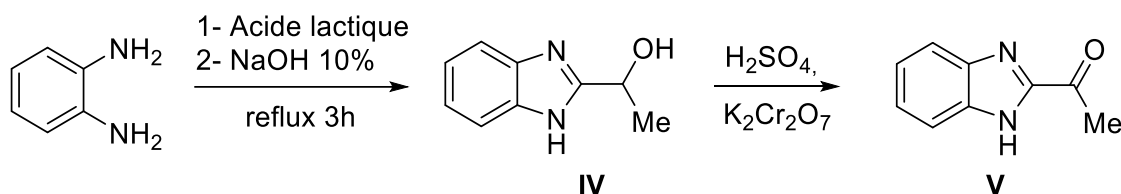


Schéma II-12 : Préparation du composé (**V**).

La structure du composé **V** a été confirmée par analyse spectroscopique. En effet, le spectre RMN ¹H montre des signaux sous forme de multiplets attribués aux quatre protons aromatiques entre 7.91 et 7.35 ppm, le proton N-H résonne à 10.62 ppm, et ceux des protons du méthyle à 2.85 ppm sous forme de singulet d'intégration 3H.

II.8.3- Synthèse des bases de Schiff

Dans un premier lieu, la synthèse des bases de Schiff a été réalisée dans les conditions classiques. La réaction consiste à faire réagir le 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-carbaldéhyde et les dérivés d'anilines (rapport 1 :1), en présence d'acide acétique comme catalyseur au reflux de l'éthanol absolu pendant 24 heures. Après refroidissement, le résidu obtenu est filtré, lavé avec un mélange EtOH/eau puis recristallisé dans l'éthanol. Les ligands **L1** et **L2** ont été obtenus avec des rendements de 39% et 54% respectivement.

Dans l'objectif d'améliorer les rendements dans la réaction de synthèse des bases de Schiff, nous avons utilisé la technique de l'irradiation micro-ondes. L'intérêt de cette technique dans la synthèse organique a considérablement augmenté au cours de ces dernières années. Une étude récente rapportée par A. Mermer et al.⁵⁰, a montré que l'utilisation de l'irradiation micro-ondes dans la réaction de condensation a permis l'obtention de bases de Schiff en un temps très court (3 minutes au lieu de 3 heures dans les conditions conventionnelles) avec des rendements excellents (≥ 96%).

Nous avons donc utilisé cette technique dans la synthèse des bases de Schiff. Ainsi, un mélange de l'aldéhyde **III** et de l'aniline a été soumis à une irradiation micro-onde dans un milieu

sans solvant pendant 4 minutes à 90 °C. Les ligands (**L1-L5**) (Schéma II-13) ont été obtenus avec d'excellents rendements (86-97%).

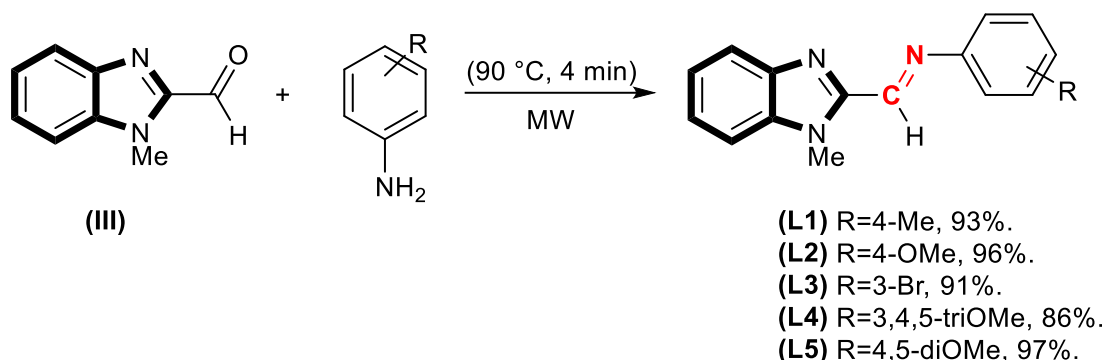


Schéma II-13 : Préparation des ligands bases de Schiff **L1-L5**.

Les structures des ligands bases de Schiff **L1-L5** ont été caractérisées par spectroscopie infra-rouge (IR), résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et RMN ^{13}C , et par spectrométrie de masse (SM-ESI).

Les spectres IR des ligands **L1-L5** (Fig. II-12) montrent, outre la disparition de la bande de vibration assignée à la fonction carbonyle, l'apparition de bandes dont la fréquence de vibration se situe dans l'intervalle de 1631-1624 cm^{-1} et qui sont attribuées à la fonction imine (C=N). Pour les ligands **L2**, **L4** et **L5** les bandes de vibrations observées dans l'intervalle 2942-2927 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupements méthoxyles, ceux des C-H lié à l'azote apparaissent dans la même zone [2942-2927] cm^{-1} . Les spectres IR des cinq ligands sont pratiquement similaires et sont en accord avec ceux obtenus pour les mêmes types de composés⁵². Pour la comparaison, les spectres Infra-Rouge superposés des ligands **L1-L5** sont illustrés dans la figure ci-dessous :

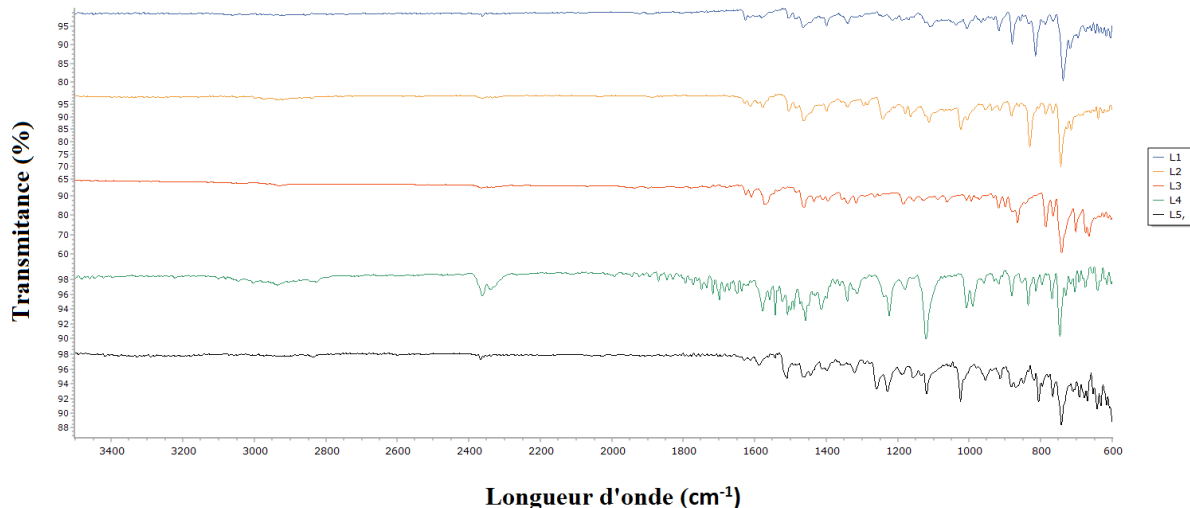


Figure II-11 : Spectres IR superposés des ligands **L1-L5**.

Nous exposons dans ce qui suit une étude détaillée de la caractérisation du ligand **L2** (Fig.II-12), pris comme modèle représentatif.

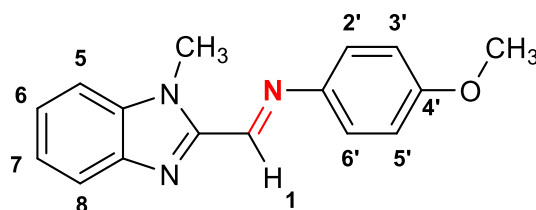


Figure II-12 : Structure du ligand **L2**.

II.8.3.1- Caractérisations spectroscopiques du ligand **L2**

➤ Le spectre RMN ^1H du ligand **L2** (Fig. II-13), montre entre autres, un signal singulet d'intégration 1H attribué au proton C-H de la fonction imine à 8.83 ppm, un doublet dédoublé avec $J = 7.1$ et 2.8 Hz d'intégration 1H à 7.87 ppm assigné au proton du noyau benzimidazole (H8) et un signal sous forme d'un multiplet d'intégration 3H à 7.48-7.35 ppm attribué aux trois autres protons du noyau benzimidazole (H5, H6, H7). Les protons H2' et H6' du noyau benzénique résonnent à 7.37 ppm sous forme d'un doublet dédoublé d'intégration 2H avec des constantes de couplage $J = 6.8$ et 3.1 Hz, les deux autres protons H3' et H5' donnent un signal similaire à 6.99 ppm (dd, 2H, $J = 6.9$ et 2.1 Hz). A champ fort, on observe un signal sous forme d'un singulet d'intégration 3H à 4.32 ppm attribué aux protons du groupement N-CH₃ et un second singulet d'intégration 3H à 3.79 ppm assigné aux protons du groupement O-CH₃ du noyau phényle. En RMN du ^{13}C , on observe en particulier la présence des deux signaux assignés aux deux carbones hybridés sp^3 N-CH₃ et O-CH₃ qui résonnent à respectivement à 32.3 et 56.2 ppm.

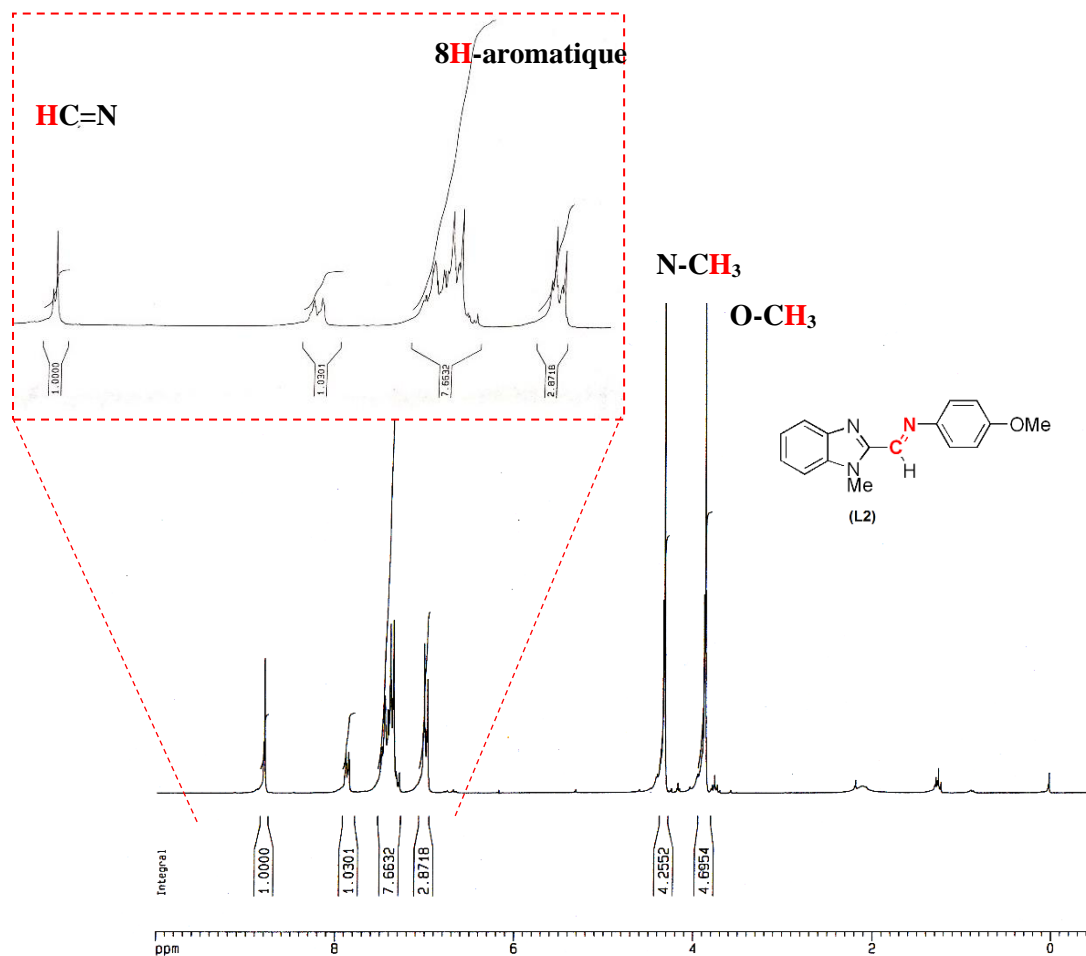


Figure II-13 : Spectre RMN ^1H du ligand L2.

➤ Le spectre de masse de la base de Schiff L2 (Fig.II-14), montre la présence du pic caractéristique qui est également le pic moléculaire, correspondant à $[\text{M}+\text{H}]^+$ pour $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} + \text{H}^+]$ qui apparait à $m/z = 266.13$ (100%), ce qui est en parfait accord avec m/z calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} = 265.12$.

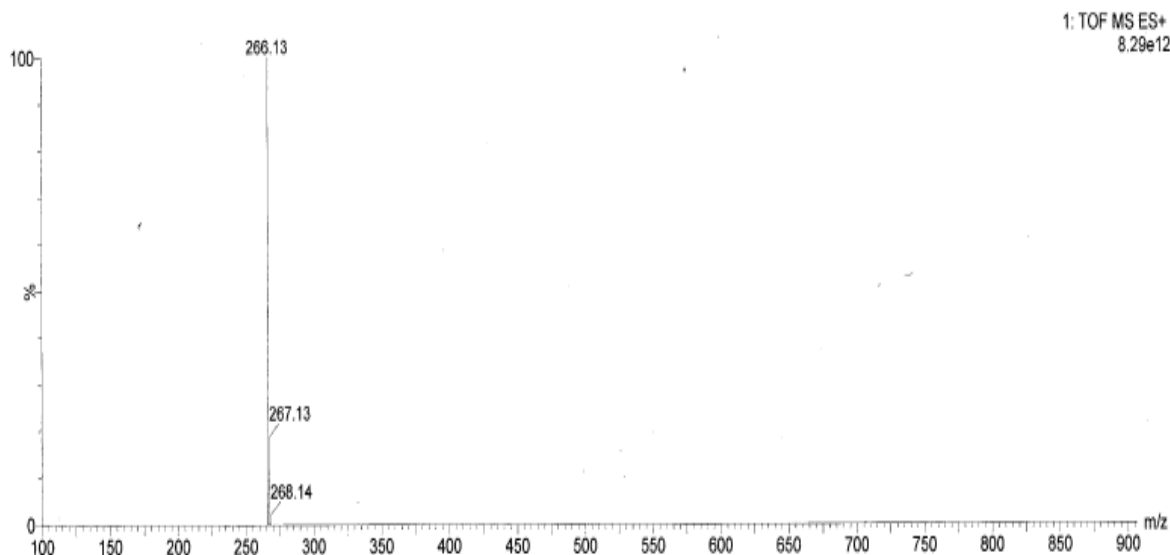


Figure II-14 : Spectre de masse du ligand **L2**.

La structure du ligand **L2** a été également caractérisée par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée d'EtOH.

➤ L'analyse par diffraction des rayons X, montre que l'unité asymétrique du ligand **L2**, le *N*-(4-méthoxyphényl)-1-(1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthanimine, est constituée d'un noyau 1-méthylbenzimidazole et d'un cycle benzénique monosubstitué par un groupement OMe en position *para*, reliés entre eux par une fonction imine «C=N» caractéristique de cette famille de composés. La représentation ORTEP de la structure cristalline est illustrée dans la figure ci-dessous :

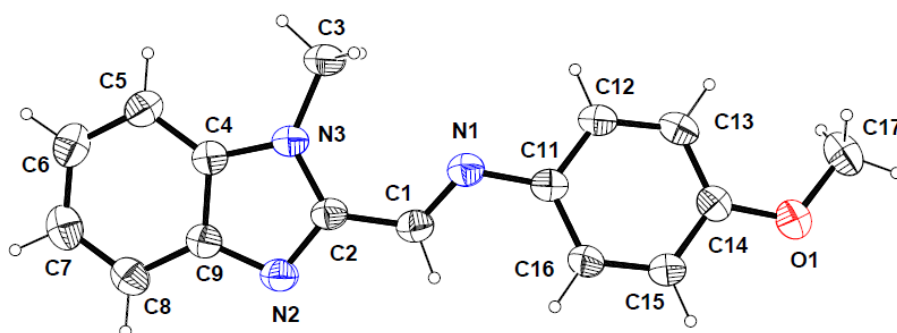


Figure II-15 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du composé **L2**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Le ligand **L2** cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique avec quatre motifs par maille ($Z=4$). L'angle de torsion C2-C1-N1-C11 dans cette structure est de $-176.56(16)^\circ$, ce qui indique que le ligand base de Schiff adopte une configuration *anti* "E", ce qui est

conforme avec les composés contenant cette double liaison ($-C=N-$)⁵¹. Les deux cycles, benzimidazole et phényle, ne sont pas coplanaires et forment un angle dièdre de 15.42 (8) °. Le tableau II-1 regroupe l'ensemble des données cristallographiques.

Tableau II-1 : Données cristallographiques et résultats d'affinements du ligand **L2** :

Composé	L2
Formule empirique	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O
Masse molaire	265.31
T (K)	293
λ (Mo)(Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	8.5111 (7)
<i>b</i> (Å)	10.3302 (8)
<i>c</i> (Å)	15.8267 (13)
β (°)	71.325(3)
<i>V</i> (Å ³)	1385.52 (19)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc}	1.272
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.405
<i>F</i> (0 0 0)	560
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.15 × 0.1 × 0.05
Domaine angulaire (°)	3.1 à 24.7
Réflexions mesurées	12838
Réflexions Indépendante (<i>R</i> _{int})	4024 (0.062)
Completeness (%)	91.0
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.746/ 0.637
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²
Données/restreints/paramètres	4024/0/181
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.06
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.06, 0.169
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.114, 0.216
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.23/ -0.31

L'empilement cristallin est assuré par des interactions intermoléculaires faibles de type (C-H... π) formées entre le C12 du phényle et le centroïde Cg1 du cycle benzénique du noyau benzimidazole (H12...Cg1 est de 2.98 Å, l'angle C12-H12...Cg est de 152°, code de symétrie : x,1/2-y,-1/2+z. Fig. II-16b) et entre le C13 du noyau phényle et le centroïde du noyau imidazole Cg2 (H13...Cg2 est de 2.90 Å, l'angle C13-H13...Cg est de 135°, code de symétrie : x,1/2-y,-1/2+z, Fig. II-16a).

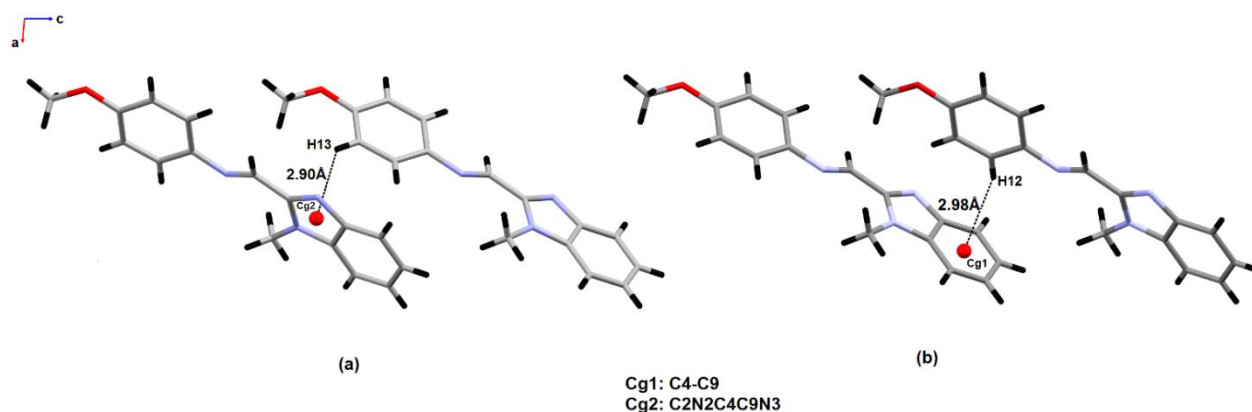


Figure II-16 : Interactions intermoléculaires de type C-H... π dans le ligand **L2**.

Dans cette structure, la tridimensionnalité de l'empilement cristallin est assurée par une interaction intermoléculaire de type π ... π établie entre les centroïdes des cycles imidazoles Cg2...Cg2 de 3.5061(11) Å (code de symétrie : 2-x,1-y,1-z), l'angle dièdre entre plans est de 0° avec un glissement de 0.213 Å (Fig.II-17).

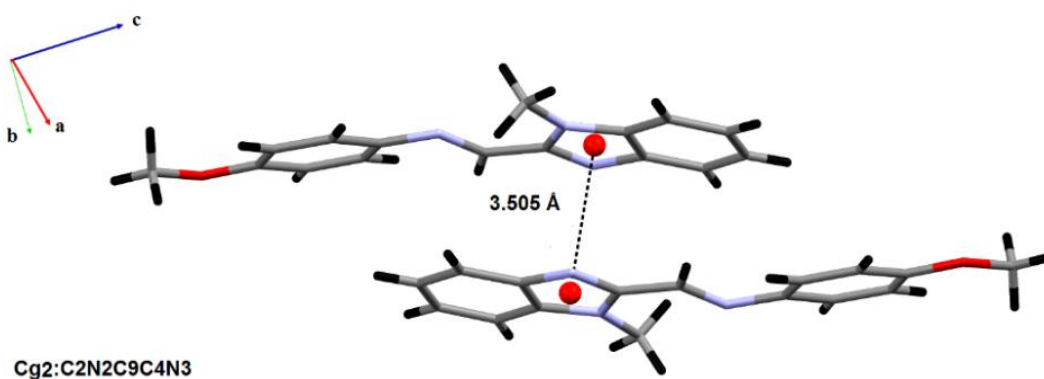


Figure II-17 : Interactions intermoléculaires de type π ... π dans le ligand **L2**.

II.8.3.2- Synthèse du ligand **L6**

Cette réaction a été appliquée, dans les mêmes conditions réactionnelles en utilisant la même technique décrite précédemment, pour la préparation du ligand (**L6**), où le noyau 1-méthylbenzimidazole est remplacé par le 1*H*-benzimidazole. La base de Schiff est obtenue avec un rendement de 90% suite à la réaction de condensation entre le 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)éthan-1-one (**V**) et la *p*. anisidine (Schéma II-14).

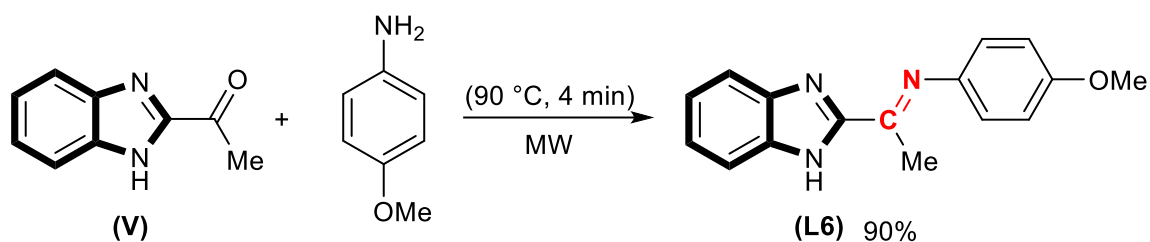


Schéma II-14 : Préparation du ligand base de Schiff L6.

II.8.4- Synthèse des complexes bases de Schiff de Hg(II):

Depuis de nombreuses années, la chimie de coordination du mercure (II) a fait l'objet de plusieurs études⁵³ en raison des importants effets toxicologiques que ce dernier exerce sur les organismes vivants⁵⁴. Bien que toxique pour l'homme même à faible dose, le mercure reste un polluant majeur pour l'écosystème dans lequel nous vivons. Cette pollution est principalement occasionnée lors de la récupération de particules d'or (orpaillage). Cependant les composés du mercure (II) sont utilisés dans divers domaines tels que l'industrie papetière, les peintures, les cosmétiques, les conservateurs, les thermomètres et, dans une moindre mesure, dans la fabrication des piles au mercure⁵⁵.

Nous présenterons dans ce qui suit, la synthèse et la caractérisation par diffraction de RX de nouveaux complexes de Hg (II).

Le traitement des ligands **L2-L5** par une quantité équimolaire de HgCl₂ en solution aqueuse à la température ambiante, conduit instantanément à la formation d'un précipité, qui après 5 min d'agitation, est filtré puis lavé avec de l'eau pour donner les complexes dinucléaires de mercure **2-5** avec d'excellents rendements (87%-95%) (Schéma II-15), alors que la réaction de HgCl₂ avec la base de Schiff **L1**, dans les mêmes conditions, conduit à un mononucléaire inattendu (complexe **1**) avec un rendement de 94% (Schéma II-16). On notera que les complexes obtenus sont stables à l'air avec des points de fusion élevés et sont insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques courants, tels que l'acétonitrile, le chloroforme, l'éthanol, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le dioxane, le toluène et le tétrahydrofurane. Ils sont peu solubles dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

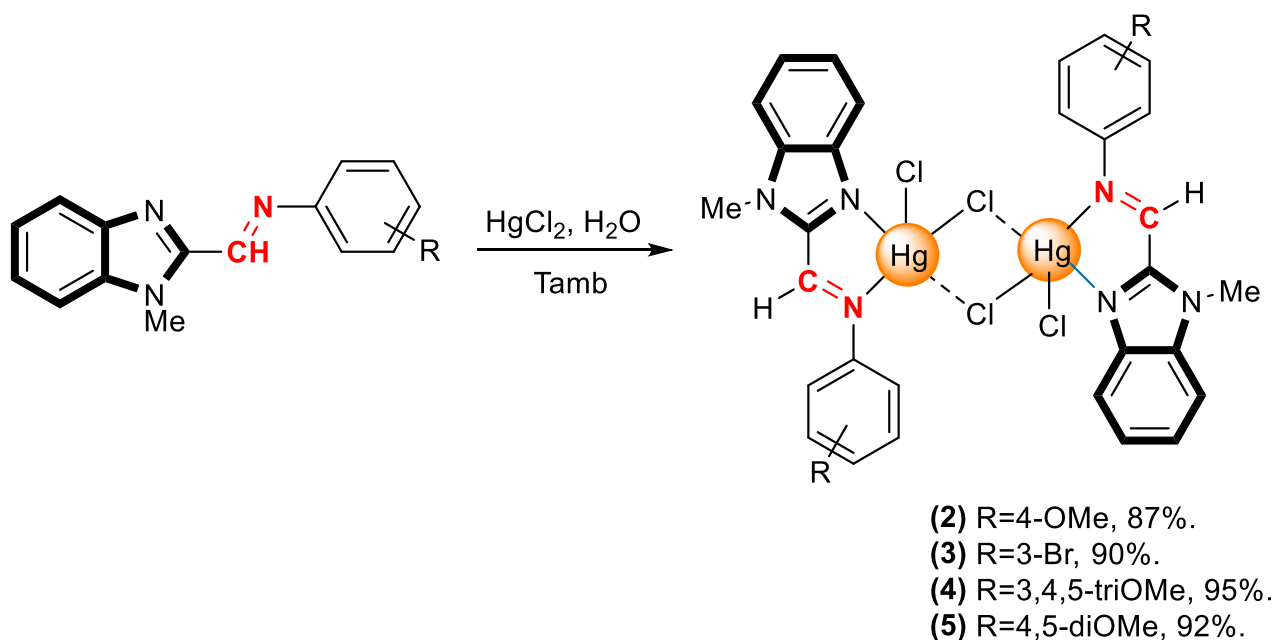


Schéma II-15 : Préparation des complexes dinucléaires de Hg (II) (**2-5**).

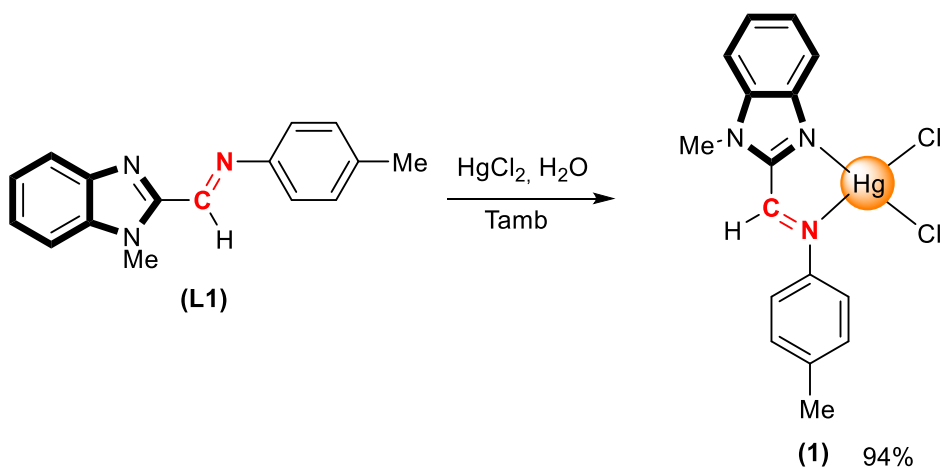


Schéma II-16 : Préparation du complexe **1** mononucléaire de Hg (II).

Pour le complexe **6**, la même procédure que précédemment a été suivie (ratio 1 :1, base de Schiff **L6**/HgCl₂, température ambiante), sauf que le solvant utilisé est l'acétonitrile. Le complexe dinucléaire de Hg (II) a été obtenu avec un rendement de 92%.

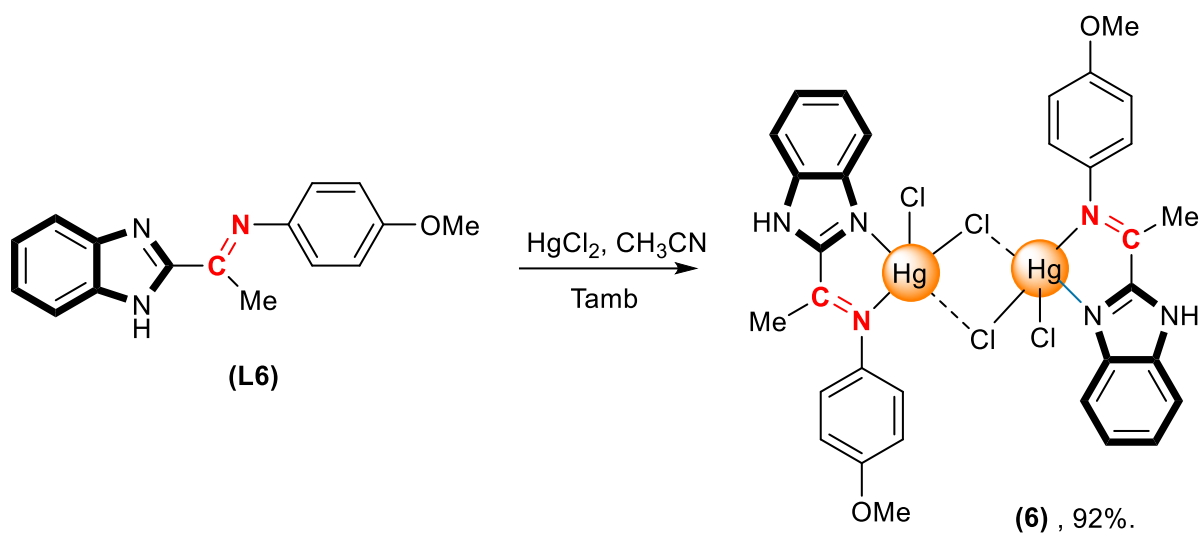


Schéma II-17 : Préparation du complexe dinucléaire de Hg (6).

Les structures des complexes **1**, **2**, **3**, **4** et **6** ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur des monocristaux, obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée d'un mélange éthanol/DMF dont les données cristallographiques et les résultats d'affinements sont rassemblés dans le tableau II-2 (le complexe **5** est en cours d'identification).

Tableau II-2 : Données cristallographiques et résultats d'affinements des complexes **1, 2, 3, 4 et 6**

Composé	1	2	3	4	6
Formule empirique	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ HgN ₃	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ HgN ₃ O, C ₃ H ₇ NO	C ₃₀ H ₂₄ Br ₂ Cl ₄ Hg ₂ N ₆	C ₃₆ H ₃₈ Cl ₄ Hg ₂ N ₆ O ₆	C ₃₂ H ₂₈ Cl ₄ Hg ₂ N ₆ O ₂
Masse molaire	520.80	609.89	1171.33	1193.70	1071.58
T (K)	296 (2)	296 (2)	296 (2)	296 (2)	296 (2)
λ (Mo)(Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P2 ₁ /c	P-1	P-1	P-1
a (Å)	7.7131 (13)	9.5154 (3)	9.0860 (3)	8.4070 (7)	8.5055 (2)
b (Å)	9.5225 (15)	21.7016 (7)	10.2685 (3)	9.8677 (8)	9.8773 (3)
c (Å)	11.1596 (19)	11.0006 (3)	10.7122 (3)	12.9295(11)	11.2851 (3)
α (°)	94.024 (7)	90	67.450 (1)	109.605 (3)	79.279 (1)
β (°)	91.890 (8)	110.361 (1)	74.285 (1)	96.205 (4)	68.938 (1)
γ (°)	96.006 (7)	90	69.691 (1)	103.233 (4)	71.366 (1)
V (Å³)	812.5 (2)	2129.68 (11)	854.63 (5)	963.39 (14)	835.64 (4)
Z	2	4	1	1	1
D_{calc}	2.129	1.902	2.276	2.058	2.129
Coefficient d'absorption (mm⁻¹)	9.80	7.50	11.65	8.29	9.54
F (0 0 0)	492	1176	544	572	506
Dimensions du monocristal (mm³)	038×0.10×0.05	0.41 0.33 ×0.1	0.28×0.23 ×0.18	0.24 ×0.08×0.06	0.50 × 0.13 × 0.12
Domaine angulaire (°)	4.4–36.1	2.6 -22.2	2.4-29.7	2.5 -31.0	2.7-27.5
Réflexions mesurées	28254	19731	18140	30639	15768
Réflexions Indépendantes (R_{int})	7747 (0.031)	4663 (0.037)	5021 (0.025)	8419 (0.022)	3780 (0.018)
Correction d'absorption	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.747/0.511	0.746/0.554	0.746/0.395	0.747/0.513	0.746/0.538
Méthode d'affinement	F ²	F ²	F ²	F ²	F ²
Données/restreints/paramètres	7747/0/199	4663 /7/263	4947/0/209	8419 /0/244	3780/0/210
Goodness-of-fit (GOF) sur F²	1.15	1.07	1.08	1.12	1.18
R₁, wR₂ [I > 2σ(I)]	0.041, 0.132	0.036, 0.085	0.033,0.089	0.029,0.075	0.027, 0.083
R₁, wR₂ (toutes les données)	0.051, 0.136	0.066,0.096	0.046,0.096	0.044,0.097	0.030, 0.085
Densité résiduelle (e Å⁻³)	3.95, -2.27	1.18, -0.76	1.11, -1.39	1.37, -1.20	1.304, -0.98

II.8.4.1- Etude cristallographique du complexe 1 :

Le complexe mononucléaire **1** est représenté sur la figure II-18, cristallise dans le système triclinique du groupe d'espace P-1. L'atome de Hg^{II} est entouré par deux atomes d'azote provenant du ligand **L1** formant une chélation et par deux atomes de chlore, donnant un complexe tétra-coordonné. Les angles N1-Hg1-N2 et Cl1-Hg1-Cl2 sont respectivement de 71,31(15) et 116,40(5) °. Les longueurs des liaisons entre le centre métallique et les atomes d'azote donneurs sont de 2,232(4) Å pour Hg1-N2 et de 2,469 (4) Å pour Hg1-N1 (on notera que la liaison N(imine)-Hg est plus longue que celle N(benzimidazole)-Hg. De même, la liaison Hg-Cl1 (2.4245(15) Å) est plus longue que Hg-Cl2 (2.3716(15) Å) (Tableau II-3). Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans des structures similaires⁵⁶. En conséquence, le composé tétra-coordonné adopte une géométrie tétraédrique déformée avec une valeur de paramètre géométrique $\tau_4 = 0.83$.

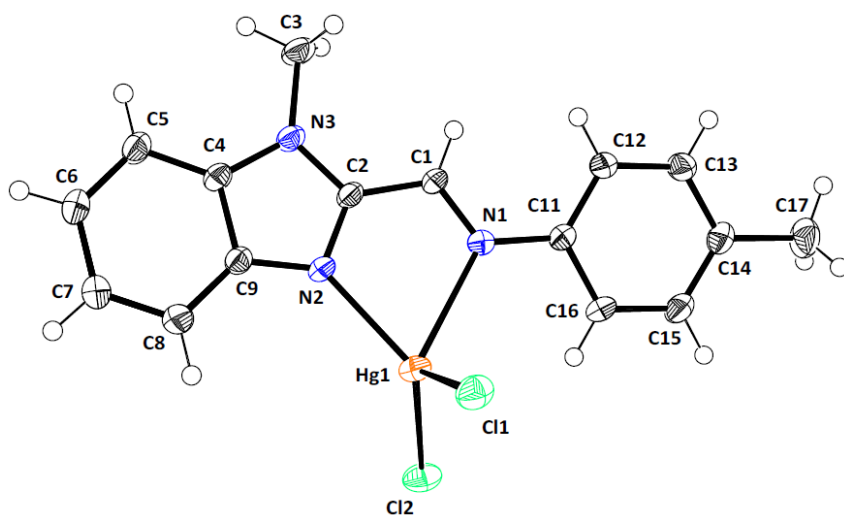


Figure II-18 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du composé **1**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Tableau II-3 : Longueurs de liaison et les angles sélectionnés dans la structure **1**.

Distance (Å)		Angle (°)	
Hg1-N1	2.469 (4)	N1-Hg1-Cl1	102.38 (11)
Hg1-N2	2.232 (4)	N1-Hg1-Cl2	117.34 (11)
Hg1-Cl1	2.4245 (15)	N2-Hg1-Cl1	112.27 (12)
Hg1-Cl2	2.3716 (14)	N2-Hg1-Cl2	126.07 (12)
		N1-Hg1-N2	71.31 (15)
		Cl1-Hg1-Cl2	116.40 (5)
		N1-Hg1-Cl1	102.38 (11)
		Hg1-N1-C1	112.2 (3)
		Hg1-N1-C11	123.9 (3)
		Hg1-N2-C2	116.3 (3)

Deux liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl relient deux molécules indépendantes dans cette structure, générant des chaînes infinies de molécules qui se déploient le long de l'axe a en formant des cycles alternés de motifs $R_2^2(14)$ et $R_2^2(12)$ (Fig.II-19, Tableau II-4). Deux interactions de type $\pi\cdots\pi$ (code de symétrie : -x,1-y,1-z) de 3.7619 Å et 3.9664(7) Å sont également observées (Fig.II-19, Tableau II-4). L'ensemble de ces interactions renforce et maintient la cohésion de la structure cristalline du complexe **1**.

Tableau II-4 : Distances et angles des liaisons hydrogène et autres interactions de type $\pi\cdots\pi$ opérants dans la structure cristalline **1**.

D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
C3-H3B...Cl2 ⁱ	0.96	2.78	3.652 (6)	152
C12-H12...Cl12 ⁱⁱ	0.93	2.85	3.780(5)	176
Cg1-Cg3			3.7619(6)	
Cg1-Cg3			3.9664 (7)	

Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z, (ii) -x, -y+1,-z+1

Cg1: C2N2C4C9N3; **Cg3**: C11-C16

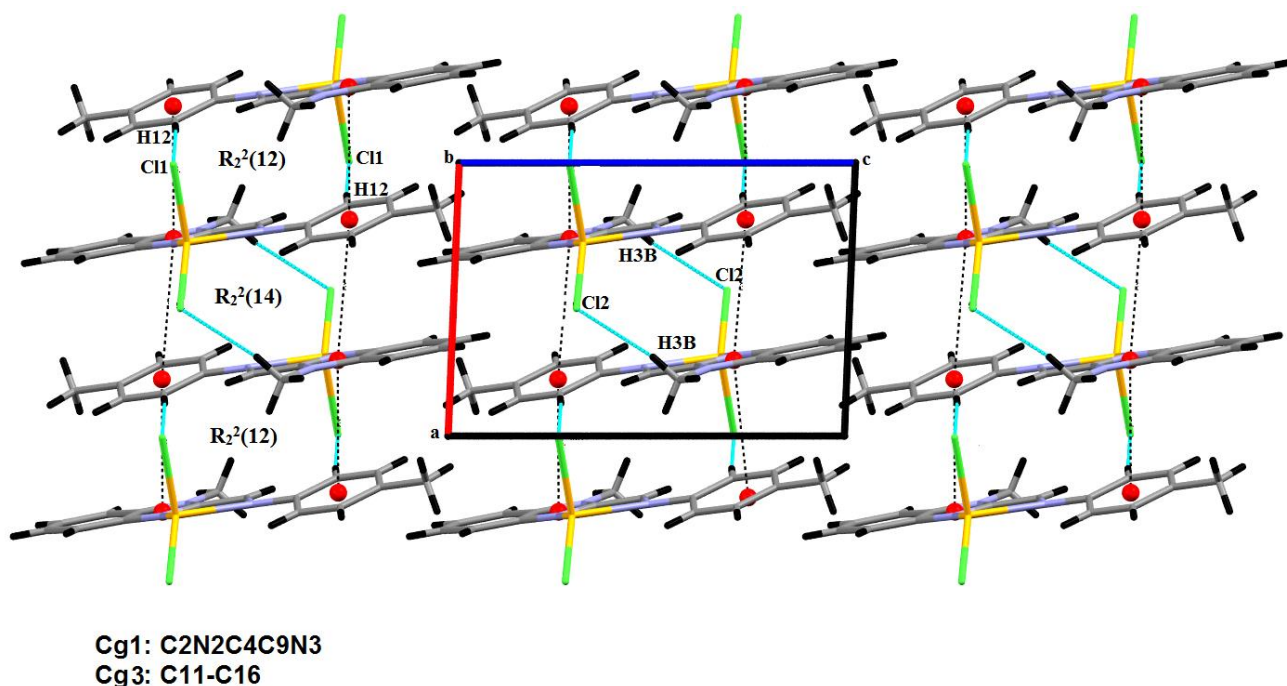


Figure II-19 : Représentation des liaisons hydrogène et interactions intermoléculaires de type $\pi\cdots\pi$ dans le complexe **1**.

II.8.4.2- Les complexes dinucléaires 2, 3, 4 et 6 :

Les structures moléculaires des complexes 2, 3, 4 et 6, déterminées par diffractions des rayons X sur un monocristal, sont représentées sur les figures II-20-23.

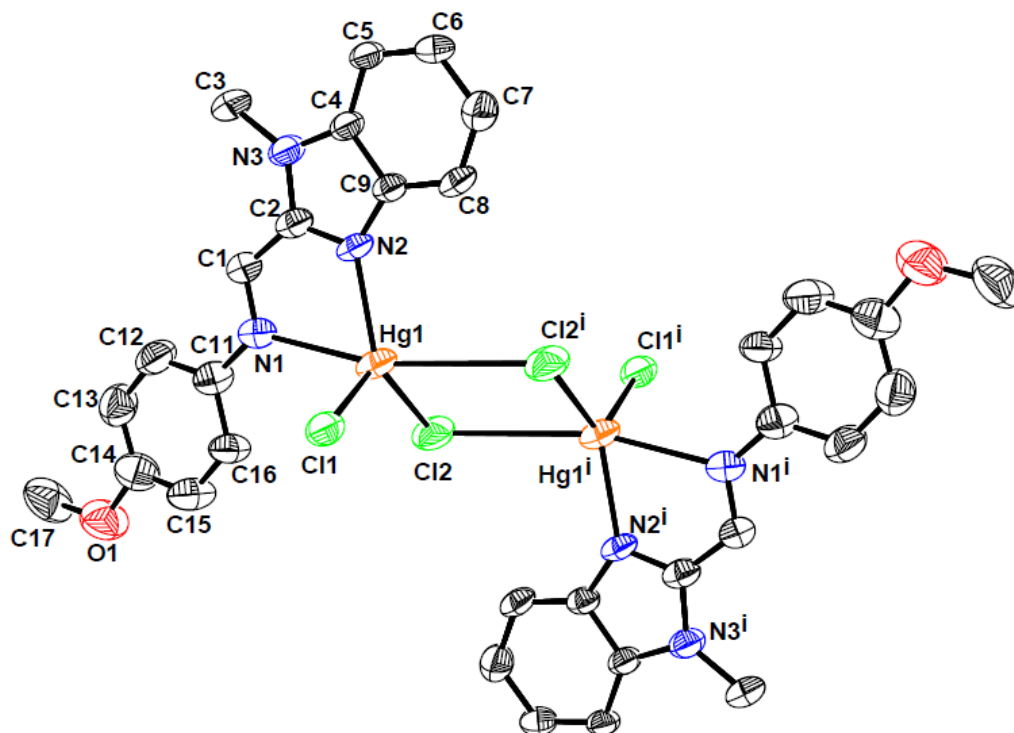


Figure II-20 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe 2. La molécule du solvant (DMF) et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Code de symétrie (i) $-x, 1-y, 2-z$.

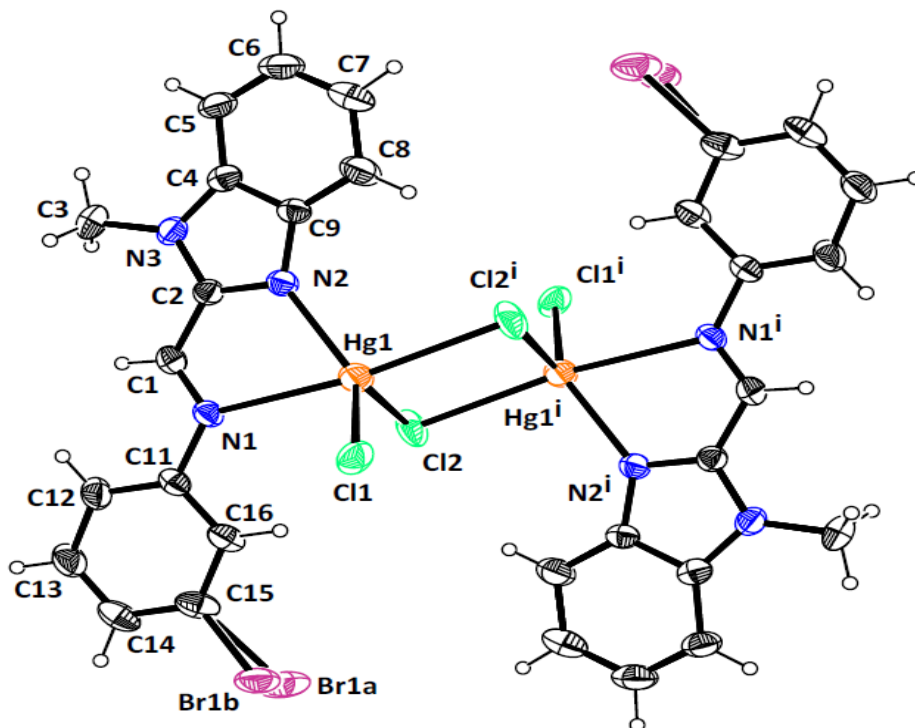


Figure II-21 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe 3. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Code de symétrie (i) $1-x, 1-y, -z$.

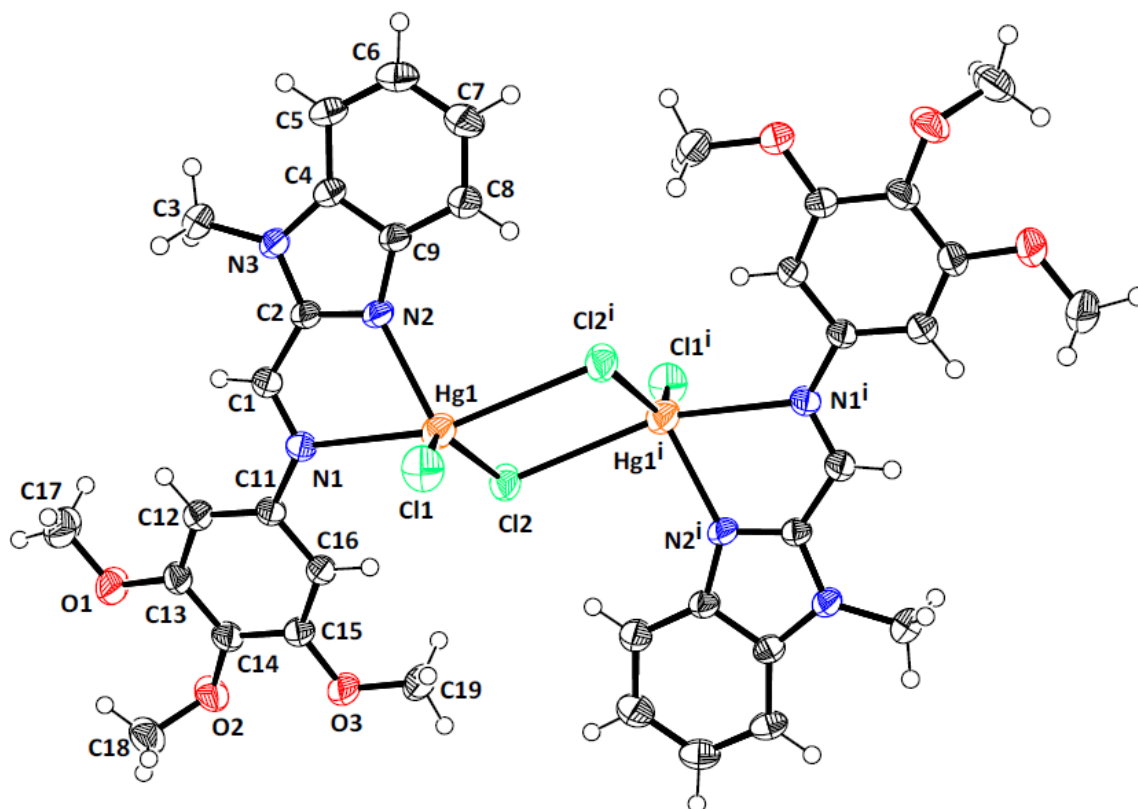


Figure II-22 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe **4**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Code de symétrie (i)-x, -y, 1-z.

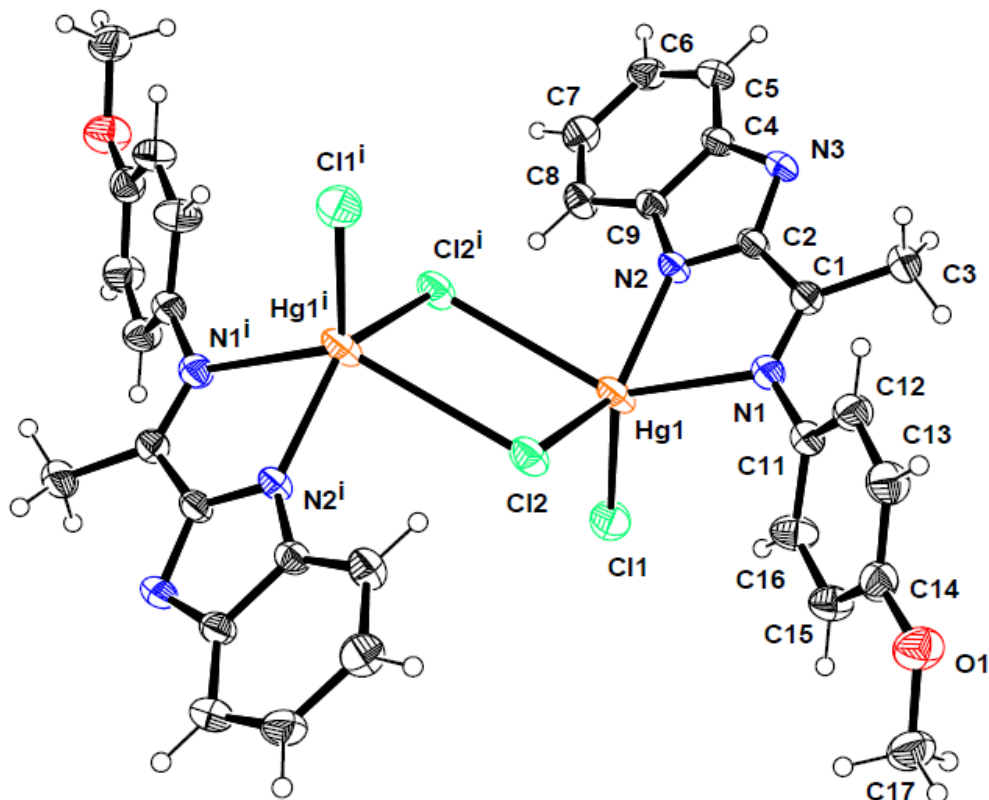


Figure II-23 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe **6**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Code de symétrie (i) 2-x, 1-y, -z.

Les complexes **3**, **4** et **6** cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec une seule molécule par maille ($Z=1$), alors que le complexe **2** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P2₁/c avec quatre molécules par maille ($Z=4$). Ce sont des composés dinucléaires ponté par des atomes de chlore et organisé autour d'un centre d'inversion. Le pont est asymétrique avec des distances Hg1-Cl2 de 2.3868(13) et 3.2956(16) Å pour le complexe **2**, 2.5565(12) et 2.7169(10) Å pour le complexe **3**, 2.3966(8) et 3.0828(8) Å pour le complexe **4**, 2.4743(11) et 3.0843(12) Å pour le complexe **6**. En conséquence, les distances qui séparent les deux centres métalliques Hg1-Hg1ⁱ seront différentes, et sont de 4.4708 (6) Å, 3.8356(3) Å, 4.2040(4) Å et 4.3360(4) Å pour les complexes **2**, **3**, **4** et **6**, respectivement.

Dans chaque composé, Les ligands base de Schiff **L2**, **L3**, **L4** et **L6** se coordonnent à l'ion Hg (II) formant une chélation à travers les deux atomes d'azote, celui du groupement imine (N1) et celui porté par le noyau benzimidazole (N2) avec des distances Hg1-N de 2.217(5) Å et 2.582(5) Å pour le complexe **2**, 2.217(3) Å et 2,666(3) Å pour le complexe **3**, 2.306(2) Å et 2.644(2) Å pour le complexe **4**, 2.205(3) et 2.511(3) Å pour le complexe **6**. La longueur de liaison Hg-N2 (benzimidazole) est plus courte que la liaison Hg-N1 (imine) dans les quatre complexes (Tableau II-5). La différence Δ (Hg-N) varie de 0,30 à 0,45 Å. L'angle N1-Hg1-N2 varie de 68,87(8) ° à 70,97 (13) ° et Cl1-Hg1-Cl2 varie de 101,12 (5) ° à 134,57 (4) ° (Tableau II-5). Les distances et les angles de liaison sélectionnés dans les quatre composés sont comparables à ceux trouvés dans les complexes de mercure similaires⁵⁷. Dans les composés **2**, **3**, **4** et **6**, les angles dièdres entre les plans moyens des noyaux benzimidazole et phényle sont respectivement de 6,2(3) °, 8,1(2) °, 14,47(12) ° et 42.0(2) °. Les angles dièdres entre les plans moyens des cycles chélatants à cinq et le benzimidazole sont respectivement de 0.7(2) °, 3.87(17) °, 4,51(10) ° et 4,81(16) ° pour **2**, **3**, **4** et **6**.

Tous les complexes présentent une géométrie pyramidale à base carrée déformée dont le centre est occupé par l'ion métallique, les quatre atomes N1, N2, Cl₂ et Cl₂ⁱ définissent le plan équatorial, et l'atome de chlore Cl1 en position axiale, avec des valeurs de paramètre géométrique $\tau_5 = \beta - \alpha/60^\circ$ de 0.30, 0.27, 0.24 et 0.019 pour les complexes **2**, **3**, **4**, et **6** respectivement.

Tableau II-5 : Longueurs de liaison et les angles sélectionnés dans les complexes **2-6**.

	2	3	4	6
	Distance (Å)			
Hg1-N1	2.580(4)	2.666(3)	2.644(2)	2.511 (3)
Hg1-N2	2.216(4)	2.217(3)	2.306(2)	2.205 (3)
Hg1-Cl1	2.4570(14)	2.3889(11)	2.3870(10)	2.4341 (13)
Hg1-Cl2	2.3868(13)	2.5565(12)	2.3966(8)	2.4743 (11)
Hg1-Cl2ⁱ	3.2956(16)	2.7169(10)	3.0828(8)	3.0843(12)
	Angle (°)			
N1-Hg1-Cl1	96.98(9)	96.38(8)	104.20(6)	114.57(9)
N1-Hg1-Cl2	103.50(9)	86.37(7)	96.63(5)	96.71(9)
N2-Hg1-Cl1	107.98(11)	132.18(9)	105.00(7)	121.72(10)
N2-Hg1-Cl2	135.05(11)	108.29(9)	120.17(7)	136.96(9)
Cl1-Hg1-Cl2	116.96(5)	116.25(5)	134.57(4)	101.12(5)
N2-Hg1-N1	70.97(13)	69.26(11)	68.87(8)	70.63(12)
Hg1-N1-C1	109.6(3)	109.2(2)	110.65(18)	113.5 (3)
Hg1-N1-C11	128.2(3)	128.6(3)	127.46(17)	122.4 (3)
Hg1-N2-C2	116.8(3)	118.9(2)	117.44(17)	117.3 (3)
Hg1-N2-C9	136.3(3)	135.4(3)	136.0(2)	135.6 (3)

La structure cristalline des complexes dinucléaires **2**, **3**, **4** et **6** est fortement confortée par la présence de liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl et/ou C-H...O inter et intramoléculaires, des interactions de type C-H...Cg et π - π (Tableau II-6).

Tableau II-6 : Distances et angles des liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...Cl et autres interactions de type C-H...Cg et Cg...Cg opérants dans la structure cristalline des complexes **2-6**.

D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
(Complexe 2)				
C3-H3C...Cl1 ⁱ	0.96	2.87	3.798(6)	162
C5-H5...Cl1 ⁱⁱ	0.93	2.93	3.801(5)	157
C8-H8...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.85	3.729(5)	158
C12-H12...Cl1 ⁱ	0.93	2.92	3.762(5)	151
C4A-H4A1...Cl2 ^{iv}	0.96	2.70	3.497(18)	141
C4A-H4A2...O1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.54	3.50 (2)	178
C17-H17B...Cg1 ^v	0.96	2.80	3.598(13)	135
Cg1-Cg2 ^{vi}			3.529 (4)	
Codes de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+3$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x, -y+1, -z+2$; (iv) $-x, y-1/2, -z+3/2$, (v) $x, 3/2-y, 1/2+z$, (vi) $1-x, 1-y, 2-z$. Cg1 : C4-C9 ; Cg2 : N2-C2-N3-C4-C9.				
(Complexe 3)				
C8-H8...Cl2 ⁱ (intra)	0.93	2.90	3.701 (6)	146
C12-H12...Cl1 ⁱⁱ	0.93	2.75	3.580 (5)	149
C3-H3A...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.83	3.693 (6)	150
Cg1-Cg2 ^{vi}			3.573 (3)	
Cg3-Cg3 ^v			3.535 (3)	

Codes de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$, (iii) $x, y+1, z$, (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $-x, 1-y, 1-z$.
Cg2 : N2C2N3C4C9; **Cg3**: C11-C16.

(Complexe 4)				
C19-H19C...Cl1 ⁱ	0.96	2.89	3.806 (4)	161
C8-H8...Cl2 ⁱⁱ (intra)	0.93	2.76	3.625 (3)	155
C6-H6...O3 ⁱⁱⁱ	0.93	2.51	3.368 (4)	153
C16-H16...Cl2(intra)	0.93	2.87	3.652 (3)	142
Cg2-Cg2 ^{vi}			3.461 (16)	

Codes de symétrie : (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y, -z+1$, (iii) $-1+x, y, -1+z$; (vi) $-x, 1-y, 1-z$.
Cg2 : N2-C2N3-C4-C9

(Complexe 6)				
C5-H5---Cl2 ⁱ	0.93	2.93	3.652 (5)	135
C17-H17B...Cl2 ⁱⁱ	0.96	2.92	3.798 (6)	153
C17-H17C...Cg1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.98	3.893 (7)	159
C17-H17C...Cg2 ⁱⁱⁱ	0.96	2.78	3.662 (6)	154
Cg1-Cg2 ^{iv}			3.547 (2)	

Codes de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y, -z+1$, (iii) $1-x, 1-y, -z$, (vi) $1-x, 1-y, -z$.
Cg1: C4-C9; **Cg2**: C2N2C4N3C9.

Dans le complexe **2**, la jonction entre les dimères appartenant à la même couche est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl selon l'axe c et occasionnées par la présence de la molécule co-cristallisée (DMF) qui joue le rôle d'intermédiaire, elle est engagée dans deux liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...Cl comme donneur assurant la jonction entre les dimères selon l'axe b (Tableau II-6, Fig. II-24).

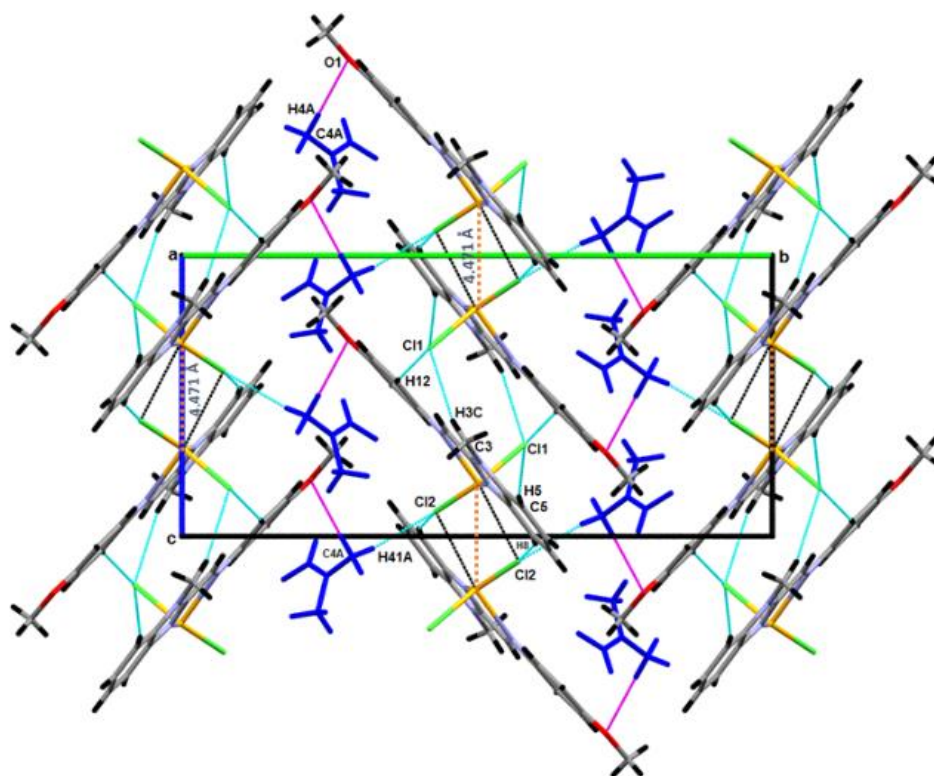


Figure II-24 : Représentation des liaisons hydrogène opérant dans le complexe **2**.

On note également la présence d'interactions faibles de type $\pi \dots \pi$ ($1-x, 1-y, 2-z$) = 3.529 (4) Å, établie entre le cycle phényle du noyau benzimidazole et le noyau imidazole (Cg1-Cg2) (Fig. II-25a), ainsi qu'une interaction de type C-H... π ($x, 3/2-y, 1/2+z$) = 2.80 (8) Å établie entre le carbone C17 du groupement méthoxy et le centre Cg2, qui renforcent la jonction entre les dimères appartenant à la même couche. (Fig. II-25b).

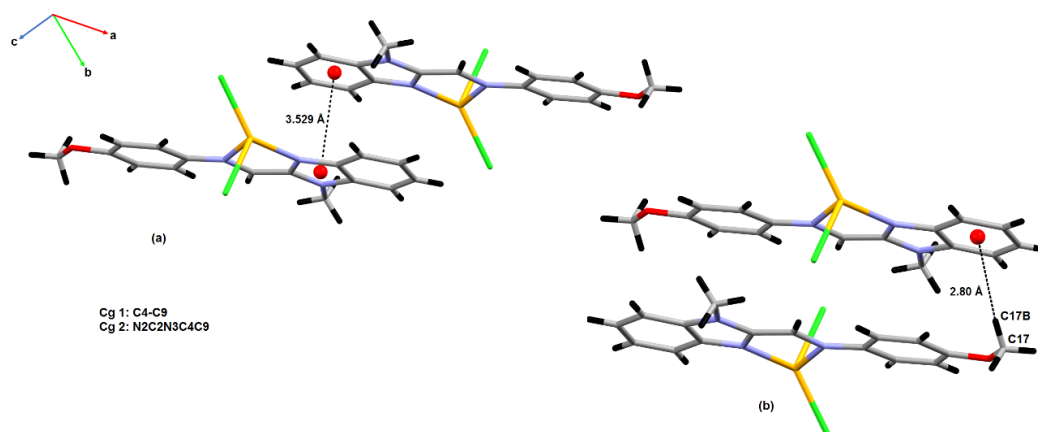


Figure II-25 : Interactions $\pi \dots \pi$ et C-H... π opérant dans la structure cristalline du complexe **2**.

La structure cristalline du complexe **3**, est principalement basée sur la présence de trois liaisons hydrogène de type C-H...Cl, dont deux intermoléculaires qui assurent la jonction des dimères entre couches le long de la rangée [0-11] donnant naissance à un enchaînement de cycles de motif $R_2^2(20)$; et une liaison intramoléculaire établie entre l'atome H8 et Cl2. (Fig. II-26).

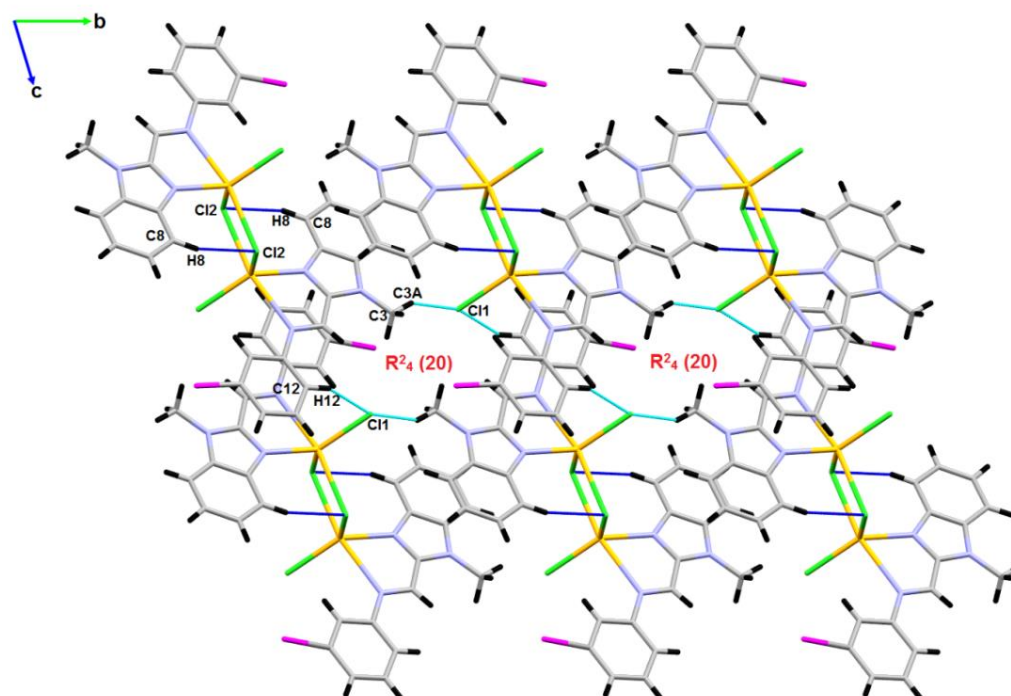


Figure II-26 : Réseau de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires opérant dans la structure cristalline du complexe **3** sur le plan (b c).

La structure de ce complexe est renforcée par des interactions faibles de type $\pi \dots \pi$, établies entre les centroïdes du cycle imidazole et le cycle phényle $\text{Cg}2 \dots \text{Cg}3$ ($1-x, 1-y, 1-z$) = 3.573(3) Å. (Fig.II-27(a)) et entre les deux cycles phényle $\text{Cg}3 \dots \text{Cg}3$ ($-x, 1-y, 1-z$) = 3.535(3) Å (Fig. II-27(b)).

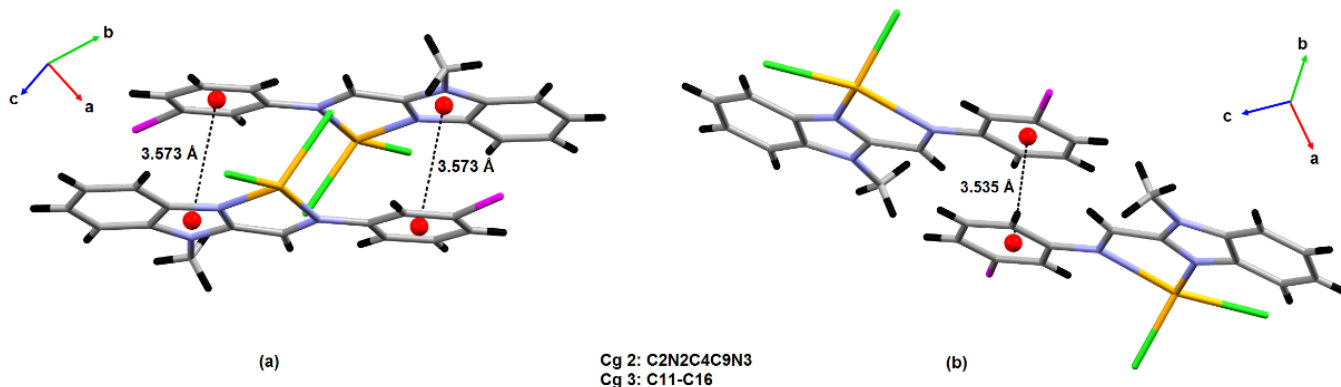


Figure II-27 : Interactions $\pi \dots \pi$ opérants dans le complexe 3.

Dans la structure cristalline du complexe 4, la jonction entre les molécules est assurée *via* des liaisons hydrogène de type C-H...Cl appartenant à la même couche selon l'axe cristallographique a et entre couches *via* des liaisons hydrogène de type C-H...O selon l'axe c.

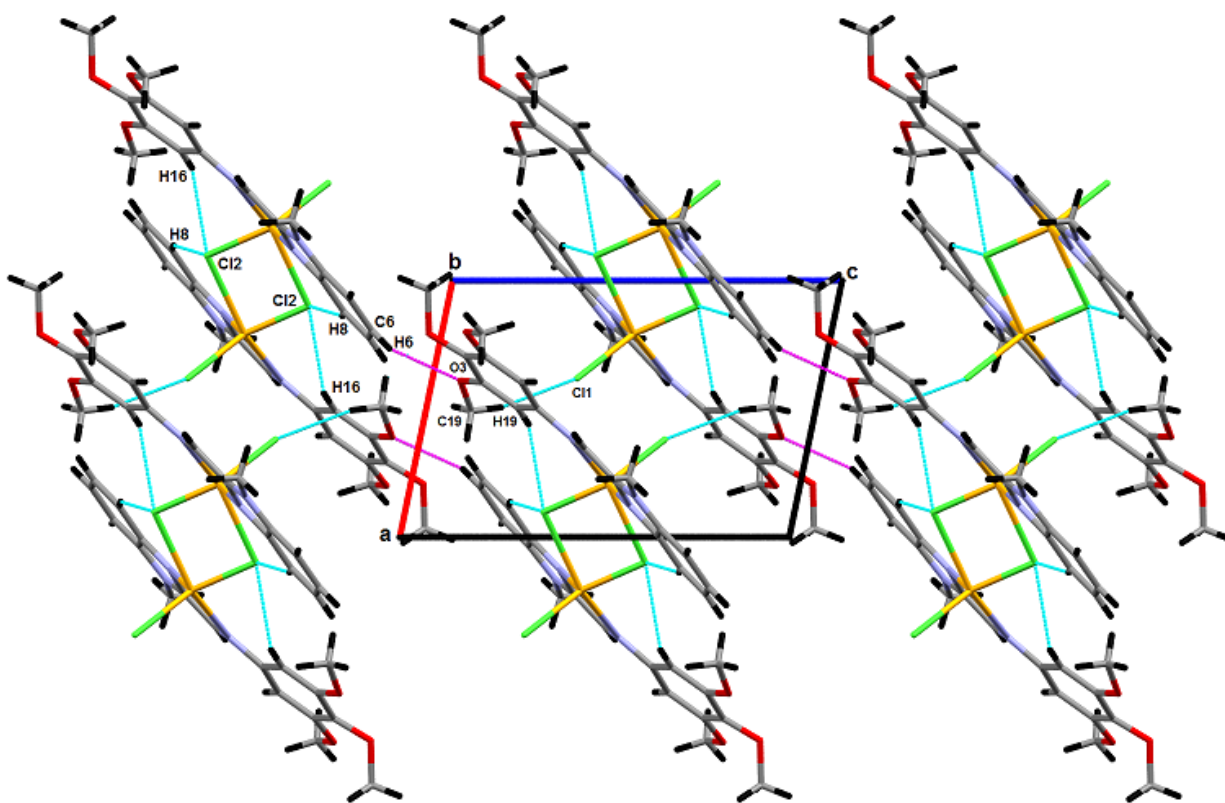


Figure II-28 : Réseau de liaisons hydrogène inter-intramoléculaires dans le complexe 4.

Une interaction faible de type $\pi \dots \pi$ ($-x, 1-y, 1-z$) = 3.4607 (16) Å, établie entre les deux cycles imidazoles (Cg2...Cg2), vient renforcer l'empilement de la structure cristalline du complexe **4**. L'angle dièdre entre plans identiques est de 0° avec un léger glissement de 0.711 Å (Fig.II-29).

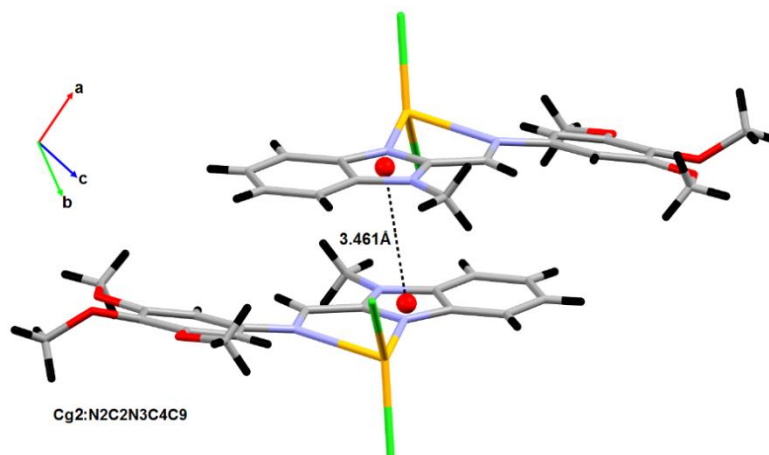


Figure II-29 : Interactions $\pi \dots \pi$ imidazole-imidazole dans la structure du complexe **4**.

Dans le complexe **6**, les molécules sont assemblées par le biais de liaisons hydrogène intermoléculaires faibles de type C-H...Cl formant des couches parallèlement au plan (a,b) (Fig.II-30).

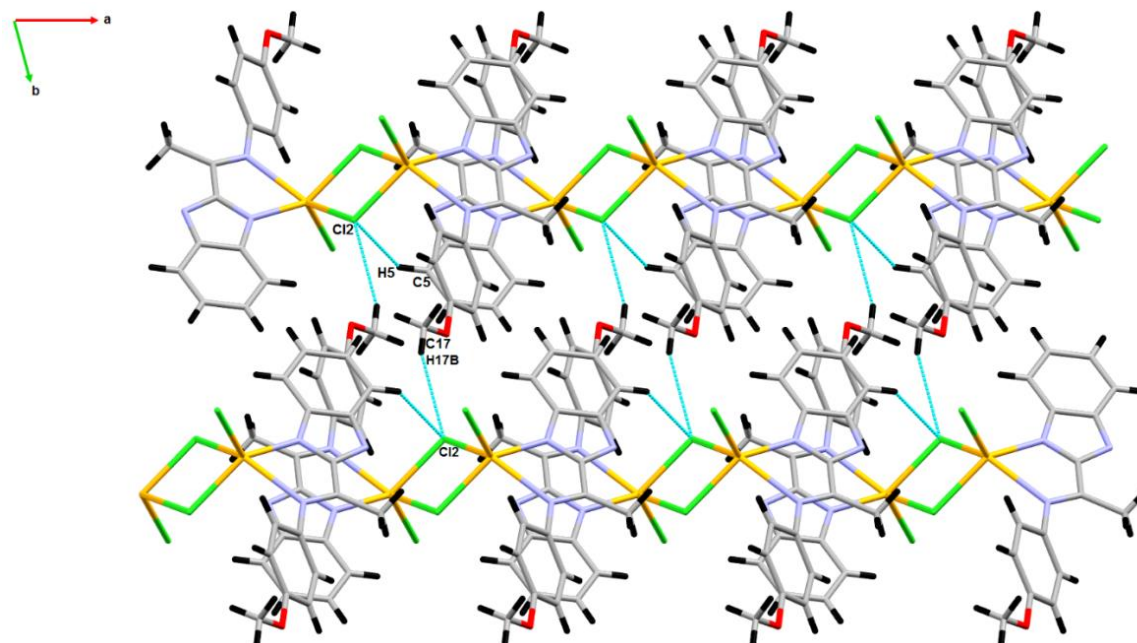


Figure II-30 : Réseau de liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe **6**.

Des interactions de type $\pi \dots \pi$ entre les centroïdes des cycles imidazole Cg2...Cg2 ($1-x, 1-y, -z$) = 3.547(2) Å, sont également relevées (Fig.II-31) avec un angle entre les plans de 0° et un

léger glissement de 0.429Å. La tridimensionnalité du réseau cristallin du complexe **6** est assurée également via des interactions faibles de type C-H... π . (Tableau II-6, Fig.II-31).

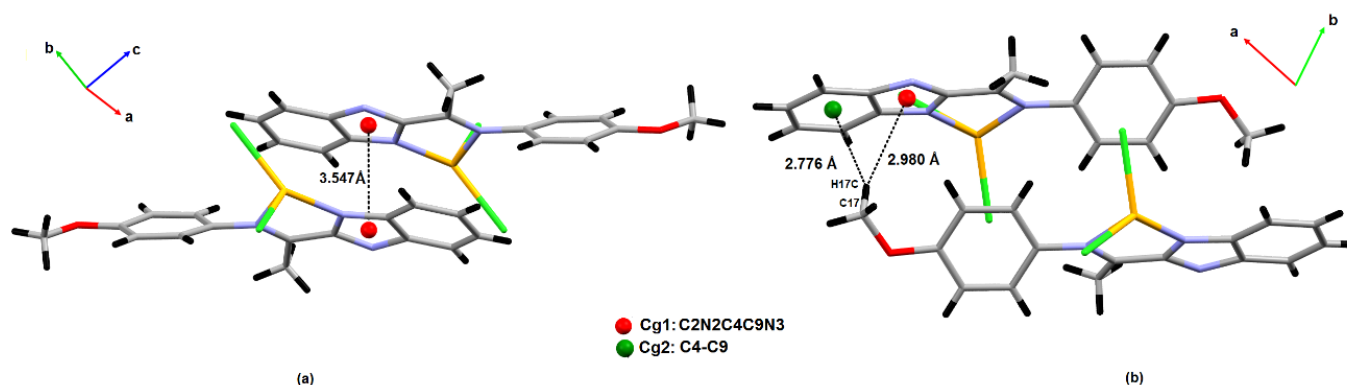


Figure II-31 : Interactions π ... π et C-H... π opérants dans le complexe **6**.

II.8.4.3- Etude théorique de la structure et des propriétés électroniques et optiques du complexe **6** :

Pour confirmer les données expérimentales et par la même établir une corrélation entre l'expérience et la théorie, les calculs théoriques, incluant la géométrie moléculaire, les transitions électroniques et les fréquences de vibration du ligand et son complexe dans l'état fondamental ont été effectués à l'aide de la méthode DFT en utilisant la densité fonctionnelle globale hybride (B3LYP). En outre, une description qualitative des états excités et le caractère de transfert de charge des états de transitions électroniques ont été réalisées en traçant les orbitales de transition naturelle (NTOs) pour les principaux états. Cette étude comprend une description exacte et détaillée des structures (longueurs de liaison et angles), les attributions de bandes d'absorption importante de spectres IR et UV-vis, et autres propriétés.

1- Optimisation de la structure du complexe **6** :

Les paramètres géométriques sélectionnés du complexe **6** à l'état fondamental (longueur de liaison et angle), ont été calculés en phase gaz par la méthode DFT en utilisant la densité fonctionnelle B3LYP et sont représentés dans le Tableau II-7. Les longueurs de liaison sont en bon accord avec les données expérimentales avec une variation comprise entre 0.002 et 0.214 Å (Tableau. II-7). Par exemple, la longueur de liaison Hg₁-Cl₁ calculée 2,4318 Å corrèle parfaitement avec celle déterminée expérimentalement à 2,434 Å. Les angles de liaisons calculés pour le complexe présentent quelques différences par rapport aux valeurs expérimentales avec des écarts

compris entre 0,32 et 24,03°. Ce résultat s'explique par le fait que les calculs ont été effectués en phase gaz. D'après cette observation les paramètres géométriques obtenus par la DFT sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. La structure optimisée du complexe 6 avec numérotation des atomes est illustrée dans la figure II-32 ci-dessous, et les coordonnées Cartésiennes optimisées sont collectées dans le tableau 38 dans l'annexe.

Tableau II-7 : Longueurs de liaison et angles expérimentaux et calculés dans le complexe 6.

	Expérimental	Calculé
Longueurs de liaison (Å)		
Hg-N1	2.511 (3)	2.7255
Hg-N2	2.205 (3)	2.3809
Hg-Cl1	2.434 (13)	2.4318
Hg-Cl2	2.474 (11)	2.6062
Hg-Cl2 ⁱ	3.084(12)	2.8976
Hg--Hg ⁱ	4.336(4)	4.0547
Angles (°)		
N1-Hg1-Cl1	114.57(9)	97.02
N1-Hg1-Cl2	96.71(9)	86.31
N2-Hg1-Cl1	121.72(10)	122.04
N2-Hg1-Cl2	136.96(9)	122.04
Cl1-Hg1-Cl2	101.12(5)	101.60
N2-Hg1-N1	70.63(12)	66.96
N2-Hg1-Cl2 ⁱ	83.59(9)	96.38
N1-Hg1- Cl2 ⁱ	135.81(8)	159.84
Cl1-Hg1-Cl2 ⁱ	109.46(4)	101.600
Cl2-Hg1-Cl2 ⁱ	78.03(4)	85.24
Code de symétrie: (i) -x+2, -y+1, -z.		

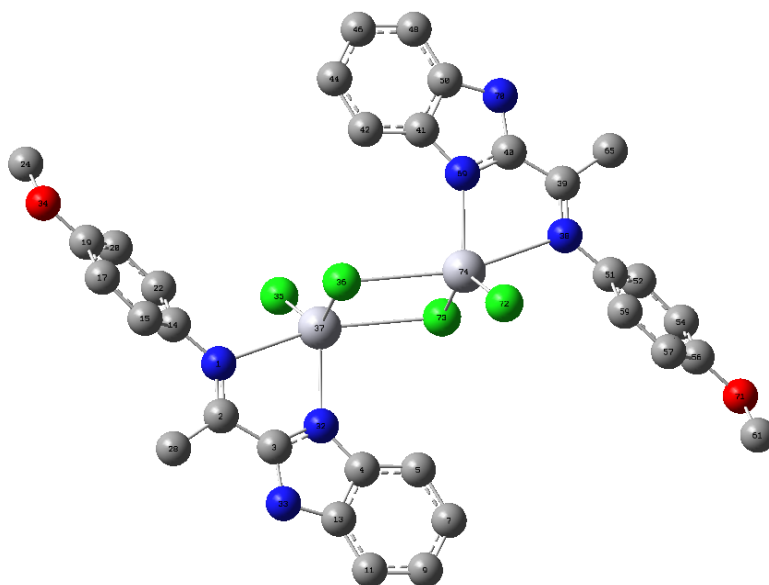


Figure II-32 : Structure optimisée du complexe **6**.

2- Spectroscopie Infra-Rouge :

La spectroscopie Infra-Rouge FTIR (Infra Rouge par Transformée de Fourier) est un outil important dans la chimie de coordination dans la mesure où il nous permet de déterminer la coordination du ligand avec l'ion métallique et ainsi de confirmer des données expérimentales. Les bandes d'absorption les plus importantes des spectres IR du ligand **L6** et du **6**, ont été calculées en utilisant la densité fonctionnelle B3LYP et comparées avec les données expérimentales.

Le spectre de ligand **L6** montre une faible bande large centrée à 3347 cm^{-1} , qui est attribuée à la vibration d'étirement $\nu(\text{N-H})$, des bandes très faibles dans la gamme $[3127-3086]\text{ cm}^{-1}$ assignées aux bandes $\nu(\text{C-H})$ aromatiques et deux bandes faibles larges à 2924 et 2820 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'étirement asymétriques $\nu(\text{CH}_3/\text{OCH}_3)$. Les valeurs obtenues théoriquement sont de 3660 , $[3223-3182]$ et $3157/3084\text{ cm}^{-1}$ pour les vibrations $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$ aromatiques et $\nu(\text{CH}_3/\text{OCH}_3)$ d'étirement, respectivement⁵⁸. Après complexation avec l'ion mercure, les pics attribués à $\nu(\text{N-H})$ et à $\nu(\text{C-H})$ aromatique restent pratiquement intacts tandis que ceux de $\nu(\text{CH}_3/\text{OCH}_3)$ sont légèrement décalés à $2949/2828\text{ cm}^{-1}$, ces bandes ont été calculées à 3696 , $[3244-3204]$ et $3184/3167$ pour $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$ aromatique et $\nu(\text{CH}_3/\text{OCH}_3)$. Les deux bandes moyennes du ligand **L6** à 1659 et 1617 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation de l'imine $\nu(\text{-C=N-})$ et à la vibration d'élongation $\nu(\text{C=N})$, respectivement, ont subi suite à la complexation, un déplacement bathochromique à 1631 cm^{-1} pour la chaîne ouverte (imine) et sont fusionnés avec les vibrations d'étirement $\nu(\text{C=C})$ ($\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$) dans l'intervalle $[1604-1553]\text{ cm}^{-1}$, indiquant la coordination des atomes d'azote du groupe fonctionnel imino et du noyau imidazole avec l'ion métallique⁵⁹. Pour le complexe **6**, les fréquences calculées avec B3LYP apparaissent à 1697 et

1677 cm^{-1} pour les vibrations $\nu(-\text{C}=\text{N}-)$, et à 1641 pour $\nu(\text{C}=\text{N})$. Dans le spectre du ligand **L6**, la forte bande large observée à 1583 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement $\nu(\text{C}=\text{C})$, et celles observées à 1416/1372 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(\text{CH}_3)$ asym. /sym. restent pratiquement intactes pour le complexe à 1583 cm^{-1} et à 1416/1374 cm^{-1} , respectivement. Pour **L6**, ces bandes ont été calculées à 1543 cm^{-1} pour la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ et à 1525/1491 cm^{-1} pour $\nu(\text{CH}_3)$ asym. /sym. Les calculs théoriques pour le complexe **6** donnent des bandes à 1618 et 1538/1453 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'étirement $\nu(\text{C}=\text{C})$ et à $\nu(\text{CH}_3)$, respectivement. La bande observée à 1029 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement $\nu(\text{C}-\text{O})$, est légèrement décalée à 1024 cm^{-1} pour le complexe **6**. Cette bande est calculée à 1070 cm^{-1} pour **L6** et à 1023 cm^{-1} pour le complexe **6**. Enfin, les bandes nettes (fines) apparues à 960 et 752 cm^{-1} sur le spectre du ligand **L6** attribuées respectivement aux vibrations de déformation dans le plan et hors du plan des C-H aromatiques, et restent inchangées pour le complexe **6**. Ces bandes sont théoriquement obtenues à 848/754 et à 877/788 cm^{-1} pour **L6** et le complexe **6**, respectivement. Les données expérimentales et théoriques sont légèrement différentes en raison de calculs effectués en phase gazeuse. En résumé on peut affirmer que les fréquences de vibration calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. Les diverses informations extraites des études des spectres IR (expérimental et théorique) suggèrent donc une coordination de l'atome d'azote N à l'ion métallique. Les spectres infrarouges expérimentaux superposés du ligand **L6** et du complexe **6** sont illustrés dans la figure II-33, et les lignes principales sont résumées dans le tableau II-8 avec les valeurs expérimentales. Les spectres IR théoriques sont illustrés dans l'annexe.

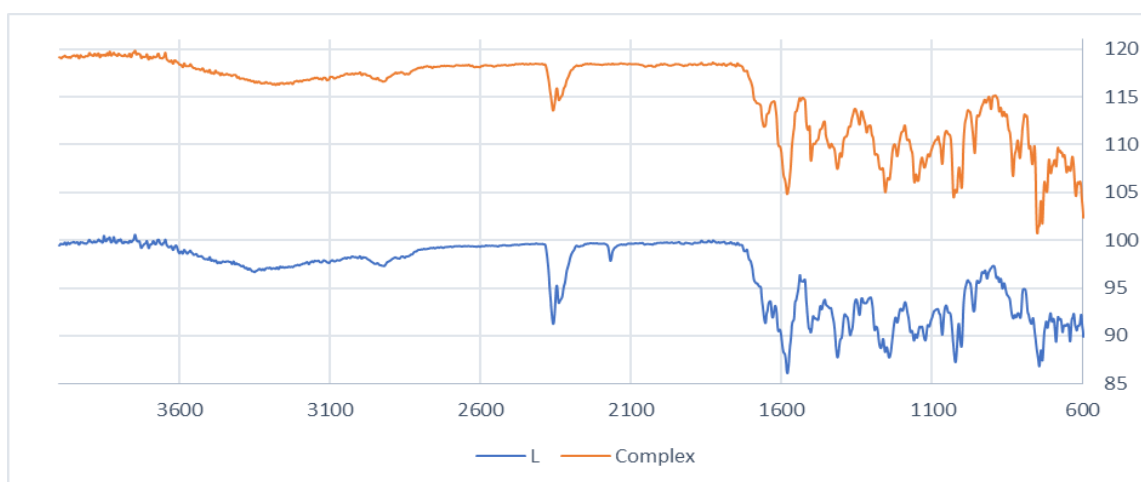


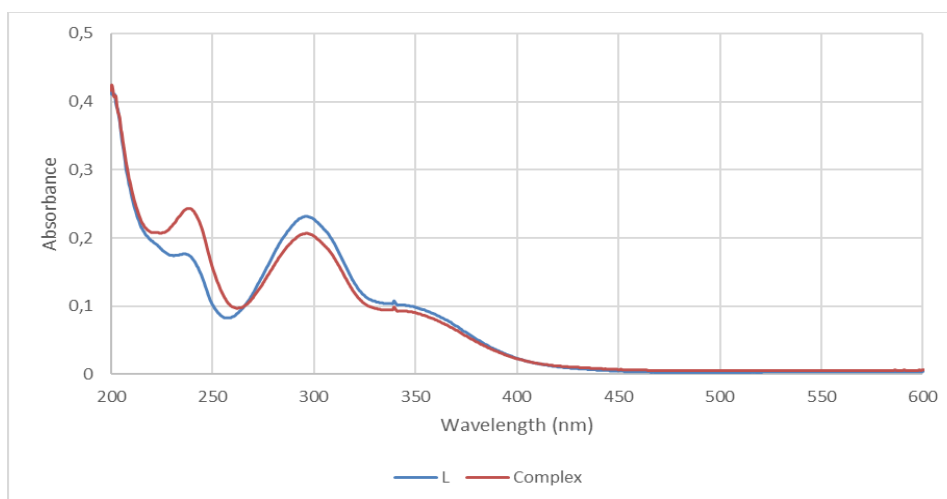
Figure II-33 : Spectres IR superposés du ligand **L6** et du complexe **6**.

Tableau II-8 : Fréquences vibrationnelles expérimentales et calculées (cm^{-1}) avec B3LYP pour le ligand **L6** et le complexe **6**.

Assignement	L6		Complexe 6	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$\nu(\text{N-H})$ (élong.)	3347	3660	3347	3696
$\nu(\text{C-H})$ arom (élong.)	3147-3086	3223-3182	3147-3086	3244/3204
$\nu(\text{CH}_3)$ (élong.)	2924/2820	3157/3084	2949/2828	3038/3043
$\nu(\text{C=N})$ (élong.)	1659/1617	1697/1677	1631/[1604-1553]	1641-1561
$\nu(\text{C=C})$ (élong.)	1583	1543	1583	1618
$\nu(\text{CH}_3)$ (deform.)	1416/1372	1525-1491	1416/1374	1538/1453
$\nu(\text{C-O})$ (élong.)	1029	1070	1024	1023
$\nu(\text{C-H})$ arom (deform.)	960/752	848/754	960/752	877/788

3- Etude des spectres électroniques (UV-Vis) :

Les spectres électroniques superposés du ligand **L6** et du complexe **6** enregistrés à la concentration 10^{-5} M dans une solution de CH_3CN sont représentés dans la figure II-34.

**Figure II-34** : Spectres électroniques superposés du ligand **L6** et du complexe **6** à $c=10^{-5}$ M.

Le spectre du ligand libre **L6** présente trois larges bandes d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 236,5, 296,5$ et $339,5$ nm. Ces bandes **I** et **II** et **III** sont attribuées à la transition intra-ligand $\pi-\pi^*$ ^{59b}. Après complexation, aucun changement n'a été relevé pour les bandes d'absorption **II** et **III** tandis que la bande d'absorption **I** a été décalée vers une longueur d'onde légèrement supérieure ($236,5$ nm \rightarrow $238,5$ nm). Les énergies des états excités calculées par la TD-DFT avec B3LYP (Tableau II-9)

pour le ligand **6** montrent que : la bande expérimentale maximale bien résolue à 236,5 nm, a été déterminée théoriquement à 204,4 nm et correspond à la transition HOMO-1 → LUMO+4 avec un caractère $\pi-\pi^*$, la large bande d'absorption observée à 296,5 nm (bande **II**) a été calculée à 312,2 nm et elle concerne principalement l'état de transition HOMO-1 → LUMO et correspond à une transition intra-ligand avec un caractère $\pi-\pi^*$, et la bande d'absorption faible centrée autour de 339,5 nm (bande **III**) a été calculée à 405,5 nm et correspond à l'état de transition HOMO → LUMO. Pour le complexe **6**, deux états de transition sont principalement impliqués pour chaque bande d'absorption avec des contributions variables (Tableau II-9). Les bandes **I**, **II** et **III** ont été calculées à 262,4, 318,3 et 429,3 nm respectivement. Pour la bande **I**, les bandes correspondent aux transitions HOMO-10 → LUMO+2 / HOMO-6 → LUMO+2 et sont attribuées à un transfert de charge du ligand à l'ion métallique (LMCT), les états de transition HOMO-4 → LUMO / HOMO-5 → LUMO+1 sont assignés à un transfert de charge métal-ligand Hg (II) → π^* (MLCT) pour la bande **II**. Enfin, la bande **III** concerne principalement les états de transition HOMO → LUMO+1 / HOMO-1 → LUMO correspondant à un transfert de charge intra-ligand $\pi-\pi^*$. Aucune transition d'origine métallique n'a été observée pour le complexe à la concentration 10^{-3} M. Une illustration schématique de certaines transitions d'orbitales moléculaires sélectionnées avec les orbitales de Kohn-Sham du complexe **6** est présentée dans la figure II-35.

Une description qualitative des états d'excitations électroniques a été réalisée en utilisant les orbitales de transition naturelles (NTOs)⁶⁰. Les transitions associées aux états excités ont été décrites par une liste des états de transition principaux avec leurs contributions majeures. L'analyse des orbitales de transition naturelles (Fig. II-35) a montré une transition électronique unique de spin singulet. Une transition orbitale naturelle presque pure d'une orbitale naturelle à une orbitale naturelle a été détectée. Comme le montre le tableau II-9, les paires orbitales naturelles contribuent aux excitations pour 49,51 % à 236,5 nm, 80,83 % à 296,5 nm et 96,15 % à 339,5 nm pour **L6**. Pour le complexe **6**, la plus forte contribution est de 54,94 % à 262,4 nm, 37,54 % à 318,3 nm et 49,49 % à 429,3 nm. La longueur d'onde d'absorption expérimentale et calculée λ (nm), l'énergie d'excitation E (eV), la force de l'oscillateur (f) et les principaux états de transition avec leur contribution majeure (en pourcentage) du ligand **L6** et du complexe **6** sont rassemblés dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 :

	$\lambda_{\text{exp.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{calc.}}$ (nm)	Energie d'excitation (eV)	Force de l'oscillateur (f)	Identification des transitions et contribution
L6					
Bande I	236.5	204.4	0.3528	0.3495	HOMO -1 → LUMO +4 (49.51%)
Bande II	296.5	312.2	3.9715	0.5103	HOMO -1 → LUMO (81.83%)
Bande III	339.5	405.5	3.0578	0.5892	HOMO → LUMO (96.15%)
Complexe 6					
Bande I	238.5	262.45	4.7241	0.2070	HOMO -10 → LUMO +2(54.94%) HOMO -6 → LUMO +2 (18.99%)
Bande II	296.5	318.34	3.8948	0.9483	HOMO -4 → LUMO (36,28%) HOMO-5 → LUMO+1 (37,64%)
Bande III	339.5	429.36	2.8876	1.1889	HOMO → LUMO+1 (49,49 %) HOMO-1 → LUMO (46,74 %)

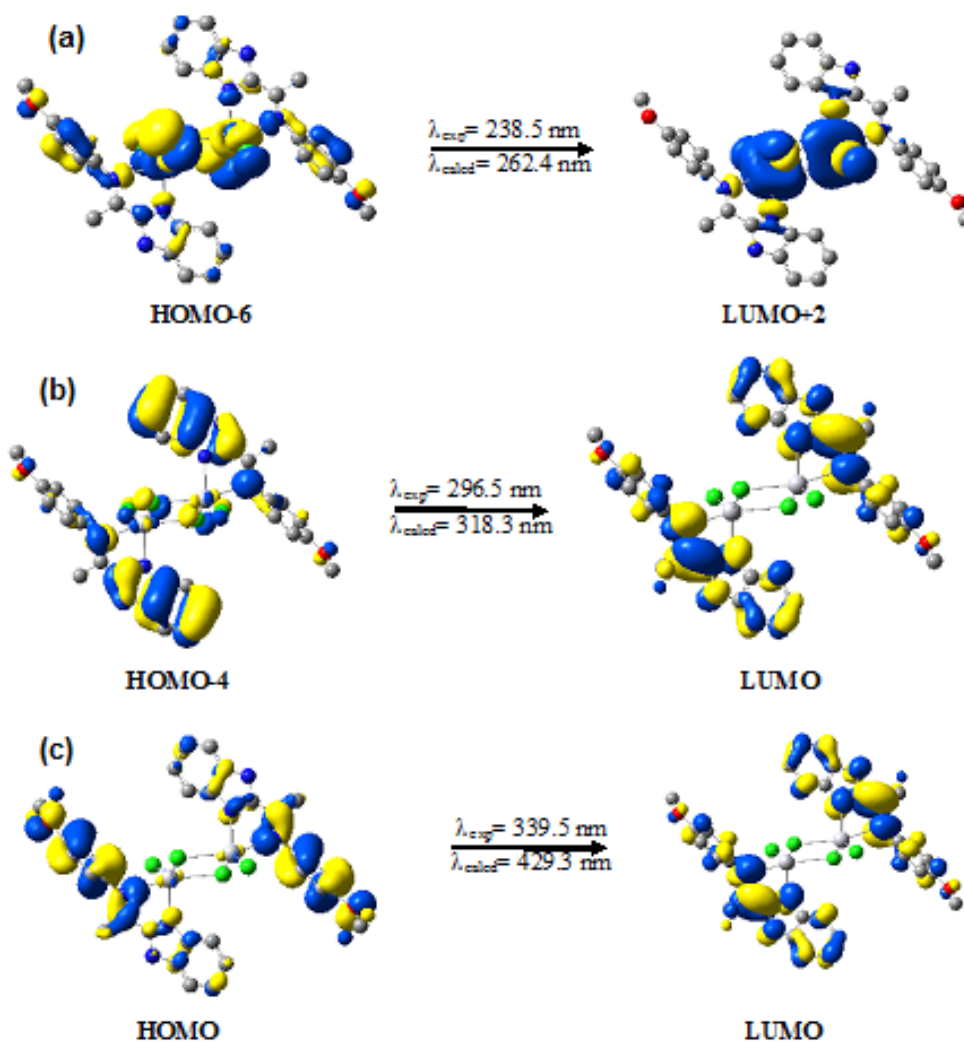


Figure II-35 : Illustration schématique des transitions de certaines orbitales moléculaires du complexe **6** avec les orbitales de Kohn-Sham correspondant à un transfert de charge de type LMCT (a), MLCT (b) et à un transfert de charge intra-ligand π - π^* - (c).

4- Orbitales moléculaires frontières (FMOs) :

Les niveaux HOMO et LUMO, appelés orbitales moléculaires frontières (FMOs), jouent un rôle important dans les propriétés optiques et électroniques, ainsi que dans les spectres UV-Vis. L'énergie et la densité électronique sont un indicateur de la stabilité, de la réactivité chimique et des propriétés d'excitation d'une molécule. Les calculs ont été effectués dans un modèle de solvant PCM. Les images HOMO et LUMO avec les courbes de contour et l'énergie des énergies choisies des orbitales frontières du complexe **6** et du ligand **L6** sont présentées dans la figure II-36. Comme le montre la figure II-36, les écarts d'énergie HOMO-LUMO (GAP) sont de 3,77 et 3,53 eV pour le ligand **L6** et le complexe **6**, respectivement. Ce transfert de charge intramoléculaire appartient principalement à des excitations locales de type $\pi-\pi^*$.

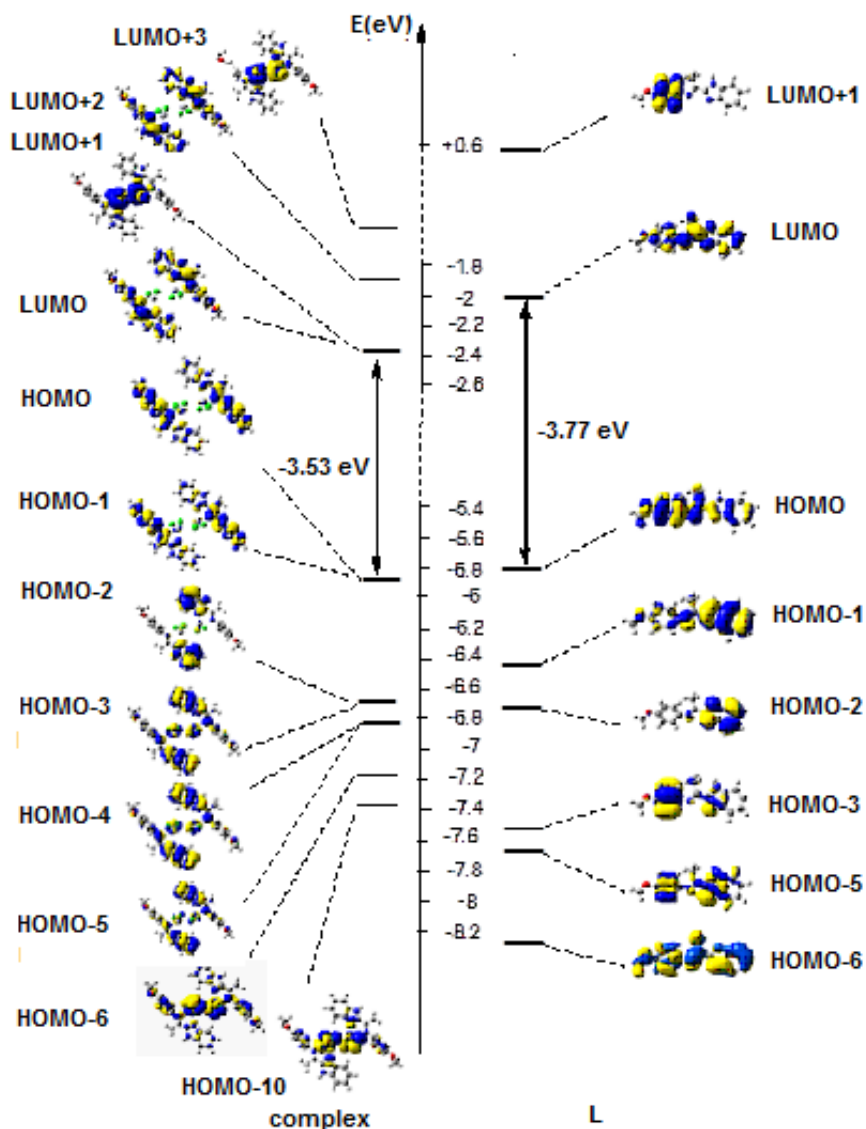


Figure II-36 : Tracé du contour et énergie des orbitales frontières du ligand **L6** et le complexe **6**.

5- Autres propriétés du complexe 6 :

Les distributions de charge atomique sur les atomes du complexe **6** et du ligand **L6** ont été calculées en utilisant la densité fonctionnelle B3LYP et évaluées par analyse de population naturelle (NPA) en phase gaz. La distribution de charge calculée sur l'ion Hg (II) est inférieure à sa charge formelle de +2, tandis que la densité électronique des atomes d'azote voisins a légèrement augmenté par rapport à celle du ligand libre (Tableau II-10). Le transfert d'électrons des atomes d'azote donateurs du ligand **L6** (deux atomes) réduit la charge positive de l'atome de mercure de (+2) à (+0,464), ce qui indique un transfert de charge entre **L6** et Hg(II) (Tableau II-10). Ces résultats confirment que l'ion Hg (II) est coordonné au ligand **L6** par les atomes d'azote.

Tableau II-10 : Distribution des charges atomiques (NPA) dans le complexe 1 et le ligand L6.

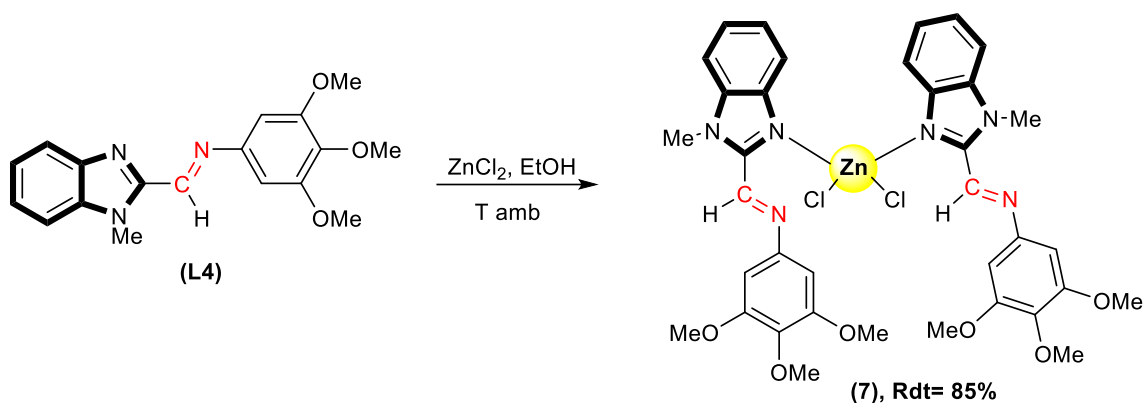
Atome	Complexe 6	L6
Hg	+0.467	-
N1 (imine)	-0.484	-0.009
N2	-0.587	-0.336
C11	-0.383	-
C12	-0.389	-

Pour confirmer certaines propriétés du complexe **6** observées lors de l'expérimentation telles que la stabilité et la solubilité, l'énergie totale et moment dipolaire du complexe ont été calculés. La faible valeur de l'énergie totale du complexe (-3863.964 Hartree) montre qu'il est stable avec un point de fusion élevé, et la valeur du moment dipolaire (0,0002 debye) indique qu'il n'est pas soluble dans l'eau et dans les solvants polaires, comme indiqué précédemment.

Nous avons ensuite étendu l'utilisation de la réaction de complexation de ligand base de Schiff à un autre métal divalent, le Zn.

II.8.5- Les complexes bases de Schiff de Zn(II) :

La réaction de complexation du ligand **L4** a été réalisée avec le sel métallique ZnCl₂. Le même mode opératoire que précédemment a été utilisé mais en milieu éthanolique. Ainsi, l'addition de 1.0 éq. de chlorure de zinc au (*E*)-1-(1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)-N-(3,4,5-triméthoxyphényl) méthanimine (**L4**) dissous dans EtOH à température ambiante, conduit instantanément à la formation d'un précipité orange, qui est filtré puis lavé avec EtOH glacé. Le complexe mononucléaire de Zn (II) est obtenu avec un bon rendement en produit pur (85%). Ce dernier est stable à l'air libre et présente un point de fusion élevé. La réaction est représentée dans le schéma II-18.


Schéma II-18 : Préparation du complexe **7**.

La structure du complexe **7** a été déterminée par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de CH_2Cl_2 . Les données cristallographiques et les résultats d'affinements sont résumés dans le tableau II-11 ci-dessous.

Tableau II-11 : Données cristallographiques et résultats d'affinements du complexe **7**.

Composé	7
Formule empirique	$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}$
Masse molaire	786.99
T (K)	296 (2)
λ (Mo)(Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	14.5328 (4)
b (Å)	14.5432 (4)
c (Å)	34.2976 (9)
β (°)	91.627 (1)
V (Å ³)	7246.0 (3)
Z	8
D _{calc}	1.443
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.88
F (0 0 0)	3264
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.15 × 0.1 × 0.05
Domaine angulaire (°)	2.4–24.5
Réflexions mesurées	27156
Réflexions Indépendantes (R _{int})	7359 (0.046)
Completeness (%)	91.0
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.745/0.677
Méthode d'affinement	F ²
Données/restreints/paramètres	7359/0/493
Goodness-of-fit (GOF) sur F ²	1.05
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.049, 0.129
R ₁ , wR ₂ (toutes les données)	0.081, 0.149
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.421, -0.373

Le complexe de Zn(II) (**7**) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ avec huit motifs par maille. L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe mononucléaire avec un environnement tétraédrique. L'ion de zinc est entouré par deux atomes de chlore et par un atome d'azote provenant de chaque ligand **L4**. Les deux atomes de chlore sont reliés par des liaisons d'une longueur Zn-Cl1 et Zn-Cl2 de 2.239 (9) Å et 2.256 (10) Å, respectivement. Les angles de liaison N2-Zn-Cl2, Cl1-Zn-Cl2, N2-Zn-Cl1 et N5-Zn-Cl2 sont égaux à 102.36(8) °, 115.07(4) °, 114.23(7) °, 112.43(8) °, respectivement (Tableau II-12). L'écart de ces valeurs par rapport à l'idéal 109° (tétraèdre parfait), montre que le complexe **7** adopte une géométrie tétragonale déformée avec un paramètre géométrique $\tau_4 = 0.92$. L'angle dièdre formé par les deux cycles du fragment benzimidazole des deux ligands est de 87.50(13) °. La représentation ORTEP est illustrée dans la figure II-37.

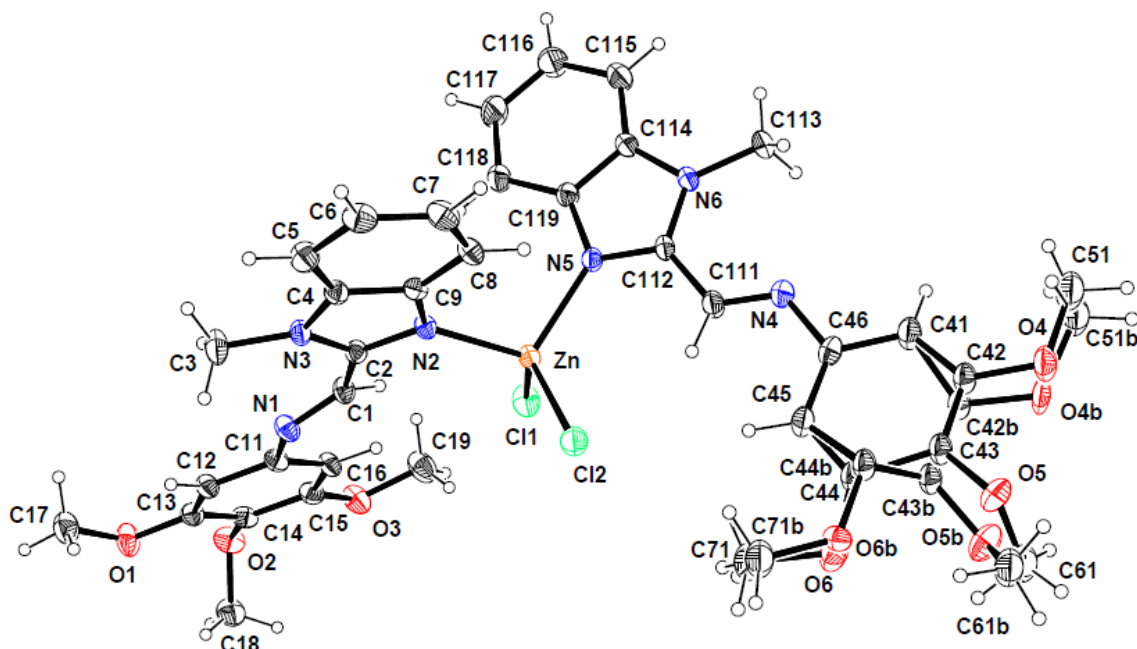


Figure II-37 : Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe **7**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Tableau II-12 : Distances et angles sélectionnés dans la structure du complexe **7**.

Distance (Å)		Angle (°)	
Zn-Cl1	2.2393 (9)	N2-Zn-N5	106.16 (10)
Zn-Cl2	2.2565 (10)	N2-Zn-Cl1	114.23 (7)
Zn-N2	2.040 (2)	N5-Zn-Cl1	106.39 (8)
Zn-N5	2.060 (3)	N2-Zn-Cl2	102.36 (8)
		N5-Zn-Cl2	112.43 (8)
		Cl1-Zn-Cl2	115.07 (4)

L'empilement cristallin du complexe **7** montre la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O qui assurent la jonction des monomères selon les axes cristallographiques a et b, et intramoléculaire de type C-H...Cl (Tableau II-13, Fig.II-38), ainsi que des interactions de type C-H... π et π ... π de 3.7967(17)Å ($3/2-x, 1/2-y, 1-z$) avec un angle entre les plans de 0°, conduit à un glissement de 1.374Å (Fig. II-39, II-40).

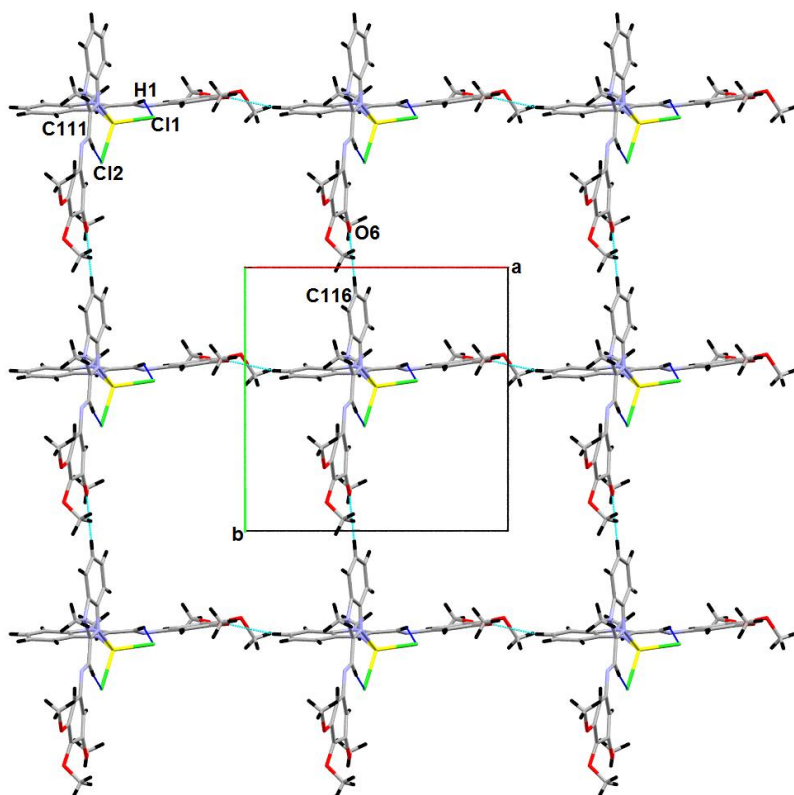


Figure II-38 : Réseau de liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...Cl dans le complexe **7**.

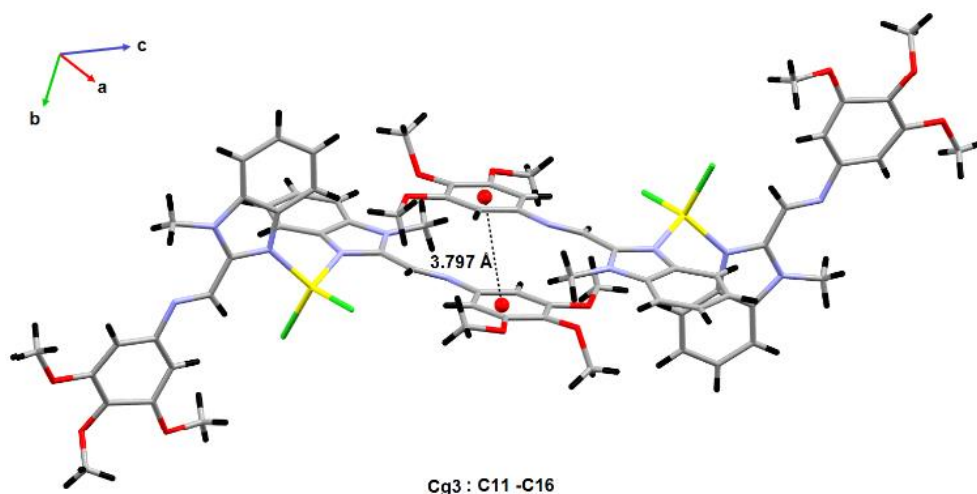


Figure II-39 : Interactions π ... π . dans la structure cristalline du complexe **7**.

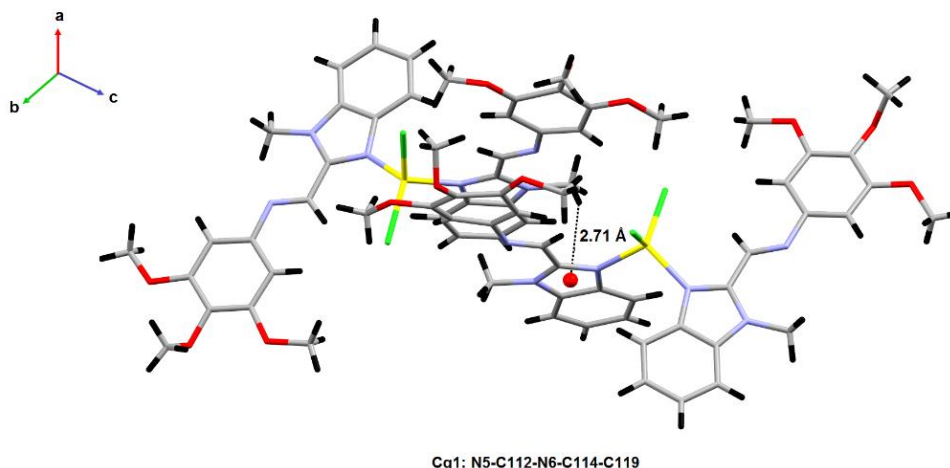


Figure II-40 : Interactions C-H... π . dans la structure cristalline du complexe **7**.

Tableau II-13 : Distances et angles des liaisons hydrogène et autres interactions de type C-H... π et π ... π opérants dans la structure cristalline du complexe **7**.

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C6-H6...O3 ⁱ	0.93	2.59	3.474 (4)	160
C116-H116...Cl2 ⁱⁱ	0.93	2.66	3.5950 (5)	178
C1-H1...Cl1(intra)	0.93	2.75	3.525 (3)	141
C111-H111...Cl2(intra)	0.93	2.62	3.471 (4)	153
Codes de symétrie : (i) $-1+x, y, z$; (ii) $x, y-1, +z$				
C113-H11A...Cg1 ⁱ	0.96	2.71	3.495 (4)	139
Cg3-Cg3 ⁱⁱ			3.797 (17)	
Codes de symétrie : (i) $-1+x, y, z$; (ii) $3/2-x, 1/2-y, 1-z$				
Cg1 : N5-C112-N6-C114-C119, Cg3 : C11 -C16				

Nous avons soumis les ligands **L1-L6** à l'action de $ZnCl_2$. Les composés obtenus restent à analyser et confirmer.

II.9- Le test DPPH : Mesure *in vitro* de l'activité anti-oxydante

Le pouvoir antioxydant des ligands bases de Schiff (**L1**, **L2**, **L4** et **L6**) ainsi que les complexes **1**, **2** et **7** a été évalué en utilisant la méthode du piégeage du radical DPPH^{*}.

Le DPPH^{*} (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est un radical libre stable, sa stabilité est due à la délocalisation de l'électron célibataire sur la totalité de la molécule, ce qui est à l'origine de la coloration violette en solution éthanolique (ou méthanolique), présentant une bande d'absorption maximale à $\lambda=517$ nm.

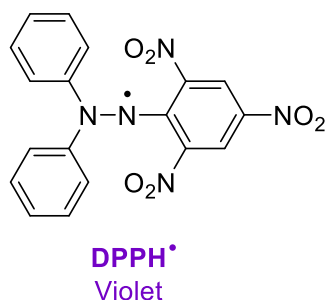


Figure II-41 : Radical DPPH[•].

En présence de molécules antioxydantes, le DPPH[•] subit une réduction (réaction de transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un électron) en DPPH-H (Schéma II-19). Cette transformation induit un changement de coloration (virage du violet au jaune pâle). Le changement de coloration est représentatif de la capacité des molécules de piéger les radicaux.

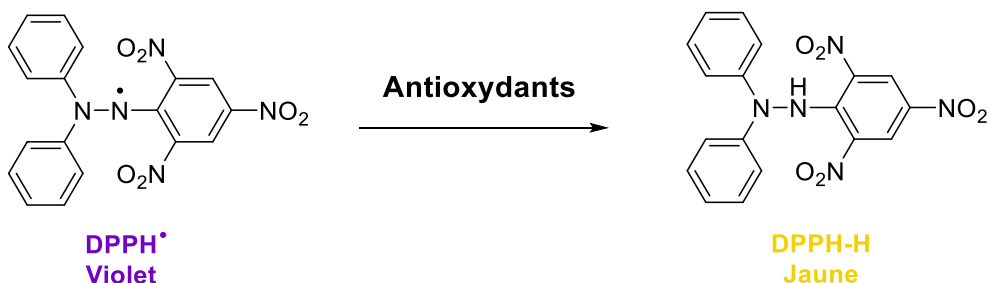


Schéma II-19 : Réduction du DPPH[•] en présence d'antioxydants.

Cette réaction est suivie par spectrophotométrie UV-visible, par la mesure de la diminution de l'absorbance à 517 nm après une incubation de 30 min dans l'obscurité, à température ambiante. L'expérience a été conduite dans le DMSO à une concentration de 100 µg/mL. L'acide ascorbique (vitamine C) a été utilisé comme standard de référence, et le test a été effectué sur trois répétitions.

Le pourcentage d'inhibition de DPPH[•] a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$[(\%) = (\text{absorbance du contrôle} - \text{absorbance échantillon} / \text{absorbance du contrôle}) \times 100]$$

Ce test est simple et rapide en raison de la disponibilité commerciale du DPPH[•] et nécessite uniquement un spectrophotomètre UV-Vis.

Les résultats préliminaires des molécules testées du test du piégeage du radical DPPH[•] mesurés après 30 minutes d'incubation dans l'obscurité (profil et pourcentage d'inhibition) sont rassemblés dans la figure ci-dessous :

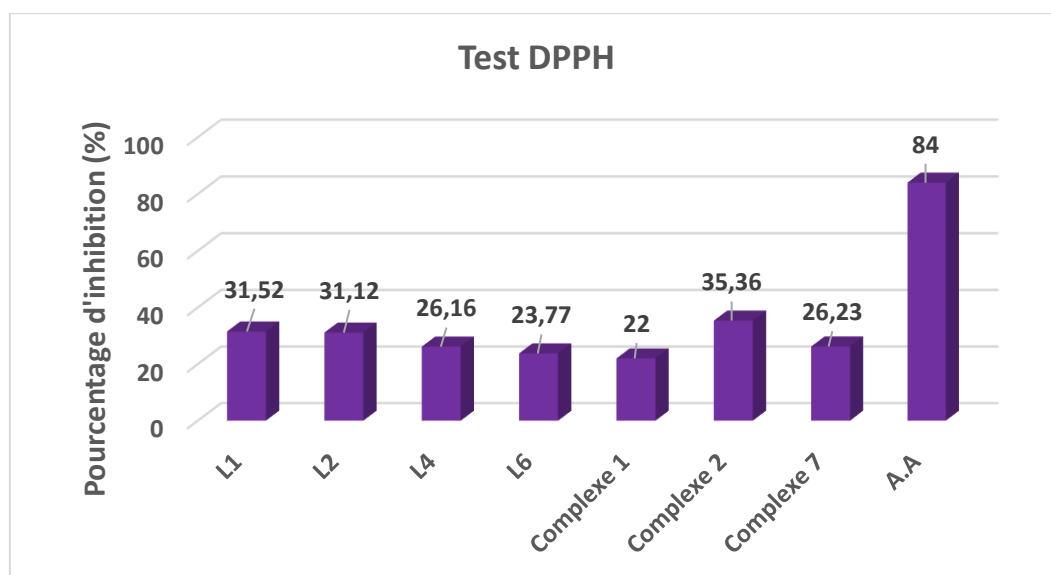


Figure II-45 : Pourcentage d'inhibition des composés testés par le radical DPPH après 30 min.

L'analyse des résultats obtenus après 30 minutes d'incubation montre que tous les composés testés (ligands et complexes) présentent une activité inhibitrice vis-à-vis du radical DPPH. Ces composés présentent une activité de relativement modérée à intéressante (22%-35%) comparée à celle de l'acide ascorbique (84 %) utilisé comme référence standard. Une analyse sommaire des résultats de l'étude de la relation structure-activité (SAR) montre que pour les ligands (bases de Schiff) constitués d'un noyau 1-méthylbenzimidazole et d'un groupement aryle porteur en position 4 d'un méthyle (**L1**, 31,52%) ou d'un groupement OMe (**L2**, 31,12%)) sont les plus puissants. La présence d'un groupement méthyle sur le carbone de la fonction imine, et d'un noyau 1-H-benzimidazole affectent négativement le pouvoir antioxydant (**L6** = 23,77%). Pour les complexes de Hg(II), le composé **2** montre une activité anti-oxydante intéressante comparé à l'acide ascorbique (35,36% vs 84%). Le complexe **1** est le moins performant des deux complexes de Hg(II) avec un pouvoir inhibiteur du DPPH de 22%. On peut en conclure que le remplacement du méthyle en position 4 sur le noyau aryle par un groupement méthoxyle augmente sensiblement le pouvoir antioxydant (augmentation >50%). Le complexe **7** de Zn(II) montre une activité modérée (26,23%). Si pour les ligands on pourrait éventuellement affirmer que l'activité anti-oxydante est liée à la présence d'un substituant donneur en position 4 du groupement aryle et d'un motif 1-méthylbenzimidazole, une comparaison du pouvoir antioxydant entre les complexes (**1** et **2**) et **7** n'a pas de sens, dans la mesure que l'établissement d'une SAR cohérente reste lié au nombre de variables (une où à la limite 2), un nombre de variable supérieur donnerait une interprétation non cohérente et erronée.

II.10- Conclusion :

Six complexes de métaux de transition divalents Hg (II) (**1**, **2**, **3**, **4**) et Zn (II) (**7**) dérivés du 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-carbaldéhyde et du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one (**6**) ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie IR et UV-Vis, ESI-SM, RMN¹H, RMN¹³C et par diffraction des rayons X.

Dans les complexes dinucléaires (**2**, **3**, **4** et **6**), les ligands (**L2**, **L3**, **L4** et **L6**) sont liés à l'ion métallique Hg (II) en mode bidentate par le biais de deux atomes d'azote provenant du noyau benzimidazole et du groupe imino, le centre métallique est également lié à deux atomes de chlore, adoptant une géométrie pyramide à base carrée déformée pour les complexes **2-4**, et quasi-régulière pour le complexe **6**. En revanche le complexe **1** est monoculaire présentant une géométrie tétraédrique déformée. Dans le complexe **7**, l'ion Zn (II) est entouré par deux atomes de chlore et par deux atomes d'azote provenant de chaque ligand (**L4**), donnant un complexe tétra-coordiné avec une géométrie tétragonale déformée.

Pour confirmer les résultats expérimentaux, le ligand **L6** et son complexe de Hg(II) ont été soumis à une étude théorique détaillée (calculs des paramètres géométriques, description de la structure dans l'état fondamental, les orbitales frontières et les propriétés électroniques et optiques, ...) en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT avec la densité fonctionnelle B3LYP. L'analyse des résultats théoriques alliés à l'étude comparative, montre que les calculs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Le pouvoir antioxydant des ligands bases de Schiff (**L1**, **L2**, **L4** et **L6**) ainsi que de deux complexes de Hg(II) (**1** et **2**) et un complexe de Zn(II) (**7**) a été évalué en utilisant la méthode du piégeage du radical DPPH[•]. La mesure in vitro de l'activité anti-oxydante des molécules testées montre que les ligands présentent une activité inhibitrice vis-à-vis du radical DPPH modérée (23%-31,5%) et que le complexe **2** est le composé antioxydant le plus puissant avec une activité inhibitrice intéressante comparée à l'acide ascorbique utilisé comme standard de référence (35,36% vs 84 %).

En perspectives de ce travail consacré principalement à l'utilisation des bases de Schiff dérivés de benzimidazole et leur complexation par des métaux de transition, nous envisageons de compléter la caractérisation du complexe mercurique **5** ainsi que de tous les autres complexes de Zn(II) préparés, par diffraction de rayons X. L'étude de la relation structure-activité du pouvoir antioxydant des autres complexes sera complétée et l'évaluation de l'activité antibactérienne des ligands bases de Schiff est également envisagée.

Références :

1. Mishra, V. R., Ghanavatkar, C. W., Mali, S. N., Qureshi, S. I., Chaudhari, H. K., Sekar, N. *Computational Biology and Chemistry*, **2019**, 78, 330-337
2. Karaburun, A., Kaya Çavuşoğlu, B., Acar Çevik, U., Osmaniye, D., Sağlık, B., Levent, S., Kaplancıklı, Z. *Molecules*, **2019**, 24(1), 191.
3. Bai, Y. B., Zhang, A. L., Tang, J. J., Gao, J. M. *Journal of agricultural and food chemistry*, **2013**, 61(11), 2789-2795.
4. Özil, M., Parlak, C., Baltaş, N. *Bioorganic chemistry*, **2018**, 76, 468-477.
5. Jovanović, I. N., Jadreško, D., Miličević, A., Hranjec, M., Perin, N. *Electrochimica Acta*, **2019**, 297, 452-462.
6. (a) Seddon, K. R. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **1997**, 68(4), 351-356. (b) Bentiss, F., Traisnel, M., Lagrenee, M. *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31(1), 41-48. c) Lee, S. H., Dang, D. T., Ha, S. H., Chang, W. J., Koo, Y. M. *Biotechnology and bioengineering*, **2007**, 99(1), 1-8.
7. Bansal, Y., & Silakari, O. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2012**, 20(21), 6208-6236.
8. Britton, R., de Oliveira, J. H., Andersen, R. J., Berlinck, R. G. *Journal of natural products*, **2001**, 64(2), 254-255.
9. Reddy, T. S., Kulhari, H., Reddy, V. G., Bansal, V., Kamal, A., Shukla, R. *European journal of medicinal chemistry*, **2015**, 101, 790-805.
10. Boulebd, H., Zama, S., Insaf, B., Bouraiou, A., Bouacida, S., Merazig, H., Belfaitah, A. *Monatshefte für Chemie*, **2016**, 147(12), 2209-2220.
11. Garcia-Font, N., Hayour, H., Belfaitah, A., Pedraz, J., Moraleda, I., Iriepa, I., Oset-Gasque, M. J. *European journal of medicinal chemistry*, **2016**, 118, 178-192.
12. Boulebd, H., Ismaili, L., Martin, H., Bonet, A., Chioua, M., Marco Contelles, J., Belfaitah, A. *Future medicinal chemistry*, **2017**, 9(8), 723-729.
13. Garg, K., Bansal, Y., Bansal, G., Goel, R. K. *Medicinal Chemistry Research*, **2014**, 23(5), 2690-2697.
14. (a) Balamurugan, R., Palaniandavar, M., & Gopalan, R. S. *Inorganic chemistry*, **2001**, 40(10), 2246-2255. (b) Loganathan, R., Ramakrishnan, S., Suresh, E., Riyasdeen, A., Akbarsha, M. A., Palaniandavar, M. *Inorganic chemistry*, **2012**, 51(10), 5512-5532.
15. Téllez, F., López-Sandoval, H., Castillo-Blum, S. E., Barba-Behrens, N. *ARKIVOC*, **2008**, 39(40).
16. (a) Casanova, I., Durán, M. L., Viqueira, J., Sousa-Pedrares, A., Zani, F., Real, J. A., García-Vázquez, J. A. *Dalton Transactions*, **2018**, 47(12), 4325-4340. (b) Haas, K. L., Franz, K. J. *Chemical reviews*, **2009**, 109(10), 4921-4960.
17. (a) Siddiqi, Z. A., Khalid, M., Kumar, S., Shahid, M., Noor, S. *European journal of medicinal chemistry*, **2010**, 45(1), 264-269. (b) Agh-Atabay, N. M., Dulger, B., Gucin, F. *European journal of medicinal chemistry*, **2005**, 40(11), 1096-1102.
18. M. Bouchouit, M.E.H. Said, M. Kara-Ali, S. Bouacida, H. Merazig, N. Kacem-Chaouche, A. Chibani, B. Zouchoune, A. Belfaitah, A. Bouraiou, *Polyhedron*, **2016**, 119, 248-259.
19. (a) Benhassine, A., Boulebd, H., Anak, B., Bouraiou, A., Bouacida, S., Bencharif, M., Belfaitah, A. *Journal of Molecular Structure*, **2018**, 1160, 406-414. (b) Benhassine, A.,

- Boulebd, H., Anak, B., Bouraiou, A., Bouacida, S., Bencharif, M., Belfaitah, A. *Journal of Coordination Chemistry*, **2018**, 71(2), 311-328.
20. Hussain, A., Al Ajmi, M. F., Rehman, M. T., Khan, A. A., Shaikh, P. A., & Khan, R. A. *Molecules*, **2018**, 23(5), 1232.
 21. Alderden, R. A., Hall, M. D., Hambley, T. W. *Journal of chemical education*, **2006**, 83(5), 728.
 22. Abd El-All, A. S., Magd-El-Din, A. A., Ragab, F. A., ElHefnawi, M., Abdalla, M. M., Galal, S. A., El-Rashedy, A. A. *Archiv der Pharmazie*, **2015**, 348(7), 475-486.
 23. Berhanu, A. L., Gaurav., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., Kim, K. H. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2019**.
 24. Murtaza, G., Mumtaz, A., Khan, F. A., Ahmad, S., Azhar, S., Najam-Ul-Haq, M., Hussain, I. A review. *Acta Pol. Pharm*, **2014**, 71, 531-535.
 25. Xia, L., Xia, Y. F., Huang, L. R., Xiao, X., Lou, H. Y., Liu, T. J., Luo, H. *European journal of medicinal chemistry*, **2015**, 97, 83-93.
 26. Lam, P. L., Lee, K. H., Kok, S. L., Gambari, R., Lam, K. H., Ho, C. L., Bian, Z. X. *RSC advances*, **2016**, 6(106), 104575-104581.
 27. Alam, M. S., Choi, J. H., Lee, D. U. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2012**, 20(13), 4103-4108.
 28. Hassan, A. S., Hafez, T. S., Osman, S. A. M., Ali, M. M. *Turkish Journal of Chemistry*, 39(5), **2015**, 1102-1113.
 29. Shabbir, M., Akhter, Z., Ahmad, I., Ahmed, S., Ismail, H., Mirza, B., Bolte, M. *Journal of Molecular Structure*, **2016**, 1116, 84-92.
 30. Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B., Seifzadeh, D. *Applied Surface Science*, **2006**, 252(12), 4039-4047.
 31. Fan, H. T., Liu, J. X., Sui, D. P., Yao, H., Yan, F., Sun, T. *Journal of hazardous materials*, **2013**, 260, 762-769.
 32. Mishra, N., Poonia, K., Soni, S. K., & Kumar, D. *Polyhedron*, **2016**, 120, 60-68.
 33. Gonul, I., Kose, M., Ceyhan, G., Serin, S. *Inorganica Chimica Acta*, **2016**.453.
 34. Abo-Aly, M. M., Salem, A. M., Sayed, M. A., Aziz, A. A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, 136, 993-1000.
 35. spir, E., Ikiz, M., Inan, A., Sünbül, A. B., Tayhan, S. E., Bilgin, S., Elmastaş, M. *Journal of Molecular Structure*, **2019**, 1182, 63-71.
 36. Chandra, S., Jain, D., Sharma, A. K., Sharma, P. *Molecules*, **2009**, 14(1), 174-190.
 37. (a) Sreenivasulu, B. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, **2012**. (b) Peng, R., Li, D., Wu, T., Zhou, X. P., Ng, S. W. *Inorganic chemistry*, **2006**, 45(10), 4035-4046. C) Dong, W. K., Sun, Y. X., Zhang, Y. P., Li, L., He, X. N., Tang, X. L. *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362(1), 117-124.
 38. Malik, M., Dar, A., Gull, P., Wani, M., & Hashmi, A. *MedChemComm*, **2018**, 9(3), 409-436.
 39. Mahmood, K., Hashmi, W., Ismail, H., Mirza, B., Twamley, B., Akhter, Z., Baker, R. J. *Polyhedron*, **2018**, 157, 326-334.
 40. Kumaravel, G., Raman, N. *Materials Science and Engineering*, **2017**, C, 70, 184-194.
 41. Kumar, R. S., Sasikala, K., Arunachalam, S. *Journal of inorganic biochemistry*, **2008**, 102(2), 234-241.

42. Magd-El-Din, A. A., Mousa, H. A., Labib, A. A., Hassan, A. S., El-All, M.M. Ali, M, A.E. El-Rashedy, A.H. El-Desoky, A. *Zeitschrift für Naturforschung C*, **2018**, 73(11-12), 465-478.
43. Saedi, Z., Hoveizi, E., Roushani, M., Massahi, S., Hadian, M., Salehi, K. *Journal of Molecular Structure*, **2019**, 1176, 207-216.
44. Groll, A.H., Shah, P.M., Mentzel, C., Scheider, M., Just-Nuebling, G., Huebner, J. *Infect*, **1996**, 33, 23-32.
45. Sumrra, S. H., Suleman, A., Chohan, Z. H., Zafar, M. N., Raza, M. A., Iqbal, T. *Russian Journal of General Chemistry*, **2017**, 87(6), 1281-1287.
46. Mohapatra, R. K., Sarangi, A. K., Azam, M., El-ajaily, M. M., Kudrat-E-Zahan, M., Patjoshi, S. B., Dash, D. C. *Journal of Molecular Structure*, **2018**, 1179, 65-75.
47. Woo, H. B.; Eom, Y. W.; Park, K. S.; Ham, J.; Ahn, C. M.; Lee, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **2012**, 22, 933.
48. Popov, I. I.; Narezhnaya, V. N.; Zubenko, A. A. *Chem. Heterocycl. Compds.* **1978**, 14, 891.
49. Mathew, B. Suresh. J. Anbazhagan, S. *Journal of Saudi Chemical. Society*, **2016**, 20, S132-S139A.
50. Mermer, A., Demirbas, N., Uslu, H., Demirbas, A., Ceylan, S., Sirin, Y. *Journal of Molecular Structure*, **2019**, 412,422.
51. (a) Patra, G. K., Goldberg, I. *Crystal growth & design*, **2003**, 3(3), 321-329. (b) Faizi, M. S. H., Siddiqui, N., Javed, S. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, **2015**, 71(Pt 1), o49.
52. a) Abu-Khadra, A. S., Farag, R. S., & Abdel-Hady, A. E. D. M. *American Journal of Analytical Chemistry*, **2016**, 7(3). (b) Mapari, A. K., & Mangaonkar, K. V. *International Journal of ChemTech Research*, **2011**, 3(1), 477-482.
53. (a) Kumar, A., Agarwal, M., Singh, A. K., Butcher, R. J. *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362(9), 3208-3218. (b) Montazerozohori, M., Joohari, S., Musavi, S. A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2009**, 73(2), 231-237. (c) Jahromi, S. M., Montazerozohori, M., Masoudiasl, A., Houshyar, E., Joohari, S., White, J. M. *Ultrasonics sonochemistry*, **2018**, 41, 590-599.
54. (a) Clarkson, T. W. *Environmental Health Perspectives*, **1993**, 100, 31-38. (b) Bernhoft, R. A. *Journal of environmental and public health*, **2012**. (c) McNutt, M. *Science*, **2013**, 341, 1430-1430.
55. Morsali, A., Masoomi, M. Y. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253(13-14), 1882-1905.
56. (a) Baul, T. S. B., Kundu, S., Mitra, S., Höpfl, H., Tiekink, E. R., Linden, A. *Dalton Transactions*, **2013**, 42(5), 1905-1920. (b) Faizi, M. S. H., Sen, P. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2014**, 70(5), m173-m173. (c) Marjani, K., Asgarian, J., Mousavi, M., Amani, V. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2009**, 635(11), 1633-1637.
57. (a) Faizi, M. S. H., Dege, N., & Goleva, K. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, **2017**, 73(6), 809-812. (b) Faizi, M. S. H., Prisyazhnaya, E. V. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, **2015**, 71(9), m175-m176.

- 58.** Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd., **2006**.
- 59.** (a) Baul, T. S. B., Kundu, S., Mitra, S., Höpfl, H., Tiekink, E. R., & Linden, A. *Dalton Transactions*, **2013**, 42(5), 1905-1920. (b) Demir, S., Güder, A., Yazıcılar, T. K., Çağlar, S., & Büyükgüngör, O. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, 150, 821-828.
- 60.** Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.

Partie Expérimentale

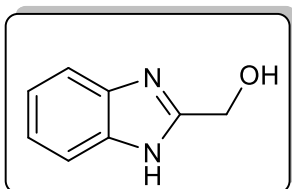
Chapitre II

1. Préparation de la matière première :

1.1- Préparation du 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-carbaldéhyde :

Le 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-carbaldéhyde est préparé en trois étapes :

Etape 1 : Préparation de 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthanol : (I)



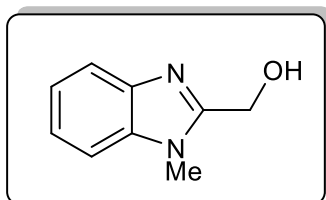
Dans un ballon de 250 mL, on introduit 5.0 g d'*o*-phénylènediamine dissous dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (4N) et 10.5 g (1.4 eq.) d'acide glycolique. Le mélange réactionnel est chauffé à 90°C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement, on alcalinise le milieu par l'ajout goutte à goutte d'une solution d'ammoniaque 10% jusqu'à pH 9. Le solide formé est filtré sous vide, lavé à l'eau, puis séché à l'air libre.

Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₈ H ₈ N ₂ O	148.17	Solide jaunâtre.	88	120

IR (KBr, ν_{\max}): 3300-2500, 1620, 1442, 1269, 1211, 1045, 740 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 8.10-8.03 (m, 2H, H-Ar), 7.72-7.65 (m, 2H, H-Ar), 5.41 (s, 2H, CH₂).

Etape 2 : Préparation du (1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthanol : (II)



1 équivalent de (1*H*-benzimidazol-2-yl) méthanol est ajouté à 1.2 eq. de NaOH dissous dans un mélange H₂O/EtOH (10.5: 4.5 mL). On refroidit à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte et sous agitation magnétique, 5 mL de diméthyle sulfate, sur une durée de 30 à 40 min (lors de l'ajout,

la température ne doit pas dépassée 5°C). Le mélange réactionnel est ensuite abandonné à 0°C pendant 30 minutes puis à la température ambiante pendant 15 minutes. Le solide blanc obtenu est filtré, lavé avec un mélange glacé eau/éthanol, puis séché à l'air libre.

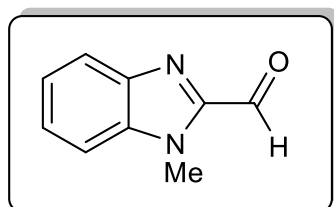
Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₉ H ₁₀ N ₂ O	162.19	Solide beige	72	124-122

IR (KBr, ν_{\max}): 3500-3000, 2653, 2353, 1643, 1454, 1232, 1010, 867, 756 cm⁻¹

UV-Vis (MeOH) (λ_{\max} , nm (log, M⁻¹ cm⁻¹)) : 280, 268, 244, 219.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 7.76-7.64 (m, 1H-Ar), 7.29-7.19 (m, 3H-Ar), 5.13 (OH, br s, 1H), 4.88 (CH₂, s, 2H), 3.81 (N-CH₃, s, 3H).

Etape 3 : Préparation du 1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-carbaldéhyde : (III)



A 1.3 g de (1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthanol dissous dans le toluène, on ajoute sous vive agitation 1.2 éq de dioxyde de sélénium (SeO₂) puis le mélange réactionnel est chauffé de 80 à 90 °C pendant deux heures. Le mélange réactionnel est filtré à chaud, puis le solvant est éliminé sous pression réduite.

Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₉ H ₈ N ₂ O	160.18	solide jaune pâle	79	116

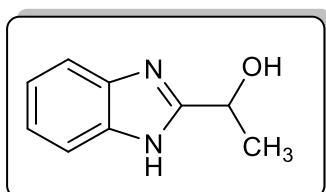
IR (KBr, ν_{\max}): 1689 (C=O) 1520-1470 (C=N, C=C) cm⁻¹

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 10.12 (s, CHO), 7.94-7.90 (m, 1H, H-Ar), 7.55-7.47 (m, 3H, H-Ar), 4.15 (s, 3H, N-CH₃).

1.2- Préparation du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one : (V)

Deux étapes sont nécessaires. Ce composé est préparé à partir de l'*ortho*.phénylènediamine et de l'acide lactique. L'oxydation subséquente par le dichromate de potassium en milieu acide donne le produit recherché.

Etape 1 : Préparation du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthanol : (IV)

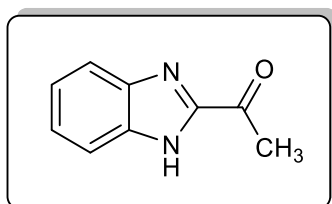


5 g d'*ortho*.phénylènediamine et 1.44 équivalent (6.5 g) d'acide lactique sont introduits dans un ballon muni d'un barreau magnétique, puis chauffés à reflux pendant trois heures. On laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante, puis une solution de NaOH (10%) est lentement ajoutée jusqu'à alcalinisation du milieu réactionnel. Le précipité formé est alors filtré, lavé à l'eau glacé, et séché.

Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₉ H ₁₀ N ₂ O	162.19	solide blanc	40	184-86

IR (KBr, ν_{\max}): 3440-3050 (O-H; N-H) 1650-1500 (C=N, C=C) cm⁻¹

Etape 2 : Préparation du 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one : (V)



1.5 g de 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthanol (IV) dissous dans H₂SO₄ est ajouté goutte à goutte et sous vive agitation, à une solution de K₂Cr₂O₇ (1.5 eq.) dissous dans H₂SO₄ durant 30 minutes. Le mélange réactionnel est abandonné sous vive agitation à température ambiante pendant 2 heures, ensuite l'acidité du milieu est neutralisée avec une solution de NH₃ 50%. Le précipité formé est filtré, séché, puis recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₉ H ₈ N ₂ O	160.18	Solide jaune	80	191-93

IR (KBr, ν_{\max}) : 3286 (N-H), 1666 (C=O) 1600-1495 (C=N, C=C) cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 10.6 (s, 1H, H₁), 7.9-7.3 (m, 4H, H₄, H₅, H₆, H₇), 2.85 (s, 3H, H_a).

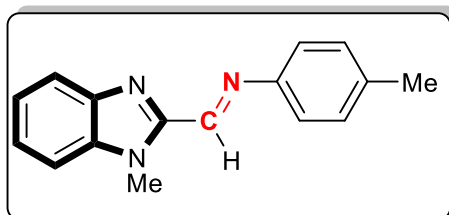
2. Synthèse des dérivés bases de schiff :

2.1- A partir de 1-méthyl-1H-benzo[d]imidazole-2-carbaldéhyde :

Procédure générale :

1.0 eq de 1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-carbaldéhyde et 1.0 eq. de dérivé d'aniline sont introduits dans un tube en verre scellé, puis le mélange réactionnel est irradié sous microonde à 90°C pendant 4 minutes. Après refroidissement à la température ambiante, le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

➤ (E)-1-(1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N-(p-tolyl)méthanimine : (L1)



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₁₆ H ₁₅ N ₃	249.32	Cristaux verts	93	150 – 148

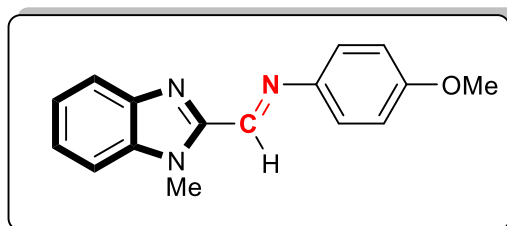
IR (KBr, ν_{\max}): 1624 (C=N) cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 8.80 (s, 1H, H imine), 7.87(d, $J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, 1H, H-Ar), 7.51-7.22 (m, 7H, H-Ar), 4.33 (s, 3H, N-Me), 2.42 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO): δ 152.4, 148.0, 147.9, 142.9, 137.4, 13.3, 130.0, 124.8, 123.0, 121.0, 120.8, 110.0, 58.3, 32.2, 21.2, 18.5.

SM (ESI): m/z = 250.12 [M+H]⁺. Calculée: 249.12.

➤ *(E)-N-(4-méthoxyphényl)-1-(1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthanimine: (L2)*



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	265.32	Cristaux beiges	96	139

IR (KBr, ν_{\max}): 1626 (C=N), 2977 (OMe) cm⁻¹.

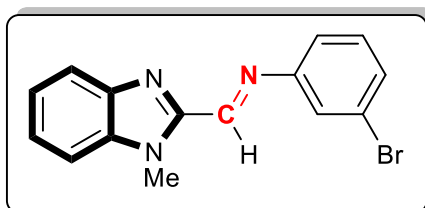
UV-Vis (MeCN) (λ_{\max} , nm) : 241.5, 312, 360.5, 375.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 8.83 (s, 1H, H-imine), 7.87(dd, J_{HH} = 7.1 et 2.8 Hz, 1H, H8), 7.48-7.35 (m, 3H, H5, H6, H7), 7.37 (dd, J_{HH} = 6.8 et 3.1 Hz, 2H, H2', H6'), 6.99 (dd, 2H, J_{HH} = 6.9 et 2.1 Hz, 2H, H3', H5'), 4.32 (s, 3H, N-C3), 3.79 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO): δ 159.4, 149.9, 148.1, 143.4, 137.3, 124.7, 123.0, 120.7, 120.2, 114.16, 110.0, 56.2, 32.3.

SM (ESI): m/z = 266.13 [M+H]⁺. Calculée: 265.12.

➤ *(E)-N-(3-bromophényl)-1-(1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthanimine : (L3)*



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₁₅ H ₁₂ BrN ₃	314.19	Cristaux blancs	91	120– 118

IR (KBr, ν_{\max}): 1624 (C=N) cm⁻¹.

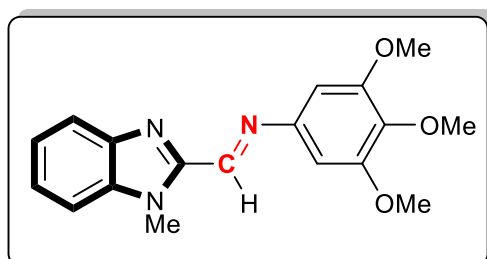
UV-Vis (MeCN) (λ_{\max} , nm) : 206, 241.5, 305.5

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 8.74 (s, 1H, H-imine), 7.97-7.81 (m, 1H, H-Ar), 7.62-7.19 (m, 7H, H-Ar), 4.31 (s, 3H, NMe).

RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO): δ 153.6, 152.0, 147.3, 143.1, 137.3, 130.8, 130.0, 125.2, 124.6, 123.3, 123.0, 121.1, 119.4, 110.2, 32.3.

SM (ESI): m/z = 314.05 [M+ H]⁺. Calculée: 313.02.

➤ **(E)-1-(1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N-(3,4,5-triméthoxyphényl)méthanimine: (L4)**



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	325.37	Cristaux verts	86	161– 159

IR (KBr, ν_{max}): 1631 (C=N), 2933 (OMe) cm⁻¹

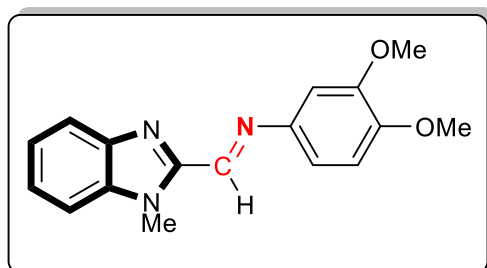
UV-Vis (MeCN) (λ_{max}, nm) : 206, 243, 308.5.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ 8.82 (s, 1H, H-imine), 7.88 (d, J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.50-7.28 (m, 3H, H-Ar), 6.64 (s, 2H, H-Ar), 4.34 (s, 3H, NMe), 3.94 (s, 6H, 2(OMe)), 3.91 (s, 3H, OMe).

RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO): δ 153.8, 151.7, 147.7, 146.4, 143.0, 137.3, 125.0, 123.6, 120.9, 110.1, 98.5, 61.1, 32.3.

SM (ESI): m/z = 326.15[M+H]⁺. Calculée: 325.14.

➤ **(E)-N-(3,4-diméthoxyphényl)-1-(1-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanimine: (L5)**



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₂	295.34	Solide blanc	97	131– 129

IR (KBr, ν_{\max}): 1627 (C=N), 2942 (OMe) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz): δ 8.82 (s, 1H, H-imine), 7.87 (d, $J_{\text{HH}} = 7.3\text{Hz}$, 1H, H-Ar), 7.52-7.32 (m, 3H, H-Ar), 7.01-6.92 (m, 3H, H-Ar), 4.34 (s, 3H, NMe), 3.97 (s, 3H, OMe), 3.95 (s, 3H, OMe).

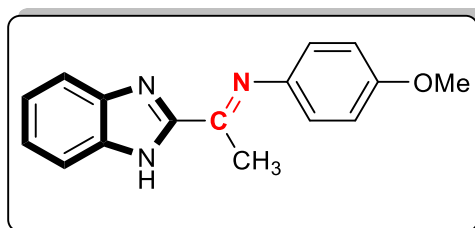
RMN ^{13}C (62.5 MHz, DMSO): δ 150.2, 149.5, 148.9, 148.0, 143.6, 143.0, 137.3, 124.7, 123.0, 120.7, 123.0, 120.7, 113.7, 111.3, 110.0, 104.8, 56.1, 32.2.

SM (ESI) : $m/z = 296.13$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Calculée: 295.13.

2.2- A partir de 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) éthan-1-one :

➤ (E)-1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N-(4-méthoxyphenyl)éthan-1-imine : (L6)

1.0 eq de 2-acétylbenzimidazole et 1.0 eq de 4-méthoxyaniline sont introduits dans un tube en verre scellé, puis le mélange réactionnel est irradié à 90°C pendant 4 minutes. Après refroidissement à la température ambiante, le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol.



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$	265.32	Cristaux verts	90	172

IR (KBr, ν_{\max}): 3347, 3147, 3086, 2924, 2820, 1659, 1617, 1583, 1504, 1416, 1372, 1243, 1123, 1029, 960, 752 cm^{-1} .

UV-Vis (MeCN) (λ_{\max} , nm) : 236.5, 294, 339.5.

RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz): δ 10.68 (s, 1H, NH), 7.89 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, 1H, H7), 7.47 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, 1H, H4), 7.41-7.31 (m, 2H, H5,H6), 6.96 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.9, 2.2\text{ Hz}$, 2H, H2',H6'), 6.89 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.9, 2.0\text{ Hz}$, 2H, H3',H5'), 3.81 (s, 3H, CH₃-O), 2.46 (s, 3H, CH₃).

RMN ^{13}C (62.5 MHz, DMSO): δ 159.0, 157.0, 151.3, 143.9, 142.3, 133.7, 124.9, 122.8, 121.7, 120.8, 114.4, 111.4, 55.6, 16.5.

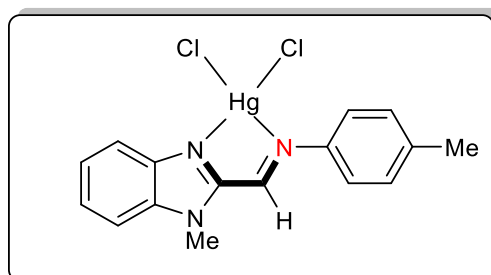
SMHR (ES+) : Calculé pour $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}]^+ [\text{M} + \text{Na}]^+$: $m/z = 288.11073$, trouvé : 288.1110.

3. Synthèse des complexes de Hg (II) (1-4 et 6) et de Zn(II) (7)

Protocole général :

A une solution contenant 1.eq. de la base de Schiff dissous dans l'eau, on ajoute 1.eq. du sel métallique approprié (HgCl₂ ou ZnCl₂). Les complexes sont instantanément formés dès l'ajout du sel métallique. Des cristaux de bonne qualité pour la diffraction des rayons X sont collectés par évaporation lente à la température ambiante d'une solution concentrée éthanol/DMF.

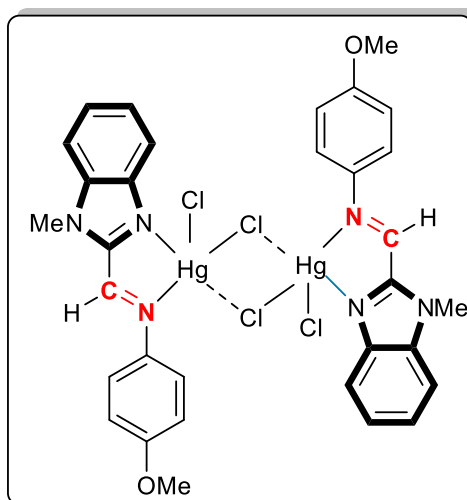
➤ Préparation du complexe 1 :



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₂₀ H ₂₇ Cl ₂ HgN ₃	580,95	Cristaux jaunes	94	>260

IR (KBr, ν_{\max}): 1608 (C=N) cm⁻¹.

➤ Préparation du complexe 2 :

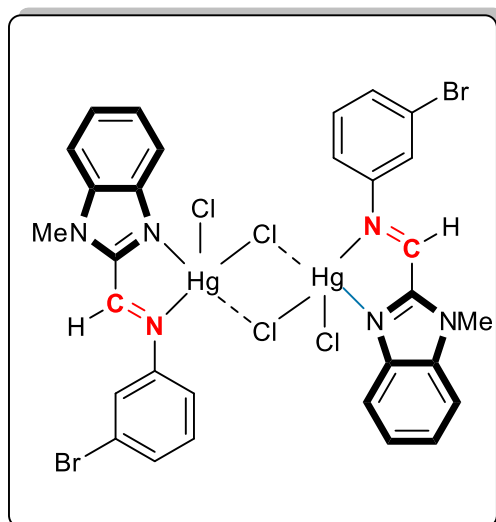


Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₄₂ H ₆₀ Cl ₄ Hg ₂ N ₆ O ₂	1223,96	Cristaux jaunes	87	>260

IR (KBr, ν_{\max}): 1608 (C=N), 2950 (OMe) cm⁻¹.

UV-Vis (MeCN) (λ_{\max} , nm) : 241, 312, 375.

➤ *Préparation du complexe 3 :*

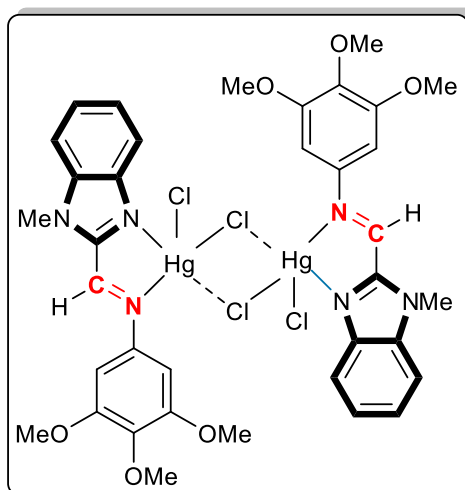


Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
$C_{40}H_{54}Br_2Cl_4Hg_2N_6$	1321.70	Cristaux jaunes	90	>260

IR (KBr, ν_{max}): 1618 (C=N) cm^{-1} .

UV-Vis (MeCN) (λ_{max} , nm) : 204, 241.5, 315.

➤ *Préparation du complexe 4 :*

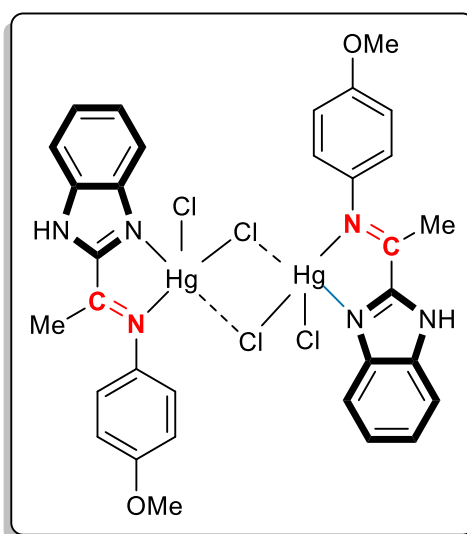


Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
$C_{46}H_{68}Cl_4Hg_2N_6O_6$	1344,07	Cristaux orange	95	>260

IR (KBr, ν_{max}): 1610 (C=N), 2939 (OMe) cm^{-1} .

UV-Vis (MeCN) (λ_{max} , nm) : 207, 242, 311.5.

➤ *Préparation du complexe 6 :*

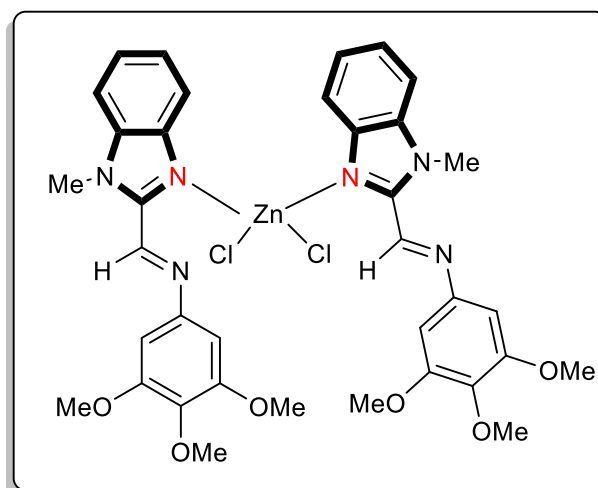


Formule brute	MM(g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₄₂ H ₆₀ Cl ₄ Hg ₂ N ₆ O ₂	1223.96	Cristaux jaunes	92	>260

IR (KBr, ν_{\max}): 3347, 3147, 3086, 2949, 2828, 1631, 1583, 1504, 1416, 1374, 1258, 1149, 1024, 960, 833, 752 cm⁻¹.

UV-Vis (CH₃CN) (λ_{\max} , nm) : 238.5, 296.5, 339.5.

➤ *Préparation du complexe 7 :*



Formule brute	MM (g/mole)	Aspect	Rdt%	Tf °C
C ₃₇ H ₄₁ Cl ₂ N ₆ O ₆ Zn	799,18	Cristaux jaunes	85	>260

4. Evaluation *in vitro* de l'activité anti-oxydante : le test DPPH

Préparation des échantillons

La solution-mère (S1) (C= 1mg/mL) est préparée par ajout de 4 mg de chaque composé à tester dans 4 mL de DMSO. La solution du standard (Acide Ascorbique), est préparée de la même manière.

Préparation de la solution DPPH

La solution de DPPH est préparée en faisant dissoudre 6 mg de DPPH dans 100 mL de DMSO. Cette solution est gardée à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'abri de la lumière. Avant l'utilisation, la concentration de la solution DPPH est ajustée par dilution avec le DMSO, pour avoir une absorbance de 0.5 à $\lambda = 517\text{ nm}$.

Procédure

Dans un flacon de 10 mL, on introduit 1 mL de solution des produits, puis on ajoute 9 mL de la solution DPPH. Parallèlement, un témoin négatif est préparé en mélangeant 1 mL de DMSO avec 9 mL de la solution DPPH. Après 30 minutes d'incubation à l'obscurité et à température ambiante. L'absorbance est mesurée à 517 nm avec un spectrophotomètre à cuve. Chaque test a été effectué trois fois (le résultat est exprimé comme la moyenne de trois mesures séparées).

Conclusion Générale

Au cours de cette thèse deux thèmes ont été développés. Le premier, réalisé au sein d'un projet développé par l'équipe **LAC₂** du Laboratoire de Chimie de Coordination LCC de Toulouse, concerne la chimie organométallique. Un nouveau complexe de palladium à ligand bidenté NHC/phosphine ferrocénique à chiralité planaire a été synthétisé, caractérisé et utilisé comme catalyseur de la réaction de Suzuki-Miyaura asymétrique. Le second a trait à la chimie de coordination où un certain nombre de nouveaux complexes de métaux de transition dérivés de nouveaux ligands bases de Schiff ont été préparés et identifiés.

La première partie concerne la synthèse d'un nouveau complexe de palladium bidenté NHC/phosphine ferrocénique (**rac-5**), portant un bras fonctionnalisé (TBDMS) pour un greffage ultérieur sur une surface solide, avec de bons rendements et entièrement caractérisé (RMN ¹H, ¹³C, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HMQC et ¹H-¹³C HMBC, spectroscopie de masse). La structure moléculaire du proligand **rac-3-BF₄** et du complexe **rac-5** a été confirmée par diffraction des rayons X sur des monocristaux. Les longueurs et les angles de liaisons principaux de ces derniers sont comparables à celles rapportées pour les sels d'imidazolium et les complexes de palladium neutres à ligand chélatant NHC/phosphine. Ce dernier adopte une géométrie plan carré légèrement distordue. Les deux structures présentent un désordre dans le groupement protecteur du TBDMS, qui est très fréquemment observé dans ce type de composés.

Des études cinétiques réalisées par Abdelhak Lachguar (doctorant de l'équipe **LAC₂**) ont démontré la bonne activité et la stabilité du complexe de palladium dans le couplage de Suzuki-Miyaura des bromures d'aryle avec les acides arylboroniques. Le catalyseur s'est également avéré actif pour le couplage de substrats plus difficiles et encombrants tels que le 1-bromo-2-méthyl-naphtalène et l'acide naphthylboronique à des températures relativement douces (40-70°C) et de faibles charges catalytiques (0,1-0,5 mol%). L'ajout d'eau augmente la vitesse de réaction mais favorise également la décomposition du catalyseur par la formation de nanoparticules de palladium, qui sont également actives dans le couplage Suzuki-Miyaura. Cette meilleure compréhension du comportement du catalyseur est essentielle pour développer des applications efficaces en chimie en flux continu et notamment dans la version asymétrique de cette réaction.

La seconde partie réalisée entre l'équipe « SMOTH » du laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse organique et l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « CHEMS » de l'université Frères Mentouri Constantine 1, est réservée à la synthèse et la caractérisation (spectroscopie IR, spectroscopie de masse, RMN ^1H , RMN ^{13}C , UV-Vis et diffraction des rayons X) de nouvelles bases de Schiff et comportant dans leur structure le 1-méthyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-carbaldéhyde (**L1**, **L2**, **L3**, **L4**, **L5**) et le 1-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) éthan-1-one (**L6**) et leurs complexes de métaux de transition à base de mercure (**complexe 1-6**) et de zinc (**complexe 7**).

Dans le complexe mononucléaire **1**, l'ion métallique Hg (II) est coordonné au ligand **L1** en mode bidentate par le biais de deux atomes d'azote (benzimidazole et imine), et à deux atomes de chlore, donnant un complexe tétra-coordiné avec une géométrie tétraédrique déformée, tandis que les complexes dinucléaires **2**, **3**, **4** et **6** adoptent une géométrie pyramide à base carrée déformée, et les ligands (**L2**, **L3**, **L4** et **L6**) se coordonnent à l'ion métallique Hg (II) en mode bidentate à travers les deux atomes d'azote. En revanche dans le complexe **7**, l'ion Zn (II) est entouré par deux atomes de chlore et par un atome d'azote provenant de chaque ligand (**L4**), donnant un complexe tétra-coordiné avec une géométrie tétragonale déformée. Pour confirmer les résultats expérimentaux, le ligand **L6** et son complexe de Hg (**6**) ont été soumis à une étude théorique complète qui a eu pour objet la détermination des paramètres géométriques, structures de l'état fondamental, orbitales frontières et les propriétés optiques en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT avec la densité fonctionnelle B3LYP. Les calculs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

La mesure in vitro de l'activité antioxydante des quelques molécules testées montre que ces derniers ont montrés une activité inhibitrice modérée vis-à-vis du radical DPPH. (22% - 31,5 %) comparée à l'acide ascorbique (84 %) utilisé comme standard référence.

Pour la suite de ce travail, la première priorité sera de compléter la caractérisation du complexe **5** ainsi que les complexes de zinc par diffraction de rayons X. La deuxième sera de soumettre les ligands bases de schiff a une étude de leurs pouvoir antibactérien.

Généralités expérimentales

Réactifs :

Des produits chimiques commerciaux ont été achetés auprès de Acros, Aldrich, Alfa Aesar ou Fluka et utilisés tels quels.

Solvants :

Les solvants de synthèse ont été séchés et dégazés selon des méthodes standard avant d'être utilisés.

Réactions sous argon :

Toutes les manipulations du chapitre I ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon sec en employant des techniques usuelles de travail (rampe à vide, tube de Schlenk, canule...).

Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres ont été enregistrés sur des appareils à transformée de Fourier :

- Brüker avance DPX 250 (**250.13 MHz** pour le proton, **62.5** pour le carbone-13) du département de chimie de l'université des frères Mentouri-Constantine 1.
- Brüker Avance 400 du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse-France LCC.

Les décalages chimiques ^1H et ^{13}C (δ) sont donnés en ppm (le pic résiduel du solvant deutéré a servi de référence). L'attribution des signaux ^{13}C et ^1H a été réalisée à l'aide de spectres 2D (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC et ^1H - ^{13}C HMBC).

Les abréviations utilisées sont les suivantes : s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet ; br. : signal large ; J : constante de couplage (en Hertz).

Spectrométrie de masse

Toutes les analyses (Chapitre 1 et Chapitre 2) ont été effectuées au service commun de spectrométrie de masse de l'université Paul Sabatier (Toulouse) sur Waters Xevo G2 Q TOF.

Le spectre de masse haute résolution du ligand **L6** (SMHR) a été enregistré sur un appareil Brüker Maxis 4G en mode ESI (electrospray) positive du CRMPO (Centre Régional de Mesures de Physiques l'Ouest, Rennes, France).

Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible Jeway 6300, du laboratoire TIPE (Techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement), Université des frères Mentouri-Constantine 1.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) :

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un instrument TA (TGA55 - Discovery) à l'aide de creusets en aluminium. 30 mg d'échantillon ont été chauffés de 25°C à 350°C à 15°C/min débit.

Chromatographie en phase gazeuse :

Des analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été réalisées avec un Perkin Elmer Clarus 480 à l'aide d'une colonne COL-Velocity-1.

Point de fusion :

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide de l'appareil Banc Köfler du département de chimie de la faculté des sciences exactes de l'université des Frères Mentouri, Constantine 1.

Irradiation micro-onde :

Des expériences d'irradiation par micro-ondes ont été effectuées dans un micro-onde d'une puissance maximale de 300 W.

Diffraction de rayons X :

Un monocristal de chaque composé a été isolé dans du perfluoropolyéther inerte, déposé à l'extrémité d'une plume de verre qui est monté sur une tête goniométrique, refroidi par un jet gazeux d'azote en utilisant le diffractomètre Bruker Nonius APEXII¹.

Les structures décrites dans les deux chapitres ont été résolues en utilisant le groupe d'espace intégré et le logiciel de détermination structurale SHELXT², pour les composés **rac-3-BF₄** et **rac-5** et Sir92³ pour les composés **L2, 1, 2, 3, 4, 6** et **7** et affinées par la méthode des moindres carrées sur les facteurs de structures F^2 à l'aide du programme SHELXL-2014⁴.

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés par calcul géométrique en calculant leur position idéale selon un modèle « rigide ».

La configuration absolue du composé **rac-3-BF₄** énantiomériquement purs, a été déterminée par affinement du paramètre de Flack³. La chiralité planaire au ferrocène étant R.

Dans les deux composés, le groupe tertbutyldiméthylsilyle (TBDMS) est désordonné, donnant lieu à deux rotamères. Dans le composé **rac-3-BF₄**, les facteurs d'occupation des deux rotamères sont dans le rapport 70/30, tandis que dans le composé **rac-5**, l'atome d'oxygène lié

au groupe silyle est également affecté par le désordre et les facteurs d'occupation des deux rotamères sont dans le rapport. 75/25.

Les modèles désordonnés ont été traités à l'aide des outils (PART, SADI, EADP) disponibles dans SHELXL.

Dans le composé **rac-5**, les cavités présentant certaines densités d'électrons résiduelles observées autour de l'axe 3, étaient difficiles à modéliser et, par conséquent, la fonction SQUEEZE de PLATON⁶ a été utilisée pour éliminer la contribution de la densité d'électrons dans la région du solvant des données d'intensité. Un modèle sans solvant a été utilisé pour l'affinement final.

Il y a trois cavités de 169 Å³ par maille. PLATON a estimé que chaque cavité contient 65 électrons, ce qui pourrait correspondre à une molécule désordonnée de (CDCl₃), au cours de l'étude RMN, en utilisant CDCl₃.

Dans les complexes **3** et **7**, quelques atomes sont désordonnés et ont été traités à l'aide des outils disponibles dans SHELXL.

L'étude cristallographique et le dessin des molécules ont été réalisés à l'aide de l'interface WinGX⁷ et des logiciels ORTEP3⁹ et Mercury¹⁰.

Etude théorique :

L'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du ligand **L6** et son complexe de Hg(II) a été réalisée en phase gaz en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) de deuxième génération de l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'hybride global (B3LYP)¹¹. L'atome de Hg a été décrit à travers la théorie de potentiel central réel (ECPs) de Stuttgart-Dresde, désignés comme SDD de base. Les énergies de valeurs constantes des ECP sont construites pour reproduire les observables expérimentales d'un seul atome, tels que les potentiels d'ionisation et les énergies d'excitation, dans le cadre de la théorie relativiste de Wood-Boring¹². Le pseudo-potential type MWB60 du logiciel Gaussian 09 a été utilisé pour décrire l'atome de mercure, et les ensembles de la base 6-31 G + (d) ont été utilisés pour les atomes non métalliques (C, H, N, O)¹³. Les autres analyses des propriétés électroniques et optiques ont été effectuées par le calcul des potentiels d'ionisation verticale et adiabatique, de la population naturelle¹⁴, et de l'absorption UV-Vis dans le cadre de la DFT dépendant du temps (TD-DFT)¹⁵. Les états excités et le caractère de transfert de charge des transitions électroniques ont été déterminés sur la représentation graphique de la densité électronique entre les états excité et fondamental pour les pics principaux des orbitales de transition naturelles (NTO)¹⁶.

Généralités expérimentales

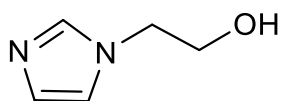
Tous les calculs ont été effectués en utilisant la suite de programmes Gaussian 09 version E.01¹⁷.

Références

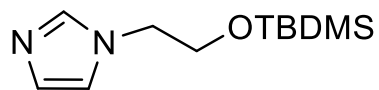
1. Bruker, APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
2. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2015**, A71 3-8.
3. Altomare, A., Casciaro, G., Giacovazzo, C., & Guagliardi, A. *Journal of Applied Crystallography*, **1993**, 26(3), 343-350.
4. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, **2015**, 71(1), 3-8.
5. Flack, H. D., & Bernardinelli, G. *Chirality*, **2008**, 20(5), 681-690.
6. Spek, A. L. *Acta Crystallographica D*, 65(2), **2009**, 148-155.
7. Farrugia, L. J. *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32, 837-838.
8. (a) Farrugia, L. J. *Journal of Applied Crystallography*, **1997**, 30, 565. (b) Burnett, M. N., & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP-III: Oak Ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations*, **1996**, Tennessee: Oak ridge national laboratory report ORNL-6895.
9. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., & Ward, S. C. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, **2016**, 72(2), 171-179.
10. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., & Ward, S. C. *Acta Crystallographica Section B*, **2016**, 72(2), 171-179.
11. Becke, A. D. *The Journal of chemical physics*, **1993**, 98(7), 5648-5652.
12. Wood, J.H. & Boring A.M., *Physical Review*, **1978**, B18, 2701.
13. Reed, A. E., & Weinhold, F. *The Journal of chemical physics*, **1983**, 78(6), 4066-4073.
14. (a) Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. *The Journal of Chemical Physics*, **1985**, 83(2), 735-746. (b) Runge, E., & Gross, E. K. *Physical Review Letters*, **1984**, 52(12), 997.
15. (a) Van Leeuwen, R. *International Journal of Modern Physics B*, **2001**, 15(14), 1969-2023. (b) Casida, M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules. In *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)* (pp. 155-192). **1995**
16. Martin, R. L. *The Journal of chemical physics*, **2003**, 118(11), 4775-4777.
17. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.

Annexes

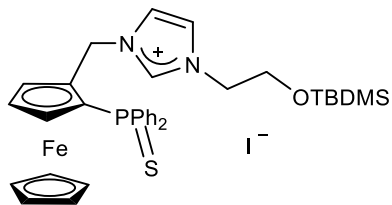
Formulaire des produits



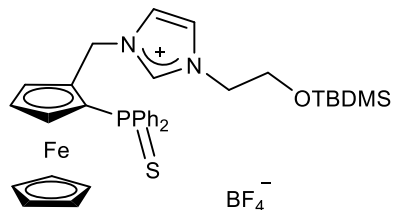
Composé 1



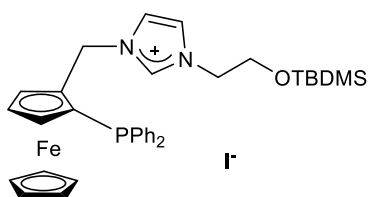
Composé 2



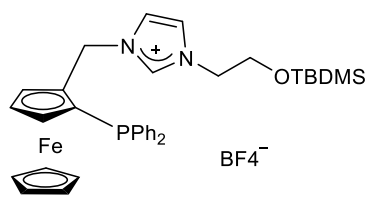
Composé 3-I



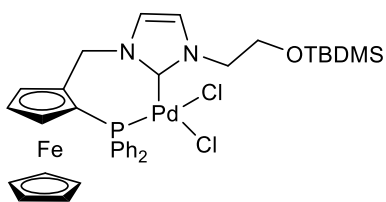
Composé 3-BF4



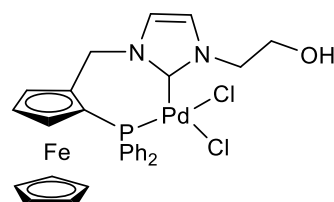
Composé 4-I



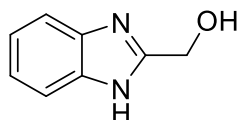
Composé 4-BF4



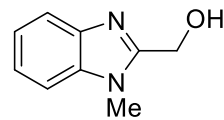
Composé *rac*-5



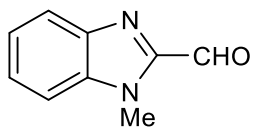
Composé 6



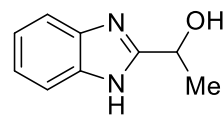
Composé I



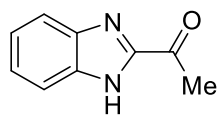
Composé II



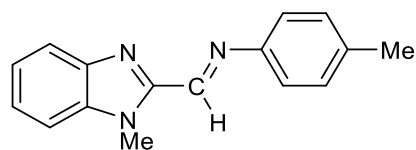
Composé III



Composé VI

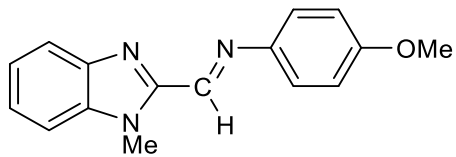


Composé V

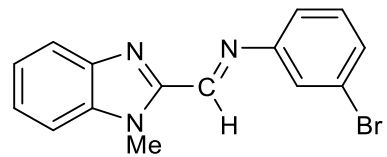


L1

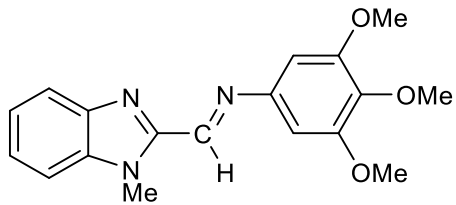
Formulaire des produits



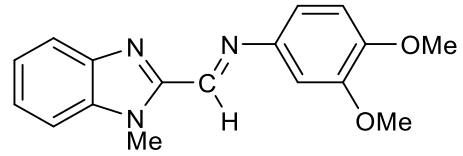
L2



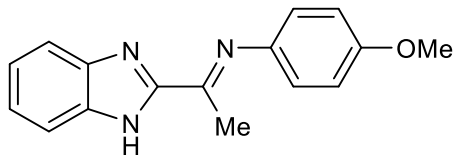
L3



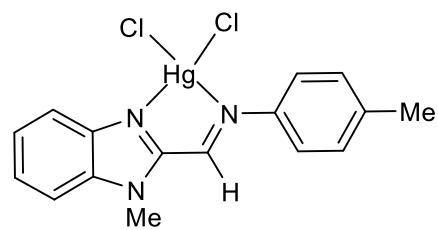
L4



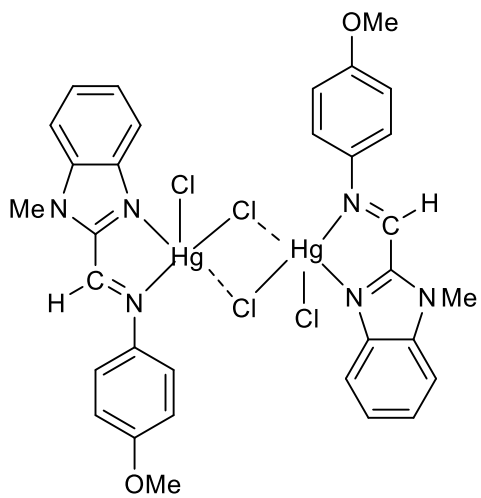
L5



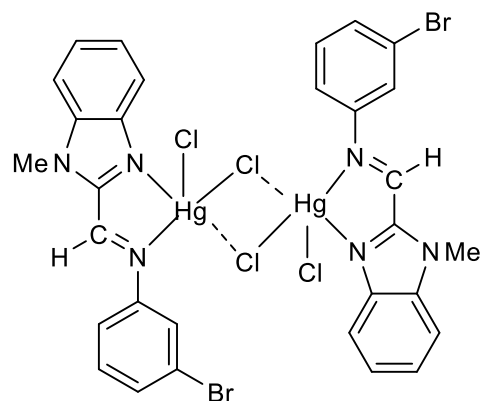
L6



Complexe 1

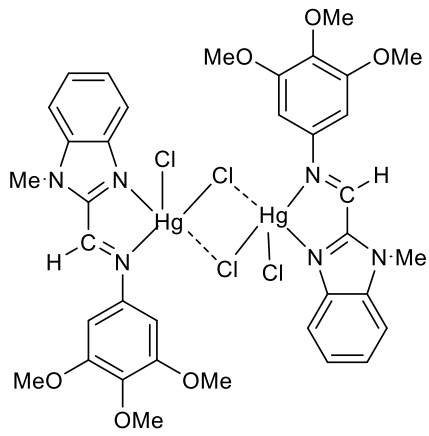


Complexe 2

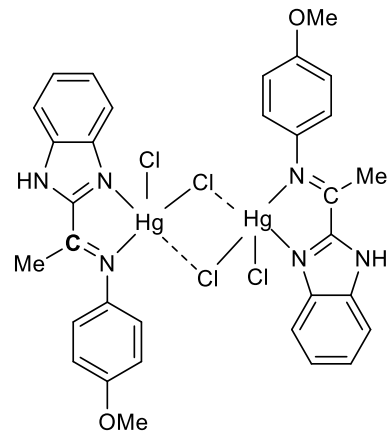


Complexe 3

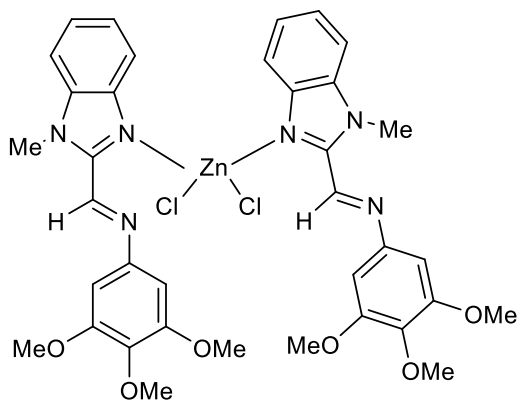
Formulaire des produits



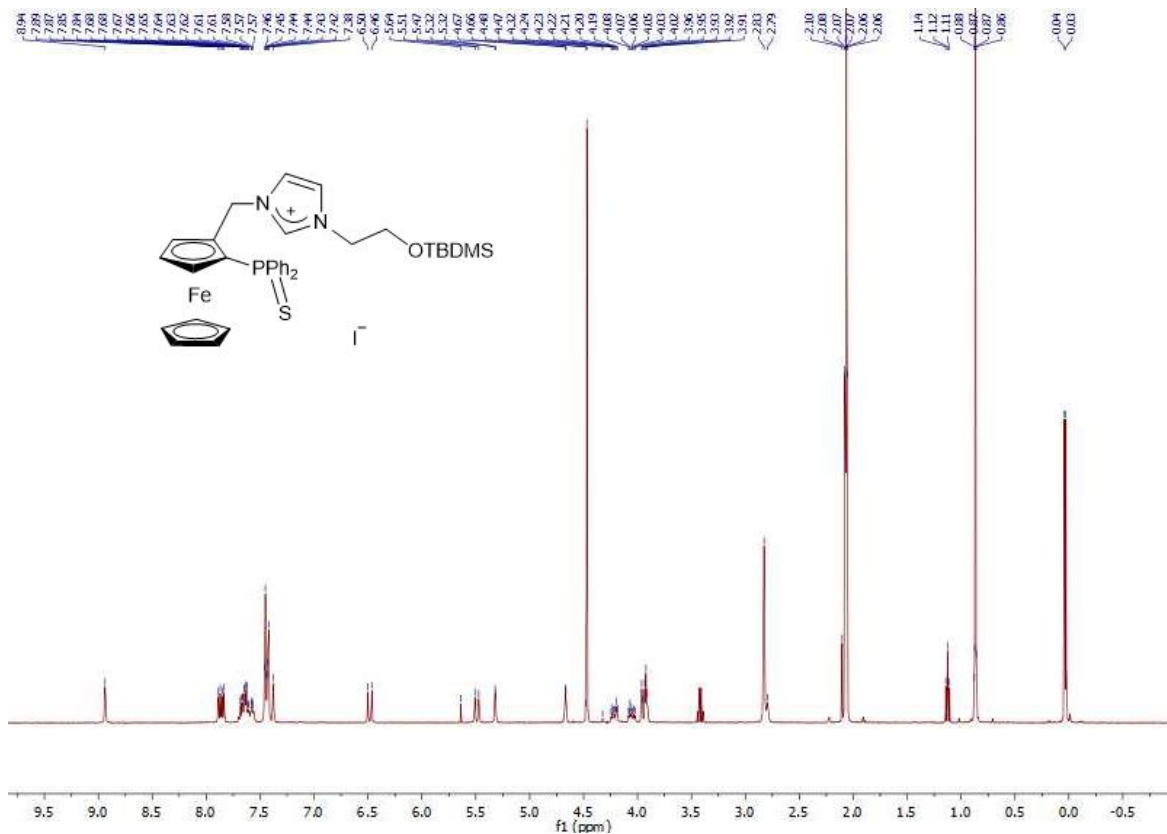
Complexe 4



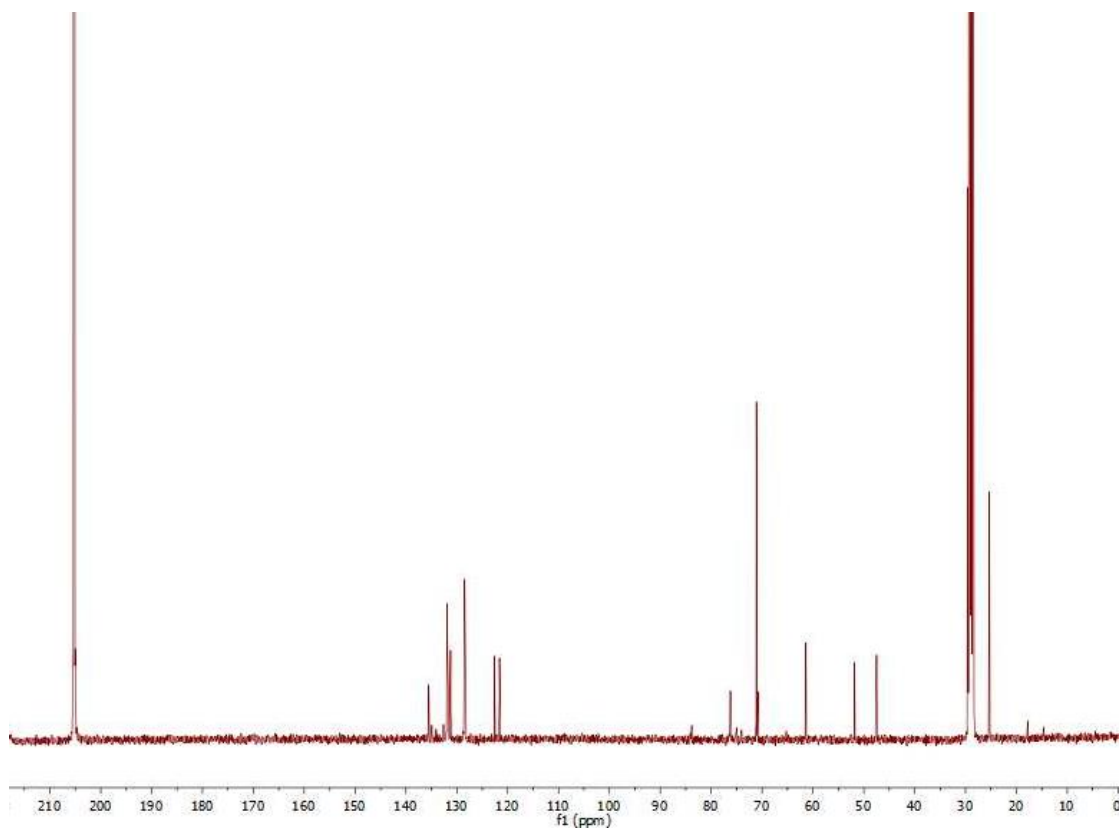
Complexe 6



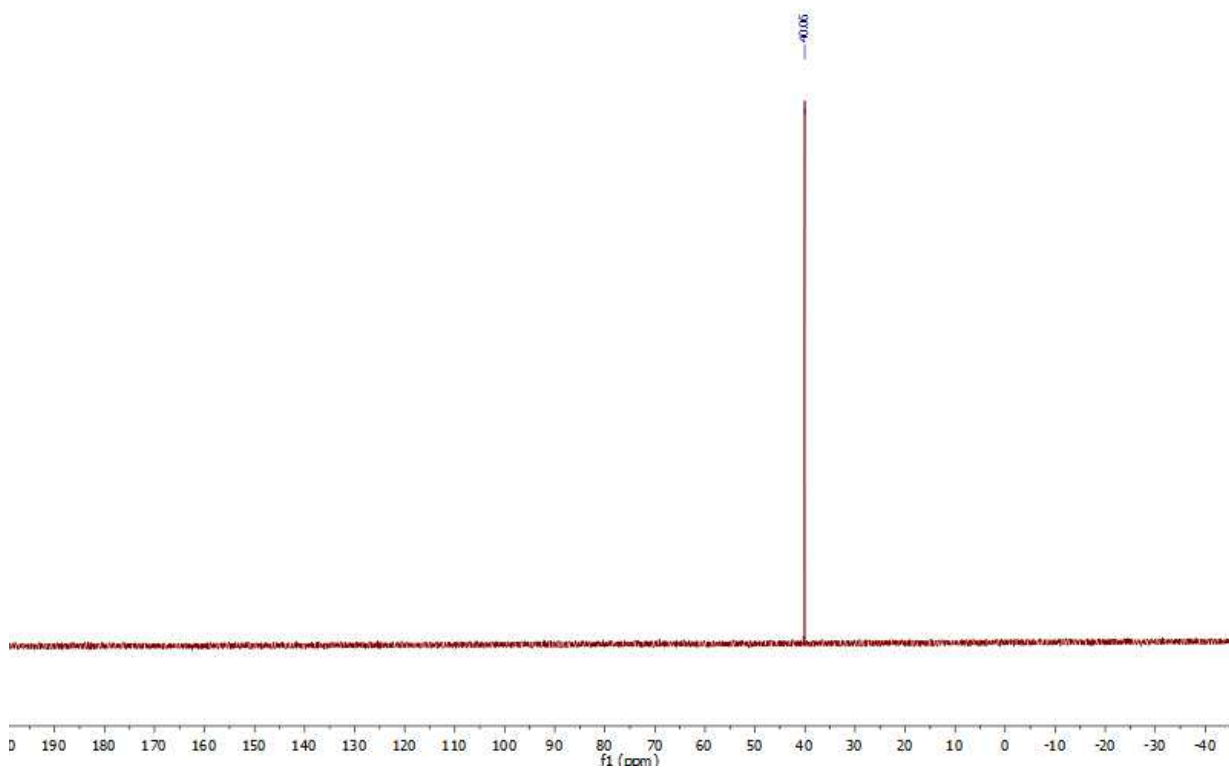
Complexe 7



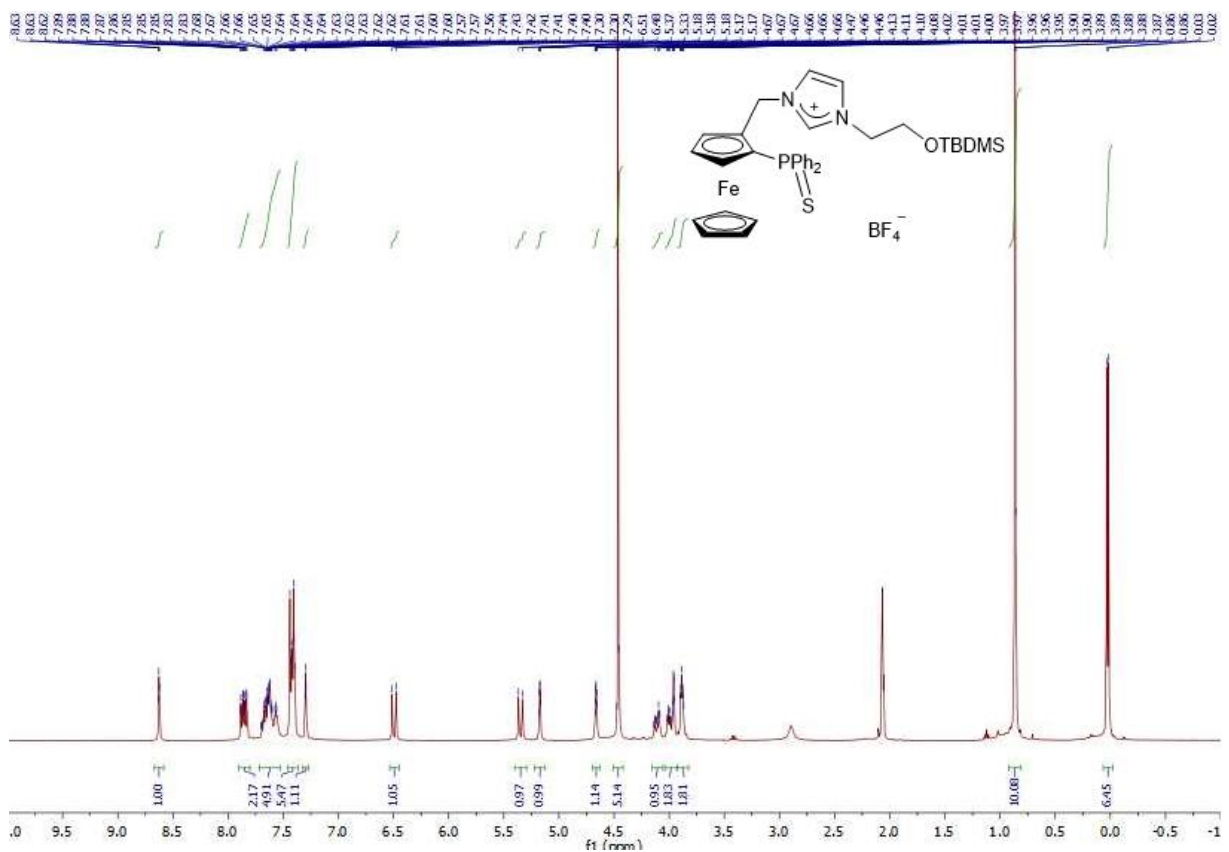
Spectre RMN ¹H (acetone-*d*₆, 400 MHz, 298K) du composé *rac-3-I*.



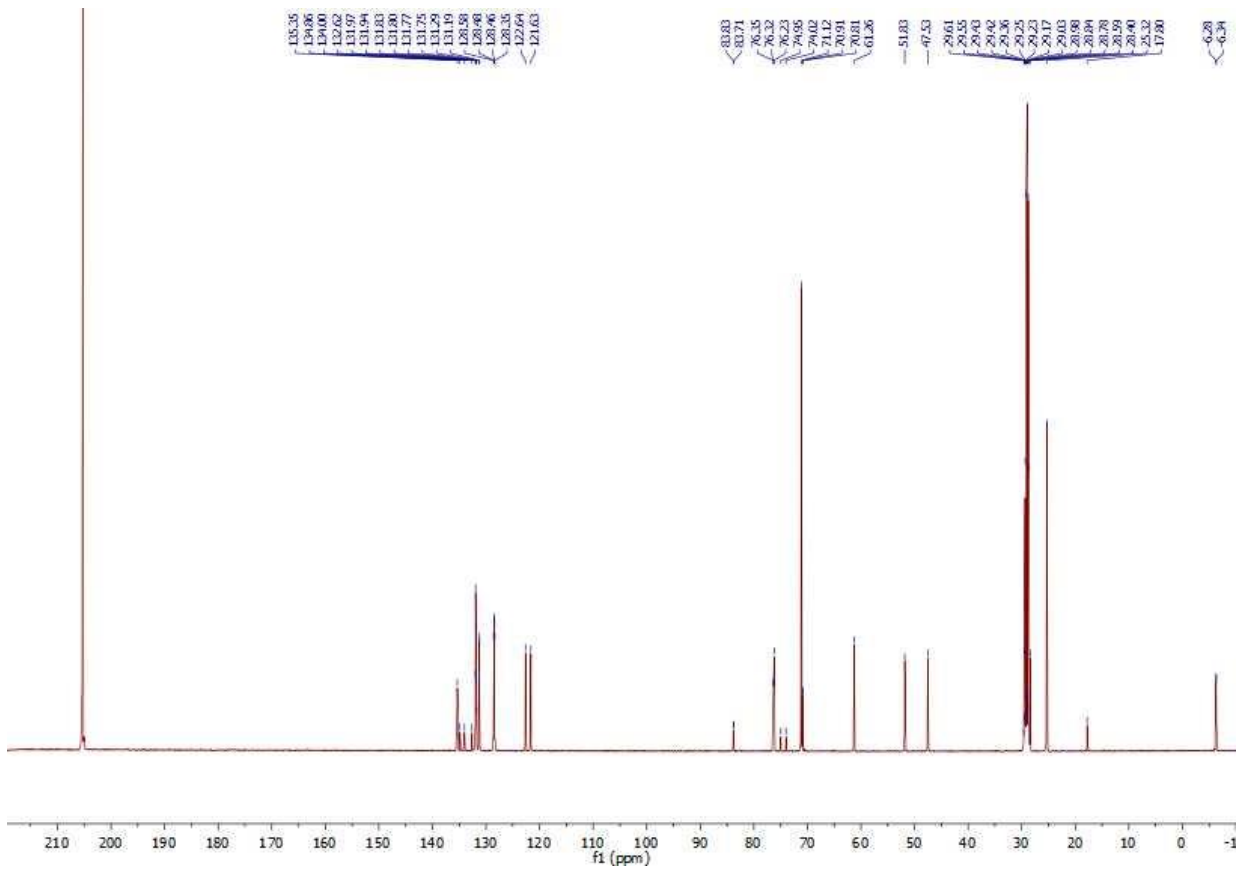
Spectre RMN ¹³C{¹H} (acetone-*d*₆, 100.62 MHz, 298K) du composé *rac-3-I*.



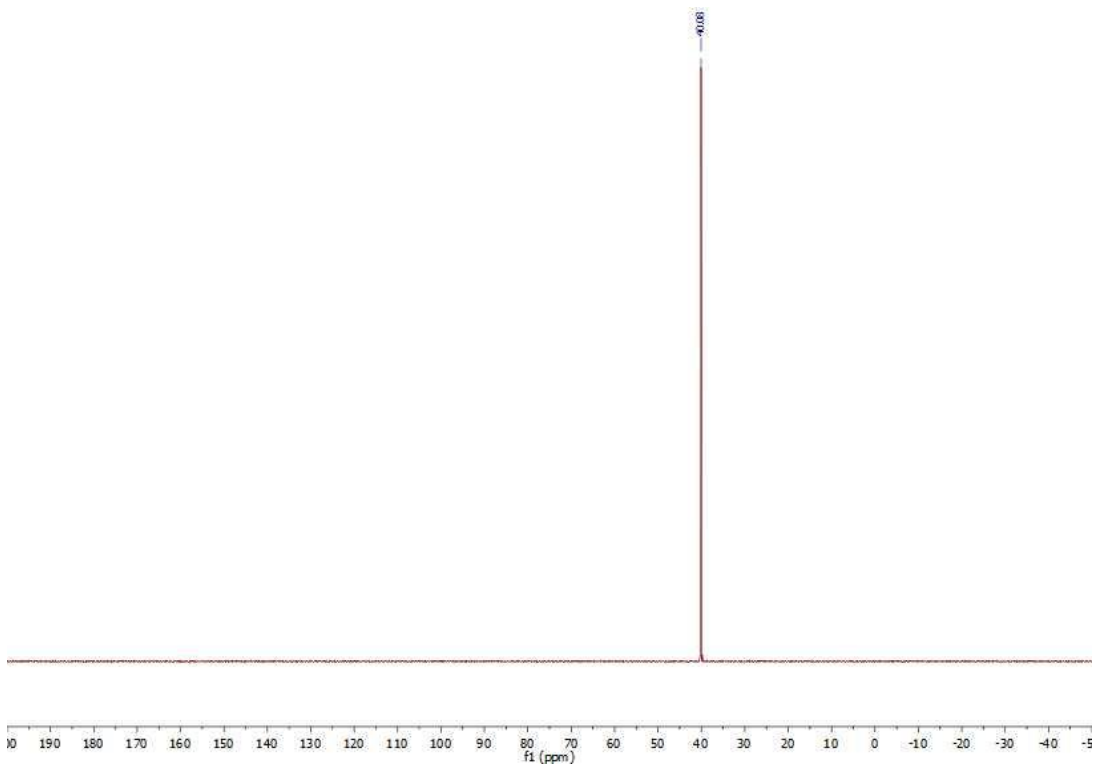
Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (acetone- d_6 , 161.99 MHz, 298K) du composé *rac*-3-I.



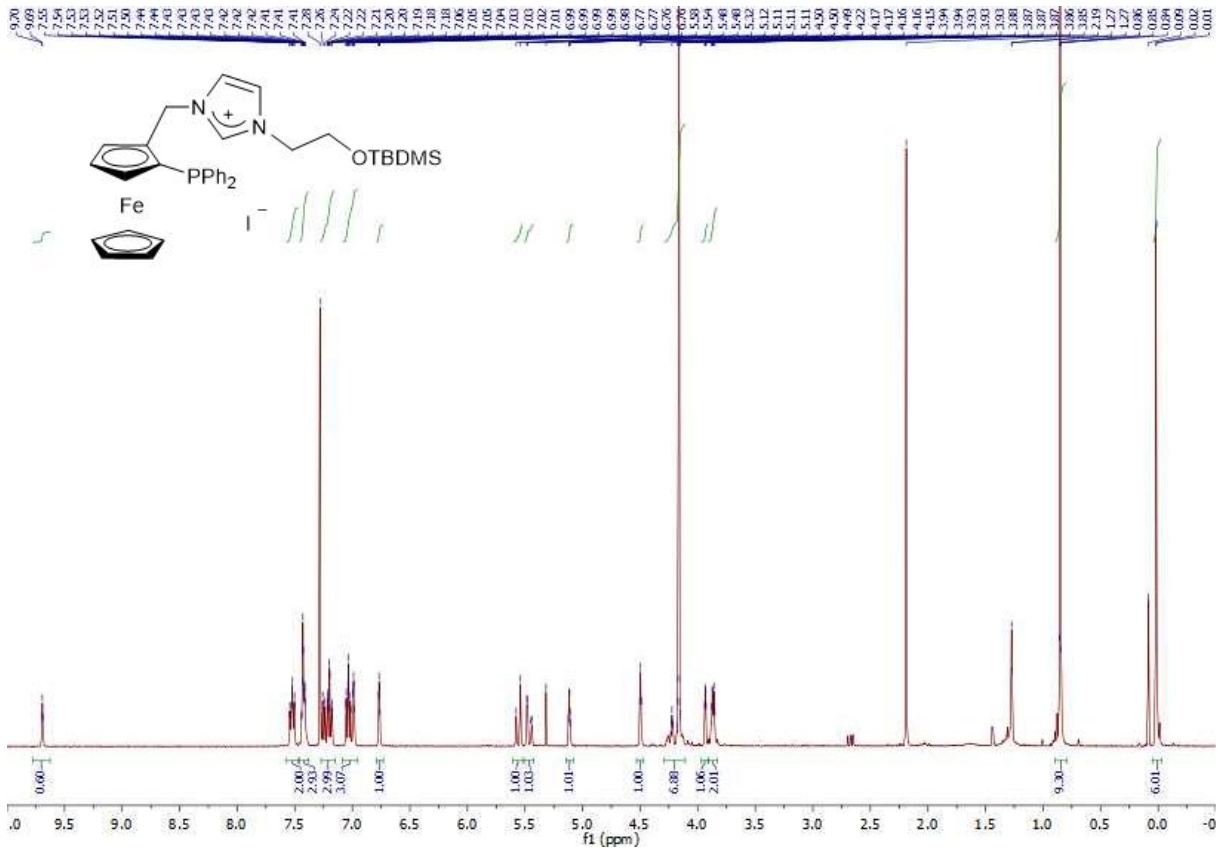
Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du composé *rac*-3- BF_4 .



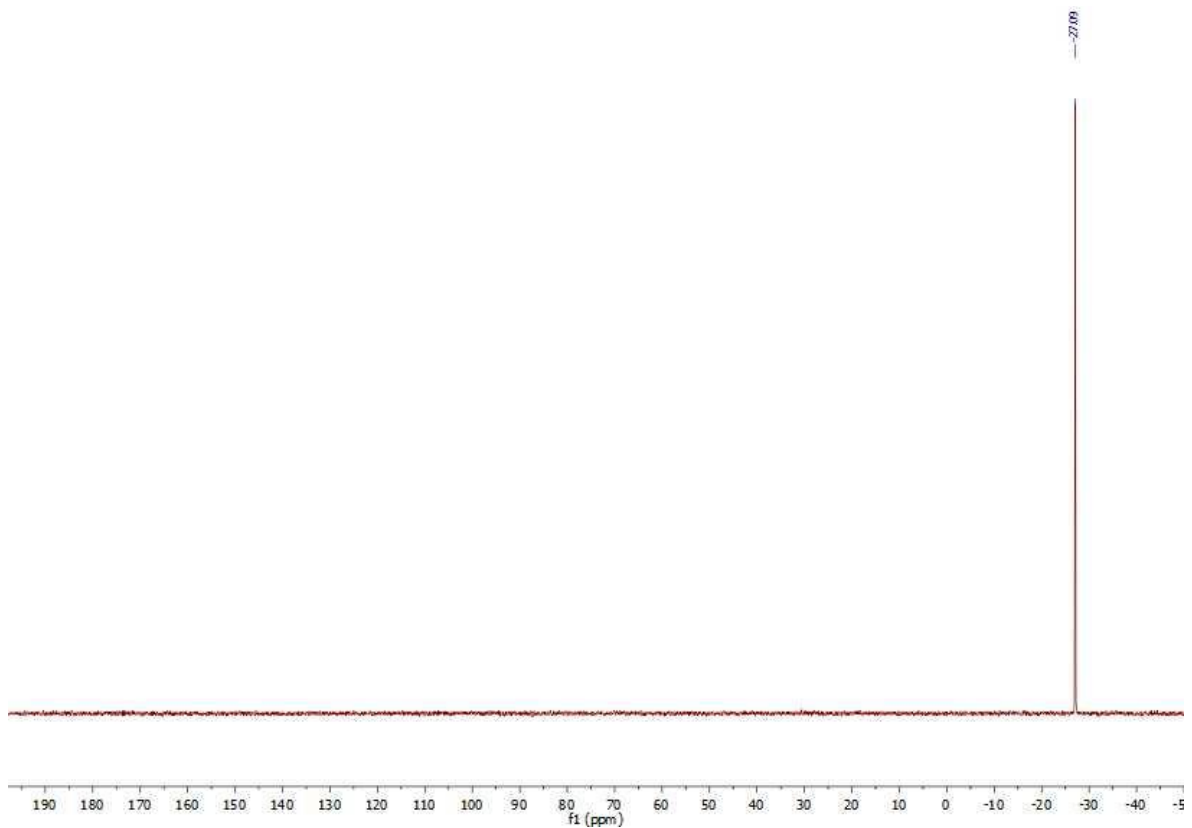
Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (acetone- d_6 , 100.62 MHz, 298K) du composé *rac*-3-BF $_4$.



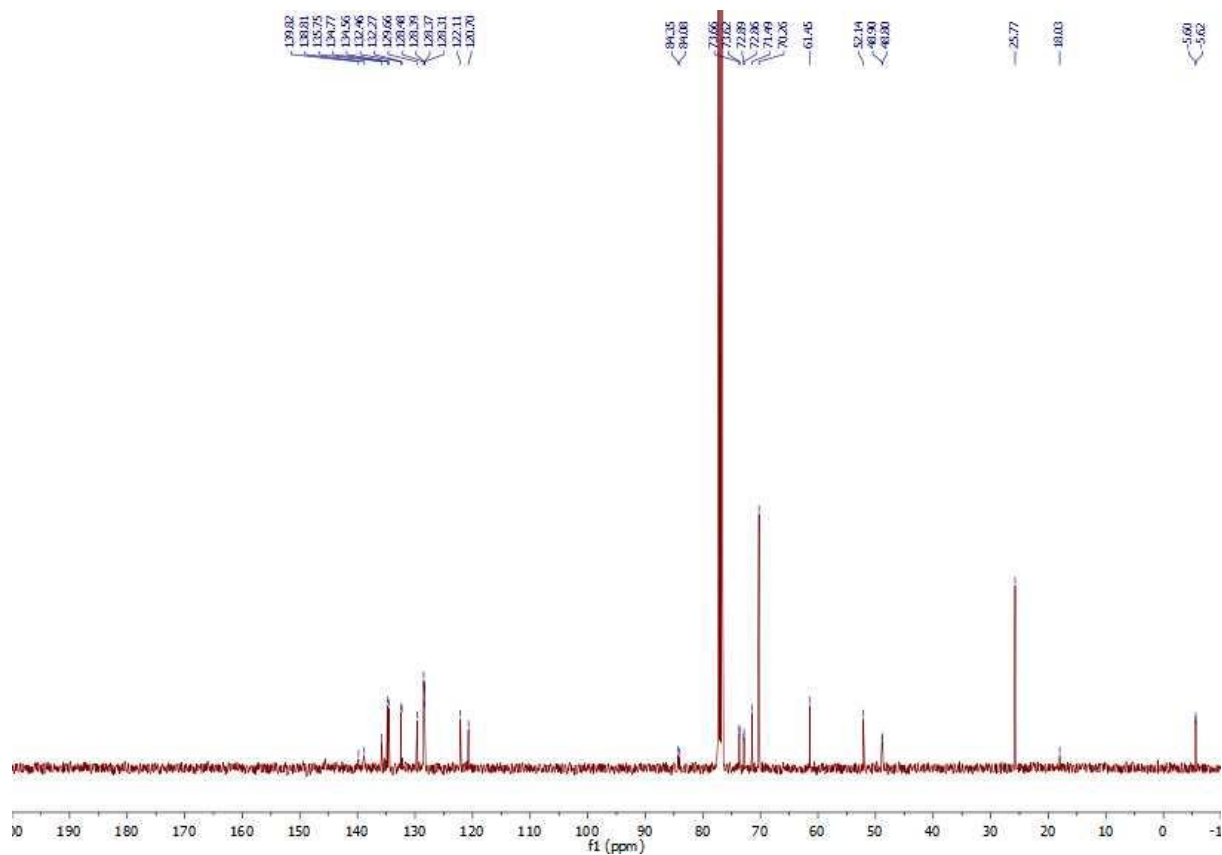
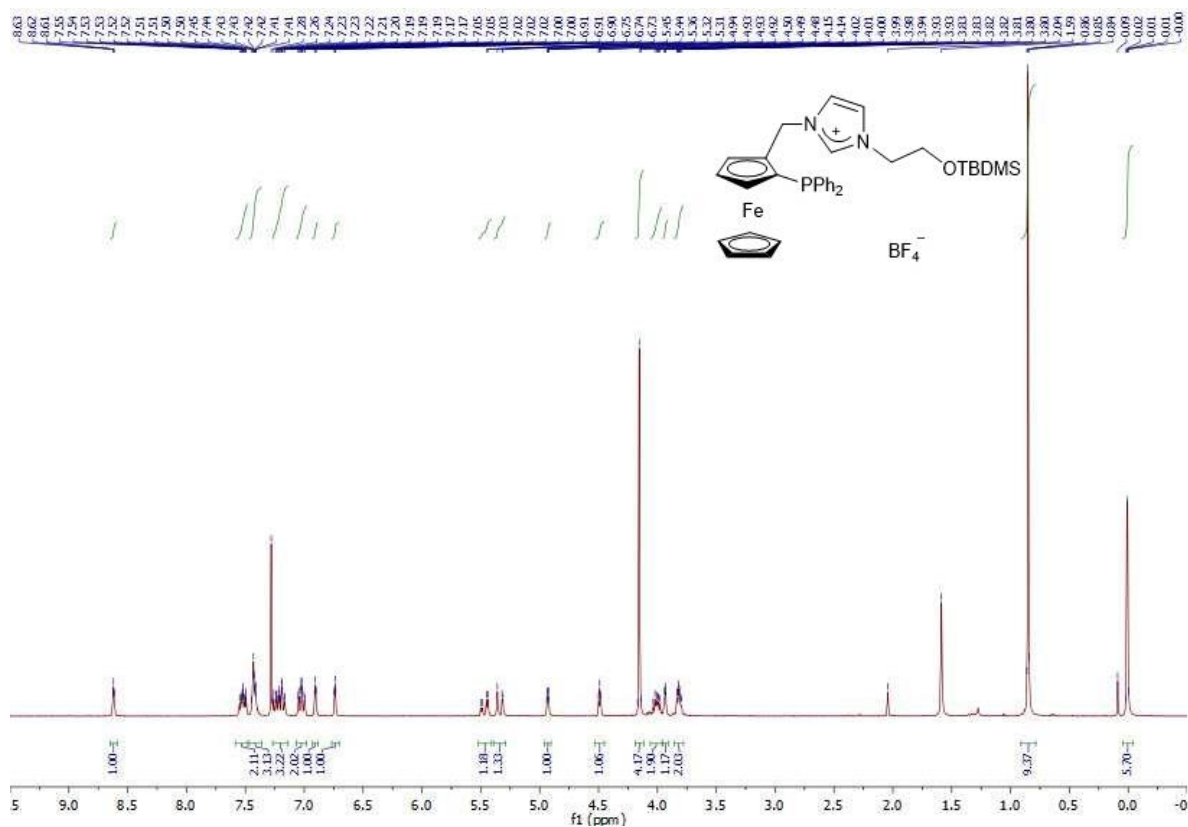
Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (acetone- d_6 , 161.99 MHz, 298K) du composé *rac*-3-BF $_4$.

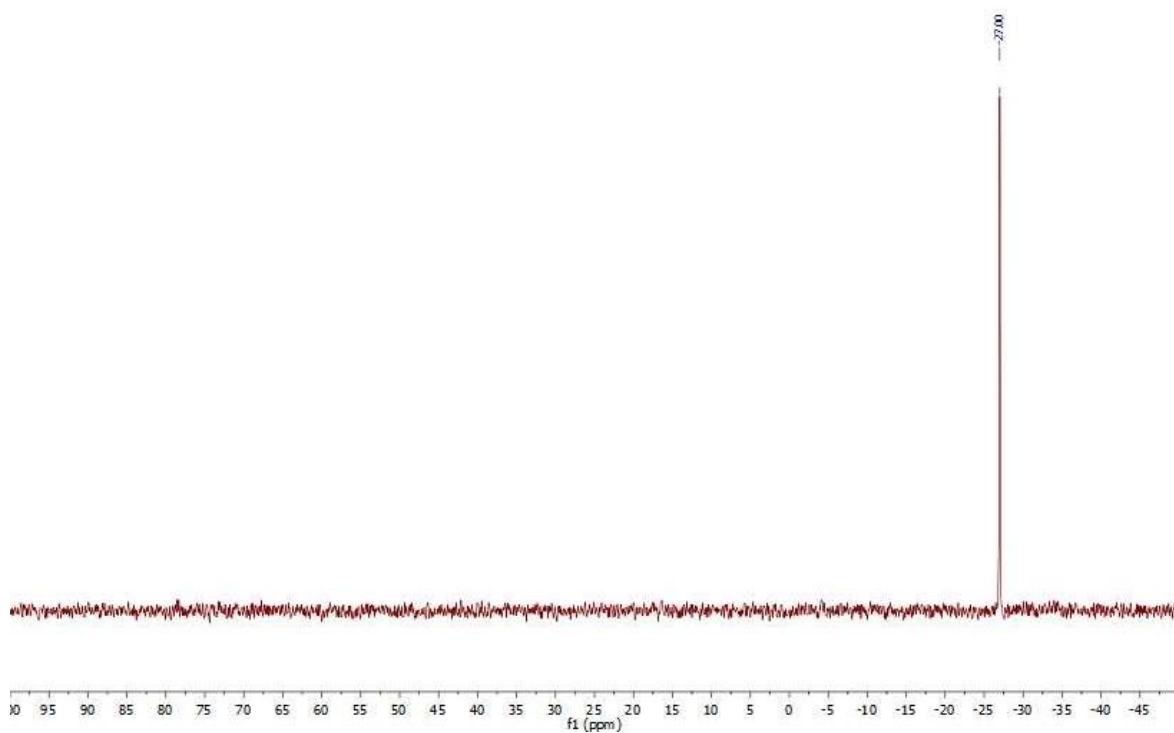


Spectre RMN ^1H (CDCl₃, 400 MHz, 298K) du composé *rac-4-I*.

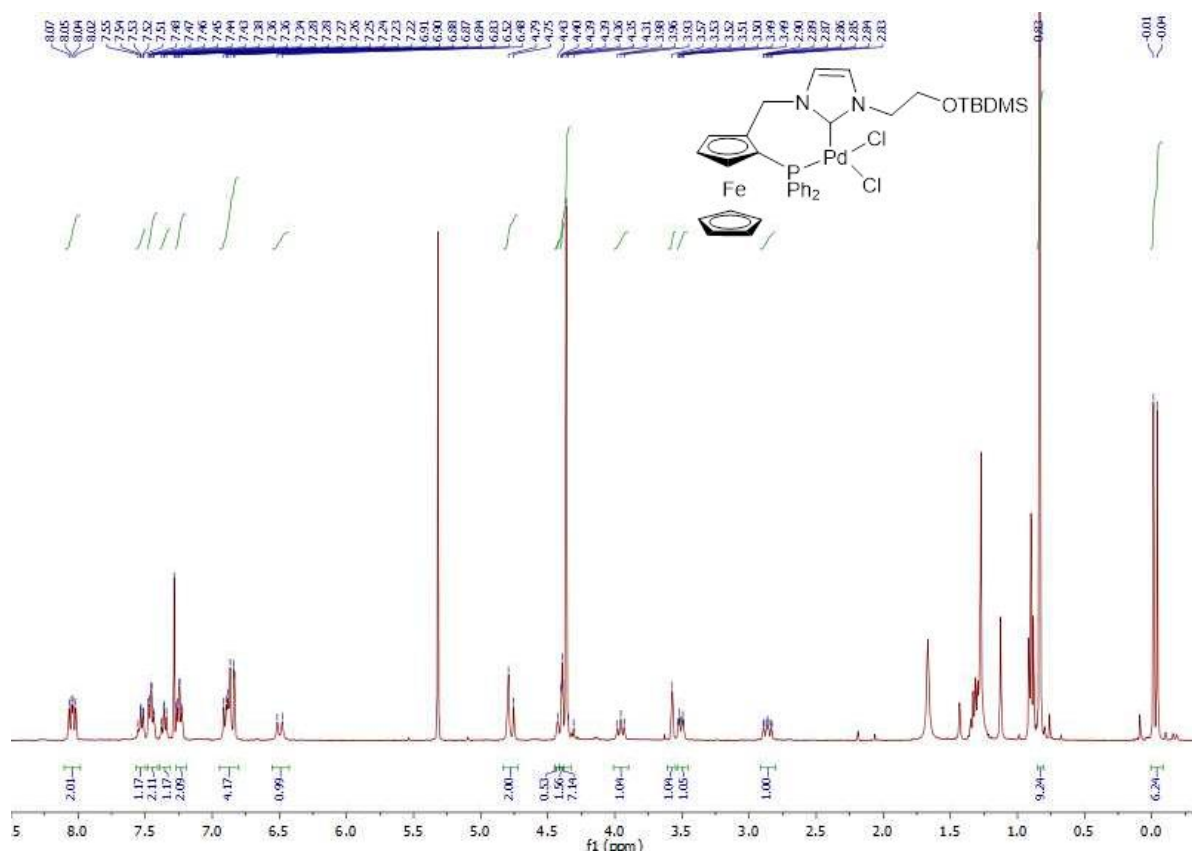


Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 161.99 MHz, 298K) du composé *rac-4-I*.

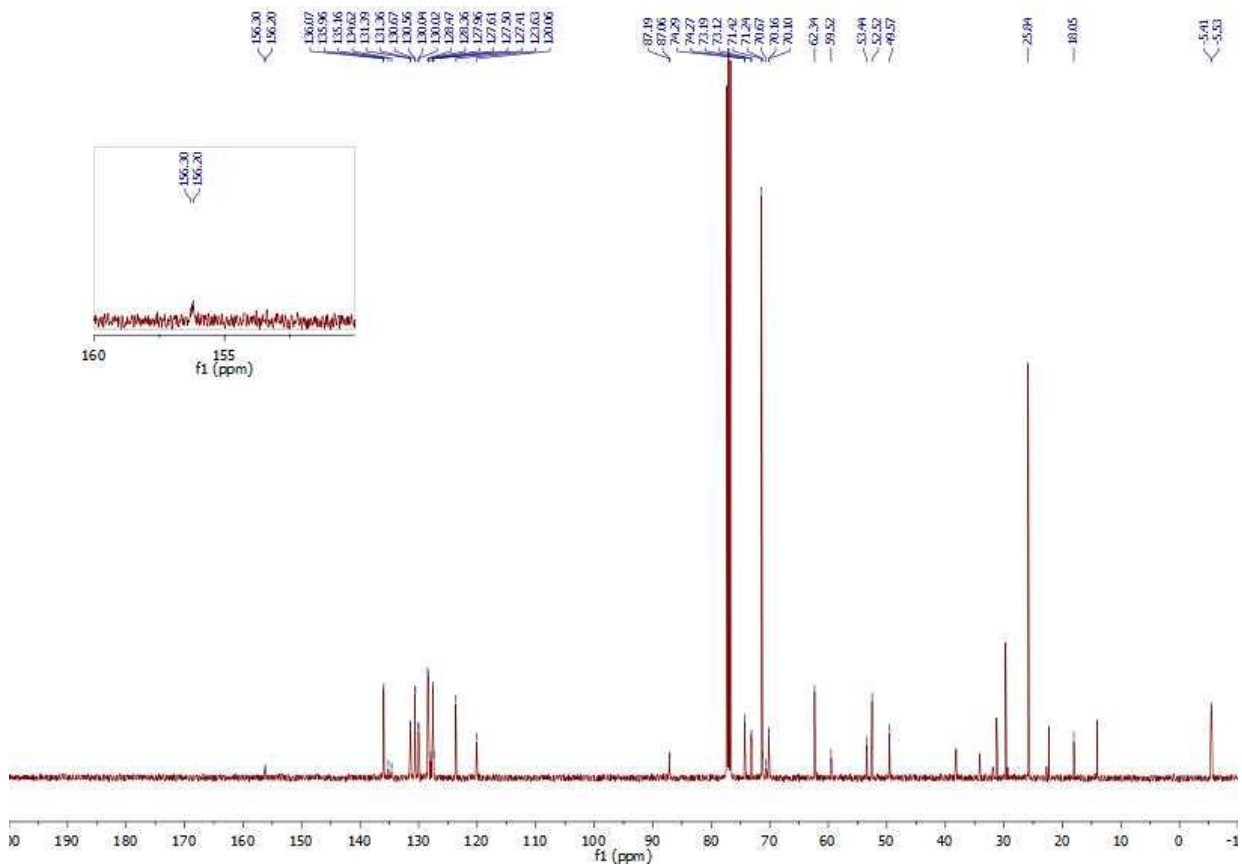




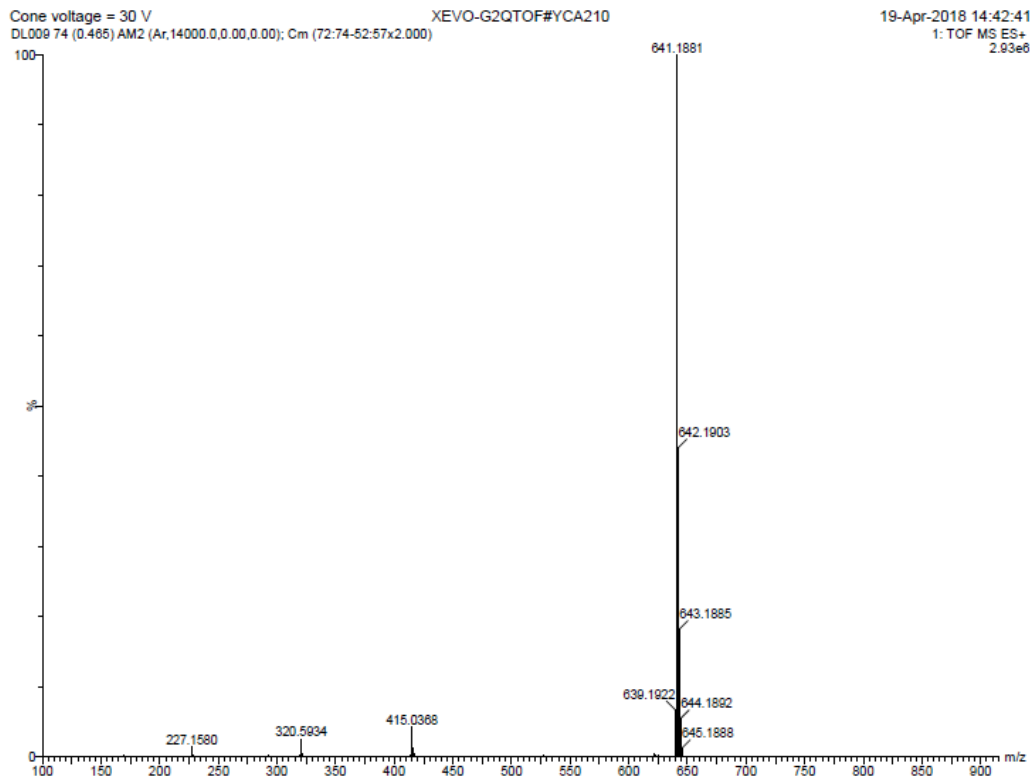
Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298K) du composé *rac-4-BF_4*.



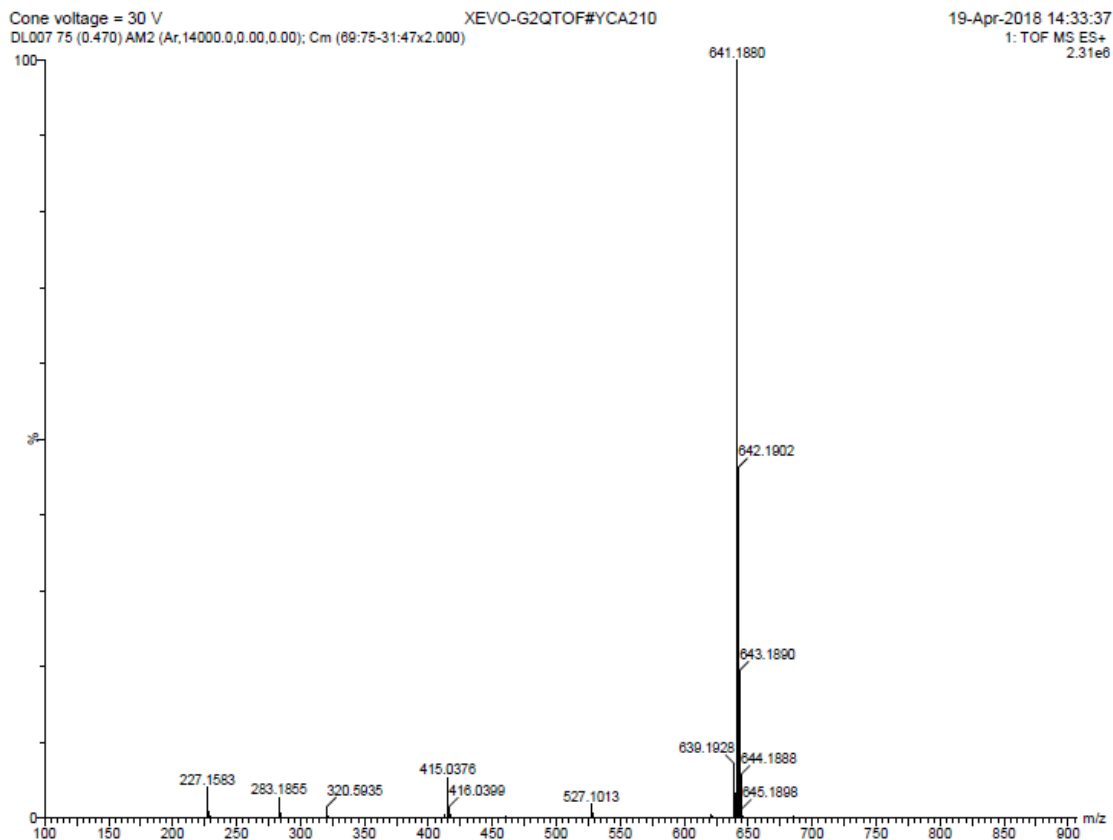
Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 298K) du composé *rac-5*.



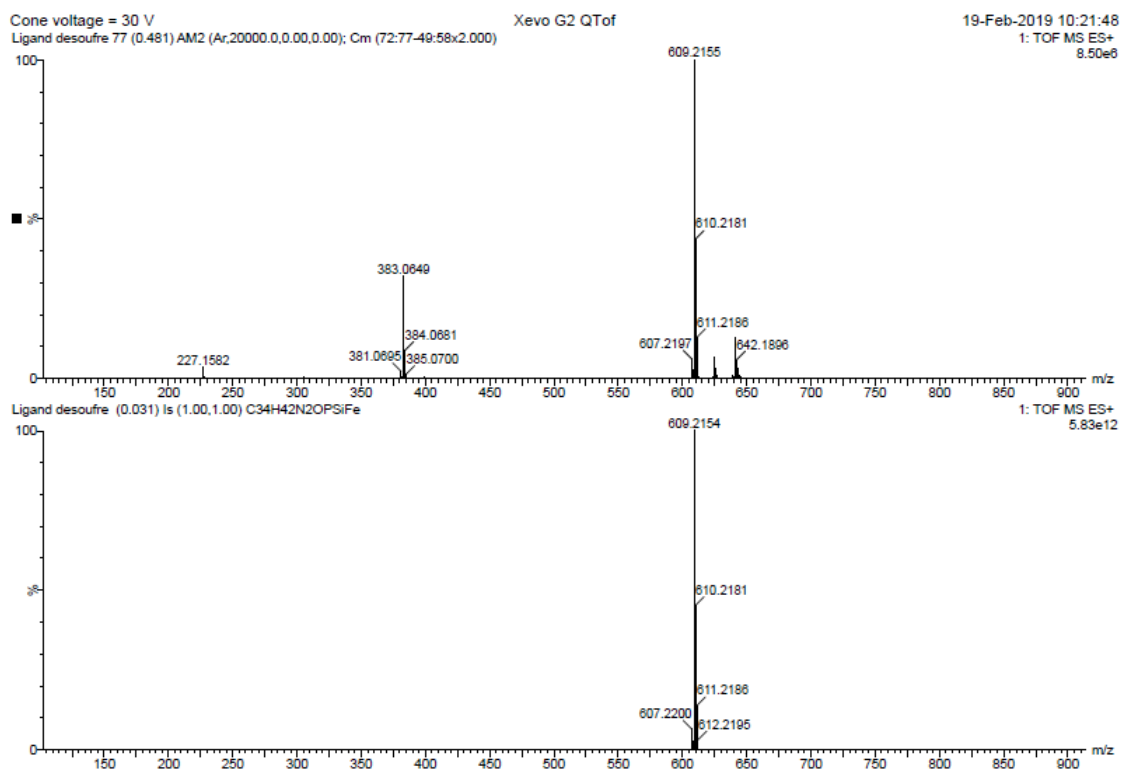
Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.62 MHz, 298K) du composé *rac*-5.



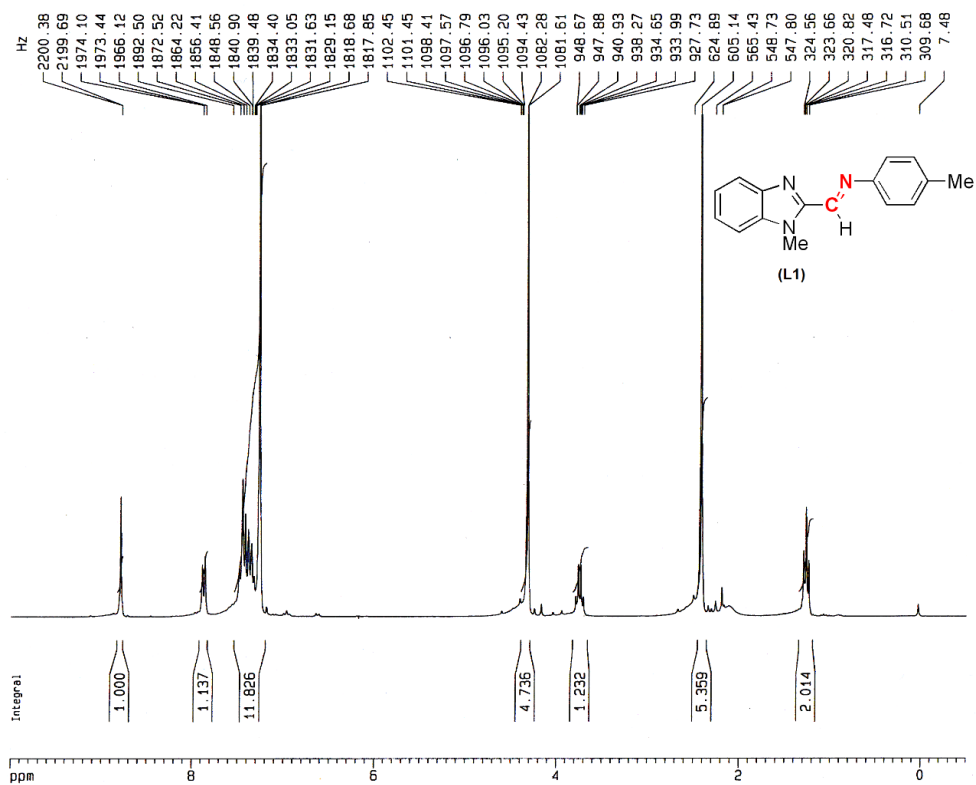
Spectre de masse du composé *rac*-3- BF_4 .



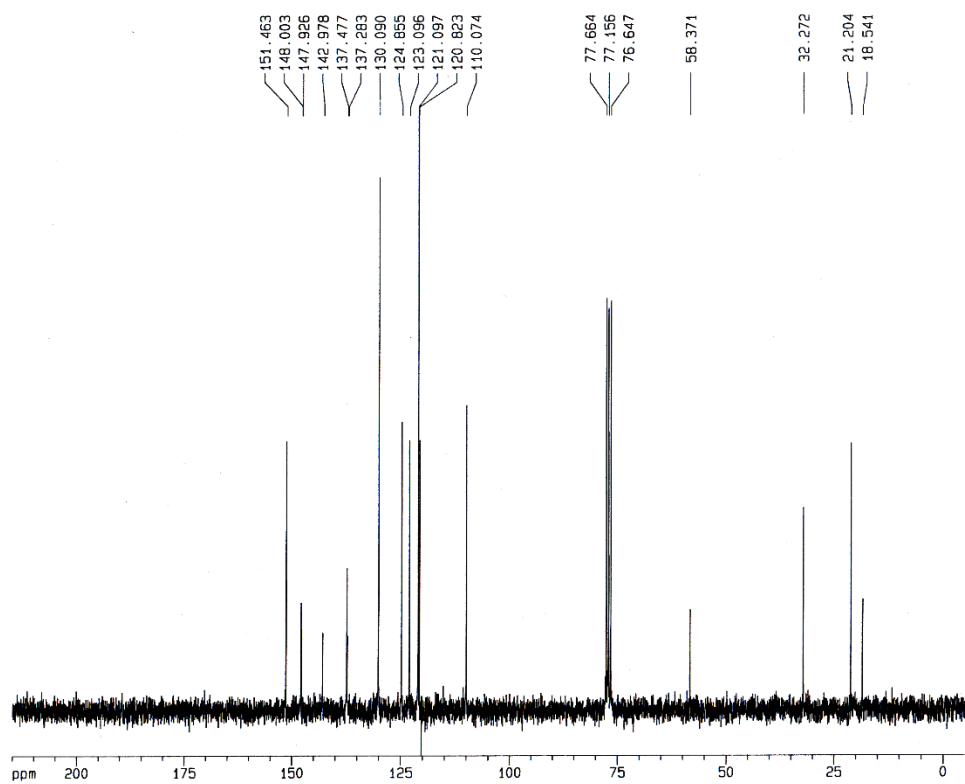
Spectre de masse du composé *rac*-3-I.



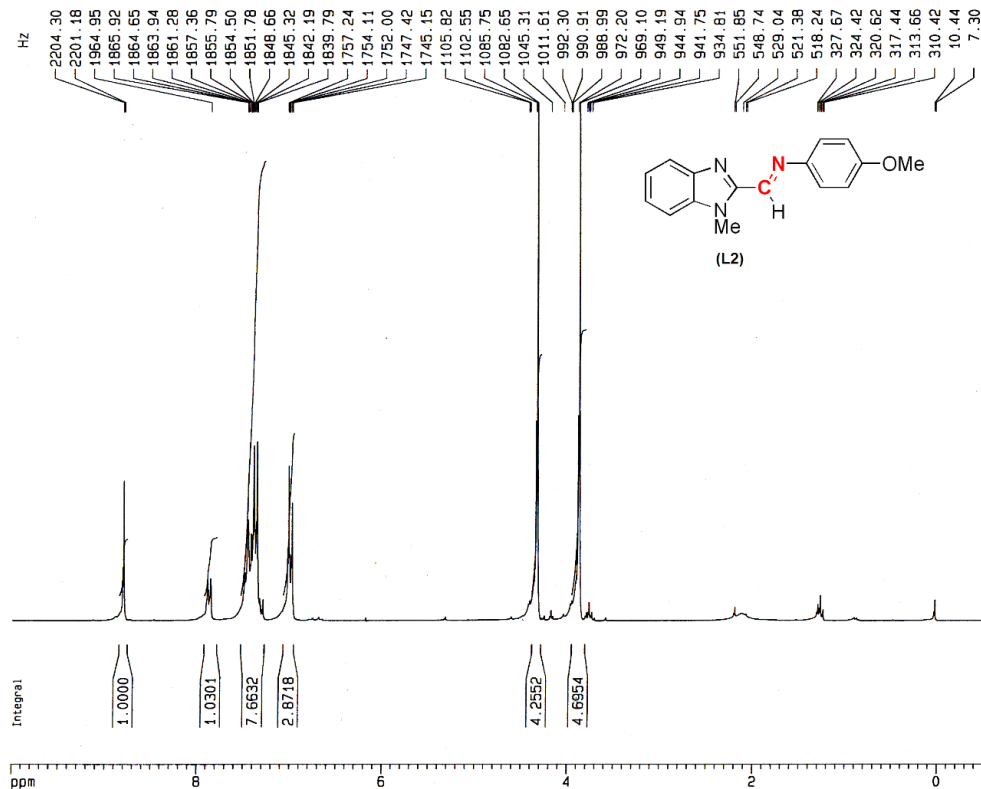
Spectre de masse du ligand désoufré.



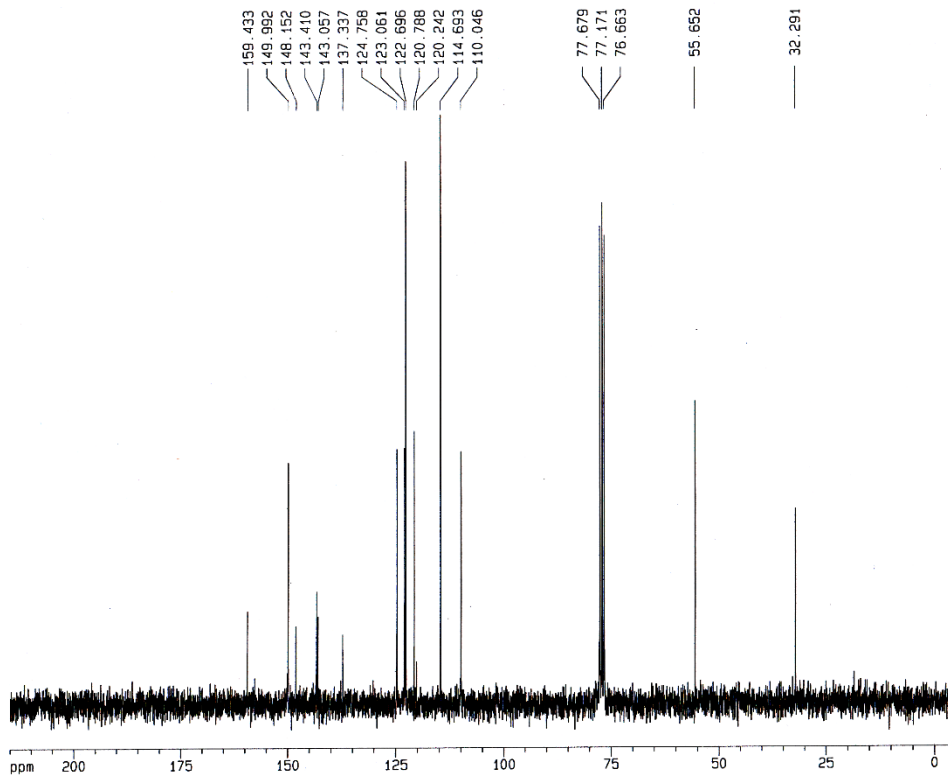
Spectre RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) du ligand L1.



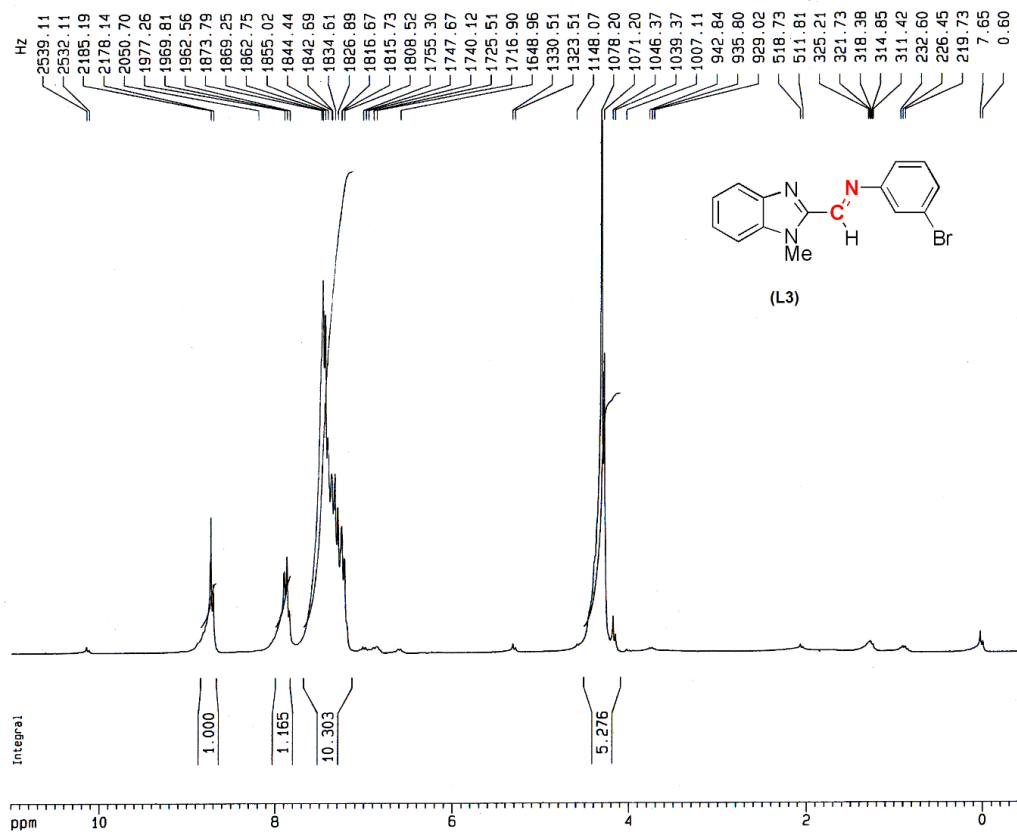
Spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) du ligand L1.



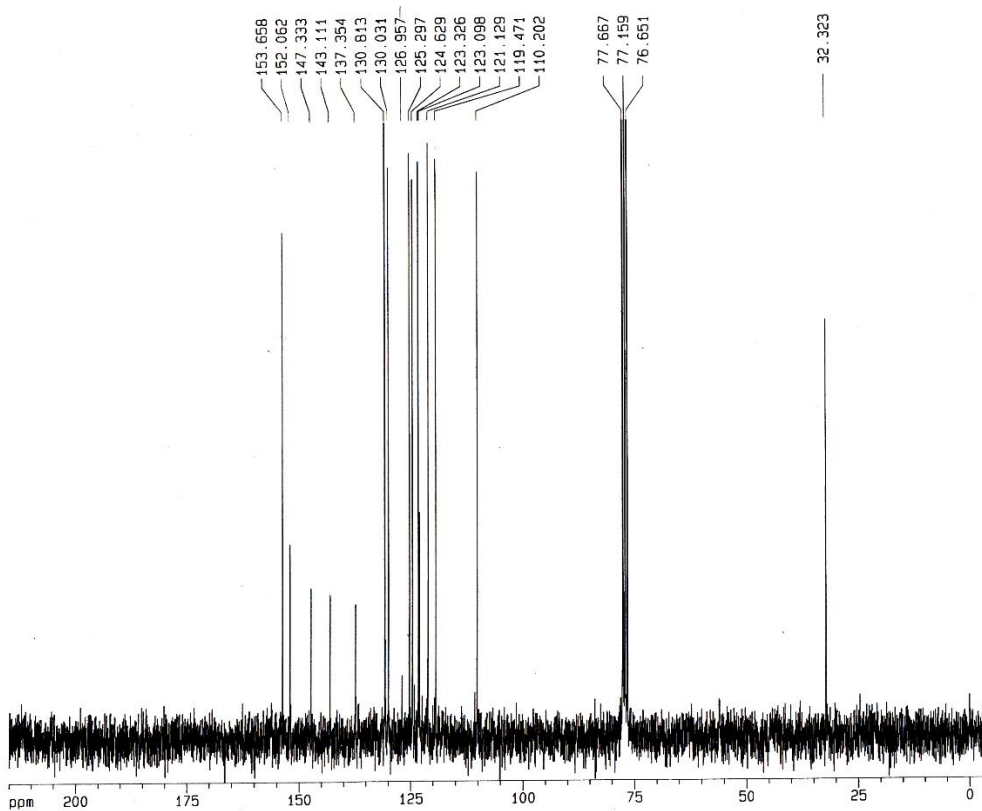
Spectre RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) du ligand L2.



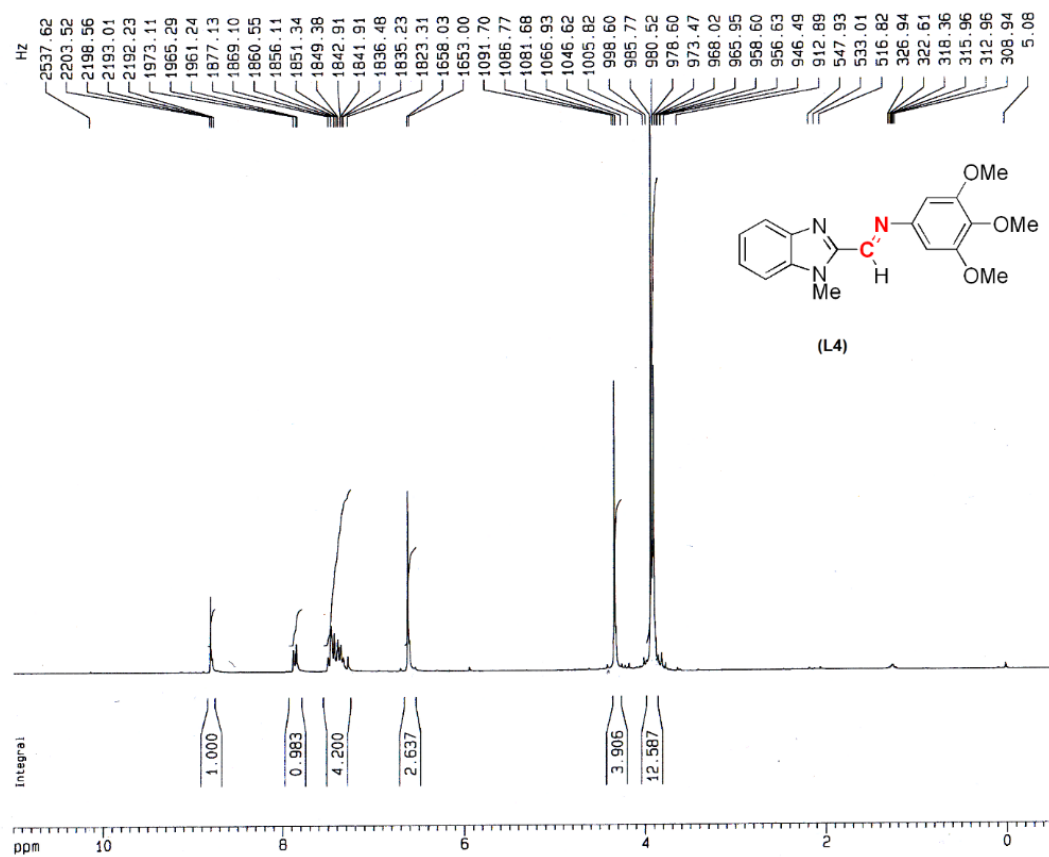
Spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) du ligand L2.



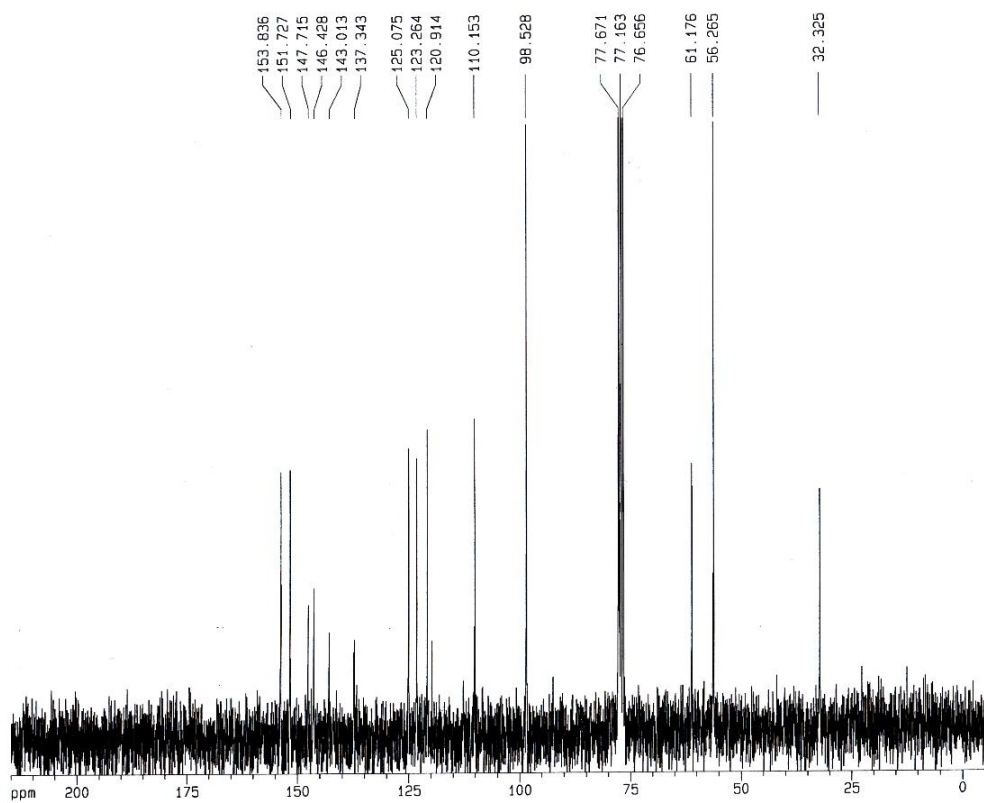
Spectre RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) du ligand L3.



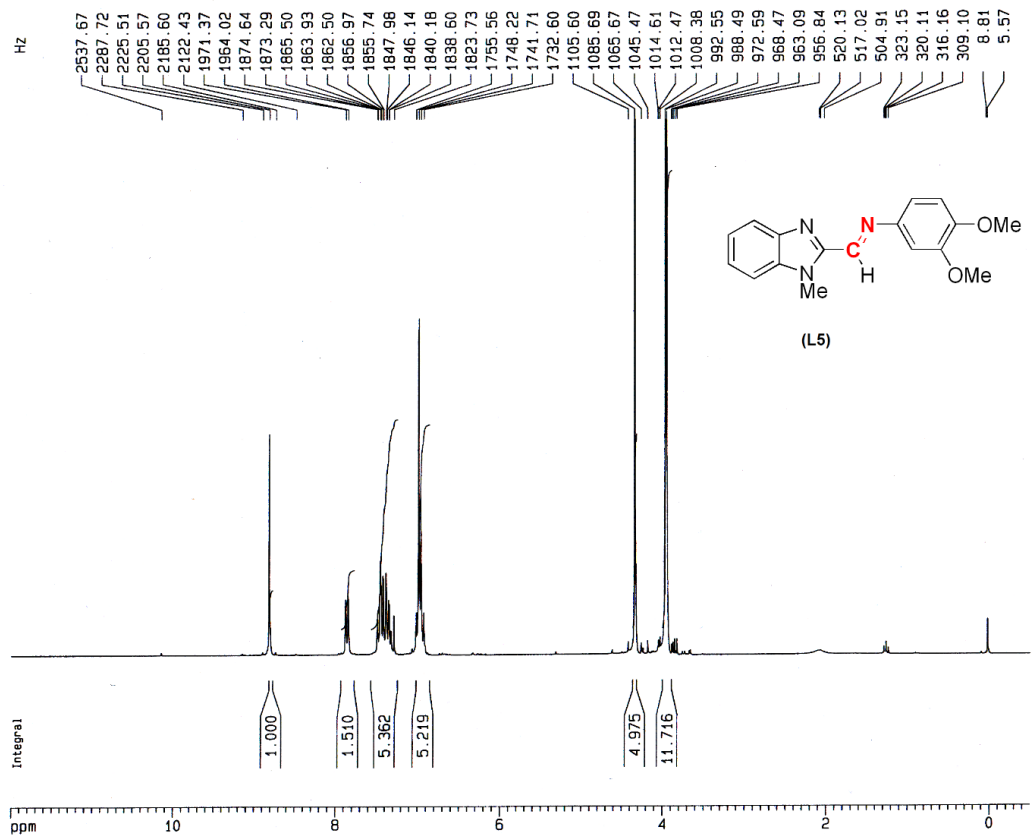
Spectre RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) du ligand L3.



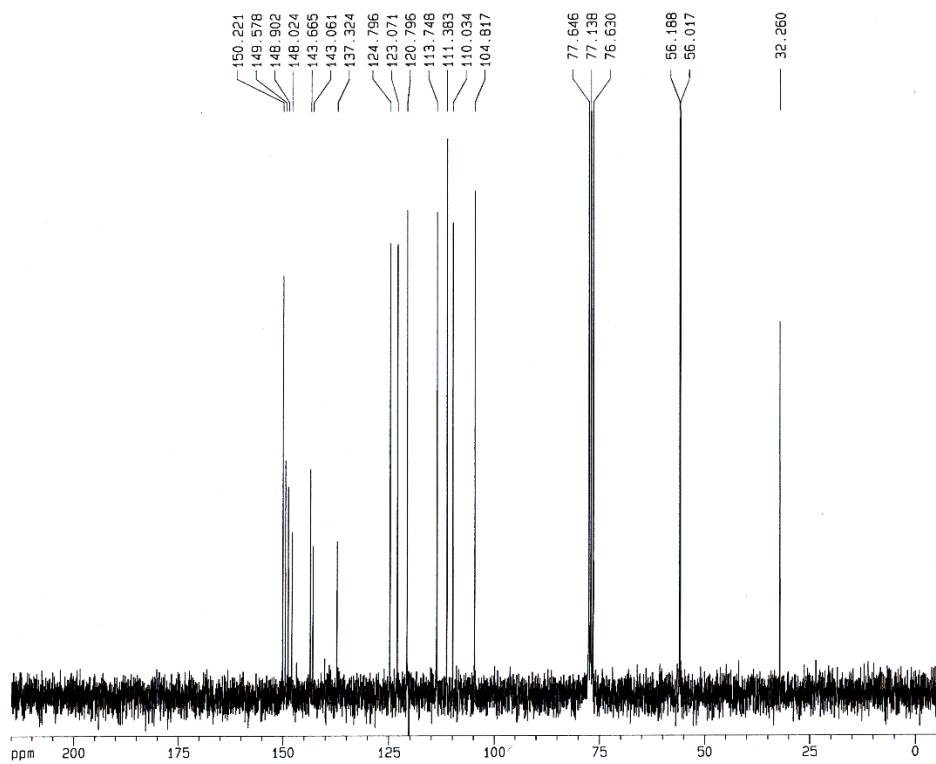
Spectre RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) du ligand L4.



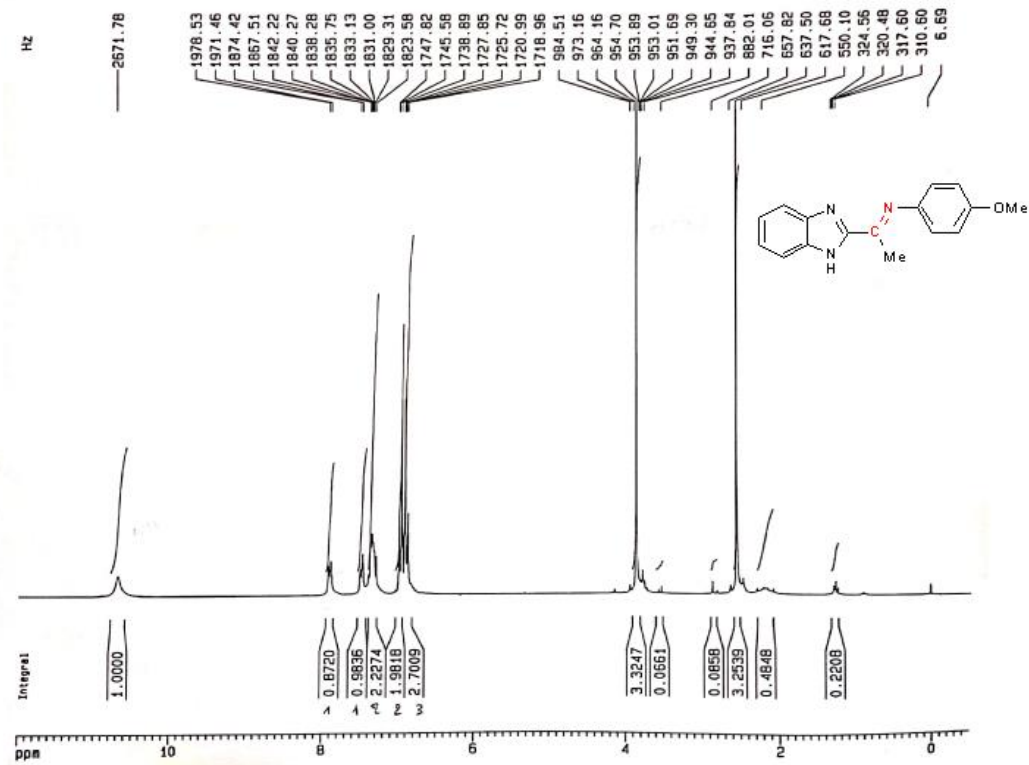
Spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) du ligand L4.



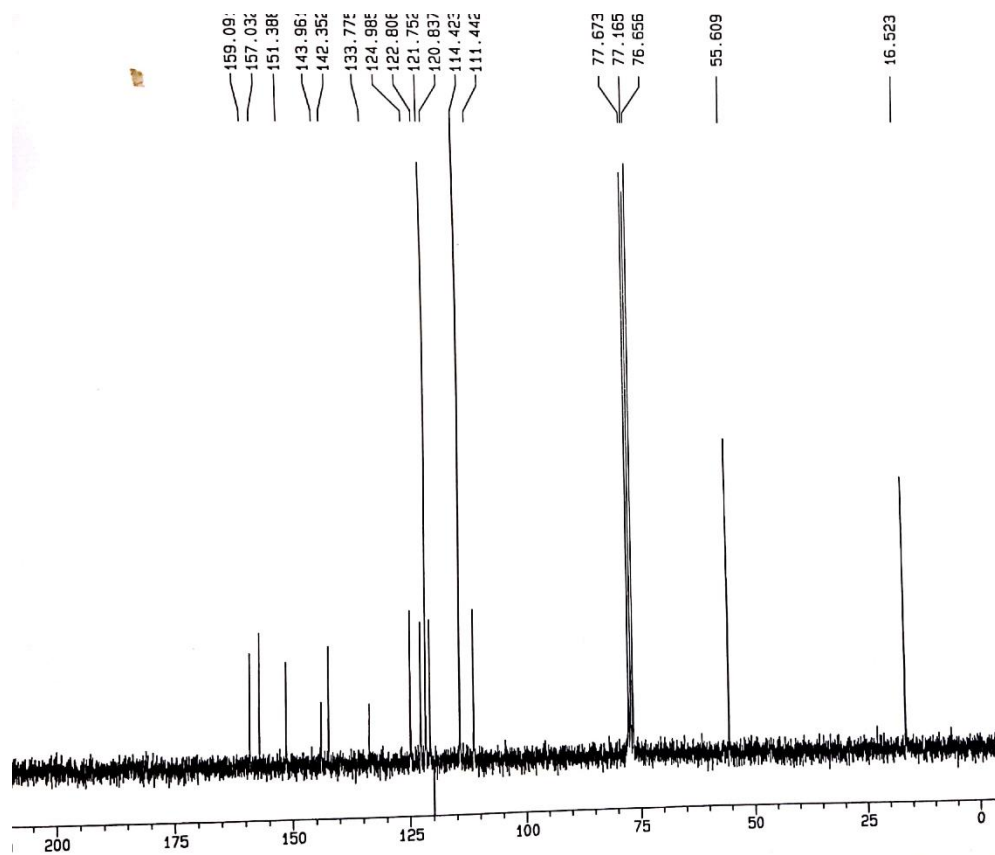
Spectre RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) du ligand L5.



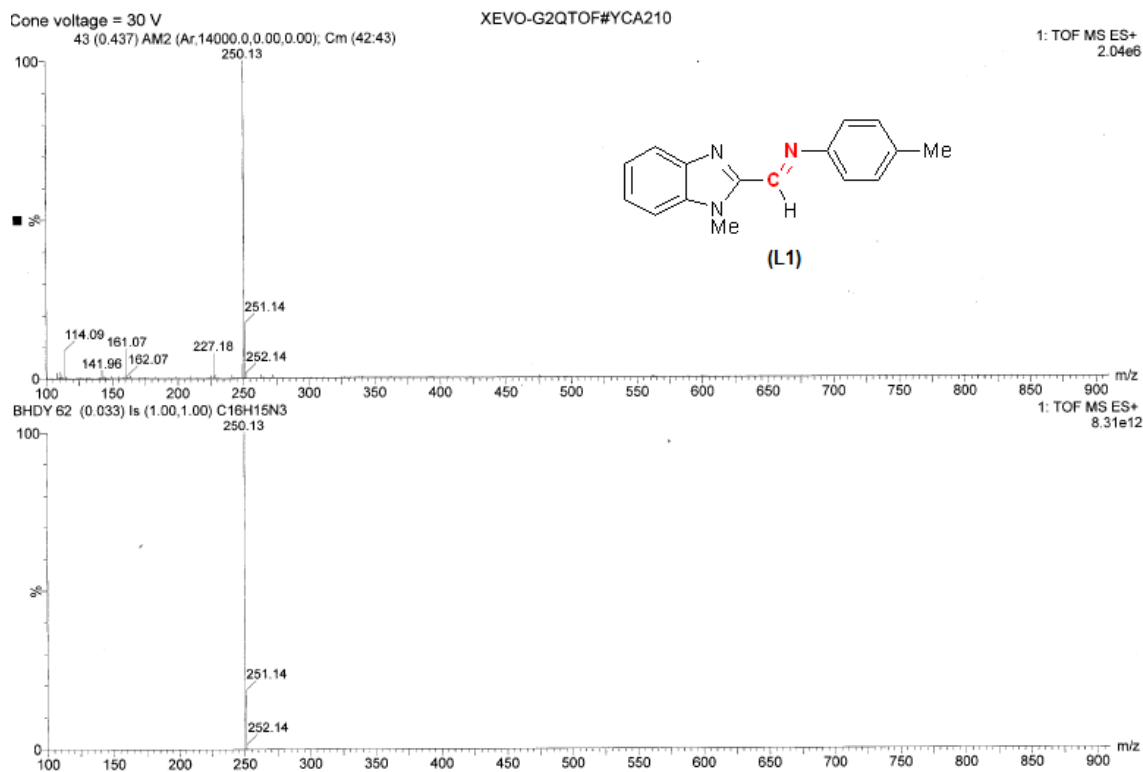
Spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) du ligand L5.



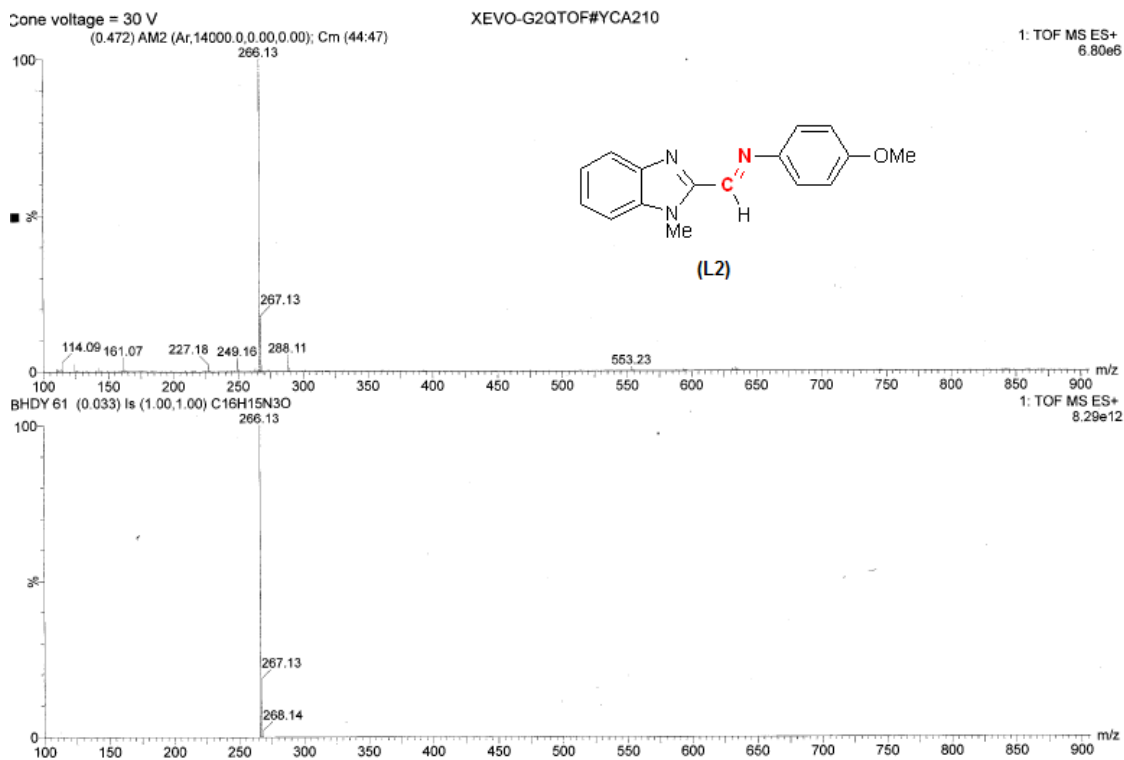
Spectre RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) du ligand L6.



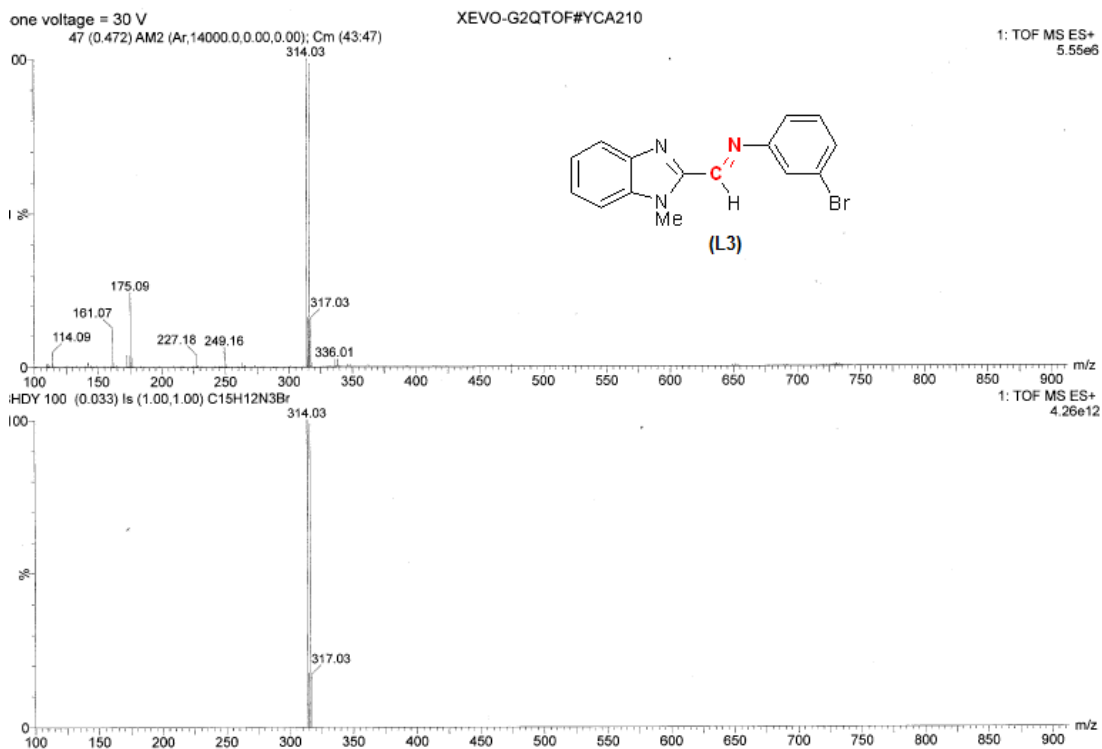
Spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) du ligand L6.



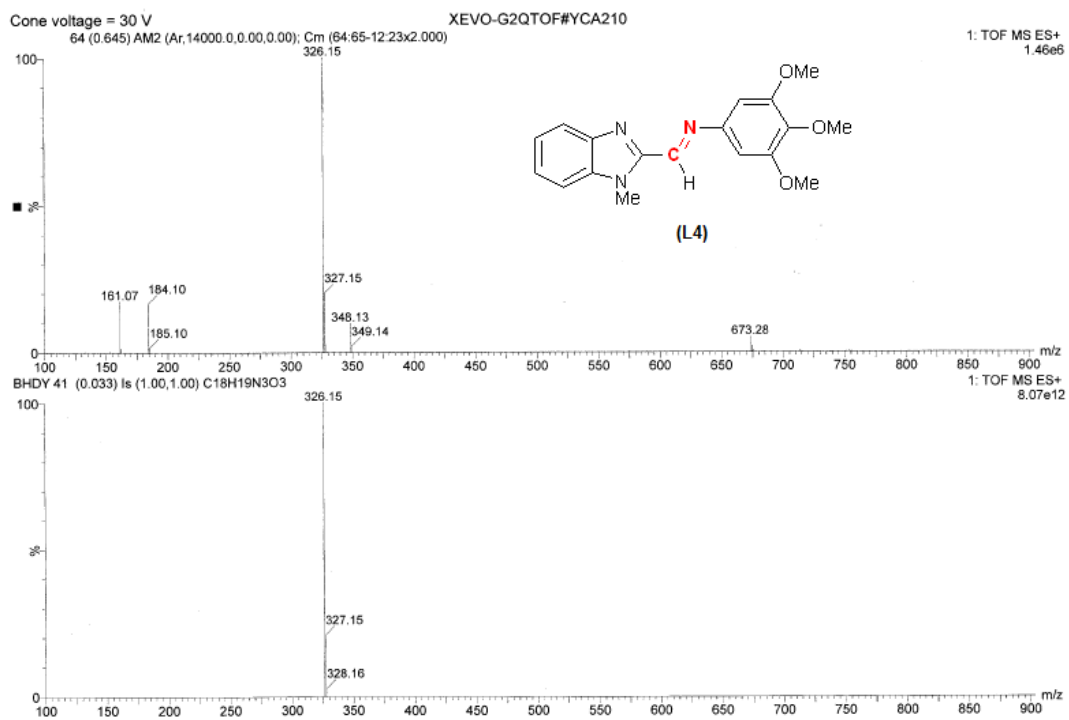
Spectre de masse du ligand L1.



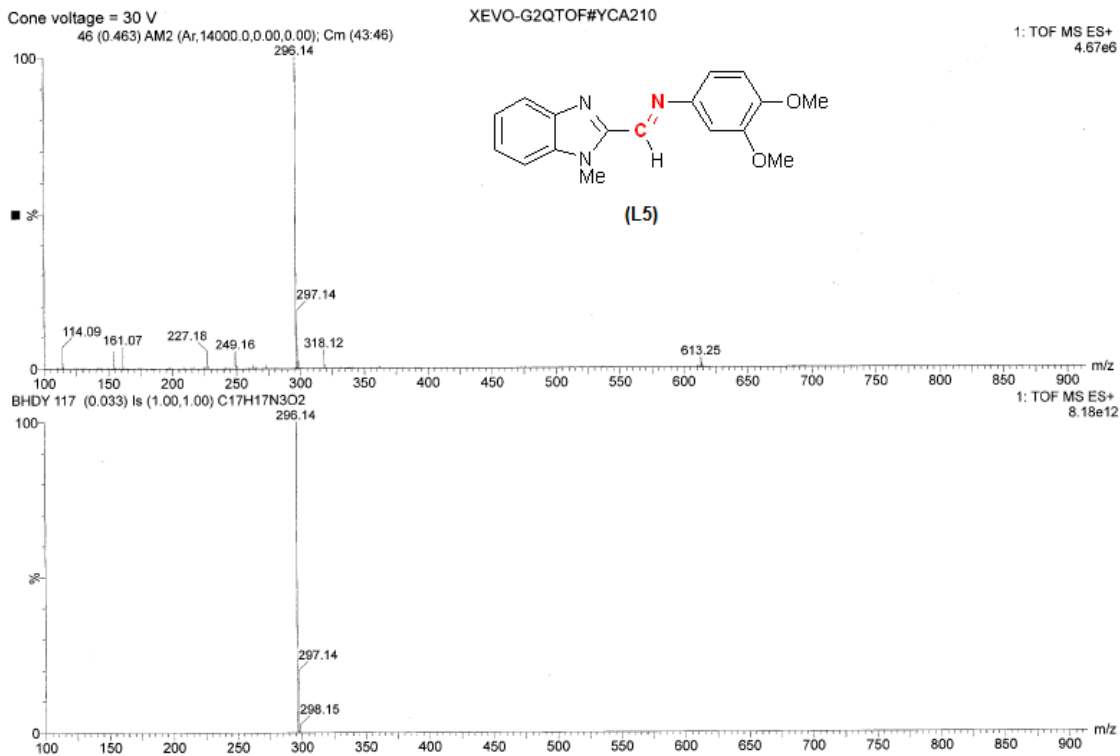
Spectre de masse du ligand L2.



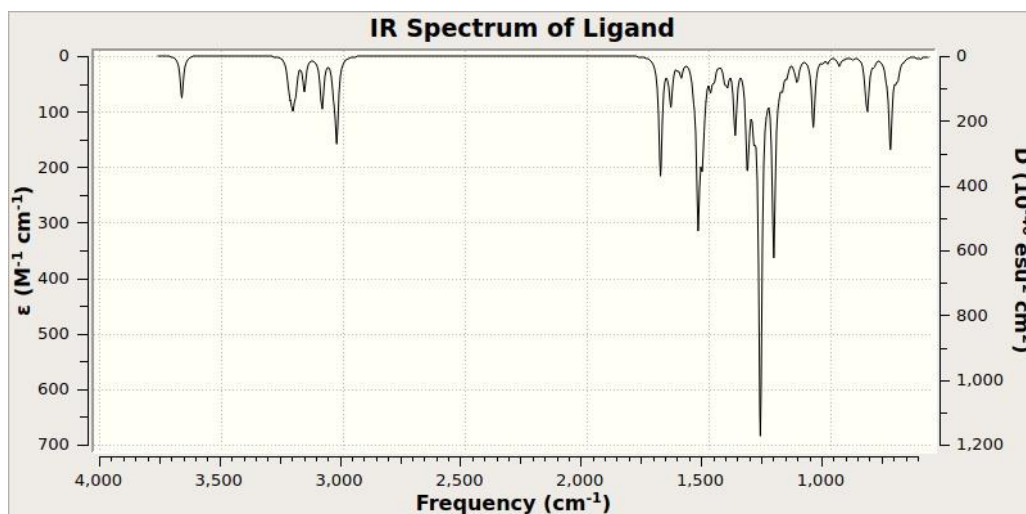
Spectre de masse du ligand L3.



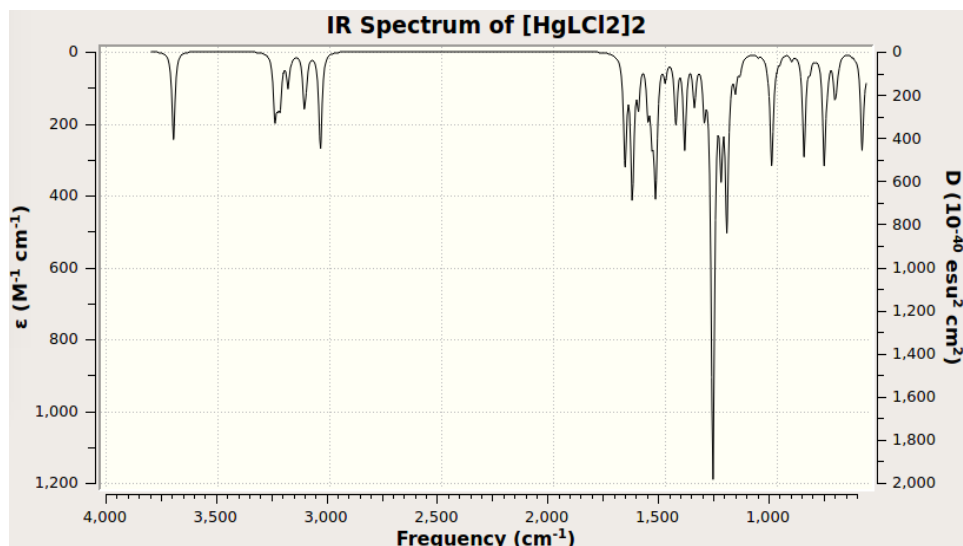
Spectre de masse du ligand L4.



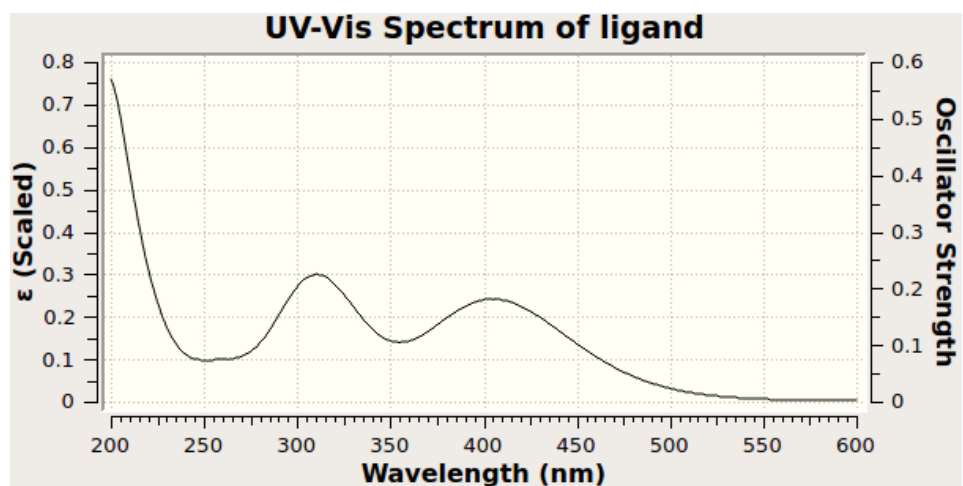
Spectre de masse du ligand L5.



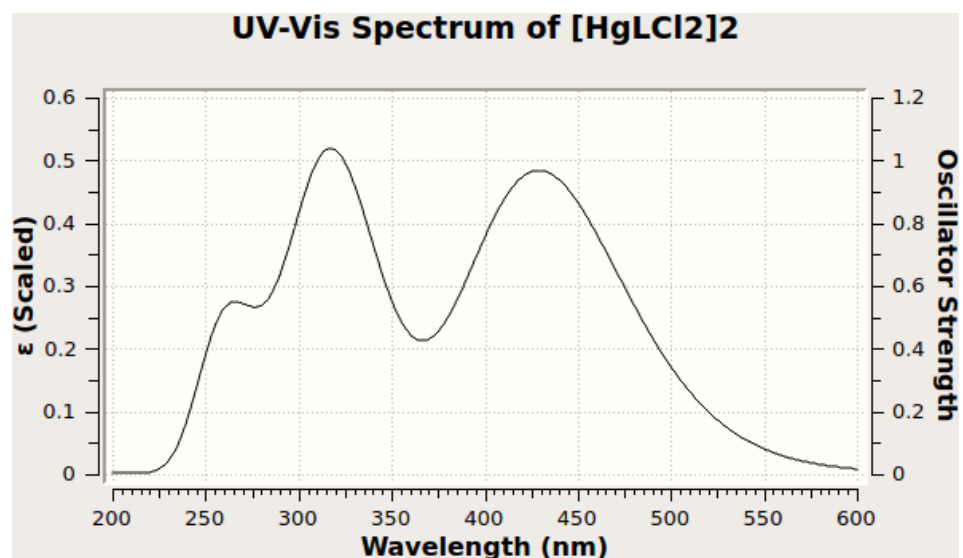
Spectre IR théorique du ligand L6.



Spectre IR théorique du complexe 6.



Spectre UV-visible théorique du ligand L6.



Spectre UV-visible théorique du complexe 6 au niveau TD-DFT.

Tableau 1 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé *rac*-3-BF4

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Fe1	0.60656 (11)	0.58936 (5)	0.83805 (5)	0.0191 (2)	
S1	0.9414 (2)	0.44232 (11)	0.67488 (11)	0.0271 (4)	
P1	0.7307 (2)	0.39789 (10)	0.74048 (10)	0.0177 (3)	
N1	0.4831 (7)	0.5211 (3)	0.5709 (3)	0.0211 (11)	
N2	0.4664 (7)	0.4210 (3)	0.4748 (3)	0.0239 (12)	
C1	0.5645 (8)	0.4770 (4)	0.7742 (4)	0.0169 (12)	
C2	0.4968 (8)	0.5504 (4)	0.7249 (4)	0.0194 (12)	
C3	0.3596 (8)	0.5923 (5)	0.7759 (4)	0.0250 (12)	
H3	0.2939	0.6414	0.7606	0.030*	
C4	0.3404 (9)	0.5465 (5)	0.8540 (4)	0.0270 (14)	
H4	0.2593	0.5605	0.8981	0.032*	
C5	0.4631 (8)	0.4766 (4)	0.8539 (4)	0.0215 (13)	
H5	0.4769	0.4366	0.8979	0.026*	
C6	0.7667 (12)	0.6982 (5)	0.8199 (5)	0.045 (2)	
H6	0.7647	0.7354	0.7731	0.054*	
C7	0.8747 (11)	0.6259 (6)	0.8287 (6)	0.053 (3)	
H7	0.9581	0.6056	0.7880	0.064*	
C8	0.8395 (10)	0.5875 (6)	0.9085 (6)	0.047 (2)	
H8	0.8945	0.5379	0.9302	0.056*	
C9	0.7046 (11)	0.6387 (5)	0.9494 (5)	0.0358 (17)	
H9	0.6542	0.6295	1.0035	0.043*	
C10	0.6612 (11)	0.7055 (5)	0.8937 (5)	0.0398 (19)	
H10	0.5746	0.7485	0.9044	0.048*	
C21	0.5584 (9)	0.5783 (4)	0.6369 (4)	0.0234 (13)	
H21A	0.5183	0.6373	0.6267	0.028*	
H21B	0.6914	0.5773	0.6336	0.028*	
C22	0.5820 (9)	0.4652 (4)	0.5226 (4)	0.0247 (14)	
C23	0.3007 (9)	0.5113 (4)	0.5519 (4)	0.0223 (13)	
H23	0.2032	0.5423	0.5756	0.027*	
C24	0.2896 (9)	0.4483 (4)	0.4925 (4)	0.0281 (14)	
H24	0.1828	0.4271	0.4681	0.034*	
C25	0.5192 (13)	0.3526 (5)	0.4140 (5)	0.0411 (19)	
H25A	0.4417	0.3024	0.4235	0.049*	
H25B	0.6450	0.3356	0.4244	0.049*	

Données cristallographiques et calculs théoriques

C26	0.5022 (14)	0.3813 (6)	0.3223 (5)	0.048 (2)	
H26A	0.5365	0.3338	0.2848	0.057*	
H26B	0.3755	0.3962	0.3110	0.057*	
O3	0.6126 (11)	0.4516 (4)	0.3050 (4)	0.068 (2)	
Si3	0.6842 (5)	0.4935 (2)	0.21387 (19)	0.0358 (7)	0.7
C31	0.616 (2)	0.4236 (10)	0.1214 (10)	0.0684 (19)	0.7
H31A	0.6588	0.4493	0.0690	0.103*	0.7
H31B	0.6686	0.3671	0.1276	0.103*	0.7
H31C	0.4843	0.4188	0.1202	0.103*	0.7
C32	0.585 (2)	0.6026 (10)	0.2024 (10)	0.0684 (19)	0.7
H32A	0.6258	0.6276	0.1494	0.103*	0.7
H32B	0.4535	0.5986	0.2029	0.103*	0.7
H32C	0.6236	0.6384	0.2490	0.103*	0.7
C33	0.935 (2)	0.5017 (11)	0.2196 (10)	0.0684 (19)	0.7
C331	0.983 (2)	0.5560 (11)	0.3053 (12)	0.0684 (19)	0.7
H33A	0.9172	0.5319	0.3531	0.103*	0.7
H33B	1.1126	0.5527	0.3156	0.103*	0.7
H33C	0.9482	0.6154	0.2978	0.103*	0.7
C332	1.026 (2)	0.5288 (11)	0.1332 (10)	0.0684 (19)	0.7
H33D	0.9932	0.5875	0.1201	0.103*	0.7
H33E	1.1571	0.5244	0.1377	0.103*	0.7
H33F	0.9845	0.4912	0.0886	0.103*	0.7
C334	1.020 (2)	0.4074 (10)	0.2166 (10)	0.0684 (19)	0.7
H33G	0.9813	0.3757	0.2664	0.103*	0.7
H33H	0.9788	0.3781	0.1663	0.103*	0.7
H33I	1.1514	0.4113	0.2153	0.103*	0.7
Si3A	0.7323 (12)	0.4458 (5)	0.2128 (5)	0.0402 (19)	0.3
C31A	0.580 (5)	0.449 (2)	0.1173 (19)	0.074 (5)	0.3
H31D	0.6532	0.4455	0.0661	0.111*	0.3
H31E	0.4964	0.4008	0.1194	0.111*	0.3
H31F	0.5113	0.5020	0.1173	0.111*	0.3
C32A	0.877 (5)	0.3498 (18)	0.208 (2)	0.074 (5)	0.3
H32D	0.9435	0.3488	0.1550	0.111*	0.3
H32E	0.9628	0.3513	0.2546	0.111*	0.3
H32F	0.8024	0.2989	0.2131	0.111*	0.3
C33A	0.861 (4)	0.5421 (17)	0.2325 (18)	0.074 (5)	0.3
C34A	0.769 (6)	0.623 (2)	0.208 (2)	0.074 (5)	0.3
H34A	0.6794	0.6103	0.1646	0.111*	0.3

Données cristallographiques et calculs théoriques

H34B	0.7085	0.6475	0.2567	0.111*	0.3
H34C	0.8576	0.6628	0.1854	0.111*	0.3
C34B	1.006 (5)	0.566 (2)	0.1600 (18)	0.074 (5)	0.3
H34D	1.0987	0.5219	0.1573	0.111*	0.3
H34E	0.9448	0.5693	0.1060	0.111*	0.3
H34F	1.0610	0.6206	0.1727	0.111*	0.3
C34C	1.016 (6)	0.531 (2)	0.300 (2)	0.074 (5)	0.3
H34G	1.0508	0.4709	0.3034	0.111*	0.3
H34H	1.1207	0.5649	0.2839	0.111*	0.3
H34I	0.9716	0.5496	0.3552	0.111*	0.3
C111	0.5964 (9)	0.3190 (4)	0.6804 (4)	0.0199 (13)	
C112	0.4056 (8)	0.3251 (4)	0.6745 (4)	0.0216 (13)	
H112	0.3423	0.3681	0.7042	0.026*	
C113	0.3117 (10)	0.2668 (4)	0.6243 (5)	0.0312 (15)	
H113	0.1850	0.2712	0.6195	0.037*	
C114	0.4042 (10)	0.2024 (4)	0.5813 (4)	0.0302 (15)	
H114	0.3398	0.1635	0.5475	0.036*	
C115	0.5927 (10)	0.1949 (5)	0.5881 (5)	0.0358 (17)	
H115	0.6540	0.1500	0.5602	0.043*	
C116	0.6905 (9)	0.2542 (4)	0.6363 (4)	0.0300 (15)	
H116	0.8176	0.2507	0.6391	0.036*	
C121	0.8001 (9)	0.3427 (4)	0.8375 (4)	0.0246 (14)	
C122	0.9731 (10)	0.3606 (5)	0.8718 (5)	0.0322 (16)	
H122	1.0518	0.3994	0.8445	0.039*	
C123	1.0258 (12)	0.3199 (6)	0.9467 (6)	0.049 (2)	
H123	1.1391	0.3325	0.9705	0.059*	
C124	0.9121 (13)	0.2615 (6)	0.9856 (5)	0.050 (2)	
H124	0.9491	0.2345	1.0357	0.061*	
C125	0.7447 (12)	0.2420 (5)	0.9522 (5)	0.0420 (19)	
H125	0.6690	0.2019	0.9794	0.050*	
C126	0.6872 (10)	0.2822 (5)	0.8773 (5)	0.0329 (16)	
H126	0.5739	0.2685	0.8541	0.040*	
B1	1.0073 (12)	0.7275 (6)	0.5770 (6)	0.0355 (19)	
F1	1.0449 (7)	0.8051 (3)	0.5356 (3)	0.0574 (14)	
F2	0.8460 (8)	0.7386 (4)	0.6240 (4)	0.0652 (15)	
F3	0.9828 (8)	0.6634 (4)	0.5183 (4)	0.0744 (19)	
F4	1.1513 (7)	0.7078 (3)	0.6295 (3)	0.0563 (14)	

Tableau 2 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé *rac*-3-BF4

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0165 (4)	0.0209 (4)	0.0197 (4)	-0.0002 (4)	0.0010 (3)	-0.0026 (4)
S1	0.0176 (8)	0.0316 (9)	0.0317 (9)	-0.0019 (7)	0.0091 (6)	0.0008 (7)
P1	0.0145 (7)	0.0188 (7)	0.0199 (8)	0.0009 (6)	0.0023 (6)	0.0019 (6)
N1	0.023 (3)	0.023 (3)	0.018 (3)	-0.003 (2)	0.000 (2)	0.007 (2)
N2	0.028 (3)	0.023 (3)	0.021 (3)	-0.001 (2)	0.003 (2)	0.006 (2)
C1	0.014 (3)	0.019 (3)	0.017 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	-0.001 (2)
C2	0.016 (3)	0.019 (3)	0.024 (3)	0.000 (2)	-0.002 (2)	0.000 (2)
C3	0.020 (3)	0.023 (3)	0.032 (3)	0.002 (3)	-0.003 (2)	-0.001 (3)
C4	0.015 (3)	0.036 (3)	0.031 (4)	-0.006 (3)	0.005 (3)	-0.009 (3)
C5	0.016 (3)	0.026 (3)	0.023 (3)	-0.004 (2)	0.004 (2)	0.003 (2)
C6	0.052 (5)	0.045 (5)	0.038 (5)	-0.030 (4)	-0.005 (4)	0.005 (4)
C7	0.021 (4)	0.081 (6)	0.058 (6)	-0.019 (4)	0.009 (4)	-0.042 (5)
C8	0.034 (4)	0.037 (4)	0.070 (6)	-0.001 (4)	-0.027 (4)	-0.007 (5)
C9	0.044 (5)	0.045 (4)	0.018 (3)	-0.013 (4)	-0.003 (3)	-0.008 (3)
C10	0.040 (4)	0.024 (4)	0.055 (5)	-0.001 (3)	-0.010 (4)	-0.016 (3)
C21	0.026 (3)	0.019 (3)	0.026 (3)	-0.003 (2)	-0.003 (2)	0.003 (2)
C22	0.027 (3)	0.028 (3)	0.019 (3)	0.000 (3)	0.005 (3)	0.005 (2)
C23	0.021 (3)	0.023 (3)	0.022 (3)	0.002 (2)	0.002 (2)	0.005 (2)
C24	0.028 (3)	0.032 (3)	0.025 (3)	-0.009 (3)	-0.007 (3)	0.004 (3)
C25	0.059 (5)	0.033 (4)	0.031 (4)	0.000 (4)	0.007 (4)	-0.004 (3)
C26	0.067 (6)	0.050 (5)	0.026 (4)	-0.006 (4)	0.003 (4)	-0.006 (3)
O3	0.110 (6)	0.050 (4)	0.043 (4)	-0.019 (4)	0.035 (4)	-0.007 (3)
Si3	0.0449 (19)	0.0330 (19)	0.0294 (16)	-0.0025 (15)	0.0028 (13)	-0.0016 (14)
C31	0.059 (4)	0.074 (5)	0.072 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.011 (3)
C32	0.059 (4)	0.074 (5)	0.072 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.011 (3)
C33	0.059 (4)	0.074 (5)	0.072 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.011 (3)
C331	0.059 (4)	0.074 (5)	0.072 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.011 (3)
C332	0.059 (4)	0.074 (5)	0.072 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.011 (3)
C334	0.059 (4)	0.074 (5)	0.072 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.011 (3)
Si3A	0.064 (5)	0.022 (4)	0.034 (4)	0.010 (4)	0.016 (3)	0.003 (3)
C31A	0.111 (15)	0.056 (9)	0.056 (8)	0.019 (8)	-0.026 (8)	-0.026 (7)
C32A	0.111 (15)	0.056 (9)	0.056 (8)	0.019 (8)	-0.026 (8)	-0.026 (7)
C33A	0.111 (15)	0.056 (9)	0.056 (8)	0.019 (8)	-0.026 (8)	-0.026 (7)
C34A	0.111 (15)	0.056 (9)	0.056 (8)	0.019 (8)	-0.026 (8)	-0.026 (7)
C34B	0.111 (15)	0.056 (9)	0.056 (8)	0.019 (8)	-0.026 (8)	-0.026 (7)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C34C	0.111 (15)	0.056 (9)	0.056 (8)	0.019 (8)	-0.026 (8)	-0.026 (7)
C111	0.025 (3)	0.018 (3)	0.017 (3)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.000 (2)
C112	0.020 (3)	0.017 (3)	0.027 (3)	0.001 (2)	0.001 (3)	0.003 (2)
C113	0.027 (4)	0.031 (4)	0.036 (4)	-0.002 (3)	-0.003 (3)	0.006 (3)
C114	0.039 (4)	0.024 (3)	0.028 (4)	-0.005 (3)	-0.006 (3)	-0.004 (3)
C115	0.038 (4)	0.033 (4)	0.036 (4)	-0.001 (3)	0.010 (3)	-0.015 (3)
C116	0.022 (3)	0.035 (4)	0.033 (4)	0.005 (3)	0.002 (3)	0.001 (3)
C121	0.028 (3)	0.023 (3)	0.023 (3)	0.008 (3)	-0.005 (3)	-0.001 (3)
C122	0.027 (4)	0.032 (4)	0.037 (4)	0.001 (3)	-0.008 (3)	0.003 (3)
C123	0.040 (5)	0.058 (5)	0.049 (5)	0.012 (4)	-0.018 (4)	0.007 (4)
C124	0.064 (6)	0.050 (5)	0.038 (5)	0.024 (4)	-0.007 (4)	0.015 (4)
C125	0.055 (5)	0.035 (4)	0.036 (4)	0.004 (4)	0.007 (4)	0.015 (3)
C126	0.031 (4)	0.032 (4)	0.036 (4)	0.003 (3)	-0.001 (3)	0.001 (3)
B1	0.034 (4)	0.039 (5)	0.034 (5)	0.004 (4)	0.000 (4)	0.004 (4)
F1	0.051 (3)	0.056 (3)	0.066 (3)	0.005 (2)	0.003 (3)	0.036 (3)
F2	0.050 (3)	0.089 (4)	0.056 (3)	-0.005 (3)	0.023 (3)	0.003 (3)
F3	0.061 (4)	0.074 (4)	0.090 (4)	0.024 (3)	-0.030 (3)	-0.038 (3)
F4	0.056 (3)	0.052 (3)	0.062 (3)	0.004 (2)	-0.023 (3)	0.020 (2)

Tableau 3 : Distances interatomiques (Å) dans le composé *rac*-3-BF4

Fe1—C1	2.027 (6)	C32—H32C	0.9600
Fe1—C8	2.035 (7)	C33—C332	1.56 (2)
Fe1—C10	2.036 (7)	C33—C334	1.58 (2)
Fe1—C7	2.038 (8)	C33—C331	1.62 (2)
Fe1—C9	2.039 (7)	C331—H33A	0.9600
Fe1—C2	2.042 (6)	C331—H33B	0.9600
Fe1—C5	2.046 (6)	C331—H33C	0.9600
Fe1—C3	2.055 (6)	C332—H33D	0.9600
Fe1—C4	2.063 (6)	C332—H33E	0.9600
Fe1—C6	2.065 (7)	C332—H33F	0.9600
S1—P1	1.962 (2)	C334—H33G	0.9600
P1—C1	1.796 (6)	C334—H33H	0.9600
P1—C121	1.818 (6)	C334—H33I	0.9600
P1—C111	1.829 (6)	Si3A—C33A	1.79 (2)
N1—C22	1.351 (8)	Si3A—C32A	1.82 (2)
N1—C23	1.374 (8)	Si3A—C31A	1.87 (2)

Données cristallographiques et calculs théoriques

N1—C21	1.471 (8)	C31A—H31D	0.9600
N2—C22	1.322 (8)	C31A—H31E	0.9600
N2—C24	1.381 (9)	C31A—H31F	0.9600
N2—C25	1.471 (9)	C32A—H32D	0.9600
C1—C5	1.444 (8)	C32A—H32E	0.9600
C1—C2	1.459 (8)	C32A—H32F	0.9600
C2—C3	1.429 (9)	C33A—C34A	1.47 (4)
C2—C21	1.506 (9)	C33A—C34C	1.57 (3)
C3—C4	1.417 (10)	C33A—C34B	1.58 (3)
C3—H3	0.9300	C34A—H34A	0.9600
C4—C5	1.402 (9)	C34A—H34B	0.9600
C4—H4	0.9300	C34A—H34C	0.9600
C5—H5	0.9300	C34B—H34D	0.9600
C6—C7	1.374 (13)	C34B—H34E	0.9600
C6—C10	1.386 (12)	C34B—H34F	0.9600
C6—H6	0.9300	C34C—H34G	0.9600
C7—C8	1.405 (13)	C34C—H34H	0.9600
C7—H7	0.9300	C34C—H34I	0.9600
C8—C9	1.410 (12)	C111—C116	1.392 (9)
C8—H8	0.9300	C111—C112	1.398 (9)
C9—C10	1.390 (11)	C112—C113	1.382 (9)
C9—H9	0.9300	C112—H112	0.9300
C10—H10	0.9300	C113—C114	1.374 (10)
C21—H21A	0.9700	C113—H113	0.9300
C21—H21B	0.9700	C114—C115	1.384 (10)
C23—C24	1.349 (9)	C114—H114	0.9300
C23—H23	0.9300	C115—C116	1.390 (10)
C24—H24	0.9300	C115—H115	0.9300
C25—C26	1.508 (11)	C116—H116	0.9300
C25—H25A	0.9700	C121—C126	1.387 (10)
C25—H25B	0.9700	C121—C122	1.404 (9)
C26—O3	1.377 (11)	C122—C123	1.388 (10)
C26—H26A	0.9700	C122—H122	0.9300
C26—H26B	0.9700	C123—C124	1.364 (13)
O3—Si3	1.646 (7)	C123—H123	0.9300
O3—Si3A	1.680 (9)	C124—C125	1.367 (12)
Si3—C33	1.835 (15)	C124—H124	0.9300

Données cristallographiques et calculs théoriques

Si3—C32	1.844 (14)	C125—C126	1.395 (10)
Si3—C31	1.877 (13)	C125—H125	0.9300
C31—H31A	0.9600	C126—H126	0.9300
C31—H31B	0.9600	B1—F3	1.364 (10)
C31—H31C	0.9600	B1—F4	1.373 (9)
C32—H32A	0.9600	B1—F1	1.388 (10)
C32—H32B	0.9600	B1—F2	1.391 (10)

Tableau 4 : Angles de liaison (°) dans le composé *rac-3-BF4*

C1—Fe1—C8	112.7 (3)	H25A—C25—H25B	107.8
C1—Fe1—C10	175.3 (3)	O3—C26—C25	111.4 (7)
C8—Fe1—C10	67.2 (3)	O3—C26—H26A	109.3
C1—Fe1—C7	110.6 (3)	C25—C26—H26A	109.3
C8—Fe1—C7	40.4 (4)	O3—C26—H26B	109.3
C10—Fe1—C7	66.1 (3)	C25—C26—H26B	109.3
C1—Fe1—C9	142.9 (3)	H26A—C26—H26B	108.0
C8—Fe1—C9	40.5 (3)	C26—O3—Si3	131.3 (6)
C10—Fe1—C9	39.9 (3)	C26—O3—Si3A	115.1 (6)
C7—Fe1—C9	67.2 (3)	O3—Si3—C33	107.0 (6)
C1—Fe1—C2	42.0 (2)	O3—Si3—C32	108.8 (6)
C8—Fe1—C2	143.4 (3)	C33—Si3—C32	109.5 (7)
C10—Fe1—C2	135.3 (3)	O3—Si3—C31	111.0 (7)
C7—Fe1—C2	113.8 (3)	C33—Si3—C31	110.6 (7)
C9—Fe1—C2	174.9 (3)	C32—Si3—C31	110.0 (7)
C1—Fe1—C5	41.5 (2)	Si3—C31—H31A	109.5
C8—Fe1—C5	110.5 (3)	Si3—C31—H31B	109.5
C10—Fe1—C5	143.2 (3)	H31A—C31—H31B	109.5
C7—Fe1—C5	137.2 (3)	Si3—C31—H31C	109.5
C9—Fe1—C5	113.4 (3)	H31A—C31—H31C	109.5
C2—Fe1—C5	69.5 (2)	H31B—C31—H31C	109.5
C1—Fe1—C3	69.4 (3)	Si3—C32—H32A	109.5
C8—Fe1—C3	175.4 (3)	Si3—C32—H32B	109.5
C10—Fe1—C3	111.1 (3)	H32A—C32—H32B	109.5
C7—Fe1—C3	143.5 (4)	Si3—C32—H32C	109.5
C9—Fe1—C3	135.5 (3)	H32A—C32—H32C	109.5
C2—Fe1—C3	40.8 (2)	H32B—C32—H32C	109.5
C5—Fe1—C3	68.1 (3)	C332—C33—C334	93.3 (12)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C1—Fe1—C4	68.8 (2)	C332—C33—C331	119.0 (15)
C8—Fe1—C4	136.0 (3)	C334—C33—C331	114.3 (12)
C10—Fe1—C4	114.8 (3)	C332—C33—Si3	113.1 (10)
C7—Fe1—C4	176.1 (4)	C334—C33—Si3	108.9 (11)
C9—Fe1—C4	110.8 (3)	C331—C33—Si3	107.5 (11)
C2—Fe1—C4	68.5 (3)	C33—C331—H33A	109.5
C5—Fe1—C4	39.9 (3)	C33—C331—H33B	109.5
C3—Fe1—C4	40.3 (3)	H33A—C331—H33B	109.5
C1—Fe1—C6	135.8 (3)	C33—C331—H33C	109.5
C8—Fe1—C6	67.2 (4)	H33A—C331—H33C	109.5
C10—Fe1—C6	39.5 (3)	H33B—C331—H33C	109.5
C7—Fe1—C6	39.1 (4)	C33—C332—H33D	109.5
C9—Fe1—C6	67.1 (3)	C33—C332—H33E	109.5
C2—Fe1—C6	110.3 (3)	H33D—C332—H33E	109.5
C5—Fe1—C6	176.1 (3)	C33—C332—H33F	109.5
C3—Fe1—C6	114.4 (3)	H33D—C332—H33F	109.5
C4—Fe1—C6	143.9 (3)	H33E—C332—H33F	109.5
C1—P1—C121	105.5 (3)	C33—C334—H33G	109.5
C1—P1—C111	104.0 (3)	C33—C334—H33H	109.5
C121—P1—C111	105.8 (3)	H33G—C334—H33H	109.5
C1—P1—S1	115.9 (2)	C33—C334—H33I	109.5
C121—P1—S1	112.2 (2)	H33G—C334—H33I	109.5
C111—P1—S1	112.6 (2)	H33H—C334—H33I	109.5
C22—N1—C23	108.7 (5)	O3—Si3A—C33A	94.4 (11)
C22—N1—C21	125.2 (5)	O3—Si3A—C32A	111.8 (13)
C23—N1—C21	126.0 (5)	C33A—Si3A—C32A	112.2 (15)
C22—N2—C24	109.2 (5)	O3—Si3A—C31A	112.1 (15)
C22—N2—C25	124.9 (6)	C33A—Si3A—C31A	115.7 (16)
C24—N2—C25	125.9 (6)	C32A—Si3A—C31A	109.8 (14)
C5—C1—C2	106.8 (5)	Si3A—C31A—H31D	109.5
C5—C1—P1	126.0 (4)	Si3A—C31A—H31E	109.5
C2—C1—P1	127.1 (4)	H31D—C31A—H31E	109.5
C5—C1—Fe1	69.9 (3)	Si3A—C31A—H31F	109.5
C2—C1—Fe1	69.5 (3)	H31D—C31A—H31F	109.5
P1—C1—Fe1	128.5 (3)	H31E—C31A—H31F	109.5
C3—C2—C1	107.1 (5)	Si3A—C32A—H32D	109.5
C3—C2—C21	125.5 (6)	Si3A—C32A—H32E	109.5
C1—C2—C21	127.3 (5)	H32D—C32A—H32E	109.5

Données cristallographiques et calculs théoriques

C3—C2—Fe1	70.1 (3)	Si3A—C32A—H32F	109.5
C1—C2—Fe1	68.4 (3)	H32D—C32A—H32F	109.5
C21—C2—Fe1	126.3 (4)	H32E—C32A—H32F	109.5
C4—C3—C2	108.6 (6)	C34A—C33A—C34C	128 (2)
C4—C3—Fe1	70.2 (3)	C34A—C33A—C34B	85 (3)
C2—C3—Fe1	69.1 (3)	C34C—C33A—C34B	92 (2)
C4—C3—H3	125.7	C34A—C33A—Si3A	115 (2)
C2—C3—H3	125.7	C34C—C33A—Si3A	114 (2)
Fe1—C3—H3	126.6	C34B—C33A—Si3A	114.6 (19)
C5—C4—C3	109.1 (6)	C33A—C34A—H34A	109.5
C5—C4—Fe1	69.4 (4)	C33A—C34A—H34B	109.5
C3—C4—Fe1	69.6 (3)	H34A—C34A—H34B	109.5
C5—C4—H4	125.5	C33A—C34A—H34C	109.5
C3—C4—H4	125.5	H34A—C34A—H34C	109.5
Fe1—C4—H4	127.2	H34B—C34A—H34C	109.5
C4—C5—C1	108.5 (5)	C33A—C34B—H34D	109.5
C4—C5—Fe1	70.7 (4)	C33A—C34B—H34E	109.5
C1—C5—Fe1	68.5 (3)	H34D—C34B—H34E	109.5
C4—C5—H5	125.8	C33A—C34B—H34F	109.5
C1—C5—H5	125.8	H34D—C34B—H34F	109.5
Fe1—C5—H5	126.6	H34E—C34B—H34F	109.5
C7—C6—C10	107.2 (8)	C33A—C34C—H34G	109.5
C7—C6—Fe1	69.4 (5)	C33A—C34C—H34H	109.5
C10—C6—Fe1	69.1 (4)	H34G—C34C—H34H	109.5
C7—C6—H6	126.4	C33A—C34C—H34I	109.5
C10—C6—H6	126.4	H34G—C34C—H34I	109.5
Fe1—C6—H6	126.7	H34H—C34C—H34I	109.5
C6—C7—C8	109.5 (8)	C116—C111—C112	120.1 (6)
C6—C7—Fe1	71.5 (4)	C116—C111—P1	118.0 (5)
C8—C7—Fe1	69.7 (4)	C112—C111—P1	121.8 (5)
C6—C7—H7	125.3	C113—C112—C111	119.5 (6)
C8—C7—H7	125.3	C113—C112—H112	120.2
Fe1—C7—H7	125.1	C111—C112—H112	120.2
C7—C8—C9	106.6 (8)	C114—C113—C112	120.5 (6)
C7—C8—Fe1	69.9 (4)	C114—C113—H113	119.8
C9—C8—Fe1	69.9 (4)	C112—C113—H113	119.8
C7—C8—H8	126.7	C113—C114—C115	120.4 (6)
C9—C8—H8	126.7	C113—C114—H114	119.8

Données cristallographiques et calculs théoriques

Fe1—C8—H8	125.1	C115—C114—H114	119.8
C10—C9—C8	107.1 (7)	C114—C115—C116	120.1 (6)
C10—C9—Fe1	69.9 (4)	C114—C115—H115	120.0
C8—C9—Fe1	69.6 (4)	C116—C115—H115	120.0
C10—C9—H9	126.4	C115—C116—C111	119.4 (6)
C8—C9—H9	126.4	C115—C116—H116	120.3
Fe1—C9—H9	125.6	C111—C116—H116	120.3
C6—C10—C9	109.5 (7)	C126—C121—C122	119.5 (6)
C6—C10—Fe1	71.4 (4)	C126—C121—P1	121.4 (5)
C9—C10—Fe1	70.2 (4)	C122—C121—P1	119.1 (5)
C6—C10—H10	125.2	C123—C122—C121	119.4 (7)
C9—C10—H10	125.2	C123—C122—H122	120.3
Fe1—C10—H10	124.8	C121—C122—H122	120.3
N1—C21—C2	111.1 (5)	C124—C123—C122	120.3 (8)
N1—C21—H21A	109.4	C124—C123—H123	119.9
C2—C21—H21A	109.4	C122—C123—H123	119.9
N1—C21—H21B	109.4	C123—C124—C125	121.1 (7)
C2—C21—H21B	109.4	C123—C124—H124	119.5
H21A—C21—H21B	108.0	C125—C124—H124	119.5
N2—C22—N1	107.8 (6)	C124—C125—C126	120.1 (8)
C24—C23—N1	107.1 (6)	C124—C125—H125	120.0
C24—C23—H23	126.5	C126—C125—H125	120.0
N1—C23—H23	126.5	C121—C126—C125	119.6 (7)
C23—C24—N2	107.2 (6)	C121—C126—H126	120.2
C23—C24—H24	126.4	C125—C126—H126	120.2
N2—C24—H24	126.4	F3—B1—F4	110.4 (7)
N2—C25—C26	112.5 (6)	F3—B1—F1	109.8 (7)
N2—C25—H25A	109.1	F4—B1—F1	108.8 (7)
C26—C25—H25A	109.1	F3—B1—F2	109.3 (7)
N2—C25—H25B	109.1	F4—B1—F2	111.0 (7)
C26—C25—H25B	109.1	F1—B1—F2	107.5 (7)

Tableau 5 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé *rac*-5

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Pd1	0.65854 (2)	0.76419 (2)	0.47455 (2)	0.02488 (10)	
Fe1	0.63406 (2)	0.71021 (2)	0.75384 (4)	0.02811 (14)	
Cl1	0.68240 (4)	0.74262 (4)	0.34986 (7)	0.0455 (3)	

Données cristallographiques et calculs théoriques

Cl2	0.58512 (3)	0.72316 (4)	0.42844 (7)	0.0410 (3)	
P1	0.64657 (3)	0.79011 (3)	0.60144 (6)	0.0239 (2)	
N1	0.73941 (11)	0.78463 (12)	0.5726 (2)	0.0327 (7)	
N2	0.75378 (11)	0.83552 (12)	0.4790 (2)	0.0362 (8)	
C1	0.66183 (12)	0.77045 (12)	0.6973 (2)	0.0248 (7)	
C2	0.69260 (13)	0.75485 (12)	0.7020 (2)	0.0275 (8)	
C3	0.69805 (14)	0.74794 (14)	0.7924 (3)	0.0333 (9)	
H3	0.716917	0.738156	0.814848	0.040*	
C4	0.67040 (15)	0.75819 (14)	0.8435 (3)	0.0357 (9)	
H4	0.667248	0.755882	0.905765	0.043*	
C5	0.64839 (14)	0.77242 (12)	0.7857 (3)	0.0305 (8)	
H5	0.628241	0.781659	0.802436	0.037*	
C6	0.61907 (17)	0.65144 (14)	0.6980 (4)	0.0489 (12)	
H6	0.637516	0.646232	0.660177	0.059*	
C7	0.58834 (15)	0.66395 (14)	0.6722 (3)	0.0409 (10)	
H7	0.582340	0.668618	0.613404	0.049*	
C8	0.56796 (15)	0.66836 (14)	0.7489 (3)	0.0447 (11)	
H8	0.546083	0.676676	0.750581	0.054*	
C9	0.58578 (19)	0.65828 (16)	0.8224 (4)	0.0550 (13)	
H9	0.577858	0.658375	0.882199	0.066*	
C10	0.6172 (2)	0.64809 (15)	0.7919 (4)	0.0559 (14)	
H10	0.634413	0.640263	0.827613	0.067*	
C21	0.71381 (14)	0.74531 (14)	0.6261 (3)	0.0324 (9)	
H21A	0.733301	0.734723	0.648659	0.039*	
H21B	0.690893	0.721819	0.589174	0.039*	
C23	0.78323 (15)	0.81496 (18)	0.5828 (3)	0.0490 (12)	
H23	0.803078	0.813648	0.623492	0.059*	
C24	0.79222 (15)	0.84661 (17)	0.5242 (3)	0.0503 (12)	
H24	0.819988	0.872171	0.514992	0.060*	
C22	0.72137 (13)	0.79753 (13)	0.5099 (3)	0.0288 (8)	
C25	0.74996 (15)	0.86037 (15)	0.4053 (3)	0.0425 (10)	
H25A	0.761967	0.891319	0.423599	0.051*	
H25B	0.718496	0.848240	0.391109	0.051*	
C26A	0.77356 (19)	0.8592 (2)	0.3241 (4)	0.0614 (14)	0.756 (3)
H26A	0.760854	0.828450	0.303622	0.074*	0.756 (3)
H26B	0.769741	0.876313	0.276726	0.074*	0.756 (3)
O1A	0.81898 (18)	0.8770 (2)	0.3419 (4)	0.0673 (16)*	0.756 (3)
Si1A	0.85634 (6)	0.90565 (7)	0.27155 (14)	0.0527 (5)	0.756 (3)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C27A	0.8627 (2)	0.9600 (2)	0.2412 (5)	0.0770 (19)	0.756 (3)
H27A	0.886432	0.974465	0.197963	0.115*	0.756 (3)
H27B	0.835214	0.955626	0.215759	0.115*	0.756 (3)
H27C	0.869901	0.978378	0.293955	0.115*	0.756 (3)
C28A	0.8457 (3)	0.8713 (3)	0.1685 (6)	0.0741 (16)	0.756 (3)
H28A	0.868259	0.888271	0.124400	0.111*	0.756 (3)
H28B	0.846618	0.844591	0.183036	0.111*	0.756 (3)
H28C	0.816689	0.863198	0.144747	0.111*	0.756 (3)
C29A	0.9068 (3)	0.9105 (3)	0.3211 (6)	0.0741 (16)	0.756 (3)
C31A	0.9453 (3)	0.9318 (4)	0.2560 (8)	0.101 (2)	0.756 (3)
H31A	0.938225	0.913548	0.203122	0.151*	0.756 (3)
H31B	0.950656	0.961080	0.239685	0.151*	0.756 (3)
H31C	0.971747	0.934517	0.283720	0.151*	0.756 (3)
C32A	0.9003 (4)	0.8675 (4)	0.3553 (9)	0.101 (2)	0.756 (3)
H32A	0.891633	0.846425	0.306748	0.151*	0.756 (3)
H32B	0.927782	0.872048	0.381243	0.151*	0.756 (3)
H32C	0.877202	0.856019	0.400323	0.151*	0.756 (3)
C33A	0.9198 (4)	0.9401 (4)	0.4002 (8)	0.101 (2)	0.756 (3)
H33A	0.924646	0.969035	0.382501	0.151*	0.756 (3)
H33B	0.896403	0.927341	0.444361	0.151*	0.756 (3)
H33C	0.946983	0.943369	0.425281	0.151*	0.756 (3)
C26B	0.77356 (19)	0.8592 (2)	0.3241 (4)	0.0614 (14)	0.244 (3)
H26C	0.765379	0.869872	0.271124	0.074*	0.244 (3)
H26D	0.769971	0.829808	0.312868	0.074*	0.244 (3)
O1B	0.8221 (4)	0.8942 (5)	0.3611 (10)	0.058 (4)*	0.244 (3)
Si1B	0.87024 (19)	0.9213 (2)	0.3156 (4)	0.0527 (5)	0.244 (3)
C27B	0.8627 (2)	0.9600 (2)	0.2412 (5)	0.0770 (19)	0.244 (3)
H27D	0.890117	0.978603	0.209269	0.115*	0.244 (3)
H27E	0.839125	0.942977	0.199007	0.115*	0.244 (3)
H27F	0.855043	0.978457	0.276658	0.115*	0.244 (3)
C28B	0.9091 (8)	0.9542 (8)	0.4076 (15)	0.0741 (16)	0.244 (3)
H28D	0.938960	0.971436	0.384201	0.111*	0.244 (3)
H28E	0.899971	0.974002	0.433073	0.111*	0.244 (3)
H28F	0.908445	0.934164	0.453244	0.111*	0.244 (3)
C29B	0.8935 (7)	0.8923 (6)	0.2593 (13)	0.0741 (16)	0.244 (3)
C31B	0.9287 (8)	0.9235 (10)	0.192 (2)	0.101 (2)	0.244 (3)
H31D	0.917537	0.939973	0.159603	0.151*	0.244 (3)
H31E	0.955612	0.944020	0.223446	0.151*	0.244 (3)

Données cristallographiques et calculs théoriques

H31F	0.935209	0.906115	0.150499	0.151*	0.244 (3)
C32B	0.9089 (11)	0.8661 (11)	0.311 (2)	0.101 (2)	0.244 (3)
H32D	0.930929	0.885213	0.353986	0.151*	0.244 (3)
H32E	0.883840	0.842150	0.341642	0.151*	0.244 (3)
H32F	0.921822	0.853868	0.270754	0.151*	0.244 (3)
C33B	0.8606 (9)	0.8568 (9)	0.199 (2)	0.101 (2)	0.244 (3)
H33D	0.847425	0.869328	0.159898	0.151*	0.244 (3)
H33E	0.875515	0.844920	0.163198	0.151*	0.244 (3)
H33F	0.837533	0.833201	0.234085	0.151*	0.244 (3)
C111	0.68314 (13)	0.84932 (12)	0.6038 (3)	0.0300 (8)	
C112	0.68021 (15)	0.87462 (15)	0.5365 (3)	0.0407 (10)	
H112	0.658161	0.861117	0.492557	0.049*	
C113	0.70942 (19)	0.91951 (17)	0.5333 (4)	0.0571 (15)	
H113	0.707765	0.936551	0.486515	0.068*	
C114	0.74069 (18)	0.93934 (16)	0.5977 (4)	0.0577 (15)	
H114	0.760070	0.970205	0.596162	0.069*	
C115	0.74413 (16)	0.91490 (16)	0.6643 (4)	0.0528 (13)	
H115	0.766073	0.928822	0.708221	0.063*	
C116	0.71545 (14)	0.86950 (14)	0.6677 (3)	0.0369 (9)	
H116	0.718073	0.852550	0.713483	0.044*	
C121	0.59342 (13)	0.78289 (13)	0.6346 (3)	0.0305 (8)	
C122	0.55537 (14)	0.74239 (15)	0.6253 (3)	0.0415 (10)	
H122	0.556037	0.719781	0.592301	0.050*	
C123	0.51663 (16)	0.73478 (19)	0.6638 (4)	0.0559 (13)	
H123	0.490867	0.706904	0.657399	0.067*	
C124	0.51498 (18)	0.7677 (2)	0.7120 (4)	0.0596 (15)	
H124	0.488404	0.762151	0.739336	0.072*	
C125	0.55217 (19)	0.80808 (18)	0.7195 (4)	0.0583 (14)	
H125	0.551209	0.830860	0.751235	0.070*	
C126	0.59105 (16)	0.81579 (16)	0.6809 (3)	0.0461 (11)	
H126	0.616518	0.843978	0.686154	0.055*	

Tableau 6 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé rac-5

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.02954 (16)	0.02530 (16)	0.02220 (16)	0.01552 (12)	-0.00129 (11)	-0.00136 (11)
Fe1	0.0353 (3)	0.0243 (3)	0.0239 (3)	0.0142 (2)	-0.0014 (2)	0.0012 (2)
Cl1	0.0475 (6)	0.0458 (6)	0.0363 (6)	0.0181 (5)	0.0074 (5)	-0.0143 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

Cl2	0.0361 (5)	0.0471 (6)	0.0443 (6)	0.0242 (5)	-0.0132 (4)	-0.0183 (5)
P1	0.0276 (5)	0.0226 (4)	0.0236 (5)	0.0141 (4)	-0.0003 (4)	-0.0006 (4)
N1	0.0291 (17)	0.045 (2)	0.0283 (17)	0.0215 (16)	0.0001 (14)	0.0004 (15)
N2	0.0287 (17)	0.0376 (19)	0.0332 (18)	0.0097 (15)	0.0071 (14)	0.0035 (15)
C1	0.0305 (19)	0.0227 (17)	0.0223 (18)	0.0140 (15)	-0.0003 (15)	-0.0009 (14)
C2	0.033 (2)	0.0260 (18)	0.0244 (19)	0.0150 (16)	-0.0025 (15)	-0.0008 (15)
C3	0.036 (2)	0.036 (2)	0.027 (2)	0.0174 (18)	-0.0087 (17)	-0.0038 (17)
C4	0.047 (2)	0.037 (2)	0.0233 (19)	0.021 (2)	-0.0070 (18)	-0.0050 (17)
C5	0.041 (2)	0.0269 (19)	0.0247 (19)	0.0178 (17)	-0.0035 (16)	-0.0031 (15)
C6	0.052 (3)	0.024 (2)	0.068 (3)	0.016 (2)	-0.002 (2)	-0.010 (2)
C7	0.041 (2)	0.028 (2)	0.041 (2)	0.0081 (19)	-0.002 (2)	-0.0048 (18)
C8	0.035 (2)	0.032 (2)	0.054 (3)	0.0062 (19)	0.005 (2)	0.002 (2)
C9	0.066 (3)	0.039 (3)	0.044 (3)	0.015 (2)	0.007 (2)	0.016 (2)
C10	0.075 (4)	0.029 (2)	0.061 (3)	0.024 (2)	-0.011 (3)	0.009 (2)
C21	0.036 (2)	0.038 (2)	0.029 (2)	0.0238 (19)	-0.0017 (17)	0.0024 (17)
C23	0.028 (2)	0.071 (3)	0.039 (3)	0.018 (2)	-0.0031 (19)	-0.001 (2)
C24	0.029 (2)	0.056 (3)	0.043 (3)	0.004 (2)	0.002 (2)	-0.004 (2)
C22	0.034 (2)	0.032 (2)	0.0261 (19)	0.0202 (17)	0.0042 (16)	-0.0015 (16)
C25	0.040 (2)	0.038 (2)	0.048 (3)	0.019 (2)	0.012 (2)	0.011 (2)
C26A	0.061 (3)	0.067 (4)	0.057 (3)	0.033 (3)	0.013 (3)	0.019 (3)
Si1A	0.0339 (10)	0.0459 (11)	0.0544 (12)	0.0020 (8)	-0.0074 (8)	-0.0001 (9)
C27A	0.051 (3)	0.078 (4)	0.098 (5)	0.029 (3)	-0.001 (3)	0.020 (4)
C28A	0.072 (4)	0.073 (4)	0.074 (4)	0.034 (3)	-0.006 (3)	-0.011 (3)
C29A	0.072 (4)	0.073 (4)	0.074 (4)	0.034 (3)	-0.006 (3)	-0.011 (3)
C31A	0.072 (4)	0.097 (4)	0.134 (6)	0.044 (3)	0.000 (4)	0.015 (4)
C32A	0.072 (4)	0.097 (4)	0.134 (6)	0.044 (3)	0.000 (4)	0.015 (4)
C33A	0.072 (4)	0.097 (4)	0.134 (6)	0.044 (3)	0.000 (4)	0.015 (4)
C26B	0.061 (3)	0.067 (4)	0.057 (3)	0.033 (3)	0.013 (3)	0.019 (3)
Si1B	0.0339 (10)	0.0459 (11)	0.0544 (12)	0.0020 (8)	-0.0074 (8)	-0.0001 (9)
C27B	0.051 (3)	0.078 (4)	0.098 (5)	0.029 (3)	-0.001 (3)	0.020 (4)
C28B	0.072 (4)	0.073 (4)	0.074 (4)	0.034 (3)	-0.006 (3)	-0.011 (3)
C29B	0.072 (4)	0.073 (4)	0.074 (4)	0.034 (3)	-0.006 (3)	-0.011 (3)
C31B	0.072 (4)	0.097 (4)	0.134 (6)	0.044 (3)	0.000 (4)	0.015 (4)
C32B	0.072 (4)	0.097 (4)	0.134 (6)	0.044 (3)	0.000 (4)	0.015 (4)
C33B	0.072 (4)	0.097 (4)	0.134 (6)	0.044 (3)	0.000 (4)	0.015 (4)
C111	0.032 (2)	0.0266 (19)	0.035 (2)	0.0168 (17)	0.0067 (16)	-0.0010 (16)
C112	0.042 (2)	0.038 (2)	0.052 (3)	0.027 (2)	0.010 (2)	0.012 (2)
C113	0.063 (3)	0.044 (3)	0.083 (4)	0.040 (3)	0.033 (3)	0.027 (3)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C114	0.050 (3)	0.025 (2)	0.089 (4)	0.012 (2)	0.022 (3)	-0.002 (3)
C115	0.040 (3)	0.038 (3)	0.060 (3)	0.004 (2)	0.007 (2)	-0.009 (2)
C116	0.039 (2)	0.032 (2)	0.034 (2)	0.0132 (18)	0.0065 (18)	-0.0043 (17)
C121	0.032 (2)	0.035 (2)	0.029 (2)	0.0200 (17)	0.0041 (16)	0.0043 (16)
C122	0.034 (2)	0.041 (2)	0.045 (3)	0.0150 (19)	0.0001 (19)	0.002 (2)
C123	0.035 (3)	0.060 (3)	0.063 (3)	0.017 (2)	0.008 (2)	0.011 (3)
C124	0.046 (3)	0.072 (4)	0.069 (4)	0.035 (3)	0.024 (3)	0.020 (3)
C125	0.062 (3)	0.056 (3)	0.071 (4)	0.039 (3)	0.029 (3)	0.011 (3)
C126	0.047 (3)	0.038 (2)	0.059 (3)	0.025 (2)	0.017 (2)	0.005 (2)

Tableau 7 : Distances interatomiques (Å) dans le composé rac-5

Pd1—C24	1.988 (4)	C28A—H28B	0.9800
Pd1—P1	2.2589 (10)	C28A—H28C	0.9800
Pd1—Cl1	2.3450 (10)	C29A—C33A	1.503 (14)
Pd1—Cl2	2.3471 (10)	C29A—C32A	1.505 (12)
Fe1—C2	2.022 (4)	C29A—C31A	1.536 (13)
Fe1—C1	2.027 (4)	C31A—H31A	0.9800
Fe1—C8	2.037 (5)	C31A—H31B	0.9800
Fe1—C7	2.037 (4)	C31A—H31C	0.9800
Fe1—C10	2.039 (5)	C32A—H32A	0.9800
Fe1—C5	2.041 (4)	C32A—H32B	0.9800
Fe1—C6	2.044 (4)	C32A—H32C	0.9800
Fe1—C4	2.044 (4)	C33A—H33A	0.9800
Fe1—C3	2.044 (4)	C33A—H33B	0.9800
Fe1—C9	2.049 (5)	C33A—H33C	0.9800
P1—C1	1.804 (4)	C26B—O1B	1.625 (14)
P1—C111	1.820 (4)	C26B—H26C	0.9900
P1—C121	1.826 (4)	C26B—H26D	0.9900
N1—C22	1.342 (5)	O1B—Si1B	1.624 (12)
N1—C23	1.375 (6)	Si1B—C29B	1.811 (15)
N1—C21	1.462 (5)	Si1B—C27B	1.885 (9)
N2—C22	1.334 (5)	Si1B—C28B	1.890 (16)
N2—C24	1.386 (6)	C27B—H27D	0.9800
N2—C25	1.466 (6)	C27B—H27E	0.9800
C1—C5	1.436 (5)	C27B—H27F	0.9800
C1—C2	1.438 (5)	C28B—H28D	0.9800
C2—C3	1.425 (5)	C28B—H28E	0.9800

Données cristallographiques et calculs théoriques

C2—C21	1.499 (5)	C28B—H28F	0.9800
C3—C4	1.424 (6)	C29B—C32B	1.499 (19)
C3—H3	0.9500	C29B—C33B	1.52 (2)
C4—C5	1.417 (6)	C29B—C31B	1.56 (2)
C4—H4	0.9500	C31B—H31D	0.9800
C5—H5	0.9500	C31B—H31E	0.9800
C6—C7	1.410 (7)	C31B—H31F	0.9800
C6—C10	1.429 (8)	C32B—H32D	0.9800
C6—H6	0.9500	C32B—H32E	0.9800
C7—C8	1.417 (7)	C32B—H32F	0.9800
C7—H7	0.9500	C33B—H33D	0.9800
C8—C9	1.409 (7)	C33B—H33E	0.9800
C8—H8	0.9500	C33B—H33F	0.9800
C9—C10	1.399 (8)	C111—C116	1.388 (6)
C9—H9	0.9500	C111—C112	1.392 (6)
C10—H10	0.9500	C112—C113	1.388 (7)
C21—H21A	0.9900	C112—H112	0.9500
C21—H21B	0.9900	C113—C114	1.373 (9)
C22—C23	1.334 (7)	C113—H113	0.9500
C22—H22	0.9500	C114—C115	1.370 (8)
C23—H23	0.9500	C114—H114	0.9500
C25—C26B	1.498 (7)	C115—C116	1.399 (6)
C25—C26A	1.498 (7)	C115—H115	0.9500
C25—H25A	0.9900	C116—H116	0.9500
C25—H25B	0.9900	C121—C122	1.390 (6)
C26A—O1A	1.419 (8)	C121—C126	1.391 (6)
C26A—H26A	0.9900	C122—C123	1.379 (7)
C26A—H26B	0.9900	C122—H122	0.9500
O1A—Si1A	1.599 (6)	C123—C124	1.393 (8)
Si1A—C29A	1.853 (9)	C123—H123	0.9500
Si1A—C27A	1.866 (7)	C124—C125	1.373 (8)
Si1A—C28A	1.897 (9)	C124—H124	0.9500
C27A—H27A	0.9800	C125—C126	1.383 (7)
C27A—H27B	0.9800	C125—H125	0.9500
C27A—H27C	0.9800	C126—H126	0.9500
C28A—H28A	0.9800		

Tableau 8 : Angles de liaison (°) dans le composé *rac*-5

C24—Pd1—P1	84.73 (11)	N2—C25—H25A	108.9
C24—Pd1—Cl1	86.37 (11)	C26A—C25—H25A	108.9
P1—Pd1—Cl1	171.08 (4)	N2—C25—H25B	108.9
C24—Pd1—Cl2	177.53 (11)	C26A—C25—H25B	108.9
P1—Pd1—Cl2	97.64 (4)	H25A—C25—H25B	107.8
Cl1—Pd1—Cl2	91.25 (4)	O1A—C26A—C25	110.4 (5)
C2—Fe1—C1	41.62 (15)	O1A—C26A—H26A	109.6
C2—Fe1—C8	153.75 (18)	C25—C26A—H26A	109.6
C1—Fe1—C8	121.25 (18)	O1A—C26A—H26B	109.6
C2—Fe1—C7	118.22 (17)	C25—C26A—H26B	109.6
C1—Fe1—C7	110.60 (17)	H26A—C26A—H26B	108.1
C8—Fe1—C7	40.69 (19)	C26A—O1A—Si1A	122.6 (5)
C2—Fe1—C10	125.4 (2)	O1A—Si1A—C29A	103.5 (4)
C1—Fe1—C10	165.7 (2)	O1A—Si1A—C27A	116.8 (3)
C8—Fe1—C10	67.7 (2)	C29A—Si1A—C27A	112.7 (4)
C7—Fe1—C10	68.1 (2)	O1A—Si1A—C28A	108.1 (4)
C2—Fe1—C5	69.55 (16)	C29A—Si1A—C28A	105.6 (4)
C1—Fe1—C5	41.33 (15)	C27A—Si1A—C28A	109.4 (4)
C8—Fe1—C5	111.34 (19)	Si1A—C27A—H27A	109.5
C7—Fe1—C5	132.28 (18)	Si1A—C27A—H27B	109.5
C10—Fe1—C5	149.8 (2)	H27A—C27A—H27B	109.5
C2—Fe1—C6	105.71 (19)	Si1A—C27A—H27C	109.5
C1—Fe1—C6	128.80 (19)	H27A—C27A—H27C	109.5
C8—Fe1—C6	68.3 (2)	H27B—C27A—H27C	109.5
C7—Fe1—C6	40.4 (2)	Si1A—C28A—H28A	109.5
C10—Fe1—C6	41.0 (2)	Si1A—C28A—H28B	109.5
C5—Fe1—C6	169.09 (19)	H28A—C28A—H28B	109.5
C2—Fe1—C4	69.24 (17)	Si1A—C28A—H28C	109.5
C1—Fe1—C4	69.16 (16)	H28A—C28A—H28C	109.5
C8—Fe1—C4	129.57 (19)	H28B—C28A—H28C	109.5
C7—Fe1—C4	169.22 (19)	C33A—C29A—C32A	105.1 (9)
C10—Fe1—C4	115.0 (2)	C33A—C29A—C31A	106.7 (8)
C5—Fe1—C4	40.59 (16)	C32A—C29A—C31A	111.5 (8)
C6—Fe1—C4	148.2 (2)	C33A—C29A—Si1A	109.6 (7)
C2—Fe1—C3	41.01 (15)	C32A—C29A—Si1A	113.0 (7)
C1—Fe1—C3	69.17 (16)	C31A—C29A—Si1A	110.8 (7)
C8—Fe1—C3	165.18 (19)	C29A—C31A—H31A	109.5

Données cristallographiques et calculs théoriques

C7—Fe1—C3	149.90 (18)	C29A—C31A—H31B	109.5
C10—Fe1—C3	104.5 (2)	H31A—C31A—H31B	109.5
C5—Fe1—C3	68.59 (17)	C29A—C31A—H31C	109.5
C6—Fe1—C3	114.75 (19)	H31A—C31A—H31C	109.5
C4—Fe1—C3	40.76 (17)	H31B—C31A—H31C	109.5
C2—Fe1—C9	163.2 (2)	C29A—C32A—H32A	109.5
C1—Fe1—C9	153.9 (2)	C29A—C32A—H32B	109.5
C8—Fe1—C9	40.3 (2)	H32A—C32A—H32B	109.5
C7—Fe1—C9	68.1 (2)	C29A—C32A—H32C	109.5
C10—Fe1—C9	40.0 (2)	H32A—C32A—H32C	109.5
C5—Fe1—C9	119.0 (2)	H32B—C32A—H32C	109.5
C6—Fe1—C9	68.3 (2)	C29A—C33A—H33A	109.5
C4—Fe1—C9	107.1 (2)	C29A—C33A—H33B	109.5
C3—Fe1—C9	125.8 (2)	H33A—C33A—H33B	109.5
C1—P1—C111	104.29 (18)	C29A—C33A—H33C	109.5
C1—P1—C121	101.77 (18)	H33A—C33A—H33C	109.5
C111—P1—C121	104.01 (18)	H33B—C33A—H33C	109.5
C1—P1—Pd1	112.50 (12)	C25—C26B—O1B	94.6 (7)
C111—P1—Pd1	108.11 (13)	C25—C26B—H26C	112.8
C121—P1—Pd1	124.26 (14)	O1B—C26B—H26C	112.8
C22—N1—C24	110.7 (4)	C25—C26B—H26D	112.8
C22—N1—C21	122.8 (3)	O1B—C26B—H26D	112.8
C23—N1—C21	126.3 (4)	H26C—C26B—H26D	110.3
C22—N2—C24	109.4 (4)	C26B—O1B—Si1B	133.5 (10)
C22—N2—C25	125.3 (4)	O1B—Si1B—C29B	120.1 (10)
C24—N2—C25	125.2 (4)	O1B—Si1B—C27B	101.4 (7)
C5—C1—C2	107.5 (3)	C29B—Si1B—C27B	112.9 (8)
C5—C1—P1	124.6 (3)	O1B—Si1B—C28B	105.5 (10)
C2—C1—P1	127.6 (3)	C29B—Si1B—C28B	107.6 (11)
C5—C1—Fe1	69.9 (2)	C27B—Si1B—C28B	108.7 (9)
C2—C1—Fe1	69.0 (2)	Si1B—C27B—H27D	109.5
P1—C1—Fe1	131.4 (2)	Si1B—C27B—H27E	109.5
C3—C2—C1	107.6 (3)	H27D—C27B—H27E	109.5
C3—C2—C21	125.4 (4)	Si1B—C27B—H27F	109.5
C1—C2—C21	126.9 (3)	H27D—C27B—H27F	109.5
C3—C2—Fe1	70.3 (2)	H27E—C27B—H27F	109.5
C1—C2—Fe1	69.4 (2)	Si1B—C28B—H28D	109.5
C21—C2—Fe1	123.6 (3)	Si1B—C28B—H28E	109.5

Données cristallographiques et calculs théoriques

C4—C3—C2	108.4 (4)	H28D—C28B—H28E	109.5
C4—C3—Fe1	69.6 (2)	Si1B—C28B—H28F	109.5
C2—C3—Fe1	68.7 (2)	H28D—C28B—H28F	109.5
C4—C3—H3	125.8	H28E—C28B—H28F	109.5
C2—C3—H3	125.8	C32B—C29B—C33B	100.0 (19)
Fe1—C3—H3	127.5	C32B—C29B—C31B	111.9 (19)
C5—C4—C3	108.3 (4)	C33B—C29B—C31B	101.2 (18)
C5—C4—Fe1	69.6 (2)	C32B—C29B—Si1B	120.1 (17)
C3—C4—Fe1	69.6 (2)	C33B—C29B—Si1B	112.1 (16)
C5—C4—H4	125.9	C31B—C29B—Si1B	109.7 (15)
C3—C4—H4	125.9	C29B—C31B—H31D	109.5
Fe1—C4—H4	126.5	C29B—C31B—H31E	109.5
C4—C5—C1	108.2 (4)	H31D—C31B—H31E	109.5
C4—C5—Fe1	69.8 (2)	C29B—C31B—H31F	109.5
C1—C5—Fe1	68.8 (2)	H31D—C31B—H31F	109.5
C4—C5—H5	125.9	H31E—C31B—H31F	109.5
C1—C5—H5	125.9	C29B—C32B—H32D	109.5
Fe1—C5—H5	127.1	C29B—C32B—H32E	109.5
C7—C6—C10	107.0 (5)	H32D—C32B—H32E	109.5
C7—C6—Fe1	69.5 (3)	C29B—C32B—H32F	109.5
C10—C6—Fe1	69.4 (3)	H32D—C32B—H32F	109.5
C7—C6—H6	126.5	H32E—C32B—H32F	109.5
C10—C6—H6	126.5	C29B—C33B—H33D	109.5
Fe1—C6—H6	126.2	C29B—C33B—H33E	109.5
C6—C7—C8	108.3 (5)	H33D—C33B—H33E	109.5
C6—C7—Fe1	70.0 (3)	C29B—C33B—H33F	109.5
C8—C7—Fe1	69.6 (3)	H33D—C33B—H33F	109.5
C6—C7—H7	125.9	H33E—C33B—H33F	109.5
C8—C7—H7	125.9	C116—C111—C112	119.3 (4)
Fe1—C7—H7	126.1	C116—C111—P1	121.9 (3)
C9—C8—C7	108.1 (5)	C112—C111—P1	118.7 (3)
C9—C8—Fe1	70.3 (3)	C113—C112—C111	120.1 (5)
C7—C8—Fe1	69.7 (3)	C113—C112—H112	119.9
C9—C8—H8	125.9	C111—C112—H112	119.9
C7—C8—H8	125.9	C114—C113—C112	120.2 (5)
Fe1—C8—H8	125.7	C114—C113—H113	119.9
C10—C9—C8	108.0 (5)	C112—C113—H113	119.9
C10—C9—Fe1	69.6 (3)	C115—C114—C113	120.4 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C8—C9—Fe1	69.4 (3)	C115—C114—H114	119.8
C10—C9—H9	126.0	C113—C114—H114	119.8
C8—C9—H9	126.0	C114—C115—C116	120.2 (5)
Fe1—C9—H9	126.6	C114—C115—H115	119.9
C9—C10—C6	108.6 (5)	C116—C115—H115	119.9
C9—C10—Fe1	70.4 (3)	C111—C116—C115	119.7 (4)
C6—C10—Fe1	69.7 (3)	C111—C116—H116	120.1
C9—C10—H10	125.7	C115—C116—H116	120.1
C6—C10—H10	125.7	C122—C121—C126	118.4 (4)
Fe1—C10—H10	125.9	C122—C121—P1	120.6 (3)
N1—C21—C2	110.8 (3)	C126—C121—P1	120.4 (3)
N1—C21—H21A	109.5	C123—C122—C121	120.5 (5)
C2—C21—H21A	109.5	C123—C122—H122	119.8
N1—C21—H21B	109.5	C121—C122—H122	119.8
C2—C21—H21B	109.5	C122—C123—C124	120.5 (5)
H21A—C21—H21B	108.1	C122—C123—H123	119.7
C23—C22—N1	106.1 (4)	C124—C123—H123	119.7
C23—C22—H22	126.9	C125—C124—C123	119.3 (5)
N1—C22—H22	126.9	C125—C124—H124	120.4
C22—C23—N2	107.8 (4)	C123—C124—H124	120.4
C22—C23—H23	126.1	C124—C125—C126	120.3 (5)
N2—C23—H23	126.1	C124—C125—H125	119.9
N2—C24—N1	106.0 (3)	C126—C125—H125	119.9
N2—C24—Pd1	129.5 (3)	C125—C126—C121	121.0 (5)
N1—C24—Pd1	124.4 (3)	C125—C126—H126	119.5
N2—C25—C26B	113.2 (4)	C121—C126—H126	119.5
N2—C25—C26A	113.2 (4)		

Tableau 9 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le ligand L2

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C4	0.9659 (2)	0.35006 (16)	0.59172 (11)	0.0531 (4)
C5	1.0855 (2)	0.2930 (2)	0.64378 (13)	0.0692 (5)
H5	1.134315	0.217348	0.628013	0.083*
C6	1.1292 (3)	0.3527 (2)	0.71970 (14)	0.0755 (6)
H6	1.210374	0.317130	0.755763	0.091*
C7	1.0557 (3)	0.4645 (2)	0.74421 (13)	0.0741 (6)
H7	1.087167	0.501547	0.796622	0.089*
C8	0.9373 (3)	0.52147 (19)	0.69242 (12)	0.0682 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

H8	0.888735	0.596907	0.708797	0.082*
C9	0.8918 (2)	0.46333 (17)	0.61474 (10)	0.0545 (4)
C3	0.9405 (3)	0.2059 (2)	0.46267 (15)	0.0823 (7)
H3A	1.021534	0.157312	0.494833	0.123*
H3B	0.849660	0.151965	0.449810	0.123*
H3C	0.978978	0.235213	0.410819	0.123*
C2	0.7870 (2)	0.41190 (16)	0.49045 (11)	0.0535 (4)
C1	0.6909 (2)	0.42155 (17)	0.41077 (12)	0.0589 (5)
H1	0.627304	0.494323	0.401426	0.071*
C11	0.5973 (2)	0.35560 (16)	0.27424 (11)	0.0547 (4)
C12	0.6370 (2)	0.28154 (18)	0.20674 (12)	0.0620 (5)
H12	0.717800	0.221075	0.215493	0.074*
C13	0.5600 (2)	0.29494 (19)	0.12689 (12)	0.0654 (5)
H13	0.589414	0.244203	0.082446	0.079*
C16	0.4726 (2)	0.4431 (2)	0.25959 (12)	0.0658 (5)
H16	0.441403	0.492315	0.304335	0.079*
C15	0.3958 (2)	0.4574 (2)	0.18037 (12)	0.0668 (5)
H15	0.313915	0.517013	0.171738	0.080*
C14	0.4386 (2)	0.38392 (17)	0.11256 (11)	0.0564 (4)
C17	0.3915 (3)	0.3316 (2)	-0.03514 (13)	0.0819 (7)
H17A	0.323330	0.356126	-0.084249	0.123*
H17B	0.499236	0.347485	-0.045356	0.123*
H17C	0.377712	0.241174	-0.023799	0.123*
N3	0.89708 (16)	0.31770 (13)	0.51227 (9)	0.0543 (4)
N2	0.78008 (19)	0.50062 (13)	0.55049 (10)	0.0613 (4)
N1	0.68773 (17)	0.33691 (14)	0.35266 (9)	0.0581 (4)
O1	0.35304 (16)	0.40592 (13)	0.03640 (8)	0.0697 (4)

Tableau 10 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le ligand L2

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C4	0.0519 (9)	0.0504 (9)	0.0582 (10)	-0.0047 (7)	0.0116 (8)	0.0050 (7)
C5	0.0667 (12)	0.0627 (11)	0.0772 (13)	0.0062 (9)	0.0018 (10)	0.0062 (9)
C6	0.0737 (14)	0.0758 (14)	0.0745 (13)	-0.0105 (11)	-0.0064 (11)	0.0138 (10)
C7	0.0849 (15)	0.0766 (13)	0.0613 (11)	-0.0213 (12)	0.0084 (10)	0.0016 (10)
C8	0.0789 (14)	0.0622 (11)	0.0654 (12)	-0.0073 (10)	0.0166 (10)	-0.0038 (9)
C9	0.0589 (10)	0.0506 (9)	0.0560 (9)	-0.0035 (8)	0.0157 (8)	0.0048 (7)
C3	0.0814 (14)	0.0709 (13)	0.0927 (15)	0.0259 (11)	-0.0024 (12)	-0.0220 (11)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C2	0.0554 (10)	0.0467 (9)	0.0600 (10)	0.0026 (7)	0.0144 (8)	0.0059 (7)
C1	0.0607 (11)	0.0520 (9)	0.0650 (10)	0.0058 (8)	0.0115 (9)	0.0036 (8)
C11	0.0514 (9)	0.0486 (9)	0.0655 (11)	-0.0015 (7)	0.0130 (8)	-0.0002 (7)
C12	0.0656 (11)	0.0525 (9)	0.0694 (12)	0.0090 (8)	0.0138 (9)	-0.0040 (8)
C13	0.0751 (13)	0.0576 (10)	0.0661 (11)	0.0018 (9)	0.0204 (10)	-0.0111 (8)
C16	0.0623 (11)	0.0725 (12)	0.0629 (11)	0.0139 (9)	0.0079 (9)	-0.0155 (9)
C15	0.0619 (11)	0.0693 (11)	0.0690 (12)	0.0155 (9)	0.0051 (9)	-0.0086 (9)
C14	0.0579 (10)	0.0540 (9)	0.0581 (10)	-0.0091 (8)	0.0099 (8)	-0.0018 (8)
C17	0.1066 (18)	0.0773 (14)	0.0624 (12)	-0.0155 (12)	0.0108 (11)	-0.0109 (10)
N3	0.0525 (8)	0.0489 (7)	0.0627 (9)	0.0044 (6)	0.0123 (7)	0.0000 (6)
N2	0.0686 (10)	0.0523 (8)	0.0643 (9)	0.0076 (7)	0.0135 (8)	0.0001 (6)
N1	0.0572 (9)	0.0557 (8)	0.0624 (9)	0.0039 (7)	0.0112 (7)	0.0018 (7)
O1	0.0750 (9)	0.0739 (9)	0.0600 (8)	-0.0028 (7)	0.0050 (7)	-0.0049 (6)

Tableau 11 : Distances interatomiques (Å) dans le ligand L2

C4—N3	1.378 (2)	C1—N1	1.267 (2)
C4—C5	1.381 (3)	C1—H1	0.9300
C4—C9	1.394 (3)	C11—C12	1.381 (2)
C5—C6	1.371 (3)	C11—C16	1.397 (3)
C5—H5	0.9300	C11—N1	1.412 (2)
C6—C7	1.386 (3)	C12—C13	1.376 (3)
C6—H6	0.9300	C12—H12	0.9300
C7—C8	1.371 (3)	C13—C14	1.386 (3)
C7—H7	0.9300	C13—H13	0.9300
C8—C9	1.391 (3)	C16—C15	1.367 (3)
C8—H8	0.9300	C16—H16	0.9300
C9—N2	1.381 (2)	C15—C14	1.391 (3)
C3—N3	1.463 (2)	C15—H15	0.9300
C3—H3A	0.9600	C14—O1	1.368 (2)
C3—H3B	0.9600	C17—O1	1.431 (2)
C3—H3C	0.9600	C17—H17A	0.9600
C2—N2	1.325 (2)	C17—H17B	0.9600
C2—N3	1.373 (2)	C17—H17C	0.9600
C2—C1	1.441 (3)		

Tableau 12 : Angles de liaison (°) dans le ligand L2

N3—C4—C5	131.95 (17)	C12—C11—C16	117.82 (17)
N3—C4—C9	106.11 (15)	C12—C11—N1	116.85 (16)
C5—C4—C9	121.93 (17)	C16—C11—N1	125.34 (16)
C6—C5—C4	117.1 (2)	C13—C12—C11	121.66 (17)
C6—C5—H5	121.4	C13—C12—H12	119.2
C4—C5—H5	121.4	C11—C12—H12	119.2
C5—C6—C7	121.8 (2)	C12—C13—C14	120.11 (16)
C5—C6—H6	119.1	C12—C13—H13	119.9
C7—C6—H6	119.1	C14—C13—H13	119.9
C8—C7—C6	121.06 (19)	C15—C16—C11	120.90 (17)
C8—C7—H7	119.5	C15—C16—H16	119.5
C6—C7—H7	119.5	C11—C16—H16	119.5
C7—C8—C9	118.18 (19)	C16—C15—C14	120.75 (18)
C7—C8—H8	120.9	C16—C15—H15	119.6
C9—C8—H8	120.9	C14—C15—H15	119.6
N2—C9—C8	130.30 (17)	O1—C14—C13	125.61 (16)
N2—C9—C4	109.83 (15)	O1—C14—C15	115.65 (17)
C8—C9—C4	119.86 (17)	C13—C14—C15	118.73 (18)
N3—C3—H3A	109.5	O1—C17—H17A	109.5
N3—C3—H3B	109.5	O1—C17—H17B	109.5
H3A—C3—H3B	109.5	H17A—C17—H17B	109.5
N3—C3—H3C	109.5	O1—C17—H17C	109.5
H3A—C3—H3C	109.5	H17A—C17—H17C	109.5
H3B—C3—H3C	109.5	H17B—C17—H17C	109.5
N2—C2—N3	112.59 (15)	C2—N3—C4	106.28 (14)
N2—C2—C1	121.35 (15)	C2—N3—C3	128.69 (16)
N3—C2—C1	126.01 (15)	C4—N3—C3	125.01 (15)
N1—C1—C2	124.00 (16)	C2—N2—C9	105.18 (14)
N1—C1—H1	118.0	C1—N1—C11	121.11 (15)
C2—C1—H1	118.0	C14—O1—C17	117.76 (16)

Tableau 13 : Angles de torsion (°) dans le ligand L2

N3—C4—C5—C6	178.50 (17)	C12—C13—C14—C15	-0.8 (3)
C9—C4—C5—C6	-0.1 (3)	C16—C15—C14—O1	179.66 (17)
C4—C5—C6—C7	0.9 (3)	C16—C15—C14—C13	0.5 (3)
C5—C6—C7—C8	-1.1 (3)	N2—C2—N3—C4	-0.60 (19)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C6—C7—C8—C9	0.5 (3)	C1—C2—N3—C4	176.86 (15)
C7—C8—C9—N2	-178.50 (18)	N2—C2—N3—C3	-178.89 (19)
C7—C8—C9—C4	0.2 (3)	C1—C2—N3—C3	-1.4 (3)
N3—C4—C9—N2	-0.40 (18)	C5—C4—N3—C2	-178.18 (18)
C5—C4—C9—N2	178.52 (16)	C9—C4—N3—C2	0.58 (17)
N3—C4—C9—C8	-179.35 (15)	C5—C4—N3—C3	0.2 (3)
C5—C4—C9—C8	-0.4 (3)	C9—C4—N3—C3	178.96 (18)
N2—C2—C1—N1	-176.89 (18)	N3—C2—N2—C9	0.35 (19)
N3—C2—C1—N1	5.9 (3)	C1—C2—N2—C9	-177.25 (14)
C16—C11—C12—C13	1.7 (3)	C8—C9—N2—C2	178.85 (18)
N1—C11—C12—C13	-177.86 (16)	C4—C9—N2—C2	0.04 (18)
C11—C12—C13—C14	-0.4 (3)	C2—C1—N1—C11	-176.57 (15)
C12—C11—C16—C15	-1.9 (3)	C12—C11—N1—C1	160.44 (17)
N1—C11—C16—C15	177.59 (17)	C16—C11—N1—C1	-19.1 (3)
C11—C16—C15—C14	0.8 (3)	C13—C14—O1—C17	-0.2 (3)
C12—C13—C14—O1	-179.80 (15)	C15—C14—O1—C17	-179.31 (17)

Tableau 14: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le complexe 1

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	0.29090 (3)	0.31468 (2)	0.32066 (2)	0.02733 (6)
Cl1	0.00569 (18)	0.18444 (15)	0.27846 (15)	0.0319 (3)
Cl2	0.53312 (18)	0.18063 (16)	0.31086 (15)	0.0328 (3)
N3	0.2479 (6)	0.7632 (4)	0.3485 (4)	0.0228 (7)
C3	0.2059 (9)	0.8870 (6)	0.4244 (6)	0.0314 (11)
H3A	0.2104	0.9682	0.3778	0.047*
H3B	0.2890	0.9051	0.4911	0.047*
H3C	0.0908	0.8683	0.4539	0.047*
C12	0.1548 (7)	0.4540 (6)	0.7228 (5)	0.0247 (9)
H12	0.1197	0.5441	0.7189	0.030*
C13	0.1352 (7)	0.3840 (6)	0.8262 (5)	0.0263 (9)
H13	0.0866	0.4279	0.8922	0.032*
C1	0.2277 (7)	0.5792 (5)	0.4982 (5)	0.0218 (8)
H1	0.1946	0.6387	0.5610	0.026*
C14	0.1871 (7)	0.2474 (6)	0.8343 (5)	0.0272 (9)
C2	0.2560 (6)	0.6293 (5)	0.3796 (5)	0.0213 (8)
N2	0.2935 (6)	0.5432 (4)	0.2872 (4)	0.0213 (7)
C6	0.3213 (9)	0.8313 (7)	0.0309 (6)	0.0324 (11)
H6	0.3275	0.8992	-0.0252	0.039*

Données cristallographiques et calculs théoriques

C7	0.3469 (9)	0.6902 (7)	-0.0071 (5)	0.0315 (11)
H7	0.3682	0.6678	-0.0874	0.038*
N1	0.2503 (6)	0.4500 (5)	0.5128 (4)	0.0217 (7)
C11	0.2281 (6)	0.3879 (5)	0.6236 (5)	0.0210 (8)
C15	0.2607 (8)	0.1837 (6)	0.7347 (6)	0.0290 (10)
H15	0.2971	0.0940	0.7389	0.035*
C17	0.1642 (10)	0.1715 (8)	0.9492 (7)	0.0404 (15)
H17A	0.1126	0.2310	1.0081	0.061*
H17B	0.2759	0.1511	0.9798	0.061*
H17C	0.0896	0.0847	0.9324	0.061*
C5	0.2872 (8)	0.8714 (6)	0.1488 (5)	0.0288 (10)
H5	0.2697	0.9639	0.1738	0.035*
C8	0.3412 (8)	0.5861 (6)	0.0715 (6)	0.0292 (10)
H8	0.3582	0.4935	0.0462	0.035*
C4	0.2809 (7)	0.7641 (5)	0.2273 (5)	0.0219 (8)
C9	0.3091 (6)	0.6239 (5)	0.1904 (5)	0.0215 (8)
C16	0.2805 (8)	0.2520 (5)	0.6294 (5)	0.0272 (10)
H16	0.3281	0.2079	0.5631	0.033*

Tableau 15 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le complexe 1

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.03184 (10)	0.01954 (9)	0.03138 (11)	0.00661 (6)	0.00408 (7)	0.00031 (6)
Cl1	0.0265 (5)	0.0264 (6)	0.0428 (7)	0.0016 (4)	0.0042 (5)	0.0016 (5)
Cl2	0.0258 (5)	0.0271 (6)	0.0457 (8)	0.0079 (4)	-0.0001 (5)	-0.0031 (5)
N3	0.0288 (19)	0.0156 (16)	0.0236 (18)	0.0022 (14)	-0.0003 (15)	0.0005 (14)
C3	0.047 (3)	0.018 (2)	0.030 (3)	0.007 (2)	-0.002 (2)	-0.0019 (18)
C12	0.030 (2)	0.022 (2)	0.024 (2)	0.0073 (17)	0.0039 (17)	0.0029 (17)
C13	0.030 (2)	0.027 (2)	0.023 (2)	0.0073 (18)	0.0021 (17)	0.0023 (18)
C1	0.026 (2)	0.0138 (16)	0.025 (2)	0.0002 (14)	0.0041 (16)	0.0015 (15)
C14	0.028 (2)	0.026 (2)	0.029 (2)	0.0029 (18)	-0.0003 (18)	0.0085 (19)
C2	0.0236 (19)	0.0152 (17)	0.026 (2)	0.0028 (14)	0.0019 (16)	0.0039 (15)
N2	0.0252 (18)	0.0144 (15)	0.0246 (18)	0.0028 (13)	0.0023 (14)	0.0025 (13)
C6	0.044 (3)	0.027 (2)	0.028 (3)	0.005 (2)	0.004 (2)	0.010 (2)
C7	0.041 (3)	0.030 (3)	0.025 (2)	0.005 (2)	0.007 (2)	0.006 (2)
N1	0.0250 (18)	0.0188 (16)	0.0214 (17)	0.0038 (13)	0.0021 (14)	0.0005 (14)
C11	0.0219 (18)	0.0175 (18)	0.023 (2)	0.0014 (14)	0.0003 (15)	0.0019 (15)
C15	0.036 (3)	0.020 (2)	0.032 (3)	0.0054 (18)	0.001 (2)	0.0065 (19)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C17	0.045 (3)	0.044 (4)	0.036 (3)	0.009 (3)	0.003 (3)	0.020 (3)
C5	0.038 (3)	0.020 (2)	0.028 (2)	0.0012 (19)	0.001 (2)	0.0054 (18)
C8	0.034 (3)	0.023 (2)	0.031 (3)	0.0037 (19)	0.008 (2)	0.0024 (19)
C4	0.024 (2)	0.0162 (17)	0.025 (2)	0.0000 (14)	-0.0010 (16)	0.0016 (15)
C9	0.0220 (19)	0.0183 (18)	0.024 (2)	0.0017 (14)	0.0017 (15)	0.0033 (15)
C16	0.034 (3)	0.0156 (18)	0.032 (3)	0.0048 (17)	0.004 (2)	0.0012 (17)

Tableau 16 : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 1

Hg1—N2	2.232 (4)	C2—N2	1.330 (7)
Hg1—Cl2	2.3716 (14)	N2—C9	1.370 (6)
Hg1—Cl1	2.4245 (15)	C6—C5	1.386 (9)
Hg1—N1	2.469 (4)	C6—C7	1.416 (9)
N3—C2	1.352 (6)	C6—H6	0.9300
N3—C4	1.385 (7)	C7—C8	1.367 (8)
N3—C3	1.473 (7)	C7—H7	0.9300
C3—H3A	0.9600	N1—C11	1.415 (7)
C3—H3B	0.9600	C11—C16	1.401 (7)
C3—H3C	0.9600	C15—C16	1.388 (8)
C12—C13	1.378 (7)	C15—H15	0.9300
C12—C11	1.399 (7)	C17—H17A	0.9600
C12—H12	0.9300	C17—H17B	0.9600
C13—C14	1.409 (8)	C17—H17C	0.9600
C13—H13	0.9300	C5—C4	1.390 (7)
C1—N1	1.282 (6)	C5—H5	0.9300
C1—C2	1.453 (7)	C8—C9	1.387 (8)
C1—H1	0.9300	C8—H8	0.9300
C14—C15	1.394 (9)	C4—C9	1.410 (7)
C14—C17	1.522 (8)	C16—H16	0.9300

Tableau 17 : Angles de liaison (°) dans le complexe 1

N2—Hg1—Cl2	126.07 (12)	C7—C6—H6	118.9
N2—Hg1—Cl1	112.27 (12)	C8—C7—C6	121.5 (6)
Cl2—Hg1—Cl1	116.40 (5)	C8—C7—H7	119.2
N2—Hg1—N1	71.31 (15)	C6—C7—H7	119.2
Cl2—Hg1—N1	117.34 (11)	C1—N1—C11	123.3 (4)
Cl1—Hg1—N1	102.38 (11)	C1—N1—Hg1	112.2 (3)
C2—N3—C4	107.1 (4)	C11—N1—Hg1	123.9 (3)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C2—N3—C3	128.2 (5)	C12—C11—C16	120.3 (5)
C4—N3—C3	124.7 (4)	C12—C11—N1	123.4 (4)
N3—C3—H3A	109.5	C16—C11—N1	116.2 (5)
N3—C3—H3B	109.5	C16—C15—C14	121.0 (5)
H3A—C3—H3B	109.5	C16—C15—H15	119.5
N3—C3—H3C	109.5	C14—C15—H15	119.5
H3A—C3—H3C	109.5	C14—C17—H17A	109.5
H3B—C3—H3C	109.5	C14—C17—H17B	109.5
C13—C12—C11	119.3 (5)	H17A—C17—H17B	109.5
C13—C12—H12	120.4	C14—C17—H17C	109.5
C11—C12—H12	120.4	H17A—C17—H17C	109.5
C12—C13—C14	121.4 (5)	H17B—C17—H17C	109.5
C12—C13—H13	119.3	C6—C5—C4	115.5 (5)
C14—C13—H13	119.3	C6—C5—H5	122.3
N1—C1—C2	117.4 (5)	C4—C5—H5	122.3
N1—C1—H1	121.3	C7—C8—C9	117.4 (5)
C2—C1—H1	121.3	C7—C8—H8	121.3
C15—C14—C13	118.4 (5)	C9—C8—H8	121.3
C15—C14—C17	120.9 (5)	N3—C4—C5	131.9 (5)
C13—C14—C17	120.7 (6)	N3—C4—C9	105.5 (4)
N2—C2—N3	112.1 (4)	C5—C4—C9	122.6 (5)
N2—C2—C1	121.9 (4)	N2—C9—C8	130.3 (5)
N3—C2—C1	126.1 (5)	N2—C9—C4	108.9 (4)
C2—N2—C9	106.4 (4)	C8—C9—C4	120.8 (5)
C2—N2—Hg1	116.3 (3)	C15—C16—C11	119.5 (5)
C9—N2—Hg1	137.0 (4)	C15—C16—H16	120.3
C5—C6—C7	122.2 (5)	C11—C16—H16	120.3
C5—C6—H6	118.9		

Tableau 18 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le complexe 2

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Hg1	0.191638 (19)	0.497574 (10)	1.18854 (2)	0.05132 (11)	
Cl1	0.13903 (13)	0.41940 (7)	1.32853 (13)	0.0534 (3)	
Cl2	-0.00228 (14)	0.57028 (7)	1.08810 (15)	0.0631 (4)	
N1	0.3832 (4)	0.56045 (18)	1.3707 (4)	0.0384 (9)	
N2	0.4195 (4)	0.48014 (19)	1.1845 (4)	0.0395 (10)	
N3	0.6663 (4)	0.49354 (17)	1.2616 (4)	0.0398 (10)	

Données cristallographiques et calculs théoriques

O1	0.2255 (5)	0.7177 (2)	1.7012 (4)	0.0783 (14)	
C1	0.5151 (5)	0.5503 (2)	1.3701 (5)	0.0406 (12)	
H1	0.5979	0.5691	1.4305	0.049*	
C2	0.5327 (5)	0.5090 (2)	1.2738 (5)	0.0387 (12)	
C3	0.8144 (5)	0.5192 (3)	1.3364 (6)	0.0553 (15)	
H3A	0.8457	0.5468	1.2826	0.083*	
H3B	0.8857	0.4862	1.3653	0.083*	
H3C	0.8083	0.5412	1.4101	0.083*	
C4	0.6367 (5)	0.4533 (2)	1.1597 (5)	0.0364 (11)	
C5	0.7311 (5)	0.4238 (2)	1.1064 (5)	0.0472 (13)	
H5	0.8344	0.4293	1.1397	0.057*	
C6	0.6637 (5)	0.3863 (3)	1.0018 (5)	0.0546 (15)	
H6	0.7233	0.3659	0.9632	0.066*	
C7	0.5073 (5)	0.3776 (3)	0.9510 (6)	0.0544 (14)	
H7	0.4657	0.3519	0.8798	0.065*	
C8	0.4150 (5)	0.4069 (3)	1.0063 (5)	0.0511 (14)	
H8	0.3116	0.4014	0.9732	0.061*	
C9	0.4810 (5)	0.4446 (2)	1.1122 (4)	0.0367 (11)	
C11	0.3557 (5)	0.6005 (2)	1.4598 (5)	0.0401 (11)	
C12	0.4619 (5)	0.6366 (3)	1.5501 (5)	0.0545 (14)	
H12	0.5617	0.6341	1.5562	0.065*	
C13	0.4222 (6)	0.6762 (3)	1.6313 (6)	0.0586 (15)	
H13	0.4948	0.7008	1.6896	0.070*	
C14	0.2767 (6)	0.6793 (3)	1.6262 (6)	0.0515 (14)	
C15	0.1702 (6)	0.6431 (3)	1.5407 (6)	0.0610 (16)	
H15	0.0715	0.6449	1.5379	0.073*	
C16	0.2081 (5)	0.6042 (2)	1.4590 (6)	0.0523 (14)	
H16	0.1344	0.5797	1.4017	0.063*	
C17	0.3321 (8)	0.7558 (3)	1.7949 (7)	0.093 (2)	
H17A	0.4120	0.7306	1.8499	0.140*	
H17B	0.2838	0.7766	1.8466	0.140*	
H17C	0.3721	0.7856	1.7512	0.140*	
O1A	0.3126 (7)	0.3280 (4)	0.6535 (6)	0.135 (2)	
C1A	0.2348 (17)	0.2853 (7)	0.5976 (15)	0.119 (5)	0.640 (8)
H1A	0.2407	0.2734	0.5183	0.143*	0.640 (8)
N4	0.1438 (7)	0.2548 (3)	0.6400 (8)	0.094 (2)	

Données cristallographiques et calculs théoriques

C3A	0.130 (2)	0.2701 (8)	0.7703 (17)	0.160 (5)	0.640 (8)
H3A1	0.2070	0.2488	0.8379	0.241*	0.640 (8)
H3A2	0.0335	0.2574	0.7703	0.241*	0.640 (8)
H3A3	0.1415	0.3137	0.7851	0.241*	0.640 (8)
C4A	0.031 (2)	0.2114 (9)	0.572 (2)	0.160 (5)	0.640 (8)
H4A1	0.0761	0.1774	0.5438	0.241*	0.640 (8)
H4A2	-0.0411	0.2310	0.4986	0.241*	0.640 (8)
H4A3	-0.0187	0.1965	0.6292	0.241*	0.640 (8)
C1B	0.204 (3)	0.3084 (10)	0.679 (3)	0.119 (5)	0.360 (8)
H1B	0.1635	0.3331	0.7271	0.143*	0.360 (8)
C3B	0.006 (3)	0.2300 (14)	0.666 (4)	0.160 (5)	0.360 (8)
H3B1	0.0378	0.2034	0.7407	0.241*	0.360 (8)
H3B2	-0.0562	0.2073	0.5922	0.241*	0.360 (8)
H3B3	-0.0501	0.2639	0.6825	0.241*	0.360 (8)
C4B	0.184 (4)	0.2105 (12)	0.564 (3)	0.160 (5)	0.360 (8)
H4B1	0.2001	0.2305	0.4924	0.241*	0.360 (8)
H4B2	0.1043	0.1810	0.5321	0.241*	0.360 (8)
H4B3	0.2738	0.1899	0.6161	0.241*	0.360 (8)

Tableau 19 : Facteurs d'agitation anisotrope (\AA^2) dans le complexe 2

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.02853 (13)	0.05919 (18)	0.06527 (18)	0.00706 (9)	0.01508 (10)	0.00506 (11)
Cl1	0.0379 (6)	0.0679 (9)	0.0537 (8)	-0.0006 (6)	0.0151 (6)	0.0084 (7)
Cl2	0.0391 (7)	0.0753 (11)	0.0728 (10)	0.0200 (6)	0.0168 (7)	0.0113 (8)
N1	0.0303 (19)	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0006 (16)	0.0173 (18)	0.0018 (19)
N2	0.0210 (19)	0.048 (2)	0.048 (3)	0.0030 (16)	0.0102 (18)	0.004 (2)
N3	0.0228 (19)	0.052 (3)	0.045 (2)	0.0031 (16)	0.0113 (18)	0.004 (2)
O1	0.077 (3)	0.080 (4)	0.088 (3)	-0.004 (2)	0.043 (3)	-0.028 (3)
C1	0.030 (2)	0.050 (3)	0.043 (3)	0.000 (2)	0.014 (2)	-0.002 (2)
C2	0.028 (2)	0.042 (3)	0.046 (3)	0.0048 (19)	0.013 (2)	0.011 (2)
C3	0.022 (3)	0.080 (4)	0.062 (4)	-0.009 (2)	0.012 (3)	-0.012 (3)
C4	0.024 (2)	0.045 (3)	0.039 (3)	-0.0005 (19)	0.011 (2)	0.002 (2)
C5	0.028 (2)	0.065 (4)	0.050 (3)	0.005 (2)	0.014 (2)	0.008 (3)
C6	0.038 (3)	0.069 (4)	0.058 (4)	0.011 (3)	0.020 (3)	-0.005 (3)
C7	0.044 (3)	0.063 (4)	0.053 (3)	0.002 (2)	0.012 (3)	-0.008 (3)
C8	0.023 (2)	0.065 (4)	0.060 (4)	0.002 (2)	0.008 (2)	0.002 (3)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C9	0.029 (2)	0.042 (3)	0.040 (3)	0.004 (2)	0.014 (2)	0.008 (2)
C11	0.033 (2)	0.039 (3)	0.049 (3)	0.004 (2)	0.015 (2)	0.004 (2)
C12	0.036 (3)	0.066 (4)	0.058 (3)	0.005 (2)	0.011 (3)	-0.005 (3)
C13	0.052 (3)	0.063 (4)	0.055 (4)	-0.004 (3)	0.010 (3)	-0.014 (3)
C14	0.057 (3)	0.049 (4)	0.055 (4)	0.004 (3)	0.028 (3)	-0.003 (3)
C15	0.046 (3)	0.063 (4)	0.085 (4)	-0.004 (3)	0.038 (3)	-0.013 (3)
C16	0.040 (3)	0.051 (3)	0.072 (4)	-0.005 (2)	0.028 (3)	-0.015 (3)
C17	0.110 (6)	0.087 (6)	0.099 (6)	-0.019 (4)	0.057 (5)	-0.039 (4)
O1A	0.120 (5)	0.157 (6)	0.119 (5)	-0.060 (5)	0.029 (4)	-0.014 (5)
C1A	0.097 (10)	0.120 (13)	0.132 (16)	-0.022 (9)	0.029 (10)	0.001 (10)
N4	0.072 (4)	0.072 (4)	0.123 (6)	-0.008 (3)	0.013 (4)	-0.005 (4)
C3A	0.175 (11)	0.117 (9)	0.167 (12)	-0.028 (8)	0.032 (10)	-0.029 (8)
C4A	0.175 (11)	0.117 (9)	0.167 (12)	-0.028 (8)	0.032 (10)	-0.029 (8)
C1B	0.097 (10)	0.120 (13)	0.132 (16)	-0.022 (9)	0.029 (10)	0.001 (10)
C3B	0.175 (11)	0.117 (9)	0.167 (12)	-0.028 (8)	0.032 (10)	-0.029 (8)
C4B	0.175 (11)	0.117 (9)	0.167 (12)	-0.028 (8)	0.032 (10)	-0.029 (8)

Tableau 20 : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 2

Hg1—N2	2.216 (4)	C12—H12	0.9300
Hg1—Cl2	2.3868 (13)	C13—C14	1.368 (7)
Hg1—Cl1	2.4570 (14)	C13—H13	0.9300
Hg1—N1	2.580 (4)	C14—C15	1.366 (8)
Hg1—Cl2 ⁱ	3.2956 (16)	C15—C16	1.369 (7)
Hg1—Hg1 ⁱ	4.4712 (4)	C15—H15	0.9300
N1—C1	1.276 (5)	C16—H16	0.9300
N1—C11	1.402 (6)	C17—H17A	0.9600
N2—C2	1.335 (6)	C17—H17B	0.9600
N2—C9	1.377 (6)	C17—H17C	0.9600
N3—C2	1.365 (6)	O1A—C1A	1.212 (13)
N3—C4	1.371 (6)	O1A—C1B	1.233 (16)
N3—C3	1.472 (6)	C1A—N4	1.298 (13)
O1—C14	1.375 (7)	C1A—H1A	0.9300
O1—C17	1.430 (8)	N4—C1B	1.302 (17)
C1—C2	1.441 (6)	N4—C4B	1.408 (18)
C1—H1	0.9300	N4—C4A	1.429 (14)
C3—H3A	0.9600	N4—C3A	1.521 (16)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C3—H3B	0.9600	N4—C3B	1.54 (2)
C3—H3C	0.9600	C3A—H3A1	0.9600
C4—C5	1.387 (6)	C3A—H3A2	0.9600
C4—C9	1.402 (6)	C3A—H3A3	0.9600
C5—C6	1.373 (7)	C4A—H4A1	0.9600
C5—H5	0.9300	C4A—H4A2	0.9600
C6—C7	1.408 (7)	C4A—H4A3	0.9600
C6—H6	0.9300	C1B—H1B	0.9300
C7—C8	1.385 (7)	C3B—H3B1	0.9600
C7—H7	0.9300	C3B—H3B2	0.9600
C8—C9	1.383 (7)	C3B—H3B3	0.9600
C8—H8	0.9300	C4B—H4B1	0.9600
C11—C12	1.386 (7)	C4B—H4B2	0.9600
C11—C16	1.404 (6)	C4B—H4B3	0.9600
C12—C13	1.383 (7)		

Code de symétrie : (i) -x, -y+1, -z+2.

Tableau 21 : Angles de liaison (°) dans le complexe 2

N2—Hg1—Cl2	135.05 (11)	C11—C12—H12	119.4
N2—Hg1—Cl1	107.98 (11)	C14—C13—C12	120.3 (5)
Cl2—Hg1—Cl1	116.96 (5)	C14—C13—H13	119.9
N2—Hg1—N1	70.97 (13)	C12—C13—H13	119.9
Cl2—Hg1—N1	103.50 (9)	C15—C14—C13	119.8 (5)
Cl1—Hg1—N1	96.98 (9)	C15—C14—O1	115.4 (5)
N2—Hg1—Cl2 ⁱ	97.45 (11)	C13—C14—O1	124.8 (5)
Cl2—Hg1—Cl2 ⁱ	77.39 (5)	C14—C15—C16	120.3 (5)
Cl1—Hg1—Cl2 ⁱ	96.03 (4)	C14—C15—H15	119.8
N1—Hg1—Cl2 ⁱ	164.78 (8)	C16—C15—H15	119.8
N2—Hg1—Hg1 ⁱ	118.25 (11)	C15—C16—C11	121.5 (5)
Cl2—Hg1—Hg1 ⁱ	46.00 (4)	C15—C16—H16	119.2
Cl1—Hg1—Hg1 ⁱ	108.63 (3)	C11—C16—H16	119.2
N1—Hg1—Hg1 ⁱ	146.70 (9)	O1—C17—H17A	109.5
Cl2 ⁱ —Hg1—Hg1 ⁱ	31.40 (2)	O1—C17—H17B	109.5
C1—N1—C11	122.3 (4)	H17A—C17—H17B	109.5
C1—N1—Hg1	109.6 (3)	O1—C17—H17C	109.5
C11—N1—Hg1	128.2 (3)	H17A—C17—H17C	109.5

Données cristallographiques et calculs théoriques

C2—N2—C9	106.9 (4)	H17B—C17—H17C	109.5
C2—N2—Hg1	116.8 (3)	C1A—O1A—C1B	55.8 (13)
C9—N2—Hg1	136.3 (3)	O1A—C1A—N4	125.0 (13)
C2—N3—C4	107.7 (4)	O1A—C1A—H1A	117.5
C2—N3—C3	126.5 (4)	N4—C1A—H1A	117.5
C4—N3—C3	125.6 (4)	C1A—N4—C1B	52.2 (12)
C14—O1—C17	118.1 (5)	C1A—N4—C4B	77.5 (15)
N1—C1—C2	118.5 (4)	C1B—N4—C4B	128.6 (16)
N1—C1—H1	120.7	C1A—N4—C4A	128.6 (13)
C2—C1—H1	120.7	C1B—N4—C4A	157.8 (16)
N2—C2—N3	110.7 (4)	C4B—N4—C4A	63.3 (12)
N2—C2—C1	124.2 (4)	C1A—N4—C3A	120.9 (11)
N3—C2—C1	125.2 (4)	C1B—N4—C3A	70.7 (12)
N3—C3—H3A	109.5	C4B—N4—C3A	146.8 (16)
N3—C3—H3B	109.5	C4A—N4—C3A	109.8 (11)
H3A—C3—H3B	109.5	C1A—N4—C3B	165.0 (17)
N3—C3—H3C	109.5	C1B—N4—C3B	124.0 (15)
H3A—C3—H3C	109.5	C4B—N4—C3B	107.3 (15)
H3B—C3—H3C	109.5	C4A—N4—C3B	47.9 (12)
N3—C4—C5	131.3 (4)	C3A—N4—C3B	62.6 (14)
N3—C4—C9	106.3 (4)	N4—C3A—H3A1	109.5
C5—C4—C9	122.4 (5)	N4—C3A—H3A2	109.5
C6—C5—C4	116.4 (4)	N4—C3A—H3A3	109.5
C6—C5—H5	121.8	N4—C4A—H4A1	109.5
C4—C5—H5	121.8	N4—C4A—H4A2	109.5
C5—C6—C7	122.2 (5)	N4—C4A—H4A3	109.5
C5—C6—H6	118.9	O1A—C1B—N4	122.9 (17)
C7—C6—H6	118.9	O1A—C1B—H1B	118.5
C8—C7—C6	120.5 (5)	N4—C1B—H1B	118.5
C8—C7—H7	119.7	N4—C3B—H3B1	109.5
C6—C7—H7	119.7	N4—C3B—H3B2	109.5
C9—C8—C7	118.0 (4)	H3B1—C3B—H3B2	109.5
C9—C8—H8	121.0	N4—C3B—H3B3	109.5
C7—C8—H8	121.0	H3B1—C3B—H3B3	109.5
N2—C9—C8	131.2 (4)	H3B2—C3B—H3B3	109.5
N2—C9—C4	108.4 (4)	N4—C4B—H4B1	109.5

Données cristallographiques et calculs théoriques

C8—C9—C4	120.3 (4)	N4—C4B—H4B2	109.5
C12—C11—N1	125.8 (4)	H4B1—C4B—H4B2	109.5
C12—C11—C16	116.7 (5)	N4—C4B—H4B3	109.5
N1—C11—C16	117.4 (4)	H4B1—C4B—H4B3	109.5
C13—C12—C11	121.3 (5)	H4B2—C4B—H4B3	109.5
C13—C12—H12	119.4		

Code de symétrie : (i) -x, -y+1, -z+2.

Tableau 22 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le complexe 3

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Hg1	0.5514 (1)	0.4847 (1)	0.1682 (1)	0.05813 (9)	
Cl1	0.6603 (2)	0.2373 (1)	0.3013 (1)	0.0647 (3)	
Cl2	0.2942 (1)	0.5367 (2)	0.0816 (1)	0.0732 (4)	
N1	0.3665 (4)	0.5725 (4)	0.3772 (3)	0.0446 (7)	
N2	0.5781 (4)	0.6961 (3)	0.1561 (3)	0.0450 (7)	
N3	0.5200 (4)	0.8864 (4)	0.2299 (4)	0.0498 (7)	
C4	0.6354 (5)	0.9074 (4)	0.1161 (4)	0.0480 (8)	
C5	0.7137 (7)	1.0174 (6)	0.0516 (5)	0.0642 (12)	
H5	0.6880	1.0982	0.0808	0.07700*	
C1	0.3772 (5)	0.6955 (5)	0.3635 (4)	0.0483 (8)	
H1	0.3143	0.7459	0.4239	0.05800*	
C14	0.0616 (5)	0.3527 (6)	0.6940 (5)	0.0633 (12)	
H14	-0.0057	0.3029	0.7630	0.07600*	
C11	0.2622 (4)	0.5006 (5)	0.4885 (4)	0.0441 (8)	
C9	0.6704 (5)	0.7876 (4)	0.0706 (4)	0.0462 (8)	
C6	0.8300 (7)	0.9993 (7)	-0.0565 (6)	0.0769 (15)	
H6	0.8853	1.0699	-0.1016	0.09200*	
C16	0.2426 (5)	0.3768 (5)	0.4812 (4)	0.0539 (10)	
H16	0.2963	0.3428	0.4076	0.06500*	
C2	0.4905 (4)	0.7584 (4)	0.2504 (4)	0.0419 (7)	
C15	0.1418 (5)	0.3034 (5)	0.5846 (5)	0.0596 (11)	
C12	0.1807 (6)	0.5514 (7)	0.5973 (5)	0.0639 (13)	
H12	0.1922	0.6361	0.6014	0.07700*	
C7	0.8691 (7)	0.8811 (7)	-0.1020 (6)	0.0797 (16)	
H7	0.9503	0.8743	-0.1758	0.09600*	
C13	0.0822 (6)	0.4759 (8)	0.6999 (5)	0.0728 (15)	
H13	0.0292	0.5092	0.7740	0.08700*	

Données cristallographiques et calculs théoriques

C8	0.7904 (7)	0.7710 (6)	-0.0407 (5)	0.0717 (14)	
H8	0.8162	0.6916	-0.0719	0.08600*	
C3	0.4498 (8)	0.9807 (7)	0.3161 (6)	0.0755 (15)	
H3A	0.4915	1.0644	0.2780	0.11300*	
H3B	0.3364	1.0128	0.3204	0.11300*	
H3C	0.4752	0.9269	0.4067	0.11300*	
Br1A	0.0916 (11)	0.1382 (6)	0.552 (2)	0.090 (2)	0.42 (3)
Br1B	0.1325 (13)	0.1304 (4)	0.5914 (6)	0.0800 (14)	0.58 (3)

Tableau 23 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le complexe 3

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.07196 (15)	0.04236 (10)	0.05309 (11)	-0.01622 (8)	0.00210 (8)	-0.01557 (7)
Cl1	0.0950 (9)	0.0379 (4)	0.0638 (6)	-0.0149 (5)	-0.0195 (6)	-0.0172 (4)
Cl2	0.0469 (6)	0.1240 (12)	0.0556 (6)	-0.0270 (6)	0.0151 (5)	-0.0484 (7)
N1	0.0403 (16)	0.0551 (18)	0.0381 (14)	-0.0169 (14)	0.0005 (12)	-0.0156 (13)
N2	0.0476 (18)	0.0404 (15)	0.0430 (15)	-0.0131 (13)	-0.0012 (13)	-0.0124 (13)
N3	0.060 (2)	0.0458 (17)	0.0508 (18)	-0.0170 (15)	-0.0126 (15)	-0.0186 (15)
C4	0.053 (2)	0.0428 (18)	0.051 (2)	-0.0160 (16)	-0.0190 (17)	-0.0077 (16)
C5	0.082 (3)	0.060 (3)	0.063 (3)	-0.042 (3)	-0.019 (2)	-0.008 (2)
C1	0.046 (2)	0.054 (2)	0.0437 (18)	-0.0132 (17)	0.0010 (15)	-0.0204 (17)
C14	0.039 (2)	0.073 (3)	0.051 (2)	-0.011 (2)	0.0036 (17)	-0.003 (2)
C11	0.0358 (18)	0.054 (2)	0.0360 (16)	-0.0125 (15)	-0.0052 (13)	-0.0083 (15)
C9	0.050 (2)	0.0414 (18)	0.0435 (18)	-0.0173 (16)	-0.0068 (16)	-0.0060 (15)
C6	0.087 (4)	0.078 (4)	0.072 (3)	-0.055 (3)	-0.015 (3)	0.000 (3)
C16	0.051 (2)	0.0427 (19)	0.047 (2)	-0.0073 (17)	0.0059 (17)	-0.0071 (17)
C2	0.046 (2)	0.0387 (16)	0.0411 (17)	-0.0118 (14)	-0.0093 (15)	-0.0107 (14)
C15	0.046 (2)	0.0392 (19)	0.065 (3)	-0.0043 (16)	-0.0013 (19)	0.0016 (18)
C12	0.054 (3)	0.104 (4)	0.052 (2)	-0.038 (3)	0.0041 (19)	-0.039 (3)
C7	0.071 (3)	0.088 (4)	0.065 (3)	-0.040 (3)	0.008 (2)	-0.005 (3)
C13	0.062 (3)	0.114 (5)	0.054 (2)	-0.044 (3)	0.013 (2)	-0.037 (3)
C8	0.079 (3)	0.059 (3)	0.063 (3)	-0.027 (2)	0.014 (2)	-0.015 (2)
C3	0.101 (4)	0.070 (3)	0.077 (3)	-0.032 (3)	-0.006 (3)	-0.044 (3)
Br1A	0.080 (2)	0.0427 (8)	0.131 (5)	-0.0265 (11)	0.020 (2)	-0.0271 (16)
Br1B	0.096 (3)	0.0416 (6)	0.0873 (16)	-0.0320 (9)	0.0221 (11)	-0.0181 (8)

Tableau 24 : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 3

Hg1—N2	2.217 (3)	C14—H14	0.9300
Hg1—Cl1	2.3889 (11)	C11—C16	1.377 (6)
Hg1—Cl2	2.5565 (12)	C11—C12	1.382 (6)
Hg1—N1	2.666 (3)	C9—C8	1.400 (6)
Hg1—Cl2 ⁱ	2.7169 (10)	C6—C7	1.377 (9)
Hg1—Hg1 ⁱ	3.8356(3)	C6—H6	0.9300
N1—C1	1.250 (5)	C16—C15	1.387 (6)
N1—C11	1.436 (5)	C16—H16	0.9300
N2—C2	1.331 (5)	C15—Br1B	1.781 (7)
N2—C9	1.378 (5)	C15—Br1A	2.072 (15)
N3—C2	1.356 (5)	C12—C13	1.381 (7)
N3—C4	1.377 (6)	C12—H12	0.9300
N3—C3	1.461 (6)	C7—C8	1.400 (8)
C4—C5	1.397 (6)	C7—H7	0.9300
C4—C9	1.399 (6)	C13—H13	0.9300
C5—C6	1.363 (8)	C8—H8	0.9300
C5—H5	0.9300	C3—H3A	0.9600
C1—C2	1.459 (5)	C3—H3B	0.9600
C1—H1	0.9300	C3—H3C	0.9600
C14—C13	1.368 (8)	C14—C15	1.377 (7)

Code de symétrie : (i) -x+1, -y+1, -z

Tableau 25: Angles de liaison (°) dans le complexe 3

N2—Hg1—Cl1	132.18 (9)	N2—C9—C4	109.1 (4)
N2—Hg1—Cl2	108.29 (9)	N2—C9—C8	130.0 (4)
Cl1—Hg1—Cl2	116.25 (5)	C4—C9—C8	120.8 (4)
N2—Hg1—N1	69.26 (11)	C5—C6—C7	122.9 (5)
Cl1—Hg1—N1	96.38 (8)	C5—C6—H6	118.60
Cl2—Hg1—N1	86.37 (7)	C7—C6—H6	118.60
N2—Hg1—Cl2 ⁱ	101.42 (9)	C11—C16—C15	119.3 (4)
Cl1—Hg1—Cl2 ⁱ	97.70 (5)	C11—C16—H16	120.40
Cl2—Hg1—Cl2 ⁱ	86.72 (3)	C15—C16—H16	120.40
N1—Hg1—Cl2 ⁱ	165.90 (8)	N2—C2—N3	112.1 (3)
Hg1—Cl2—Hg1 ⁱ	93.28 (3)	N2—C2—C1	123.9 (3)
C1—N1—C11	122.1 (3)	N3—C2—C1	124.0 (3)
C1—N1—Hg1	109.2 (2)	C14—C15—C16	120.9 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C11—N1—Hg1	128.6 (3)	C14—C15—Br1B	117.8 (4)
C2—N2—C9	105.8 (3)	C16—C15—Br1B	120.8 (4)
C2—N2—Hg1	118.9 (2)	C14—C15—Br1A	121.7 (5)
C9—N2—Hg1	135.4 (3)	C16—C15—Br1A	116.8 (5)
C2—N3—C4	107.0 (3)	C13—C12—C11	119.8 (5)
C2—N3—C3	126.8 (4)	C13—C12—H12	120.10
C4—N3—C3	126.1 (4)	C11—C12—H12	120.10
N3—C4—C5	131.7 (4)	C6—C7—C8	122.1 (5)
N3—C4—C9	106.0 (4)	C6—C7—H7	119.00
C5—C4—C9	122.3 (4)	C8—C7—H7	119.00
C6—C5—C4	116.1 (5)	C14—C13—C12	120.8 (5)
C6—C5—H5	122.00	C14—C13—H13	119.60
C4—C5—H5	122.00	C12—C13—H13	119.60
N1—C1—C2	118.6 (4)	C7—C8—C9	115.9 (5)
N1—C1—H1	120.70	C7—C8—H8	122.10
C2—C1—H1	120.70	C9—C8—H8	122.10
C13—C14—C15	119.2 (4)	N3—C3—H3A	109.50
C13—C14—H14	120.40	N3—C3—H3B	109.50
C15—C14—H14	120.40	H3A—C3—H3B	109.50
C16—C11—C12	120.1 (4)	N3—C3—H3C	109.50
C16—C11—N1	116.5 (3)	H3A—C3—H3C	109.50
C12—C11—N1	123.4 (4)	H3B—C3—H3C	109.50

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$

Tableau 26 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le complexe 4

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	0.20803 (2)	0.15992 (2)	0.49325 (2)	0.04077 (5)
Cl2	0.09851 (11)	0.10747 (9)	0.64369 (6)	0.04333 (17)
Cl1	0.38093 (12)	0.05893 (12)	0.37127 (9)	0.0527 (2)
O2	0.7925 (3)	0.6105 (3)	1.03237 (19)	0.0457 (6)
O1	0.7996 (4)	0.8198 (3)	0.9383 (2)	0.0516 (6)
O3	0.6101 (3)	0.3318 (3)	0.9271 (2)	0.0468 (6)
N3	0.1632 (3)	0.5550 (3)	0.4204 (2)	0.0302 (4)
N1	0.3895 (3)	0.4383 (3)	0.61350 (18)	0.0301 (4)
N2	0.1248 (3)	0.3278 (3)	0.4271 (2)	0.0309 (4)
C14	0.7067 (4)	0.5723 (4)	0.9260 (2)	0.0345 (5)
C12	0.6047 (4)	0.6374 (3)	0.7701 (2)	0.0336 (5)
H12	0.604857	0.707345	0.736567	0.040*
C13	0.7041 (4)	0.6781 (3)	0.8752 (2)	0.0344 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C11	0.5046 (3)	0.4896 (3)	0.7162 (2)	0.0287 (5)
C15	0.6047 (4)	0.4253 (3)	0.8706 (2)	0.0332 (5)
C4	0.0315 (3)	0.4617 (3)	0.3346 (2)	0.0296 (5)
C16	0.5058 (3)	0.3844 (3)	0.7660 (2)	0.0328 (5)
H16	0.439583	0.285980	0.728812	0.039*
C19	0.4922 (5)	0.1893 (4)	0.8828 (3)	0.0472 (8)
H19A	0.508989	0.134593	0.930037	0.071*
H19B	0.381678	0.200989	0.879567	0.071*
H19C	0.505516	0.135392	0.808775	0.071*
C5	-0.0689 (4)	0.4902 (4)	0.2557 (2)	0.0368 (6)
H5	-0.052190	0.585605	0.253495	0.044*
C9	0.0085 (3)	0.3184 (3)	0.3390 (2)	0.0310 (5)
C1	0.3475 (3)	0.5301 (3)	0.5729 (2)	0.0323 (5)
H1	0.400066	0.632565	0.606326	0.039*
C2	0.2151 (3)	0.4699 (3)	0.4732 (2)	0.0284 (5)
C6	-0.1953 (4)	0.3677 (4)	0.1806 (3)	0.0421 (7)
H6	-0.264830	0.381220	0.126136	0.051*
C8	-0.1205 (4)	0.1965 (4)	0.2627 (3)	0.0413 (6)
H8	-0.137861	0.100817	0.264396	0.050*
C18	0.9663 (5)	0.6837 (5)	1.0587 (3)	0.0543 (10)
H18A	1.009842	0.703598	1.135753	0.081*
H18B	1.021980	0.620540	1.011373	0.081*
H18C	0.984696	0.776581	1.046842	0.081*
C7	-0.2206 (5)	0.2248 (4)	0.1848 (3)	0.0463 (7)
H7	-0.307581	0.146245	0.133582	0.056*
C3	0.2319 (4)	0.7140 (4)	0.4450 (3)	0.0411 (6)
H3A	0.169318	0.743071	0.393620	0.062*
H3B	0.225462	0.770227	0.520296	0.062*
H3C	0.346354	0.733821	0.437306	0.062*
C17	0.7931 (6)	0.9317 (4)	0.8948 (4)	0.0618 (11)
H17A	0.865368	1.026336	0.946546	0.093*
H17B	0.828808	0.906877	0.824415	0.093*
H17C	0.680818	0.938320	0.883825	0.093*

Tableau 27 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le dans le complexe 4

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.04616 (8)	0.03859 (8)	0.04012 (7)	0.00908 (5)	0.00798 (5)	0.01999 (5)
Cl2	0.0495 (4)	0.0398 (4)	0.0344 (3)	-0.0021 (3)	0.0008 (3)	0.0181 (3)
Cl1	0.0513 (4)	0.0499 (5)	0.0556 (5)	0.0147 (4)	0.0167 (4)	0.0161 (4)
O2	0.0414 (11)	0.0562 (15)	0.0304 (10)	-0.0026 (10)	-0.0054 (8)	0.0198 (10)

Données cristallographiques et calculs théoriques

O1	0.0618 (15)	0.0313 (11)	0.0433 (13)	-0.0054 (10)	-0.0146 (11)	0.0110 (10)
O3	0.0515 (13)	0.0419 (13)	0.0436 (12)	0.0005 (10)	-0.0085 (10)	0.0257 (11)
N3	0.0344 (10)	0.0279 (11)	0.0310 (10)	0.0084 (8)	0.0056 (8)	0.0149 (9)
N1	0.0324 (10)	0.0307 (11)	0.0247 (9)	0.0055 (8)	0.0013 (8)	0.0107 (8)
N2	0.0365 (11)	0.0290 (11)	0.0290 (10)	0.0087 (9)	0.0014 (8)	0.0151 (9)
C14	0.0329 (12)	0.0378 (14)	0.0282 (11)	0.0039 (11)	-0.0018 (9)	0.0129 (11)
C12	0.0341 (12)	0.0318 (13)	0.0332 (12)	0.0044 (10)	0.0013 (10)	0.0148 (11)
C13	0.0341 (12)	0.0298 (13)	0.0322 (12)	0.0012 (10)	0.0001 (10)	0.0100 (10)
C11	0.0299 (11)	0.0296 (12)	0.0240 (10)	0.0057 (9)	0.0012 (8)	0.0099 (9)
C15	0.0348 (12)	0.0344 (13)	0.0309 (12)	0.0069 (10)	0.0020 (10)	0.0161 (11)
C4	0.0341 (12)	0.0318 (13)	0.0276 (11)	0.0112 (10)	0.0072 (9)	0.0153 (10)
C16	0.0343 (12)	0.0289 (12)	0.0311 (12)	0.0040 (10)	-0.0020 (10)	0.0118 (10)
C19	0.062 (2)	0.0336 (16)	0.0455 (17)	0.0085 (14)	0.0028 (15)	0.0196 (14)
C5	0.0446 (15)	0.0436 (16)	0.0317 (12)	0.0182 (13)	0.0077 (11)	0.0221 (12)
C9	0.0353 (12)	0.0310 (13)	0.0280 (11)	0.0093 (10)	0.0024 (9)	0.0139 (10)
C1	0.0332 (12)	0.0311 (13)	0.0304 (12)	0.0051 (10)	0.0019 (9)	0.0126 (10)
C2	0.0313 (11)	0.0291 (12)	0.0262 (10)	0.0081 (9)	0.0036 (9)	0.0129 (9)
C6	0.0459 (16)	0.055 (2)	0.0319 (13)	0.0197 (14)	0.0040 (11)	0.0211 (14)
C8	0.0459 (16)	0.0358 (15)	0.0375 (14)	0.0051 (12)	-0.0037 (12)	0.0156 (12)
C18	0.0415 (16)	0.067 (3)	0.0454 (18)	-0.0042 (16)	-0.0080 (14)	0.0278 (18)
C7	0.0475 (17)	0.0488 (19)	0.0352 (14)	0.0094 (14)	-0.0057 (13)	0.0135 (14)
C3	0.0448 (15)	0.0314 (14)	0.0488 (17)	0.0077 (12)	0.0061 (13)	0.0203 (13)
C17	0.078 (3)	0.0310 (17)	0.060 (2)	0.0011 (17)	-0.011 (2)	0.0134 (16)

Tableau 28 : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 4

Hg1—N2	2.306 (2)	C4—C5	1.395 (4)
Hg1—Cl1	2.3870 (10)	C4—C9	1.404 (4)
Hg1—Cl2	2.3966 (8)	C16—H16	0.9300
Hg1—N1	2.644 (2)	C19—H19A	0.9600
Hg1—Cl2 ⁱ	3.0828 (8)	C19—H19B	0.9600
Hg1—Hg1 ⁱ	4.2040(4)	C19—H19C	0.9600
O2—C14	1.366 (3)	C5—C6	1.392 (5)
O2—C18	1.420 (4)	C5—H5	0.9300
O1—C13	1.357 (4)	C9—C8	1.404 (4)
O1—C17	1.405 (5)	C1—C2	1.459 (4)
O3—C15	1.361 (4)	C1—H1	0.9300
O3—C19	1.410 (4)	C6—C7	1.397 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

N3—C2	1.360 (3)	C6—H6	0.9300
N3—C4	1.374 (4)	C8—C7	1.384 (5)
N3—C3	1.451 (4)	C8—H8	0.9300
N1—C1	1.283 (4)	C18—H18A	0.9600
N1—C11	1.415 (3)	C18—H18B	0.9600
N2—C2	1.323 (4)	C18—H18C	0.9600
N2—C9	1.382 (3)	C7—H7	0.9300
C14—C15	1.398 (4)	C3—H3A	0.9600
C14—C13	1.411 (4)	C3—H3B	0.9600
C12—C13	1.393 (4)	C3—H3C	0.9600
C12—C11	1.397 (4)	C17—H17A	0.9600
C12—H12	0.9300	C17—H17B	0.9600
C11—C16	1.395 (4)	C17—H17C	0.9600
C15—C16	1.		

Code de symétrie : (i) -x, -y, -z+1.

Tableau 29: Angles de liaison (°) dans le complexe 4

N2—Hg1—C11	105.00 (7)	O3—C19—H19C	109.5
N2—Hg1—C12	120.17 (7)	H19A—C19—H19C	109.5
C11—Hg1—C12	134.57 (4)	H19B—C19—H19C	109.5
N2—Hg1—N1	68.87 (8)	C6—C5—C4	116.1 (3)
C11—Hg1—N1	104.20 (6)	C6—C5—H5	122.0
C12—Hg1—N1	96.63 (5)	C4—C5—H5	121.9
C14—O2—C18	118.6 (3)	N2—C9—C4	108.7 (2)
C13—O1—C17	117.2 (3)	N2—C9—C8	131.1 (3)
C15—O3—C19	117.5 (2)	C4—C9—C8	120.2 (2)
C2—N3—C4	107.3 (2)	N1—C1—C2	118.4 (3)
C2—N3—C3	128.2 (3)	N1—C1—H1	120.8
C4—N3—C3	124.5 (2)	C2—C1—H1	120.8
C1—N1—C11	121.5 (2)	N2—C2—N3	111.9 (2)
C1—N1—Hg1	110.65 (18)	N2—C2—C1	124.1 (2)
C11—N1—Hg1	127.46 (17)	N3—C2—C1	123.9 (3)
C2—N2—C9	106.2 (2)	C5—C6—C7	121.7 (3)
C2—N2—Hg1	117.44 (17)	C5—C6—H6	119.1
C9—N2—Hg1	136.0 (2)	C7—C6—H6	119.1
O2—C14—C15	117.9 (3)	C7—C8—C9	117.1 (3)
O2—C14—C13	122.7 (3)	C7—C8—H8	121.4
C15—C14—C13	119.1 (2)	C9—C8—H8	121.4

Données cristallographiques et calculs théoriques

C13—C12—C11	118.7 (3)	O2—C18—H18A	109.5
C13—C12—H12	120.6	O2—C18—H18B	109.5
C11—C12—H12	120.6	H18A—C18—H18B	109.5
O1—C13—C12	124.1 (3)	O2—C18—H18C	109.5
O1—C13—C14	114.8 (3)	H18A—C18—H18C	109.5
C12—C13—C14	121.0 (3)	H18B—C18—H18C	109.5
C16—C11—C12	120.6 (2)	C8—C7—C6	122.1 (3)
C16—C11—N1	115.6 (2)	C8—C7—H7	119.0
C12—C11—N1	123.7 (2)	C6—C7—H7	119.0
O3—C15—C16	124.7 (3)	N3—C3—H3A	109.5
O3—C15—C14	115.4 (2)	N3—C3—H3B	109.5
C16—C15—C14	120.0 (3)	H3A—C3—H3B	109.5
N3—C4—C5	131.3 (3)	N3—C3—H3C	109.5
N3—C4—C9	105.9 (2)	H3A—C3—H3C	109.5
C5—C4—C9	122.7 (3)	H3B—C3—H3C	109.5
C15—C16—C11	120.5 (3)	O1—C17—H17A	109.5
C15—C16—H16	119.7	O1—C17—H17B	109.5
C11—C16—H16	119.7	H17A—C17—H17B	109.5
O3—C19—H19A	109.5	O1—C17—H17C	109.5
O3—C19—H19B	109.5	H17A—C17—H17C	109.5
H19A—C19—H19B	109.5	H17B—C17—H17C	109.5

Tableau 30: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le complexe 6

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
N1	0.5844 (5)	0.4083 (4)	0.3047 (3)	0.0381 (7)
C1	0.4401 (5)	0.4339 (5)	0.2825 (4)	0.0372 (8)
C2	0.4168 (5)	0.5469 (5)	0.1807 (4)	0.0350 (8)
C9	0.4580 (5)	0.7227 (4)	0.0356 (4)	0.0340 (8)
C8	0.5184 (6)	0.8335 (5)	-0.0479 (5)	0.0429 (9)
H8	0.6274	0.8452	-0.0598	0.051*
C7	0.4076 (7)	0.9239 (5)	-0.1113 (5)	0.0481 (10)
H7	0.4431	0.9985	-0.1673	0.058*
C6	0.2418 (6)	0.9064 (6)	-0.0936 (5)	0.0500 (11)
H6	0.1711	0.9701	-0.1379	0.060*
C5	0.1825 (6)	0.7986 (6)	-0.0132 (5)	0.0483 (11)
H5	0.0737	0.7871	-0.0024	0.058*

Données cristallographiques et calculs théoriques

C4	0.2927 (5)	0.7064 (5)	0.0519 (4)	0.0366 (8)
C11	0.6366 (6)	0.3008 (5)	0.3968 (4)	0.0391 (9)
C12	0.6176 (7)	0.1626 (5)	0.4109 (5)	0.0452 (10)
H12	0.5625	0.1398	0.3625	0.054*
C13	0.6802 (7)	0.0606 (5)	0.4958 (5)	0.0515 (11)
H13	0.6701	-0.0318	0.5030	0.062*
C14	0.7588 (6)	0.0942 (5)	0.5716 (4)	0.0450 (10)
C15	0.7803 (7)	0.2297 (5)	0.5562 (5)	0.0478 (10)
H15	0.8332	0.2526	0.6062	0.057*
C16	0.7241 (7)	0.3320 (5)	0.4672 (5)	0.0494 (11)
H16	0.7446	0.4215	0.4544	0.059*
C17	0.8956 (8)	0.0095 (6)	0.7327 (5)	0.0573 (13)
H17A	0.9928	0.0464	0.6813	0.086*
H17B	0.9369	-0.0784	0.7792	0.086*
H17C	0.8128	0.0782	0.7914	0.086*
C3	0.2865 (7)	0.3703 (6)	0.3542 (5)	0.0509 (11)
H3A	0.2884	0.2991	0.3058	0.076*
H3B	0.1784	0.4449	0.3661	0.076*
H3C	0.2961	0.3268	0.4357	0.076*
N2	0.5318 (4)	0.6196 (4)	0.1167 (3)	0.0342 (7)
N3	0.2707 (5)	0.5956 (4)	0.1432 (4)	0.0409 (8)
O1	0.8135 (6)	-0.0164 (4)	0.6532 (4)	0.0598 (9)
Cl1	0.8255 (2)	0.72286 (17)	0.28182 (13)	0.0596 (3)
Cl2	1.05559 (14)	0.37471 (12)	0.12223 (12)	0.0464 (2)
Hg1	0.77407 (2)	0.56470 (2)	0.16656 (2)	0.04767 (9)

Tableau 31: Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le complexe 6

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0361 (17)	0.0409 (18)	0.0402 (17)	-0.0148 (14)	-0.0130 (14)	-0.0010 (14)
C1	0.0345 (19)	0.042 (2)	0.038 (2)	-0.0136 (17)	-0.0106 (16)	-0.0048 (16)
C2	0.0270 (17)	0.042 (2)	0.0396 (19)	-0.0117 (15)	-0.0108 (15)	-0.0076 (16)
C9	0.0285 (17)	0.0349 (19)	0.0393 (19)	-0.0059 (15)	-0.0118 (15)	-0.0080 (15)
C8	0.033 (2)	0.041 (2)	0.053 (2)	-0.0097 (17)	-0.0131 (18)	-0.0011 (18)
C7	0.051 (3)	0.042 (2)	0.050 (2)	-0.011 (2)	-0.019 (2)	0.0015 (19)
C6	0.045 (2)	0.059 (3)	0.048 (2)	-0.007 (2)	-0.026 (2)	-0.001 (2)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C5	0.040 (2)	0.063 (3)	0.051 (3)	-0.015 (2)	-0.024 (2)	-0.002 (2)
C4	0.0314 (19)	0.043 (2)	0.041 (2)	-0.0109 (16)	-0.0143 (16)	-0.0077 (17)
C11	0.037 (2)	0.044 (2)	0.040 (2)	-0.0162 (17)	-0.0129 (16)	-0.0011 (17)
C12	0.053 (3)	0.045 (2)	0.045 (2)	-0.022 (2)	-0.020 (2)	0.0002 (19)
C13	0.061 (3)	0.044 (2)	0.057 (3)	-0.024 (2)	-0.023 (2)	0.003 (2)
C14	0.043 (2)	0.046 (2)	0.044 (2)	-0.0122 (19)	-0.0137 (18)	0.0011 (19)
C15	0.054 (3)	0.048 (2)	0.052 (3)	-0.017 (2)	-0.026 (2)	-0.006 (2)
C16	0.061 (3)	0.039 (2)	0.062 (3)	-0.013 (2)	-0.034 (2)	-0.008 (2)
C17	0.061 (3)	0.063 (3)	0.049 (3)	-0.011 (3)	-0.029 (2)	0.005 (2)
C3	0.043 (2)	0.068 (3)	0.048 (2)	-0.028 (2)	-0.015 (2)	0.006 (2)
N2	0.0246 (14)	0.0371 (17)	0.0425 (17)	-0.0090 (13)	-0.0129 (13)	-0.0017 (14)
N3	0.0332 (18)	0.054 (2)	0.0445 (19)	-0.0199 (16)	-0.0176 (15)	-0.0006 (16)
O1	0.075 (3)	0.049 (2)	0.064 (2)	-0.0211 (18)	-0.038 (2)	0.0125 (16)
Cl1	0.0650 (8)	0.0679 (8)	0.0566 (7)	-0.0327 (7)	-0.0175 (6)	-0.0092 (6)
Cl2	0.0336 (5)	0.0452 (6)	0.0609 (6)	-0.0105 (4)	-0.0207 (4)	0.0054 (5)
Hg1	0.03274 (11)	0.04953 (13)	0.06785 (15)	-0.01615 (8)	-0.02470 (9)	0.00432 (9)

Tableau 32 : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 6

N1—C1	1.277 (5)	C11—C12	1.398 (6)
N1—C11	1.423 (6)	C12—C13	1.372 (7)
N1—Hg1	2.511 (3)	C12—H12	0.9300
C1—C2	1.467 (6)	C13—C14	1.395 (7)
C1—C3	1.527 (6)	C13—H13	0.9300
C2—N2	1.320 (5)	C14—O1	1.367 (6)
C2—N3	1.369 (5)	C15—C16	1.385 (7)
C9—N2	1.388 (5)	C15—H15	0.9300
C9—C8	1.406 (6)	C16—H16	0.9300
C9—C4	1.409 (5)	C17—O1	1.417 (7)
C8—C7	1.381 (7)	C17—H17A	0.9600
C8—H8	0.9300	C17—H17B	0.9600
C7—C6	1.414 (7)	C17—H17C	0.9600
C7—H7	0.9300	C3—H3A	0.9600
C6—C5	1.365 (7)	C3—H3B	0.9600
C6—H6	0.9300	C3—H3C	0.9600
C5—C4	1.396 (6)	N2—Hg1	2.205 (3)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C5—H5	0.9300	C1—Hg1	2.4341 (13)
C4—N3	1.367 (6)	C12—Hg1	2.4743 (11)
C11—C16	1.394 (6)	C12 ⁱ —Hg1	3.0843(12)
C14—C15	1.379 (7)	Hg1—Hg1	4.3360(4)

Tableau 33: Angles de liaison (°) dans le complexe 6

C1—N1—C11	124.2 (4)	C12—C13—H13	119.7
C1—N1—Hg1	113.5 (3)	C14—C13—H13	119.7
C11—N1—Hg1	122.4 (3)	O1—C14—C15	125.9 (5)
N1—C1—C2	114.5 (4)	O1—C14—C13	114.8 (4)
N1—C1—C3	128.4 (4)	C15—C14—C13	119.3 (4)
C2—C1—C3	116.9 (4)	C14—C15—C16	120.7 (4)
N2—C2—N3	111.0 (4)	C14—C15—H15	119.7
N2—C2—C1	124.1 (4)	C16—C15—H15	119.7
N3—C2—C1	124.9 (4)	C15—C16—C11	119.9 (4)
N2—C9—C8	131.0 (4)	C15—C16—H16	120.1
N2—C9—C4	108.2 (4)	C11—C16—H16	120.1
C8—C9—C4	120.8 (4)	O1—C17—H17A	109.5
C7—C8—C9	116.6 (4)	O1—C17—H17B	109.5
C7—C8—H8	121.7	H17A—C17—H17B	109.5
C9—C8—H8	121.7	O1—C17—H17C	109.5
C8—C7—C6	121.9 (5)	H17A—C17—H17C	109.5
C8—C7—H7	119.0	H17B—C17—H17C	109.5
C6—C7—H7	119.0	C1—C3—H3A	109.5
C5—C6—C7	121.9 (4)	C1—C3—H3B	109.5
C5—C6—H6	119.1	H3A—C3—H3B	109.5
C7—C6—H6	119.1	C1—C3—H3C	109.5
C6—C5—C4	117.0 (4)	H3A—C3—H3C	109.5
C6—C5—H5	121.5	H3B—C3—H3C	109.5
C4—C5—H5	121.5	C2—N2—C9	107.0 (3)
N3—C4—C5	132.1 (4)	C2—N2—Hg1	117.3 (3)
N3—C4—C9	105.9 (4)	C9—N2—Hg1	135.6 (3)
C5—C4—C9	121.9 (4)	C4—N3—C2	108.0 (3)
C16—C11—C12	119.3 (4)	C14—O1—C17	118.0 (4)
C16—C11—N1	117.9 (4)	N2—Hg1—Cl1	121.72 (10)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C12—C11—N1	122.6 (4)	N2—Hg1—Cl2	136.96 (9)
C13—C12—C11	120.1 (4)	Cl1—Hg1—Cl2	101.12 (5)
C13—C12—H12	119.9	N2—Hg1—N1	70.63 (12)
C11—C12—H12	119.9	Cl1—Hg1—N1	114.57 (9)
C12—C13—C14	120.6 (4)	Cl2—Hg1—N1	96.71 (9)

Tableau 34: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le complexe 7

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Zn	0.49909 (2)	0.45177 (3)	0.37475 (2)	0.03504 (14)	
Cl1	0.65138 (6)	0.43010 (8)	0.37233 (3)	0.0555 (3)	
Cl2	0.45375 (7)	0.60016 (6)	0.37490 (3)	0.0518 (3)	
N1	0.61298 (18)	0.3883 (2)	0.50022 (8)	0.0419 (7)	
N2	0.44133 (16)	0.40146 (18)	0.42390 (7)	0.0323 (6)	
N3	0.41279 (17)	0.37611 (19)	0.48656 (7)	0.0348 (6)	
N4	0.3792 (2)	0.5326 (2)	0.25141 (9)	0.0485 (8)	
N5	0.44114 (17)	0.37878 (18)	0.32882 (7)	0.0332 (6)	
N6	0.38964 (19)	0.33799 (19)	0.26934 (7)	0.0374 (6)	
O1	0.86271 (17)	0.3457 (2)	0.59289 (7)	0.0585 (7)	
O2	0.98434 (16)	0.33074 (18)	0.53633 (8)	0.0552 (7)	
O3	0.93472 (16)	0.3538 (2)	0.46176 (7)	0.0564 (7)	
C1	0.5770 (2)	0.3794 (2)	0.46687 (9)	0.0376 (8)	
H1	0.614820	0.367821	0.446000	0.045*	
C2	0.4784 (2)	0.3866 (2)	0.45954 (9)	0.0320 (7)	
C3	0.4254 (3)	0.3552 (3)	0.52810 (10)	0.0566 (10)	
H3A	0.477607	0.315297	0.531855	0.085*	
H3B	0.371336	0.325242	0.537313	0.085*	
H3C	0.435704	0.411167	0.542380	0.085*	
C4	0.3286 (2)	0.3857 (2)	0.46742 (9)	0.0349 (7)	
C5	0.2394 (2)	0.3812 (3)	0.48103 (11)	0.0485 (9)	
H5	0.227885	0.369638	0.507115	0.058*	
C6	0.1690 (2)	0.3947 (3)	0.45389 (12)	0.0515 (10)	
H6	0.108464	0.392520	0.461882	0.062*	
C7	0.1863 (2)	0.4116 (3)	0.41468 (11)	0.0505 (9)	
H7	0.136946	0.420528	0.397224	0.061*	
C8	0.2743 (2)	0.4153 (2)	0.40133 (10)	0.0426 (8)	

Données cristallographiques et calculs théoriques

H8	0.285547	0.426571	0.375203	0.051*	
C9	0.3462 (2)	0.4016 (2)	0.42851 (9)	0.0330 (7)	
C11	0.7094 (2)	0.3771 (2)	0.50712 (9)	0.0373 (8)	
C12	0.7362 (2)	0.3696 (2)	0.54586 (10)	0.0383 (8)	
H12	0.692899	0.374017	0.565212	0.046*	
C13	0.8284 (2)	0.3553 (2)	0.55574 (10)	0.0398 (8)	
C14	0.8927 (2)	0.3500 (2)	0.52681 (10)	0.0396 (8)	
C15	0.8649 (2)	0.3591 (2)	0.48805 (10)	0.0407 (8)	
C16	0.7735 (2)	0.3728 (2)	0.47750 (9)	0.0396 (8)	
H16	0.755138	0.379013	0.451443	0.048*	
C17	0.7984 (3)	0.3353 (3)	0.62341 (11)	0.0617 (11)	
H17A	0.758125	0.387588	0.623639	0.093*	
H17B	0.831123	0.330811	0.648048	0.093*	
H17C	0.762781	0.280460	0.619021	0.093*	
C18	1.0368 (3)	0.4095 (3)	0.54782 (12)	0.0608 (11)	
H18A	1.048083	0.446668	0.525337	0.091*	
H18B	1.094367	0.390125	0.559510	0.091*	
H18C	1.003170	0.444632	0.566349	0.091*	
C19	0.9099 (3)	0.3487 (4)	0.42111 (11)	0.0702 (13)	
H19A	0.869418	0.297424	0.416583	0.105*	
H19B	0.964379	0.340921	0.406269	0.105*	
H19C	0.879254	0.404454	0.413213	0.105*	
C46	0.3732 (2)	0.6271 (2)	0.24243 (10)	0.0414 (8)	
C41	0.3514 (3)	0.6466 (3)	0.20383 (10)	0.0503 (9)	
H41	0.351807	0.599174	0.185624	0.060*	
C42	0.3294 (4)	0.7336 (4)	0.19163 (18)	0.0429 (9)	0.676 (5)
O4	0.3015 (4)	0.7595 (4)	0.15500 (16)	0.0589 (15)	0.676 (5)
C51	0.2914 (10)	0.6853 (6)	0.1271 (3)	0.0808 (15)	0.676 (5)
H51A	0.347686	0.650908	0.126417	0.121*	0.676 (5)
H51B	0.277365	0.710201	0.101697	0.121*	0.676 (5)
H51C	0.242281	0.645497	0.134677	0.121*	0.676 (5)
C43	0.3381 (4)	0.8053 (4)	0.21827 (15)	0.0429 (9)	0.676 (5)
O5	0.3104 (3)	0.8917 (3)	0.20749 (12)	0.0559 (13)	0.676 (5)
C61	0.3746 (8)	0.9557 (6)	0.2010 (2)	0.0808 (15)	0.676 (5)
H61A	0.412754	0.963487	0.224032	0.121*	0.676 (5)
H61B	0.345108	1.012960	0.194439	0.121*	0.676 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

H61C	0.411759	0.936426	0.179777	0.121*	0.676 (5)
C44	0.3819 (4)	0.7854 (6)	0.2594 (2)	0.0429 (9)	0.676 (5)
O6	0.3970 (7)	0.8615 (9)	0.2826 (4)	0.087 (4)	0.676 (5)
C71	0.3998 (10)	0.8379 (9)	0.3238 (3)	0.0808 (15)	0.676 (5)
H71A	0.351449	0.795083	0.328996	0.121*	0.676 (5)
H71B	0.391741	0.892511	0.339034	0.121*	0.676 (5)
H71C	0.458252	0.810507	0.330533	0.121*	0.676 (5)
C45	0.3854 (2)	0.6976 (2)	0.26991 (10)	0.0449 (8)	
H45	0.396196	0.682596	0.295997	0.054*	
C42B	0.3699 (9)	0.7447 (10)	0.1941 (4)	0.0429 (9)	0.324 (5)
O4B	0.3580 (10)	0.7715 (9)	0.1552 (3)	0.062 (3)	0.324 (5)
C51B	0.313 (2)	0.7091 (13)	0.1273 (7)	0.0808 (15)	0.324 (5)
H51D	0.354712	0.661594	0.120161	0.121*	0.324 (5)
H51E	0.293331	0.742850	0.104384	0.121*	0.324 (5)
H51F	0.259750	0.682016	0.138929	0.121*	0.324 (5)
C43B	0.3912 (9)	0.8140 (8)	0.2220 (3)	0.0429 (9)	0.324 (5)
O5B	0.4097 (6)	0.9034 (6)	0.2084 (3)	0.064 (3)	0.324 (5)
C61B	0.3395 (16)	0.9683 (12)	0.2137 (5)	0.0808 (15)	0.324 (5)
H61D	0.288107	0.954475	0.196526	0.121*	0.324 (5)
H61E	0.362161	1.028729	0.208096	0.121*	0.324 (5)
H61F	0.320223	0.966078	0.240271	0.121*	0.324 (5)
C44B	0.3534 (9)	0.7878 (13)	0.2550 (5)	0.0429 (9)	0.324 (5)
O6B	0.3649 (9)	0.8594 (18)	0.2820 (7)	0.038 (3)	0.324 (5)
C71B	0.375 (2)	0.849 (2)	0.3208 (7)	0.0808 (15)	0.324 (5)
H71D	0.336072	0.800060	0.329225	0.121*	0.324 (5)
H71E	0.357257	0.905346	0.333427	0.121*	0.324 (5)
H71F	0.437768	0.835441	0.327486	0.121*	0.324 (5)
C111	0.4055 (3)	0.5051 (2)	0.28377 (10)	0.0439 (8)	
H111	0.422435	0.548388	0.302601	0.053*	
C112	0.4113 (2)	0.4087 (2)	0.29393 (9)	0.0341 (7)	
C113	0.3557 (3)	0.3412 (3)	0.22874 (9)	0.0492 (9)	
H11A	0.403238	0.364495	0.212547	0.074*	
H11B	0.302967	0.380825	0.226752	0.074*	
H11C	0.338768	0.280433	0.220316	0.074*	
C114	0.4055 (2)	0.2575 (2)	0.28985 (10)	0.0417 (8)	
C115	0.3948 (3)	0.1662 (3)	0.27893 (12)	0.0687 (13)	

Données cristallographiques et calculs théoriques

H115	0.371333	0.149744	0.254405	0.082*	
C116	0.4207 (4)	0.1014 (3)	0.30615 (14)	0.0848 (17)	
H116	0.415330	0.039406	0.299820	0.102*	
C117	0.4550 (4)	0.1262 (3)	0.34323 (13)	0.0747 (14)	
H117	0.472690	0.080123	0.360690	0.090*	
C118	0.4635 (3)	0.2169 (2)	0.35472 (11)	0.0521 (10)	
H118	0.485200	0.232972	0.379560	0.062*	
C119	0.4376 (2)	0.2833 (2)	0.32695 (9)	0.0363 (7)	

Tableau35 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le complexe 7

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn	0.0365 (2)	0.0407 (2)	0.0278 (2)	0.00000 (17)	-0.00045 (15)	0.00012 (16)
Cl1	0.0362 (4)	0.0814 (7)	0.0488 (6)	0.0028 (5)	0.0034 (4)	0.0053 (5)
Cl2	0.0703 (6)	0.0409 (5)	0.0441 (5)	0.0059 (4)	0.0016 (4)	-0.0016 (4)
N1	0.0338 (14)	0.0559 (18)	0.0359 (16)	0.0014 (14)	-0.0040 (12)	-0.0046 (14)
N2	0.0269 (12)	0.0403 (15)	0.0296 (14)	0.0024 (11)	-0.0014 (10)	-0.0005 (12)
N3	0.0359 (14)	0.0424 (15)	0.0262 (14)	-0.0016 (13)	0.0014 (11)	0.0017 (12)
N4	0.0626 (19)	0.0410 (17)	0.0411 (17)	-0.0011 (15)	-0.0094 (15)	0.0073 (14)
N5	0.0388 (14)	0.0324 (14)	0.0285 (14)	0.0025 (12)	-0.0010 (11)	0.0026 (11)
N6	0.0445 (15)	0.0398 (16)	0.0276 (14)	-0.0009 (13)	-0.0055 (12)	-0.0001 (13)
O1	0.0486 (14)	0.087 (2)	0.0391 (14)	0.0035 (14)	-0.0128 (12)	0.0127 (14)
O2	0.0355 (13)	0.0595 (16)	0.0697 (18)	0.0091 (12)	-0.0139 (12)	-0.0068 (14)
O3	0.0357 (13)	0.086 (2)	0.0479 (15)	-0.0026 (13)	0.0031 (11)	-0.0134 (14)
C1	0.0319 (16)	0.050 (2)	0.0312 (18)	0.0034 (15)	-0.0011 (13)	0.0033 (16)
C2	0.0302 (15)	0.0350 (17)	0.0307 (17)	0.0001 (14)	-0.0012 (13)	0.0030 (14)
C3	0.053 (2)	0.085 (3)	0.033 (2)	-0.002 (2)	0.0009 (16)	0.013 (2)
C4	0.0321 (16)	0.0385 (18)	0.0340 (18)	-0.0020 (14)	-0.0019 (13)	-0.0002 (15)
C5	0.0393 (18)	0.060 (2)	0.047 (2)	-0.0029 (18)	0.0094 (16)	-0.0004 (18)
C6	0.0295 (17)	0.061 (2)	0.064 (3)	-0.0033 (17)	0.0020 (17)	-0.006 (2)
C7	0.0335 (18)	0.062 (2)	0.055 (2)	0.0023 (18)	-0.0099 (16)	-0.005 (2)
C8	0.0398 (18)	0.051 (2)	0.0366 (19)	0.0008 (17)	-0.0081 (15)	-0.0028 (17)
C9	0.0327 (16)	0.0310 (17)	0.0351 (18)	-0.0005 (14)	-0.0025 (13)	-0.0026 (14)
C11	0.0313 (16)	0.0417 (19)	0.0385 (19)	-0.0006 (15)	-0.0066 (14)	-0.0032 (16)
C12	0.0368 (17)	0.0441 (19)	0.0338 (18)	-0.0007 (15)	-0.0028 (14)	-0.0018 (15)
C13	0.0402 (18)	0.0383 (19)	0.0402 (19)	-0.0001 (15)	-0.0121 (15)	0.0037 (16)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C14	0.0317 (16)	0.0378 (19)	0.049 (2)	0.0028 (15)	-0.0091 (15)	-0.0053 (16)
C15	0.0349 (17)	0.045 (2)	0.043 (2)	-0.0021 (16)	0.0010 (15)	-0.0070 (16)
C16	0.0354 (17)	0.052 (2)	0.0315 (18)	-0.0020 (16)	-0.0045 (14)	-0.0045 (16)
C17	0.060 (2)	0.082 (3)	0.043 (2)	-0.001 (2)	-0.0072 (19)	0.007 (2)
C18	0.039 (2)	0.083 (3)	0.059 (3)	-0.014 (2)	-0.0073 (18)	-0.002 (2)
C19	0.055 (2)	0.108 (4)	0.048 (2)	-0.012 (3)	0.0094 (19)	-0.016 (2)
C46	0.0410 (18)	0.0402 (19)	0.043 (2)	0.0066 (16)	0.0039 (15)	0.0123 (16)
C41	0.070 (2)	0.045 (2)	0.036 (2)	0.013 (2)	0.0007 (18)	0.0061 (17)
C42	0.050 (3)	0.0437 (14)	0.0351 (15)	0.012 (2)	-0.003 (2)	0.0071 (12)
O4	0.087 (4)	0.050 (3)	0.038 (3)	0.017 (3)	-0.010 (3)	0.009 (2)
C51	0.144 (6)	0.053 (3)	0.045 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C43	0.050 (3)	0.0437 (14)	0.0351 (15)	0.012 (2)	-0.003 (2)	0.0071 (12)
O5	0.064 (3)	0.039 (2)	0.065 (3)	0.0056 (19)	0.007 (2)	0.0143 (19)
C61	0.144 (6)	0.053 (3)	0.045 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C44	0.050 (3)	0.0437 (14)	0.0351 (15)	0.012 (2)	-0.003 (2)	0.0071 (12)
O6	0.171 (10)	0.042 (4)	0.048 (4)	0.012 (7)	0.015 (7)	0.006 (3)
C71	0.144 (6)	0.053 (3)	0.045 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C45	0.055 (2)	0.045 (2)	0.0349 (19)	0.0035 (18)	0.0043 (16)	0.0102 (17)
C42B	0.050 (3)	0.0437 (14)	0.0351 (15)	0.012 (2)	-0.003 (2)	0.0071 (12)
O4B	0.103 (9)	0.051 (6)	0.032 (5)	0.017 (7)	-0.002 (7)	0.020 (4)
C51B	0.144 (6)	0.053 (3)	0.045 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C43B	0.050 (3)	0.0437 (14)	0.0351 (15)	0.012 (2)	-0.003 (2)	0.0071 (12)
O5B	0.061 (6)	0.050 (6)	0.083 (7)	0.014 (4)	0.011 (5)	0.022 (5)
C61B	0.144 (6)	0.053 (3)	0.045 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C44B	0.050 (3)	0.0437 (14)	0.0351 (15)	0.012 (2)	-0.003 (2)	0.0071 (12)
O6B	0.035 (4)	0.043 (7)	0.035 (6)	-0.004 (4)	0.011 (4)	-0.010 (5)
C71B	0.144 (6)	0.053 (3)	0.045 (2)	0.012 (3)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C111	0.063 (2)	0.0368 (19)	0.0312 (19)	0.0074 (18)	-0.0068 (16)	0.0007 (15)
C112	0.0361 (16)	0.0408 (18)	0.0252 (16)	0.0014 (15)	-0.0012 (13)	0.0045 (14)
C113	0.060 (2)	0.058 (2)	0.0285 (18)	-0.007 (2)	-0.0078 (16)	0.0013 (17)
C114	0.050 (2)	0.0404 (19)	0.0343 (18)	-0.0027 (16)	-0.0073 (15)	-0.0007 (16)
C115	0.108 (4)	0.051 (2)	0.045 (2)	-0.011 (3)	-0.022 (2)	-0.002 (2)
C116	0.153 (5)	0.033 (2)	0.067 (3)	-0.007 (3)	-0.024 (3)	0.000 (2)
C117	0.121 (4)	0.040 (2)	0.062 (3)	0.004 (3)	-0.021 (3)	0.016 (2)
C118	0.071 (3)	0.044 (2)	0.040 (2)	0.000 (2)	-0.0095 (18)	0.0055 (18)
C119	0.0375 (17)	0.0357 (18)	0.0355 (18)	0.0019 (15)	-0.0021 (14)	0.0019 (15)

Tableau 36: Distances interatomiques (Å) dans le complexe 7

Zn—N2	2.040 (2)	C46—C45	1.400 (5)
Zn—N5	2.060 (3)	C41—C42	1.369 (7)
Zn—Cl1	2.2393 (9)	C41—C42B	1.491 (15)
Zn—Cl2	2.2565 (10)	C41—H41	0.9300
N1—C1	1.251 (4)	C42—O4	1.362 (8)
N1—C11	1.424 (4)	C42—C43	1.389 (8)
N2—C2	1.339 (4)	O4—C51	1.448 (11)
N2—C9	1.396 (4)	C51—H51A	0.9600
N3—C2	1.357 (4)	C51—H51B	0.9600
N3—C4	1.380 (4)	C51—H51C	0.9600
N3—C3	1.463 (4)	C43—O5	1.368 (6)
N4—C111	1.230 (4)	C43—C44	1.559 (9)
N4—C46	1.410 (4)	O5—C61	1.341 (10)
N5—C112	1.334 (4)	C61—H61A	0.9600
N5—C119	1.391 (4)	C61—H61B	0.9600
N6—C112	1.361 (4)	C61—H61C	0.9600
N6—C114	1.382 (4)	C44—C45	1.327 (9)
N6—C113	1.465 (4)	C44—O6	1.377 (16)
O1—C13	1.363 (4)	O6—C71	1.452 (17)
O1—C17	1.431 (4)	C71—H71A	0.9600
O2—C14	1.391 (4)	C71—H71B	0.9600
O2—C18	1.425 (5)	C71—H71C	0.9600
O3—C15	1.379 (4)	C45—C44B	1.479 (17)
O3—C19	1.432 (4)	C45—H45	0.9300
C1—C2	1.451 (4)	C42B—O4B	1.399 (17)
C1—H1	0.9300	C42B—C43B	1.417 (17)
C3—H3A	0.9600	O4B—C51B	1.46 (2)
C3—H3B	0.9600	C51B—H51D	0.9600
C3—H3C	0.9600	C51B—H51E	0.9600
C4—C9	1.385 (4)	C51B—H51F	0.9600
C4—C5	1.392 (4)	C43B—C44B	1.33 (2)
C5—C6	1.377 (5)	C43B—O5B	1.411 (15)
C5—H5	0.9300	O5B—C61B	1.41 (2)
C6—C7	1.397 (5)	C61B—H61D	0.9600
C6—H6	0.9300	C61B—H61E	0.9600

Données cristallographiques et calculs théoriques

C7—C8	1.372 (5)	C61B—H61F	0.9600
C7—H7	0.9300	C44B—O6B	1.40 (3)
C8—C9	1.395 (4)	O6B—C71B	1.34 (4)
C8—H8	0.9300	C71B—H71D	0.9600
C11—C12	1.378 (4)	C71B—H71E	0.9600
C11—C16	1.399 (4)	C71B—H71F	0.9600
C12—C13	1.388 (4)	C111—C112	1.447 (5)
C12—H12	0.9300	C111—H111	0.9300
C13—C14	1.385 (5)	C113—H11A	0.9600
C14—C15	1.385 (5)	C113—H11B	0.9600
C15—C16	1.380 (4)	C113—H11C	0.9600
C16—H16	0.9300	C114—C115	1.387 (5)
C17—H17A	0.9600	C114—C119	1.395 (4)
C17—H17B	0.9600	C115—C116	1.372 (6)
C17—H17C	0.9600	C115—H115	0.9300
C18—H18A	0.9600	C116—C117	1.400 (6)
C18—H18B	0.9600	C116—H116	0.9300
C18—H18C	0.9600	C117—C118	1.381 (5)
C19—H19A	0.9600	C117—H117	0.9300
C19—H19B	0.9600	C118—C119	1.401 (5)
C19—H19C	0.9600	C118—H118	0.9300
C46—C41	1.382 (5)		

Tableau 37 : Angles de liaison (°) dans le complexe 7

N2—Zn—N5	106.16 (10)	C46—C41—H41	119.1
N2—Zn—Cl1	114.23 (7)	O4—C42—C41	126.8 (6)
N5—Zn—Cl1	106.39 (8)	O4—C42—C43	114.7 (5)
N2—Zn—Cl2	102.36 (8)	C41—C42—C43	118.5 (5)
N5—Zn—Cl2	112.43 (8)	C42—O4—C51	115.2 (7)
Cl1—Zn—Cl2	115.07 (4)	O4—C51—H51A	109.5
C1—N1—C11	121.6 (3)	O4—C51—H51B	109.5
C2—N2—C9	105.8 (2)	H51A—C51—H51B	109.5
C2—N2—Zn	130.3 (2)	O4—C51—H51C	109.5
C9—N2—Zn	121.7 (2)	H51A—C51—H51C	109.5
C2—N3—C4	107.2 (2)	H51B—C51—H51C	109.5
C2—N3—C3	128.1 (3)	O5—C43—C42	119.4 (5)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C4—N3—C3	124.7 (3)	O5—C43—C44	121.6 (6)
C111—N4—C46	122.0 (3)	C42—C43—C44	118.9 (5)
C112—N5—C119	105.9 (3)	C61—O5—C43	118.8 (6)
C112—N5—Zn	129.3 (2)	O5—C61—H61A	109.5
C119—N5—Zn	124.3 (2)	O5—C61—H61B	109.5
C112—N6—C114	107.0 (3)	H61A—C61—H61B	109.5
C112—N6—C113	129.1 (3)	O5—C61—H61C	109.5
C114—N6—C113	123.9 (3)	H61A—C61—H61C	109.5
C13—O1—C17	117.7 (3)	H61B—C61—H61C	109.5
C14—O2—C18	113.8 (3)	C45—C44—O6	127.8 (8)
C15—O3—C19	118.0 (3)	C45—C44—C43	115.8 (6)
N1—C1—C2	122.4 (3)	O6—C44—C43	115.4 (8)
N1—C1—H1	118.8	C44—O6—C71	111.8 (11)
C2—C1—H1	118.8	O6—C71—H71A	109.5
N2—C2—N3	111.6 (3)	O6—C71—H71B	109.5
N2—C2—C1	122.7 (3)	H71A—C71—H71B	109.5
N3—C2—C1	125.7 (3)	O6—C71—H71C	109.5
N3—C3—H3A	109.5	H71A—C71—H71C	109.5
N3—C3—H3B	109.5	H71B—C71—H71C	109.5
H3A—C3—H3B	109.5	C44—C45—C46	121.2 (4)
N3—C3—H3C	109.5	C46—C45—C44B	112.5 (7)
H3A—C3—H3C	109.5	C44—C45—H45	119.4
H3B—C3—H3C	109.5	C46—C45—H45	119.4
N3—C4—C9	106.8 (3)	O4B—C42B—C43B	117.7 (11)
N3—C4—C5	131.1 (3)	O4B—C42B—C41	117.5 (11)
C9—C4—C5	122.1 (3)	C43B—C42B—C41	124.6 (10)
C6—C5—C4	116.5 (3)	C42B—O4B—C51B	119.6 (13)
C6—C5—H5	121.7	O4B—C51B—H51D	109.5
C4—C5—H5	121.7	O4B—C51B—H51E	109.5
C5—C6—C7	121.7 (3)	H51D—C51B—H51E	109.5
C5—C6—H6	119.1	O4B—C51B—H51F	109.5
C7—C6—H6	119.1	H51D—C51B—H51F	109.5
C8—C7—C6	121.5 (3)	H51E—C51B—H51F	109.5
C8—C7—H7	119.2	C44B—C43B—O5B	129.4 (14)
C6—C7—H7	119.2	C44B—C43B—C42B	106.4 (13)
C7—C8—C9	117.3 (3)	O5B—C43B—C42B	118.2 (10)

Données cristallographiques et calculs théoriques

C7—C8—H8	121.3	C61B—O5B—C43B	115.5 (11)
C9—C8—H8	121.3	O5B—C61B—H61D	109.5
C4—C9—C8	120.8 (3)	O5B—C61B—H61E	109.5
C4—C9—N2	108.6 (3)	H61D—C61B—H61E	109.5
C8—C9—N2	130.6 (3)	O5B—C61B—H61F	109.5
C12—C11—C16	121.4 (3)	H61D—C61B—H61F	109.5
C12—C11—N1	114.8 (3)	H61E—C61B—H61F	109.5
C16—C11—N1	123.9 (3)	C43B—C44B—O6B	107.9 (17)
C11—C12—C13	119.4 (3)	C43B—C44B—C45	114.6 (14)
C11—C12—H12	120.3	O6B—C44B—C45	113.5 (15)
C13—C12—H12	120.3	C71B—O6B—C44B	126 (2)
O1—C13—C14	115.3 (3)	O6B—C71B—H71D	109.5
O1—C13—C12	124.7 (3)	O6B—C71B—H71E	109.5
C14—C13—C12	120.0 (3)	H71D—C71B—H71E	109.5
C15—C14—C13	119.8 (3)	O6B—C71B—H71F	109.5
C15—C14—O2	119.8 (3)	H71D—C71B—H71F	109.5
C13—C14—O2	120.3 (3)	H71E—C71B—H71F	109.5
O3—C15—C16	123.8 (3)	N4—C111—C112	123.2 (3)
O3—C15—C14	115.0 (3)	N4—C111—H111	118.4
C16—C15—C14	121.2 (3)	C112—C111—H111	118.4
C15—C16—C11	118.1 (3)	N5—C112—N6	111.9 (3)
C15—C16—H16	120.9	N5—C112—C111	123.2 (3)
C11—C16—H16	120.9	N6—C112—C111	124.9 (3)
O1—C17—H17A	109.5	N6—C113—H11A	109.5
O1—C17—H17B	109.5	N6—C113—H11B	109.5
H17A—C17—H17B	109.5	H11A—C113—H11B	109.5
O1—C17—H17C	109.5	N6—C113—H11C	109.5
H17A—C17—H17C	109.5	H11A—C113—H11C	109.5
H17B—C17—H17C	109.5	H11B—C113—H11C	109.5
O2—C18—H18A	109.5	N6—C114—C115	131.1 (3)
O2—C18—H18B	109.5	N6—C114—C119	106.4 (3)
H18A—C18—H18B	109.5	C115—C114—C119	122.4 (3)
O2—C18—H18C	109.5	C116—C115—C114	116.6 (4)
H18A—C18—H18C	109.5	C116—C115—H115	121.7
H18B—C18—H18C	109.5	C114—C115—H115	121.7
O3—C19—H19A	109.5	C115—C116—C117	121.7 (4)

Données cristallographiques et calculs théoriques

O3—C19—H19B	109.5	C115—C116—H116	119.2
H19A—C19—H19B	109.5	C117—C116—H116	119.2
O3—C19—H19C	109.5	C118—C117—C116	122.1 (4)
H19A—C19—H19C	109.5	C118—C117—H117	118.9
H19B—C19—H19C	109.5	C116—C117—H117	118.9
C41—C46—C45	121.1 (3)	C117—C118—C119	116.4 (3)
C41—C46—N4	114.8 (3)	C117—C118—H118	121.8
C45—C46—N4	124.1 (3)	C119—C118—H118	121.8
C42—C41—C46	121.8 (4)	N5—C119—C114	108.8 (3)
C46—C41—C42B	111.8 (6)	N5—C119—C118	130.4 (3)
C42—C41—H41	119.1	C114—C119—C118	120.7 (3)

Tableau 38: Coordonnées cartésiennes optimisés dans le complexe 6

	Atom	X	Y	Z
1	N	3.7858358	1.8140251	-0.0246938
2	C	3.5959536	3.0063636	0.5108476
3	C	2.3310603	3.6418323	0.2955840
4	C	0.2458716	3.9667530	-0.2897061
5	C	-1.0807184	3.9440622	-0.7715420
6	H	-1.4838914	3.0587502	-1.2482775
7	C	-1.8376325	5.0838770	-0.5715273
8	H	-2.8651335	5.1056056	-0.9198259
9	C	-1.3175924	6.2501258	0.0925356
10	H	-1.9692300	7.1089135	0.2154331
11	C	-0.0270475	6.2920445	0.5755100
12	H	0.3746858	7.1615874	1.0820565
13	C	0.7784033	5.1409877	0.3925927
14	C	4.8007115	0.9217817	0.2078069
15	C	5.4590885	0.7492425	1.4648112
16	H	5.1585844	1.3456051	2.3160266
17	C	6.4342001	-0.2147390	1.6145655
18	H	6.9334488	-0.3763535	2.5620710
19	C	6.7944219	-1.0368881	0.5190836
20	C	6.1431078	-0.8976588	-0.7239759
21	H	6.3910670	-1.5379842	-1.5605206
22	C	5.1472889	0.0537825	-0.8680835

Données cristallographiques et calculs théoriques

23	H	4.5951278	0.1429404	-1.7970803
24	C	8.2088942	-2.8778973	-0.2703538
25	H	7.3763048	-3.5117127	-0.5903872
26	H	8.9842478	-3.4829259	0.1950193
27	H	8.6189322	-2.3320240	-1.1256688
28	C	4.6369716	3.7799895	1.2864252
29	H	4.5106845	3.6223111	2.3650638
30	H	4.5019288	4.8474310	1.1080594
31	H	5.6475960	3.4715326	1.0080748
32	N	1.2489764	3.0427625	-0.3410700
33	N	2.0716117	4.9135243	0.7467623
34	O	7.7795175	-1.9518955	0.7759839
35	Cl	2.3302570	-0.2421125	-3.0733616
36	Cl	1.3680138	-0.3494250	1.2800919
37	Hg	1.3305806	0.9581331	-1.1459265
38	N	-3.7858344	-1.8140260	0.0246786
39	C	-3.5959473	-3.0063627	-0.5108668
40	C	-2.3310543	-3.6418291	-0.2955993
41	C	-0.2458707	-3.9667532	0.2897054
42	C	1.0807123	-3.9440696	0.7715609
43	H	1.4838819	-3.0587611	1.2483057
44	C	1.8376254	-5.0838861	0.5715515
45	H	2.8651218	-5.1056192	0.9198635
46	C	1.3175909	-6.2501302	-0.0925244
47	H	1.9692280	-7.1089189	-0.2154179
48	C	0.0270526	-6.2920428	-0.5755165
49	H	-0.3746763	-7.1615818	-1.0820734
50	C	-0.7783970	-5.1409837	-0.3926056
51	C	-4.8007106	-0.9217814	-0.2078172
52	C	-5.4590822	-0.7492234	-1.4648223
53	H	-5.1585743	-1.3455728	-2.3160456
54	C	-6.4341922	0.2147611	-1.6145674
55	H	-6.9334364	0.3763898	-2.5620728
56	C	-6.7944177	1.0368955	-0.5190755
57	C	-6.1431088	0.8976484	0.7239849
58	H	-6.3910710	1.5379624	1.5605374
59	C	-5.1472914	-0.0537959	0.8680834

Données cristallographiques et calculs théoriques

60	H	-4.5951342	-0.1429676	1.7970814
61	C	-8.2088916	2.8778948	0.2703819
62	H	-7.3763028	3.5117049	0.5904272
63	H	-8.9842427	3.4829305	-0.1949859
64	H	-8.6189335	2.3320099	1.1256876
65	C	-4.6369594	-3.7799936	-1.2864472
66	H	-4.5106729	-3.6223122	-2.3650855
67	H	-4.5019088	-4.8474346	-1.1080837
68	H	-5.6475862	-3.4715452	-1.0080963
69	N	-1.2489732	-3.0427592	0.3410583
70	N	-2.0715988	-4.9135146	-0.7467940
71	O	-7.7795114	1.9519072	-0.7759672
72	Cl	-2.3302752	0.2420888	3.0733679
73	Cl	-1.3680179	0.3494334	-1.2800860
74	Hg	-1.3305816	-0.9581322	1.1459263

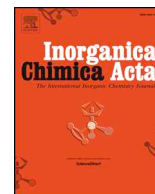
Publication Scientifique



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Research paper

Phosphine/N-heterocyclic carbene palladium complex for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: The role of water on activity

Youssra Doria Lahneche^{a,b}, Abdelhak Lachguar^{b,c}, Clément Mouton^{b,c}, Jean-Claude Daran^b, Eric Manoury^b, Rinaldo Poli^b, Meriem Benslimane^a, Agnès Labande^{b,*}, Eric Deydier^{b,c,*}^a *Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire, Structurale 'CHEMS', Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Frères Mentouri Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria*^b *LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, Toulouse, France*^c *IUT A Paul Sabatier, Dpt. de Chimie, Ave. G. Pompidou, F-81104 Castres Cedex, France*

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphine
N-heterocyclic carbene
Palladium
Suzuki-Miyaura
Kinetic study

ABSTRACT

A new bidentate ferrocenyl phosphine/N-heterocyclic carbene (NHC) palladium complex *rac-6*, bearing a functionalized pendant arm for further grafting on a solid surface, has been synthesized in good yields and fully characterized. The molecular structure of proligand *rac-4-BF₄* and complex *rac-6* were obtained by X-ray diffraction on single crystals. Kinetic studies demonstrated the good activity and stability of *rac-6* in the Suzuki-Miyaura coupling of aryl bromides with arylboronic acids. The catalyst proved also to be active for the coupling of more challenging, bulky substrates such as 1-bromo-2-methylnaphthalene and naphthylboronic acid at relatively mild temperatures (40–70 °C) and low loadings (0.1–0.5 mol%). Experiments carried out with various amounts of water highlighted the role of water on both activity and mechanism.

1. Introduction

The price and rarity of late transition metals, as well as the societal demand for a more sustainable use of resources, has boosted the research effort toward more efficient, less energy-intensive processes, producing less waste. Homogeneous catalysis complies with a few of the twelve principles of green chemistry, however it is often complicated or even impossible to recover the catalyst after reaction. To circumvent this problem, several approaches have been proposed [1–3], among which grafting of the catalyst onto inorganic solid support [4–7] or magnetic nanoparticles [8–10], inclusion in polymeric structures [11–16], micelles [17], etc. Our team has been interested for some years in the development of supported catalysts for recycling purposes [18], either by grafting on solids [19] or by incorporation in core-shell polymeric nanospheres [20–22]. Although the supported approach has certain general limitations – catalyst leaching, loss of activity compared to homogeneous systems, cost of grafting [1] –, we think that there is still room for improvement in terms of catalytic systems, and even positive confinement effects can be expected on stereoselectivity [23]. The asymmetric Suzuki-Miyaura (S.-M.) coupling of aryl halides with arylboronic acids is still an ongoing challenge since the coupling of the

two bulky components in an enantioselective manner requires high activity to circumvent the steric hindrance while providing the high geometry control of the diaryl intermediate needed for selectivity [24–27]. We developed chiral palladium complexes bearing bidentate phosphine/N-heterocyclic carbene (NHC) ligands that are highly active for the S.-M. coupling of naphthyl bromides with naphthylboronic acid at low (0.1–0.5 mol%) catalyst loadings (Fig. 1) [28,29].

The complexes did not show any sign of decomposition or formation of palladium black at the end of the reactions. However, the enantioselectivities remained moderate (up to 46% e.e). This reaction is known to be very dependent on the nature of the substituents carried by the carbons at the α position to the C–C bond to be formed [30]. We can thus expect an enantioselectivity improvement by exploring new substrates. Moreover, the structure of the complexes suggests that we can easily modulate the catalyst activity and selectivity by modifying the nature of the phosphine substituents (aryls, alkyls), the nature of the NHC or by introducing new chiral centers on the R fragment (Fig. 1).

We thus envisaged that the grafting of these complexes on various supports would allow us to 1/evaluate the activity and stability of the catalyst over time and cycles, and 2/measure the influence of grafting or confinement in porous solids on enantioselectivity, according to the

Abbreviations: Cp^A, cyclopentadienyl ring with PPh₂ and NHC substituents; Cp^B, unsubstituted cyclopentadienyl ring; Fc, ferrocenyl; Im, imidazolyl; C_q, quaternary carbon

* Corresponding authors at: LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, Toulouse, France (E. Deydier).

E-mail addresses: agnes.labande@lcc-toulouse.fr (A. Labande), eric.deydier@iut-tlse3.fr (E. Deydier).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.021>

Received 10 March 2019; Received in revised form 9 April 2019; Accepted 10 April 2019

Available online 11 April 2019

0020-1693/ © 2019 Published by Elsevier B.V.

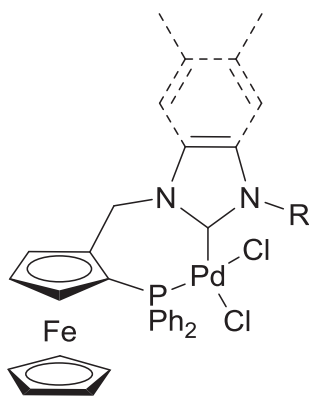


Fig. 1. Chiral palladium complexes bearing phosphine/*N*-heterocyclic carbene ligands for asymmetric Suzuki-Miyaura reactions (Ref. [28,29]).

nature of the support, in order to develop efficient continuous applications. Indeed, the stability of supported palladium complexes used in the Suzuki-Miyaura reaction is often compromised by the high temperatures applied and the decomposition of the complexes to form non-supported palladium nanoparticles (NPs) [1,31–33]. On the other hand, the nature of the support is known to have a non-negligible influence on activity and enantioselectivity [3,23]. The latter is not necessarily a negative one, since the confinement can help to create a pocket that can induce higher stereoselectivities (e.g. with mesoporous silica NPs) [23]. Therefore, such investigations necessitate preliminary kinetic studies in homogeneous solution for comparison purposes, and so as to validate the future grafting strategy and to optimize catalytic conditions. This paper describes the synthesis of a functionalized catalyst. Its catalytic activity in the Suzuki-Miyaura coupling will be compared to previously published results [28,29] in order to assess the influence of the functionalized grafted arm and the catalyst robustness. The study has been carried out exclusively with racemic ligands, as their synthesis requires a smaller number of steps compared to enantiomerically pure ones; the latter are easily accessible via previously reported procedures.

2. Experimental procedures

2.1. General considerations

All manipulations were performed under an inert atmosphere of dry argon by using vacuum line and Schlenk tube techniques. Solvents for syntheses were dried and degassed by standard methods before use. 1D- and 2D-NMR spectra were recorded with a Bruker Avance400 spectrometer. ^1H and ^{13}C chemical shifts (δ) are given in ppm (the residual peak of deuterated solvent was used as reference). ^{31}P Chemical shifts are reported in ppm. Peaks are labelled as singlet (s), doublet (d), triplet (t), multiplet (m) and broad (br). The proton and carbon assignments were confirmed by 2D experiments (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC and ^1H - ^{13}C HMBC). MS spectra were recorded on a Waters Xevo G2 Q TOF instrument. Thermogravimetric analyses (TGA) were realized with a TA instrument (TGA55 – Discovery series) using aluminum crucibles. 30 mg sample was heated from 25 °C to 350 °C at 15 °C/min rate. Gas chromatographic analyses were carried out with a Perkin Elmer Clarus 480 instrument using a COL-Velocity-1 column. Commercial chemicals were purchased from Acros, Aldrich, Alfa Aesar, or Fluka and used as received.

2.2. Synthesis and characterizations

2.2.1. Ferrocenyl thiophosphine-imidazolium salt (**rac-4-BF₄**)

Ferrocenyl thiophosphine-alcohol **1** (100 mg, 0.23 mmoles) was dissolved in dry, degassed CH_2Cl_2 (10 mL). $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ (48 μL , 54% wt. in Et_2O , 0.35 mmoles) was added in one portion and, after 1 min, a

solution of imidazole **3** (147 mg, 0.69 mmoles) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added in one portion. After five minutes, the solution was transferred to a separating funnel and washed with sat. aq. NaHCO_3 . The organic phase was dried (Na_2SO_4), filtered and concentrated to ca. 2 mL. Excess pentane was added, the yellow precipitate was filtered on Celite® and rinsed with pentane. The yellow solid was finally purified by flash column chromatography on silicagel (eluent: CH_2Cl_2 /acetone 9/1). The product was obtained as an orange solid (90 mg, 61% yield). ^1H NMR (acetone- d_6 , 400 MHz, 298 K): δ 8.63 (1H, app. s, NCHN), 7.89–7.83 (2H, m, CH PPh₂), 7.70–7.56 (4H, m, CH PPh₂), 7.44–7.40 (5H, m, CH PPh₂ + CH = CH), 7.30 (1H, app. s, NCH = CH), 6.49 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, CH_2Fc), 5.35 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, CH_2Fc), 5.17 (1H, app. s, CH Cp^A), 4.66 (1H, app. s, CH Cp^A), 4.46 (5H, s, CH Cp^B), 4.14–4.08 (1H, m, CH_2Im^+), 4.02–3.95 (1H, m, CH_2Im^+), 3.96 (1H, m, CH Cp^A), 3.90–3.87 (2H, m, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.86 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.03 + 0.02 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 100.62 MHz, 298 K): δ 135.4 (NCHN), 134.4 (d, $J_{\text{PC}} = 86.1$ Hz, C_q PPh₂), 132.1 (d, $J_{\text{PC}} = 96.6$ Hz, C_q PPh₂), 132.0–131.8 (CH PPh₂), 131.9 (d, $J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, CH PPh₂), 131.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, CH PPh₂), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, CH PPh₂), 128.5 (d, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, CH PPh₂), 128.4 (d, $J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, CH PPh₂), 122.6 (NCH = CH), 121.6 (NCH = CH), 83.8 (d, $J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, C_q Cp^A), 76.3–76.2 (m, 2xCH Cp^A), 74.5 (d, $J_{\text{PC}} = 94.1$ Hz, C_q Cp^A), 71.1 (CH Cp^B), 70.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, CH Cp^A), 61.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.8 (CH_2Im^+), 47.5 (CH_2Fc), 25.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.8 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), –6.3 (2x $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 161.99 MHz, 298 K): δ 40.08. MS (ESI) m/z 641 [M^+] (1 0 0), 415 [$\text{M}^+ - \text{ImCH}_2\text{CH}_2\text{OTBDMS}$] (5). HRMS (ES +) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{42}^{54}\text{FeN}_2\text{OSSiP}$ 639.1921; found 639.1922.

2.2.2. Ferrocenyl thiophosphine-imidazolium salt (**rac-4-I**)

Ferrocenyl thiophosphine-ammonium salt **2** (0.58 g, 1.2 mmoles) and imidazole **3** (1.3 g, 6.2 mmoles) were dissolved in degassed MeCN (60 mL) and the mixture was heated at reflux for 72 h. The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was purified by flash column chromatography on silicagel (eluent: CH_2Cl_2 /MeOH 95:5). The product was obtained as an orange solid (0.19 g, 20% yield). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (acetone- d_6 , 400 MHz, 298 K): δ 8.94 (1H, app. s, NCHN), 7.87–7.85 (2H, m, CH PPh₂), 7.70–7.56 (4H, m, CH PPh₂), 7.45 (1H, m, NCH = CH), 7.44–7.43 (4H, m, CH PPh₂), 7.38 (1H, app. s, NCH = CH), 6.48 (1H, d, $J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, AB system, CH_2Fc), 5.49 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, CH_2Fc), 5.32 (1H, m, CH Cp^A), 4.67 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH Cp^A), 4.47 (5H, s, CH Cp^B), 4.22 (1H, dt, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 4.6 Hz, CH_2Im^+), 4.05 (1H, dt, AB system, $J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, 5.1 Hz, CH_2Im^+), 3.96 (1H, m, CH Cp^A), 3.92 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.04 + 0.03 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (acetone- d_6 , 100.62 MHz, 298 K): δ 135.5 (NCHN), 134.5 (C_q PPh₂), 132.2 (C_q PPh₂), 131.9 (CH PPh₂), 131.8 (CH PPh₂), 131.7 (CH PPh₂), 131.3 (CH PPh₂), 128.5 (CH PPh₂), 128.4 (CH PPh₂), 122.6 (NCH = CH), 121.6 (NCH = CH), 83.8 (C_q Cp^A), 76.4 (CH Cp^A), 76.2 (CH Cp^A), 74.5 (C_q Cp^A), 71.1 (CH Cp^B), 70.8 (CH Cp^A), 61.4 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.8 (CH_2Im^+), 47.5 (CH_2Fc), 25.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.8 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), –6.2, –6.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 , 161.99 MHz, 298 K): δ 40.06. MS (ESI) m/z 641 [M^+] (1 0 0), 415 [$\text{M}^+ - \text{ImCH}_2\text{CH}_2\text{OTBDMS}$] (6). HRMS (ES +) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{42}^{54}\text{FeN}_2\text{OSSiP}$ 639.1921; found 639.1928.

2.2.3. Ferrocenyl phosphine-imidazolium salt (**rac-5-BF₄**)

Raney® nickel (ca. 100 eq.) was placed in a degassed Schlenk flask, rinsed with degassed MeOH (3*20 mL) then with degassed MeCN (3*20 mL) and finally degassed MeCN (20 mL) was added. The ferrocenyl thiophosphine-imidazolium salt **4-BF₄** (280 mg, 0.4 mmoles) was added as a solid to the mixture, which was stirred for 24 h at room

temperature. After completion of the reaction (^{31}P NMR control), the orange solution was filtered on Celite® and the stationary phase was rinsed with degassed MeCN until the eluted solution was colorless. The orange solution was concentrated under reduced pressure to give an orange solid. This solid was purified by filtration under argon on a path of silicagel (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5) in order to eliminate traces of phosphine oxide (detected by ^{31}P NMR spectroscopy). Yield of **5-BF₄** (140 mg): 52%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): δ 8.62 (1H, app. s, NCHN), 7.55–7.50 (2H, m, CH PPh₂), 7.45–7.41 (3H, m, CH PPh₂), 7.27–7.17 (3H, m, CH PPh₂), 7.05–7.00 (2H, m, CH PPh₂), 6.91 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCH = CH), 6.74 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, NCH = CH), 5.47 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 3.1 Hz, CH_2Fc), 5.34 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, CH_2Fc), 4.94–4.92 (1H, m, CH Cp^A), 4.49 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH Cp^A), 4.15 (5H, s, CH Cp^B), 4.04–3.98 (2H, m, CH_2Im^+), 3.94–3.93 (1H, m, CH Cp^A), 3.83–3.80 (2H, m, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.85 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.01 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.62 MHz, 298 K): δ 139.3 (d, $J_{\text{PC}} = 101.4$ Hz, C_q PPh₂), 135.8 (NCHN), 134.7 (d, $J_{\text{PC}} = 20.8$ Hz, CH PPh₂), 132.4 (d, $J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, CH PPh₂), 128.5–128.3 (CH PPh₂), 122.1 (NCH = CH), 120.7 (NCH = CH), 84.2 (d, $J_{\text{PC}} = 27.2$ Hz, C_q Cp^A), 73.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, CH Cp^A), 72.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CH Cp^A), 71.5 (CH Cp^A), 70.3 (CH Cp^B), 61.5 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.1 (CH_2Im^+), 48.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, CH_2Fc), 25.8 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.0 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -5.6 (2x $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); second C_q Cp^A under solvent signal. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298 K): δ -27.0. MS (ESI) m/z 609 [M⁺] (1 0 0), 383 [M⁺ - ImCH₂CH₂OTBDMS] (33), 641 [M⁺ + S] (13). HRMS (ES +) calcd for C₃₄H₄₂⁵⁶FeN₂OSiP 609.2153; found 609.2155.

2.2.4. Ferrocenyl phosphine-imidazolium salt (**rac-5-I**)

Raney® nickel (ca. 100 eq.) was placed in a degassed Schlenk flask, rinsed with degassed MeOH (3*20 mL) then with degassed MeCN (3*20 mL) and finally degassed MeCN (20 mL) was added. The ferrocenyl thiophosphine-imidazolium salt **4-I** (190 mg, 0.26 mmoles) was added as a solid to the mixture, which was stirred for 24 h at room temperature. After completion of the reaction (^{31}P NMR control), the orange solution was filtered on Celite® and the stationary phase was rinsed with degassed MeCN until the eluted solution was colorless. The orange solution was concentrated under reduced pressure to give an orange solid. This solid was purified by filtration under argon on a path of silicagel (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5) in order to eliminate traces of phosphine oxide (detected by ^{31}P NMR spectroscopy). Yield of **5-I**: 61% (110 mg). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): δ 9.69 (1H, app. s, NCHN), 7.55–7.50 (2H, m, CH PPh₂), 7.44–7.41 (3H, m, CH PPh₂), 7.26–7.18 (3H, m, CH PPh₂), 7.06–7.01 (2H, m, CH PPh₂), 6.99–6.98 (1H, m, NCH = CH), 6.77–6.76 (1H, m, NCH = CH), 5.56 (1H, d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, CH_2Fc), 5.46 (1H, dd, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, 3.1 Hz, CH_2Fc), 5.11 (1H, s, CH Cp^A), 4.50 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, CH Cp^A), 4.23–4.15 (2H, m, CH_2Im^+), 4.16 (5H, s, CH Cp^B), 3.93 (1H, m, CH Cp^A), 3.88–3.85 (2H, m, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.85 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.02 + 0.01 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298 K): δ -27.1.

2.2.5. Palladium complex (**6**)

The ferrocenylphosphine-imidazolium salt **5-BF₄** (200 mg, 0.25 mmoles) was placed in dry, degassed MeCN (10 mL) and PdCl₂(MeCN)₂ (74.5 mg, 0.29 mmoles) and *t*BuONa (30 mg, 0.32 mmoles) were successively added. The mixture was heated at 50 °C for 24 h, then the solvent was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash column chromatography on silicagel (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Acetone}$ 95:5) to give a pale orange solid (243 mg, 77% yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K): δ 8.04 (2H, dd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz, CH PPh₂), 7.55–7.51 (1H, m, CH PPh₂), 7.45 (2H, td, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, CH PPh₂), 7.38–7.34 (1H, m, CH PPh₂), 7.25 (2H, td, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, CH PPh₂), 6.91–6.87 (2H, m, CH PPh₂), 6.87 (1H, app. s, NCH = CH), 6.84 (1H, app. s, NCH = CH), 6.50 (1H,

d, AB system, $J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, CH_2Fc), 4.79–4.75 (2H, m, Cp^A + CH_2Fc), 4.44–4.39 (1H, m, CH_2Im^+), 4.39 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, CH Cp^A) 4.36 (5H, s, CH Cp^B), 3.96 (1H, t, $J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.57 (1H, app. s, CH Cp^A), 3.51 (1H, dt, $J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, 3.2 Hz, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.86 (1H, ddd, $J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 9.1 Hz, 2.9 Hz, CH_2Im^+), 0.83 (9H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.01, -0.04 (2x3H, s, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.62 MHz, 298 K): δ 156.2 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, NCN), 136.0 (d, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, CH PPh₂), 134.9 (d, $J_{\text{CP}} = 55.0$ Hz, C_q PPh₂), 131.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, *p*-CHPPh₂), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CH PPh₂), 130.0 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, *p*-CH PPh₂), 128.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, CH PPh₂), 127.7 (d, $J_{\text{CP}} = 55.1$ Hz, C_q PPh₂), 127.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, CH PPh₂), 123.6 (NCH = CH), 120.1 (NCH = CH), 87.1 (d, $J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, C_q Cp^A), 74.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH Cp^A), 73.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, CH Cp^A), 71.4 (Cp^B), 70.9 (d, $J_{\text{CP}} = 57.4$ Hz, C_q Cp^A), 70.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, CH Cp^A), 62.3 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.5 (CH_2Im^+), 49.6 (CH_2Fc), 25.8 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.0 ($\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -5.4, -5.5 (2x $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 161.99 MHz, 298 K): δ 4.4. MS (ESI) m/z 789 [M - Cl + Ca] (95), 767 [M - Cl + H₂O] (1 0 0), 740 (68).

2.3. General procedure for Suzuki-Miyaura catalytic experiments

A Schlenk tube was charged with the bromoaryl reagent (1.4 mmoles), arylboronic acid (1.2 eq.), K₂CO₃ (2.4 eq.), Pd complex **6** (0.1 mol% or 0.5 mol%) and dry, degassed toluene (10 mL). The mixture was heated at 70 °C (4-bromoanisole) or 40 °C (2-methyl-1-bromonaphthalene). 0.5 mL aliquots were collected during the run for kinetic monitoring. The solution was allowed to cool to room temperature, neutralized with aqueous HCl (0.5 M), extracted with diethylether and either filtered on a short path of silicagel before GC analysis (4-bromoanisole) or analyzed by ^1H NMR (2-methyl-1-bromonaphthalene). For the catalytic runs in the presence of mercury, the same procedure was used adding 0.2 mL of Hg before starting the reaction.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of palladium complex **6**

The palladium complex that gave the best results in terms of combined activity/enantioselectivity is the one bearing a methyl substituent on the NHC. In order to keep the stereoelectronic environment as close as possible to this complex, a derivative possessing a short alkyl chain on the NHC was chosen for installing the grafting function (Fig. 2). The presence of a terminal hydroxyl group should allow us to envisage a wide range of coupling partners: the hydroxyl group could either be used directly under basic conditions with electrophiles, or converted into a leaving group to enable reactions with nucleophiles.

Racemic 1,2-disubstituted ferrocenyl substrates were used to develop and optimize the synthesis of the palladium complexes. The synthesis of the thiophosphine/imidazolium salt **4** was carried out via a reaction between ferrocenyl alcohol **rac-1** and functionalized imidazole

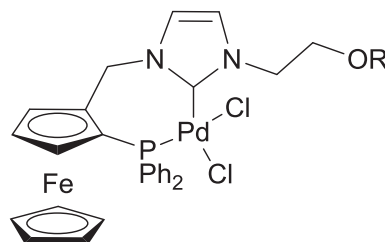
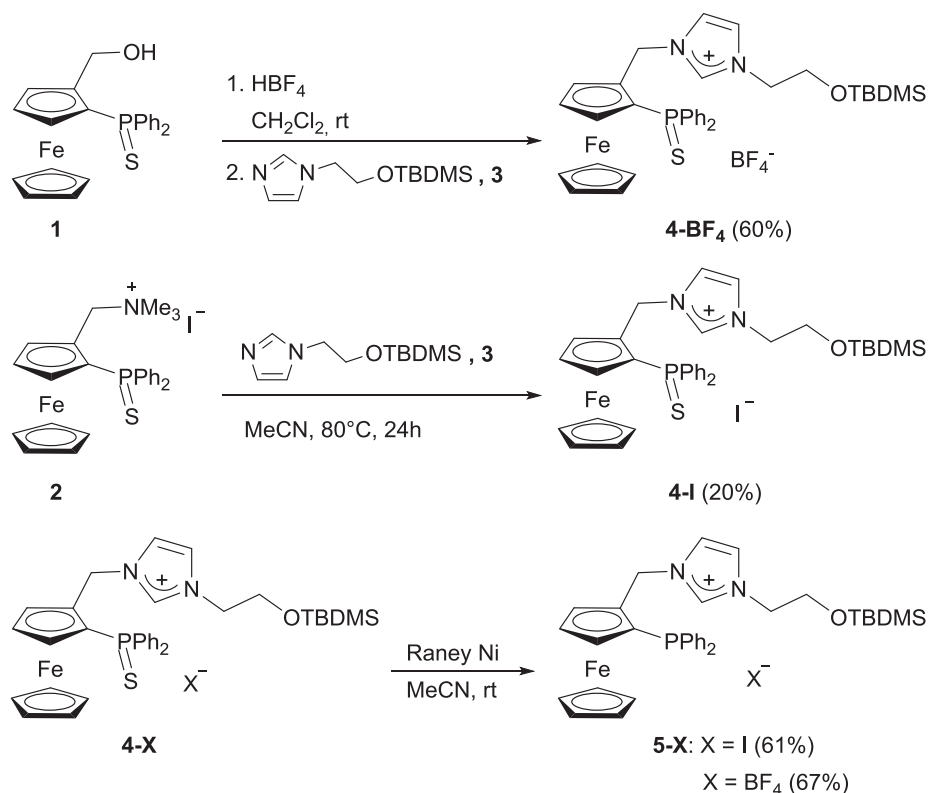


Fig. 2. Structure of phosphine/NHC palladium complexes envisaged for immobilization with R = H, Sit-Bu(Me)₂ or Ts.



Scheme 1. Synthesis of functionalized phosphine/imidazolium salts *rac*-5.

3 in the presence of HBF₄ (**4-BF₄**), or alternatively via a reaction between ferrocenyl ammonium salt **rac-2** and functionalized imidazole **3** (**4-I**, **Scheme 1**). The latter was prepared in two steps from imidazole, according to already reported procedures [28,29,34].

Although the synthesis via ferrocenyl alcohol **1** requires more synthetic steps from commercial *N,N*-dimethylaminomethyl ferrocene, the yield of imidazolium salt *rac*-**4-BF₄** was higher than that of *rac*-**4-I**. The *tert*-butyldimethylsilyl (TBDMS) protecting group was not affected by the strongly acidic conditions and no deprotected alcohol was observed after the reaction.

¹H NMR (acetone-*d*₆) spectra of imidazolium salts *rac*-**4** show the expected signal at $\delta = 8.63$ ppm (*rac*-**4-BF₄**) and $\delta = 8.94$ ppm (*rac*-**4-I**), respectively, characteristic of the acidic C22 proton (NCHN). AB systems were observed for the diastereotopic protons of the methylene bridge situated between the ferrocenyl and imidazolyl moieties for the two salts, as well as for protons of the ethyl chain linking the imidazolyl and OTBDMS groups, which is consistent with the presence of planar chirality at ferrocene. The ³¹P NMR signal appeared at $\delta = 40.08$ ppm (*rac*-**4-BF₄**) and $\delta = 40.06$ ppm (*rac*-**4-I**), respectively, which is typical of an S-protected phosphino group. The structure of functionalized imidazolium salt *rac*-**4-BF₄** was confirmed by X-ray diffraction methods (**Fig. 3**). The main bond lengths and angles are all within the expected range, for both imidazolium salt [34] and complex [28,29], with a square-planar or slightly distorted square-planar geometry for the latter. Both structures present a disorder in the TBDMS protecting group, which is very frequently observed in the literature [35].

The phosphorus atom was then deprotected by reaction with an excess of Raney nickel in acetonitrile [28,29]. Both phosphine/imidazolium salts *rac*-**5-I** and *rac*-**5-BF₄** were obtained in moderate yields and characterized by NMR. The total deprotection of the phosphine group was confirmed by the strong shift of the ³¹P NMR signal from δ 40.0 ppm to δ -27.0 ppm. The palladium complex was then prepared from imidazolium salt *rac*-**5-BF₄** by deprotonation with *t*-BuONa in MeCN, in the presence of PdCl₂(MeCN)₂ (**Scheme 2**). Complex **rac-6** was obtained in 77% yield in a racemic form, as a light orange, air-stable

solid, after purification by column chromatography. Its formation was first evidenced by ¹H NMR by the disappearance of the acidic proton at 8.63 ppm. The TBDMS group was also observed with two signals at 0.83 and -0.01/-0.04 ppm. The ¹³C NMR spectrum showed a signal at 156.2 ppm for the carbenic carbon, which is characteristic for such a palladium(II) complex [35]. The structure of complex *rac*-**6** was also confirmed by X-ray crystallography (**Fig. 3**).

Preliminary tests have also been carried out to check the integrity of the palladium complex upon deprotection of the hydroxyl group, in view of further functionalization and grafting. To our delight, the removal of the TBDMS protecting group occurred cleanly in the presence of TBAF (**Scheme 3**), as the ¹H NMR spectrum (DMSO-*d*₆) of complex **7** revealed the absence of typical TBDMS signals at 0.83 and -0.01/-0.04 ppm. The ³¹P NMR spectrum displayed a signal at 4.9 ppm, showing a virtually unchanged environment around palladium compared to complex **6**. Unfortunately, the low solubility of **7** in most solvents, maybe due to O-H...Cl-Pd bonding, prevented its full NMR characterization for now.

3.2. Catalytic results

Grafting of the palladium complex on a surface or its incorporation in a polymeric structure may change its catalytic properties. It was therefore necessary to evaluate the catalytic activity of the molecular species, bearing the pendant CH₂CH₂OTBDMS arm, in order to establish a point of comparison with the heterogenized complexes.

Complex *rac*-**6** was therefore tested in the Suzuki-Miyaura cross-coupling of 4-bromoanisole with phenylboronic acid as model reaction (**Scheme 4**). The conditions that gave the best results with the non-functionalized palladium complex were applied, i.e. 0.1 mol% of palladium complex **6**, potassium carbonate as a base, at 70 °C in toluene. The mild temperature used should help to preserve the catalyst from decomposition when grafted on surfaces.

A kinetic follow-up of the reaction using commercial reagents without any purification showed a very good activity in the first

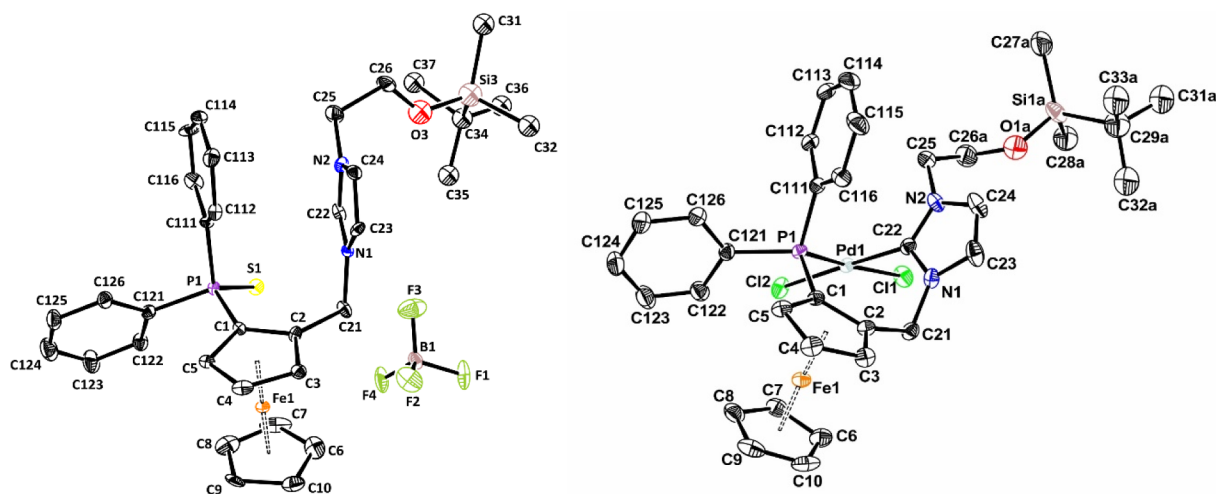
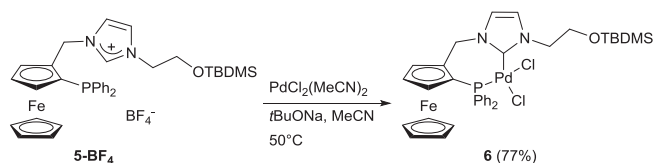
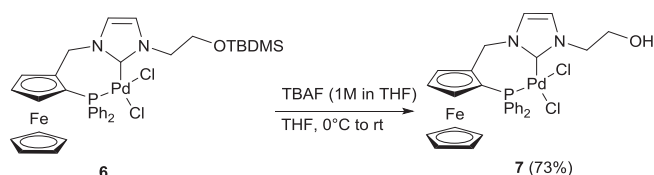


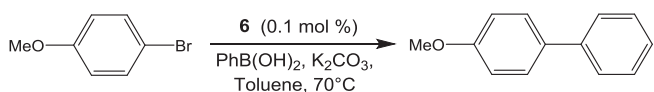
Fig. 3. ORTEP representations of imidazolium salt **4-BF₄** (left) and *rac*-**6** (right) with the atom labeling scheme. Ellipsoids are shown at the 30% level. All H atoms are omitted for clarity. **4-BF₄**: for the sake of clarity, only one of the disordered part is represented and the BF₄ anion is omitted. Selected bond distances (Å) and angles (deg) are as follows. **4-BF₄**: C(22)-N(1) = 1.349(8), C(22)-N(2) = 1.323(8), C(23)-C(24) = 1.352(9), C(1)-P(1) = 1.795(6); N(1)-C(22)-N(2) = 107.8(6). *rac*-**6**: C(22)-Pd(1) = 1.987(4), P(1)-Pd(1) = 2.2588(10), Cl(1)-Pd(1) = 2.3450(10), Cl(2)-Pd(1) = 2.3471(10); C(22)-Pd(1)-P(1) = 84.73(11), C(22)-Pd(1)-Cl(1) = 86.37(11), P(1)-Pd(1)-Cl(2) = 97.64(4).



Scheme 2. Synthesis of functionalized *rac*-palladium(II) complex **6**.



Scheme 3. Deprotection of hydroxyl group on *rac*-palladium(II) complex **6**.



Scheme 4. Suzuki-Miyaura coupling of 4-bromoanisole with phenylboronic acid.

minutes, with 67% conversion after only 7 min, then a slowdown with 86% conversion after 4 h (Fig. 4 – Top). This reactivity is consistent with that of the non-functionalized palladium complex, where 83% yield was reached after 1 h [28,29,36]. This is a first indication that the presence of a functionalized alkyl chain in place of a methyl group is not detrimental to activity, even at a lower catalyst loading (0.01 mol %). We also observed that the addition of 50% more reagents after 80 min relaunched biaryl production, highlighting the fact that the catalyst is still active (Fig. 4). Finally, an experiment with yield monitoring performed at room temperature with 0.1% catalyst showed that the system remained active for at least 10 days, reaching a 45% yield (Fig. 4). Those results underline the robustness of the palladium complex.

The use of a fixed quantity of water, either as a co-solvent or as an additive, is mentioned in many studies and was often shown to have a positive effect on activity [37–40]. This will be a main concern when working with a catalyst grafted on hygroscopic supports such as silica, as the drying conditions of the system may not comply with the stability

of the grafted catalyst. We thus investigated the addition of small amounts of water, therefore used here as an additive. We first controlled the water contents in the reagents using thermo-gravimetric analysis (TGA), finding 9.7% and 4.2% of water in the base and the boronic acid, respectively. The removal of water occurring around 150 °C, both were dried under vacuum at 160 °C for 4 h before use. Dehydration was confirmed by TGA and the remaining water content was less than 0.4%. Taking the 4-bromoanisole amount as a reference, we performed reactions with 0, 0.5, 1, 10 and 50 M equivalents of water (respectively 0, 0.13, 0.26, 2.6 and 13.0 vol% of water in the reaction mixture). The kinetics appeared to be strongly dependent on the water content. The yield of 4-methoxybiphenyl increased from 35% (dry conditions, 240 min) to 77% after addition of only 1 equivalent of water and reached 91% with 10 equivalents. However, with higher concentrations (50 equivalents of water), the rate decreased (Fig. 5).

These results may be partly explained by a better solubility of the inorganic base (K₂CO₃) and of the boronic acid in the organic medium (toluene). Indeed, with 10 and 50 equivalents of water (respectively 2.6 and 13.0 vol%), the cloudy solution turned clear. However, the increased activity observed with the lowest water contents, i.e. 0.5 or 1 equivalents, which only represent 0.13 and 0.26 vol% of water, may involve another effect. Working on the effect of anionic bases such as CO₃²⁻ or HO⁻ (which is produced from carbonates in the presence of water), previous studies [38–40] have demonstrated that these bases can coordinate to the metal center, accelerating to some extent both the transmetalation and the reductive elimination steps. However, higher concentrations have a deleterious impact on the kinetics, giving rise to unreactive ArB(OH)₃⁻ intermediates [38–40]. Our results are in agreement with these previously established trends. Slightly grey precipitates were observed when 10 and 50 eq. of water were used, therefore we also suspected the formation of Pd nanoparticles (Pd NPs). We have thus replicated the reactions with 0 eq. and 1 eq. of H₂O, with and without addition of mercury which is known to trap nanoparticles (0 eq/Hg and 1 eq/Hg, respectively, Fig. 6). Anhydrous conditions gave the same kinetics, confirming that in this case, the reaction is carried out by the molecular complex only. With 1 eq. of water, the addition of mercury decreased the yield (13% drop at 110 min) due to Pd NPs trapping. With 10 eq. of water the drop in yield is even sharper (-25% at 110 min), confirming that water addition favors the formation of Pd NPs. Other NHC-palladium complexes, bearing a pendant functionalized arm on the ligand, have shown very interesting activities in Suzuki-Miyaura reactions carried out in/on water, but no mention was

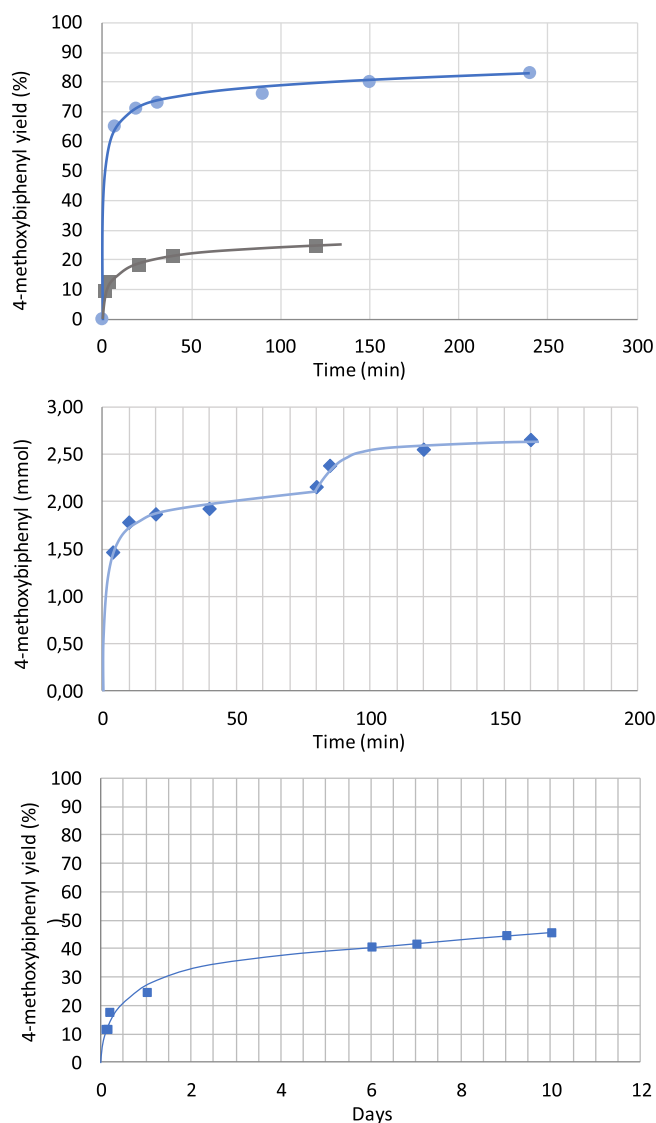


Fig. 4. GC kinetic follow-up of the yield of 4-methoxybiphenyl with 0.1% (circles) and 0.01% (squares) catalyst loading (Top). Formation of 4-methoxybiphenyl (mmol) vs time with addition of 50% more reagents after 80 min (Middle). Yield of 4-methoxybiphenyl with 0.1% catalyst loading at room temperature (Bottom).

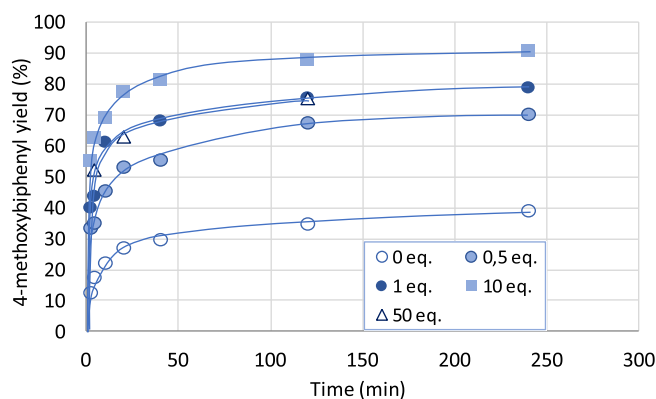


Fig. 5. Water influence on the reaction kinetics.

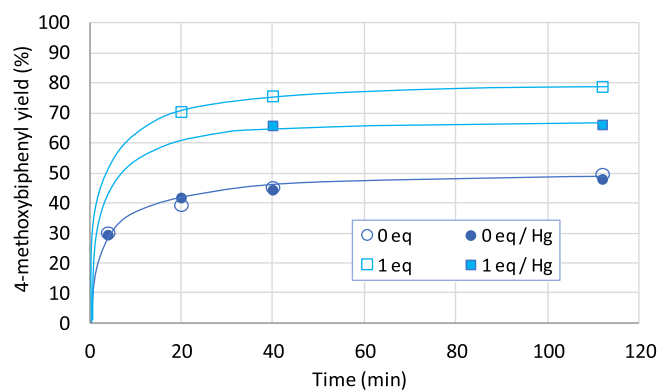


Fig. 6. Influence of the addition of Hg on the reaction kinetics, in the presence of 0 eq. or 1 eq. of H₂O.

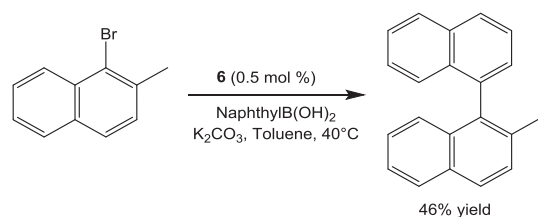
made of NPs formation [41,42].

The formation of Pd NPs during Suzuki-Miyaura reactions is a commonly observed phenomenon that could become a problem when working with heterogeneized catalysts [1,31–33], as the Pd NPs formed cannot be recovered after reaction. Therefore if we want to get an efficient grafted catalyst, we will likely have to work under quasi-anhydrous conditions that preclude the formation of NPs, even though it is to the detriment of activity. Finally, the S.-M. coupling of more challenging, bulky substrates was investigated, as our final objective is the asymmetric version of the Suzuki-Miyaura reaction.

The coupling of 1-bromo-2-methylnaphthalene with naphthylboronic acid was thus carried out with 0.5 mol% of palladium complex *rac-6*, at 40 °C for 24 h (Scheme 5). In this case, the presence of the pendant CH₂CH₂OTBDMS chain had a non-negligible influence on yield since 46% of 2-methylbinaphthyl were obtained, against 88% with the Pd complex bearing a methyl substituent [28]. This is consistent with the results obtained with phosphine/NHC palladium complexes bearing a different environment around the NHC: the combination of bulky substrates and bulky substituents on the ligand can be detrimental to catalytic activity [29].

4. Conclusions

We have fully characterized a new functionalized catalyst. Kinetic experiments have shown that the functionalized arm does not alter the catalyst efficiency with small substrates. The addition of water increases the rate of the reaction but also favors catalyst decomposition via the formation of Pd NPs, which are also active in the Suzuki-Miyaura coupling. This better understanding of the catalyst behavior is essential to develop efficient flux chemistry applications and notably in the asymmetric version of this reaction.



Scheme 5. S.-M. coupling of 1-bromo-2-methylnaphthalene with naphthylboronic acid.

Acknowledgements

We thank the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique of Algeria (PROFAS B + grant to D.L.), the Région Occitanie, the IUT Paul Sabatier and the Syndicat Mixte de Castres for financial support (Ph.D. grant to A.L.).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.021>.

References

- [1] S. Hübner, J.G. de Vries, V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* 358 (2016) 3–25.
- [2] R. Poli, *Effects of Nanoconfinement on Catalysis*, Springer, New York, 2017.
- [3] R. Zhong, A.C. Lindhorst, F.J. Groche, F.E. Kühn, *Chem. Rev.* 117 (2017) 1970–2058.
- [4] M. Gruselle, *J. Organomet. Chem.* 793 (2015) 93–101.
- [5] K. Motokura, M. Ikeda, M. Kim, K. Nakajima, S. Kawashima, M. Nambo, W.-J. Chun, S. Tanaka, *Chem. Cat. Chem.* 10 (2018) 4536–4544.
- [6] H.-K. Lo, C. Coperet, *Chem. Cat. Chem.* 11 (2019) 430–434.
- [7] Z. Pahlevanneshan, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I.M. Baltork, H. Loghmani-Khouzani, *J. Organomet. Chem.* 809 (2016) 31–37.
- [8] R.K. Sharma, S. Dutta, S. Sharma, R. Zboril, R.S. Varma, M.B. Gawande, *Green Chem.* 18 (2016) 3184–3209.
- [9] B. Han, L. Zhao, Y. Song, Z. Zhao, D. Yang, R. Liu, G. Liu, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 2920–2927.
- [10] M.B. Gawande, Y. Mongab, R. Zborila, R.K. Sharma, *Coord. Chem. Rev.* 288 (2015) 118–143.
- [11] Z. Wang, G. Chen, K. Ding, *Chem. Rev.* 109 (2009) 322–359.
- [12] R. Akiyama, S. Kobayashi, *Chem. Rev.* 109 (2009) 594–642.
- [13] P. Barbaro, F. Liguori, *Chem. Rev.* 109 (2009) 515–529.
- [14] J.C. Pessoa, M.R. Maurya, *Inorg. Chim. Acta* 455 (2017) 415–428.
- [15] S. Bellemin-Laponnaz, T. Achard, D. Bissessar, Y. Geiger, A. Maise-François, *Coord. Chem. Rev.* 332 (2017) 38–47.
- [16] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, E. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 89–126.
- [17] G. La Sorella, G. Strukul, A. Scarso, *Green Chem.* 17 (2015) 644–683.
- [18] C. Audin, J.-C. Daran, E. Deydier, E. Manoury, R. Poli, *C. R. Chimie* 13 (2010) 890–899.
- [19] J. Pisk, D. Agustin, R. Poli, *Molecules* 24 (783) (2019) 1–15.
- [20] X. Zhang, A.F. Cardozo, S. Chen, W. Zhang, C. Julcour, M. Lansalot, J.-F. Blanco, F. Gayet, H. Delmas, B. Charleux, E. Manoury, F. D'Agosto, R. Poli, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 15505–15517.
- [21] A.F. Cardozo, C. Julcour, L. Barthe, J.-F. Blanco, S. Chen, F. Gayet, E. Manoury, X. Zhang, M. Lansalot, B. Charleux, F. D'Agosto, R. Poli, H. Delmas, *J. Catal.* 324 (2015) 1–8.
- [22] A. Joumaa, S. Chen, S. Vincendeau, F. Gayet, R. Poli, E. Manoury, *Mol. Catal.* 438 (2017) 267–271.
- [23] S. Roland, J.M. Suarez, M. Sollogoub, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 12464–12473.
- [24] I.P. Beletskaya, F. Alonso, V. Tyurin, *Coord. Chem. Rev.* 385 (2019) 137–173.
- [25] P. Loxq, E. Manoury, R. Poli, E. Deydier, A. Labande, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2016) 131–190.
- [26] S. Bayda, A. Cassen, J.-C. Daran, C. Audin, R. Poli, E. Manoury, E. Deydier, *J. Organomet. Chem.* 258 (2014) 772–773.
- [27] A. Labande, E. Deydier, E. Manoury, J.-C. Daran, C. Audin, R. Poli, *Turk. J. Chem.* 39 (2015) 1158–1170.
- [28] N. Debono, A. Labande, E. Manoury, J.-C. Daran, R. Poli, *Organometallics* 29 (2010) 1879–1882.
- [29] P. Loxq, N. Debono, S. Gülcemal, J.-C. Daran, E. Manoury, A. Labande, R. Poli, B. Çetinkaya, *New J. Chem.* 38 (2014) 338–347.
- [30] X. Shen, G.O. Jones, D.A. Watson, B. Bhayana, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11278–11287.
- [31] V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya, *Organometallics* 31 (2012) 1595–1604.
- [32] A.V. Astakhov, O.V. Khazipov, A.Y. Chernenko, D.V. Pasyukov, A.S. Kashin, E.G. Gordeev, V.N. Khrustalev, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov, *Organometallics* 36 (2017) 1981–1992.
- [33] V.M. Chernyshev, A.V. Astakhov, I.E. Chikunov, R.V. Tyurin, D.B. Eremin, G.S. Ranny, V.N. Khrustalev, V.P. Ananikov, *ACS Catal.* 9 (2019) 2984–2995.
- [34] A. Labande, J.-C. Daran, E. Manoury, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1205–1209.
- [35] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O.R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3236–3253.
- [36] In both cases, the selectivity in heterocoupling product was very high and the amount of other compounds was considered negligible as no other significant signals were observed by GC analysis.
- [37] G.B. Smith, G.C. Dezeny, D.L. Hughes, A.O. King, T.R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 8151–8156.
- [38] C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 2492–2503.
- [39] C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 6616–6625.
- [40] C. Amatore, G. Le Duc, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 10082–10093.
- [41] H.V. Huynh, Y.X. Chew, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 1979–1983.
- [42] V.H. Nguyen, B.M. El Ali, H.V. Huynh, *Organometallics* 37 (2018) 2358–2367.

Résumés

Abstract

In the first part of this thesis, new bidentate ferrocenyl phosphine/N-heterocyclic carbene (NHC) palladium complex *rac*-5, bearing a functionalized pendant arm for further grafting on a solid surface, has been synthesized in good yields and fully characterized. The molecular structure of proligand *rac*-4-BF₄ and complex *rac*-5 were obtained by X-ray diffraction on single crystals. Kinetic studies demonstrated the good activity and stability of *rac*-5 in the Suzuki-Miyaura coupling of aryl bromides with arylboronic acids. The catalyst proved also to be active for the coupling of more challenging, bulky substrates such as 1-bromo-2-methylnaphthalene and naphthylboronic acid at relatively mild temperatures (40–70 °C) and low loadings (0.1–0.5 mol%). Experiments carried out with various amounts of water highlighted the role of water on both activity and mechanism.

In the second part, a series of new Schiff bases L1-L6 derived from benzimidazole were synthesized and their structures characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis, NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. L1, L2, L3, L4 et L6 react with Mercury ions to afford the corresponding complexes 1, 2, 3,4 et 6 in quantitative yield. The ligand L4 was also complexed with zinc ion to afford the corresponding complex 7. The *in vitro* measurement of the antioxidant activity of some compounds tested (L1, L2, L4, L6, 1, 2 and 7) against the free radical scavenger DPPH at low concentration (100 µg / mL), showed a moderate antioxidant activity (22%-35%), compared to the standard (Asc, 84%).

To support experimental data, theoretical calculations including molecular geometry, electronic transitions and vibrational frequencies of the ligand **6** and the (Hg) complex **6** in the ground state were carried out using the global hybrid (B3LYP) density functional. In addition, a qualitative description of excited states and charge transfer character of electronic transitions states were carried out by plotting the Natural Transition Orbitals (NTOs) for main states. Theoretical calculations are in good agreement with experimental values.

Keywords: Phosphine, Ferrocène, N-heterocyclic carbene, Palladium, Suzuki-Miyaura, kinetic study, Benzimidazole, Schiff base, Mercury, Zinc, X- ray diffraction, DFT calculations, DPPH.

Résumé

Dans la première partie de cette thèse, un nouveau complexe de palladium à proligand bidenté NHC/phosphine ferrocénique à chiralité planaire portant un bras fonctionnel pour un greffage ultérieur sur une surface solide a été synthétisé, avec de bons rendements et entièrement caractérisé. La structure moléculaire du proligand *rac*-4-BF₄ et du complexe *rac*-5 a été obtenue par diffraction des rayons X sur des monocristaux. Des études cinétiques ont démontré la bonne activité et la stabilité de *rac*-5 dans le couplage Suzuki Miyaura de bromures d'aryle avec des acides arylboroniques. Le catalyseur s'est également révélé actif pour le couplage de substrats plus volumineux, tels que le 1-bromo-2-méthyl-naphtalène et l'acide naphthylboronique, à des températures relativement douces (40–70°C) et à de faibles charges (0,1–0,5 mol%). Les expériences menées avec différentes quantités d'eau ont mis en évidence le rôle de l'eau sur l'activité et le mécanisme.

Dans la seconde partie, une série de nouvelles bases de Schiff L1-L6 dérivées du benzimidazole a été synthétisée et caractérisée par analyse par diffraction des rayons X sur monocristal, spectroscopie RMN, IR et UV-Vis. Les ligands L1, L2, L3, L4 et L6 réagissent avec les ions mercure pour donner les complexes correspondants 1, 2, 3, 4 et 6 avec de bons rendements. Le ligand L4 a également été complexé avec l'ion zinc pour donner le complexe 7. Les résultats obtenus montrent que tous les composés testés ont montré une activité inhibitrice vis-à-vis du radical DPPH. Ces derniers présentent une activité modérée à intéressante (22 %-35%) comparée à l'acide ascorbique (84 %) utilisés comme standard référence. Pour étayer les données expérimentales, des calculs théoriques comprenant la géométrie moléculaire, les transitions électroniques et les fréquences vibratoires du ligand L6 et son complexe de Hg (6) à l'état fondamental ont été effectués utilisant la fonction de densité globale hybride B3LYP. De plus, une description qualitative des états excités et du caractère de transfert de charge des états de transitions électroniques a été réalisée en traçant les orbitales de transition naturelle (NTO) pour les états principaux. Les calculs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Mots clés : Phosphine, Ferrocène, Carbène N-hétérocycle, Palladium, Suzuki-Miyaura, Etude cinétique, Benzimidazole, Base de Schiff, Mercure, Zinc, Diffraction de rayons X, Calculs DFT, DPPH.

الملخص

في الجزء الأول من هذه الأطروحة ، تم تصنيع وتحديد بنية معقد جديد من معدن البالاديوم (rac-5) مبني على ملح $(rac-4-BF_4)$ imidazolium/phosphine ferrocéniques كعنصر اساسي حامل لذراع وظيفي . تم الحصول على التركيب الجزيئي للمركب $rac-4-BF_4$ والمعقد $rac-5$ بواسطة الأشعة السينية على بلورات واحدة. أثبتت الدراسات الحركية ، النشاط الجيد والثبات للمعقد $rac-5$ في تزاوج Suzuki-Miyaura من bromures d'aryle مع الأحماض arylboroniques. كما ثبت أن المحفز نشط في تزاوج الجذور الكبيرة ، مثل 1-bromo-2-méthylnaphtalène و l'acide naphthylboronique، في درجات حرارة معتدلة نسبياً (40-70 درجة مئوية) وفي شحنات منخفضة (0.1-0.5 مول %). وقد أبرزت التجارب التي أجريت على كميات مختلفة من الماء دور المياه في النشاط والآلية.

الجزء الثاني من الأطروحة يتعلق بإصطناع ،تحديد البنية (الأشعة تحت الحمراء IR والأشعة فوق البنفسجية UV-vis ، الأشعة السينية RX ، الرنين المغناطيسي $RMN^{13}C$, RMN^1H ، الدراسة الطيفية الكتلية ESI-SM) والتقييم البيولوجي لمعقدات المعادن الانتقالية ثنائية التكافؤ (M= Hg(II), Zn(II)) المستمدة من سلسلة من مركبات (Base de Schiff) المصنوعة (L1-L6). أظهر القياس المخبري للنشاط المضاد للأوكسدة لدى المركبات التي تم اختبارها ضد الراديكال DPPH بتركيز منخفض (100 ميكروغرام / مل)، نشاط مضاد للأوكسدة معتدل (22%-35%) ، مقارنة بالمعيار المرجعي (Asc). تم تأكيد استقرار المركب و المعقد 6 ، بواسطة دراسة نظرية كاملة (DFT) و (TD-DFT).

الكلمات المفتاحية

فوسفين ، Benzimidazole ، Ferrocène ، Carbène N-hétérocycle ، البالاديوم ، Suzuki-Miyaura ، دراسة حركية ، Base de Schiff ، الزئبق ، الزنك ، البنية البلورية ، حسابات DFT ، DPPH .