

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

N° d'ordre.....

Série.....

Mémoire

Présenté devant

UNIVERSITÉ MENTOURI CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour obtenir

Le diplôme de Magister

Spécialité : Cristallogénie

Par

MERNIZ SALAH

**Synthèse, réactivité et structure des complexes
métalloboronyles à base de tungstène**

Soutenu le 01 / 07 / 2009 devant la Commission d'Examen

Mr. A. MOUSSER

Professeur à l'Université Mentouri Constantine

Président

Mr. M. MOKHTARI

Maître de Conférences à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi

Rapporteur

Mr. H. BOUCHEMMA

Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi

Examineur

Mr. D. A. ROUAG

Professeur à l'Université Mentouri Constantine

Examineur

Mme. H. MOUSSER

Maître de Conférences à l'Université Mentouri Constantine

Examinatrice

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie de coordination à l'Université Mentouri Constantine.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Mr. M. MOKHTARI**, Directeur de thèse, Maître de Conférences à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi pour m'avoir aidé le long de ce travail, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoignée ainsi que pour les nombreux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer dans les moments difficiles.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à **Mr. A. MOUSSER**, professeur à l'université Mentouri Constantine, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à **Mme. H. MOUSSER**, d'avoir accepté de juger et d'examiner cette thèse.

Je remercie sincèrement **Mr. D. A. ROUAG**, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à **Mr. H. BOUCHEMMA**, Professeur à l'Université de Oum El Bouaghi, qui a bien voulu se déplacer pour participer à mon jury, malgré ses nombreuses obligations.

Mes autres remerciements, et non des moindres s'adressent à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes efforts, ainsi qu'à tous les membres de notre Laboratoire, pour toute la sollicitude que j'ai trouvée en eux, et mes amis dans les autres laboratoires : Laboratoire de Chimie Organique, Laboratoire de Phytochimie, Laboratoire de Céramiques et le Laboratoire de Cristallographie.

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| Bibliographie | 3 |

CHAPITRE I LES METAUX CARBONYLES

| | |
|--|----|
| I- INTRODUCTION..... | 4 |
| I-1- Les divers modes de coordination des carbonyles | 5 |
| I-2- Les marqueurs à base des métaux carbonyles..... | 8 |
| I-3- La photoréactivité des métaux carbonyles | 9 |
| Bibliographie..... | 12 |

CHAPITRE II ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE $W(CO)_6$

| | |
|--|----|
| II- INTRODUCTION..... | 14 |
| II-1- Réactivité de $W(CO)_6$ | 14 |
| II-2- Etude par spectroscopie infrarouge..... | 16 |
| II-3- Etude par diffraction des RX | 17 |
| II-3-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure..... | 17 |
| II-3-2- Description de la structure | 19 |
| III-4- Propriétés électriques du complexe..... | 21 |
| II-5- CONCLUSION..... | 22 |
| Bibliographie..... | 23 |

CHAPITRE III ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE IMIDAZOLIDINE-2-THIONE- $W(CO)_5$

| | |
|---|----|
| III- INTRODUCTION..... | 24 |
| III-1- Etude par spectroscopie IR | 27 |
| III-2- Etude par spectroscopie RMN 1H | 28 |
| III-3- Etude par spectroscopie RMN ^{13}C | 29 |
| III-4- Etude par diffraction des RX | 29 |
| III-4-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure..... | 29 |

| | |
|---|----|
| III-4-2- Description de la structure..... | 32 |
| III-5- Interaction hydrogène..... | 34 |
| III-6- Propriétés électriques du complexe | 37 |
| III-7- CONCLUSION | 38 |
| Bibliographie | 39 |

CHAPITRE IV
ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE
THIOBENZAMIDE-W(CO)₅

| | |
|--|----|
| IV- INTRODUCTION | 41 |
| IV-1- Synthèse de thioamides..... | 41 |
| IV-1-1- à partir d'un amide..... | 41 |
| IV-1-2- à partir d'un nitrile..... | 42 |
| IV-2- Les complexes de thioamide | 44 |
| IV-3- Etude par spectroscopie IR du complexe Thioenzamide-W(CO) ₅ | 45 |
| IV-4- Étude par spectroscopie RMN ¹ H du complexe Thioenzamide-W(CO) ₅ | 46 |
| IV-5- Etude par diffraction des RX | 46 |
| IV -5-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure :..... | 46 |
| IV-5-2- Description de la structure | 50 |
| IV-6- Interactions hydrogène | 52 |
| IV-7- Propriétés électriques du complexe | 55 |
| IV-8- CONCLUSION..... | 55 |
| Bibliographie | 57 |

| | |
|--|----|
| PARTIE EXPERIMENTALE | 59 |
| I- Matériels et méthodes..... | 59 |
| II- Réactions de complexation..... | 59 |
| 1- Préparation du complexe [IMIDAZOLIDINE-2-THIONE-W(CO) ₅]..... | 59 |
| 2- Préparation du complexe [THIOBENZAMIDE-W(CO) ₅]..... | 60 |
| CONCLUSION GENERALE | 61 |
| ANNEXES | 63 |
| Résumé en arabe..... | 72 |
| Résumé en français | 73 |
| Résumé en anglais..... | 74 |

INTRODUCTION GENERALE

L'importance de la chimie de coordination en biologie s'est affirmée en cette fin de siècle. En effet, la question clé qui se pose est la relation entre la structure spatiale et le fonctionnement biologique de la molécule cible. Pour comprendre le fonctionnement et le rôle de la molécule cible, il est essentiel de connaître sa structure tridimensionnelle. Ainsi la formation de complexes par réaction d'échange entre ces molécules et les métaux carbonylés n'est possible que si celles-ci doivent être de bons donneurs σ et des accepteurs π pour assurer une liaison de type synergique avec le métal. La stabilité de ces complexes peut être déterminé par la règle des 18 électrons, qui indique que les électrons de valence du métal sommés à ceux des ligands (seulement ceux participant à la liaison) doivent être 18.

L'utilisation de ces complexes à ligands carbonylés comme sondes bioanalytiques a été envisagée depuis le début des années 1980¹. Ce concept est né du fait que les complexes métallocarbonylés présentent une ou plusieurs bandes d'absorption caractéristiques et intenses dans la région de l'infra rouge moyen (1800-2200 cm^{-1}) où les molécules organiques n'absorbent pas.

Deux voies principales ont été explorées : l'une fait appel à des traceurs radioactifs qui ont des limites techniques et légales liées à la sécurité des opérateurs, l'autre non radioactive, plus récente, fait appel à des traceurs froids (chimiluminescents ou bioluminescents).

Les chercheurs du Laboratoire "Structure et Réactivité des Complexes Moléculaires", unité de recherche CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris proposent l'utilisation des complexes métaux-carbonylés $M_x(\text{CO})_y$, comme sonde non radioactive. Ainsi, la méthode d'immunoanalyse appelée CMIA (Carbonyl Metallo-Immuno-Assay)² a été mise au point. Cette méthode originale est basée sur l'utilisation de nouveaux traceurs froids obtenus par addition, sur un dérivé de l'analyte, d'un complexe métal carbonylé. La faisabilité de ce procédé a été prouvée par le dosage simultané de trois médicaments antiépileptiques la carbamazépine, le phénobarbital et la diphénylhydantoïne à l'aide du dicobalt hexacarbonylé, du cyclopentadiényle manganèse tricarbonylé et du benzène chrome tricarbonylé, respectivement³. La quantification des traceurs se fait par une simple mesure d'absorbance d'un des pics caractéristiques du complexe, laquelle est proportionnelle à la quantité de traceur présent dans le milieu. Les applications futures de ces multi-immunosdosages sont nombreuses : la recherche d'allergènes, la toxicologie d'urgence, les bilans thyroïdiens et le suivi de sujets polymédicamentés.

Le développement actuel de la chimie organométallique est tel qu'il est possible d'envisager la synthèse de marqueurs spécifiques pour le dosage des oestrogènes (hormones stéroïdes) ⁴, des flavonoides ⁵, des peptides ⁶ et des protéines ⁷. Ce qui autorise d'emblée l'extension de la CMIA aux dosages immunologiques de n'importe quelle molécule cible.

Notre contribution de ce domaine consiste en la préparation et l'étude structurale de nouveaux complexes organométallobonyles à base de tungstène

Le travail présenté dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne une étude bibliographique sur les métaux carbonyles, leur importance en marquage et leur complexation par voie photochimique.

Le deuxième chapitre présente un rappel sur l'étude cristallographique du complexe $W(CO)_6$.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse photochimique, l'étude structurale et les propriétés électriques du complexe [Imidazolidine-2-thione- $W(CO)_5$].

Le quatrième chapitre porte sur l'échange photochimique entre le ligand thiobenzamide et $W(CO)_6$. Le complexe [Thiobenzamide- $W(CO)_5$] obtenu est caractérisé par une étude structurale. Des mesures physiques ont été effectuées sur ce composé pour la détermination de sa conductivité.

Bibliographie

- 1- a) Jaouen, G., Vessières, A., Top, S., Ismail, A.A., and Butler, I.S. *J.Am.Chem.Soc.*107, 4778-4780, (1985) .
b) Abdelaziz Gorfti, Michèle Salmain, Gerard Jaouan, Michael J.McGlinchey, Abdelaziz Bennouna et Abdelhamid Mousser, *Organometallics*, 15, 142-151, (1996).
c) Mahieddine Mokhtari, Abdelhamid Mousser, Michèle Salmain et Gerard Jaouan, *Journal Comptes Rendus Chimie* 8, 85-90, (2005).
- 2- Salmain, M., Vessières, A., Brossier, P., Butler, I.S., and Jaouen, G. *J. Immunol. Methods* 148, 65-75, (1992).
- 3- a) A. Varenne, A. Vessières, M. Salmain, P. Brossier, G. Jaouen, *J.Immunological Methods*, 186, 195-204, (1995).
b) A. Vessières, M. Salmain, P.Brossier, G. Jaouen, *J.Pharm.Biomed. Anal.*, 21, 625-633, (1999).
c) M. Salmain, A. Vessières, A. Varenne, P. Brossier, G. Jaouen, *J.Organomet. Chem.*, 589, 92-97, (1999).
- 4- Vessières, A., Top,S., Ismail, A.A., Butler, I.S., Louer, M., and Jaouen, G. *Biochemistry* 27,6659-6666, (1988).
- 5- Andrej V. Malkov, Ljubica Majovic, G.Richard Stephenson, Andrew T. Turner, Colin S.Creaser, *J.Organomet.Chem.* 589, 103-110, (1999).
- 6- a) John A. Carver, Betty Fates and Leon A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc..Chem.Comm.*, 928-929, (1993).
b) Shanlin Fu, John A. Carver and Leon A.P. Kane-Maguire, *J.Organomet.Chem.* 454, C11-C12, (1993).
- 7- Michael Brinkley, Teaching Editorial, *Bioconjugate Chem.*, Vol. 3, N° 1, (1992).

CHAPITRE I
LES MÉTAUX CARBONYLES

I- INTRODUCTION

Les métaux carbonyles se sont révélés, dès la fin du vingtième et surtout durant la seconde moitié du vingt-et-unième siècle, être des sondes marqueurs de molécules à intérêt biologique. La famille des métaux carbonyles constitue l'une des plus importantes de la chimie inorganique, ceci tient à leur intérêt structural et théorique (mode de liaison métal-ligand, règles de stabilité, fragments et sites de coordination, ...) ainsi qu'à leurs applications en synthèse organique et organométallique. La remarquable aptitude du ligand CO à donner lieu au retour π est responsable de la stabilité des métaux carbonyles avec des degrés d'oxydation généralement nuls (métaux carbonyles neutres) ou négatifs (métaux carbonyles anioniques). On trouve également énormément de composés mixtes c'est à dire contenant des ligands carbonyles et d'autres ligands. Les ligands carbonyles sont très fortement liés au métal et servent de sonde permettant, grâce à leur fréquence d'absorption particulière en infra rouge entre 1800 et 2200 cm^{-1} , de mesurer les effets électroniques des autres ligands ¹.

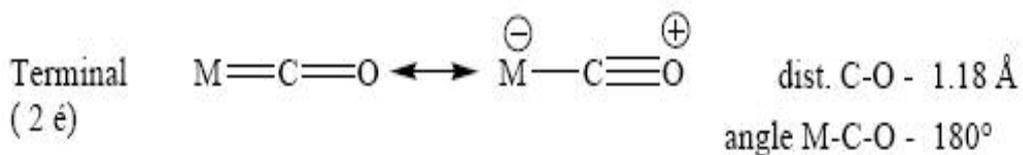
Les métaux carbonyles sont des complexes formés par un métal de transition et l'oxyde de carbone de formule générale $M_x(\text{CO})_y$. La liste des métaux carbonyles stables est fournie dans la table ci-dessous :

Table 1 Les métaux carbonyles stables

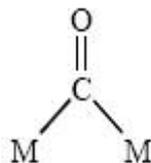
| | | | | | |
|-------------------------|---|---|---|--|--------------------------|
| $\text{V}(\text{CO})_6$ | $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ | $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ | $\text{Ni}(\text{Co})_4$ |
| | $\text{Mo}(\text{CO})_6$ | $\text{Te}_3(\text{CO})_{10}$ $\text{Te}_2(\text{CO})_9$ | $\text{Ru}(\text{CO})_5$ $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ | |
| | $\text{W}(\text{CO})_6$ | $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ | $\text{Os}(\text{CO})_5$ $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ | |

I-1- Les divers modes de coordination des carbonyles

Dans l'immense majorité des cas, l'oxyde de carbone joue le rôle de coordinaat à deux électrons. Le mode de coordination à 4 électrons a été découvert par les chimistes australiens en 1975 ² et le mode à 6 électrons a été découvert par des chimistes allemands en 1981 ³.

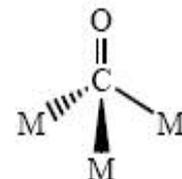


Pontant (μ^2 -CO)
(2 é)

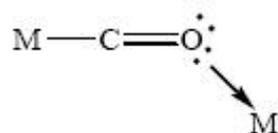


dist. C-O - 1.22 Å
angle M-C-O - 80°-90°

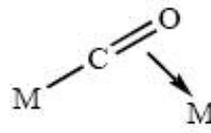
Pontant (μ^3 -CO)
(2 é)



Pontant (μ - η^2 -CO)
(4 é)



comme une base de Lewis



comme un alcène,
donneur σ , accepteur π

Ces hauts degrés de coordinations se traduisent en IR par des fréquences ν (CO) fortement abaissées : par exemple, ν (CO) = 1330 cm^{-1} pour le carbonyle à 6 électrons décrit par les chercheurs allemands ² contre 1850-2100 cm^{-1} pour un carbonyle "normal" à 2 électrons. L'affaiblissement de la liaison C...O se traduit également par son allongement : par exemple, $r(\text{C}\dots\text{O}) = 1.303\text{Å}$ dans l'exemple à 6 électrons ³ contre 1.10-1.18 Å pour un carbonyle courant.

En pratique on peut détecter analytiquement la présence d'un carbonyle par deux techniques qui sont la spectroscopie infrarouge et la RMN du carbone 13. Sur le spectre infrarouge d'un métal carbonyle, les vibrations d'élongation des liaisons CO donnent naissance à des absorptions exceptionnellement intenses et facilement détectables. De la position, de la forme de l'intensité et du nombre des bandes correspondantes, on peut déduire des renseignements précieux sur la symétrie locale du métal carbonyle, sur les modes de coordination du CO et sur les constantes de force des liaisons carbone-oxygène. En général, les CO terminaux donnent des bandes d'absorption dans la gamme 1900-2100 cm^{-1} et les CO ponteurs dans la gamme 1700-1850 cm^{-1} . La deuxième technique de détection des motifs M-CO est la RMN du carbone 13. La résonance des carbonyles apparaît en générale 190-230 ppm (référence Me_4Si).

La stabilité des métaux carbonyles ne peut alors s'expliquer que par la capacité de CO à accepter, dans ses orbitales π^* , des électrons issus du métal. Ces deux interactions se renforcent par effet synergique pour créer une liaison forte. La HOMO de CO est faiblement liante, elle correspond essentiellement au doublet libre de l'atome de carbone. La LUMO de CO est antiliante et largement localisée sur l'atome de carbone.

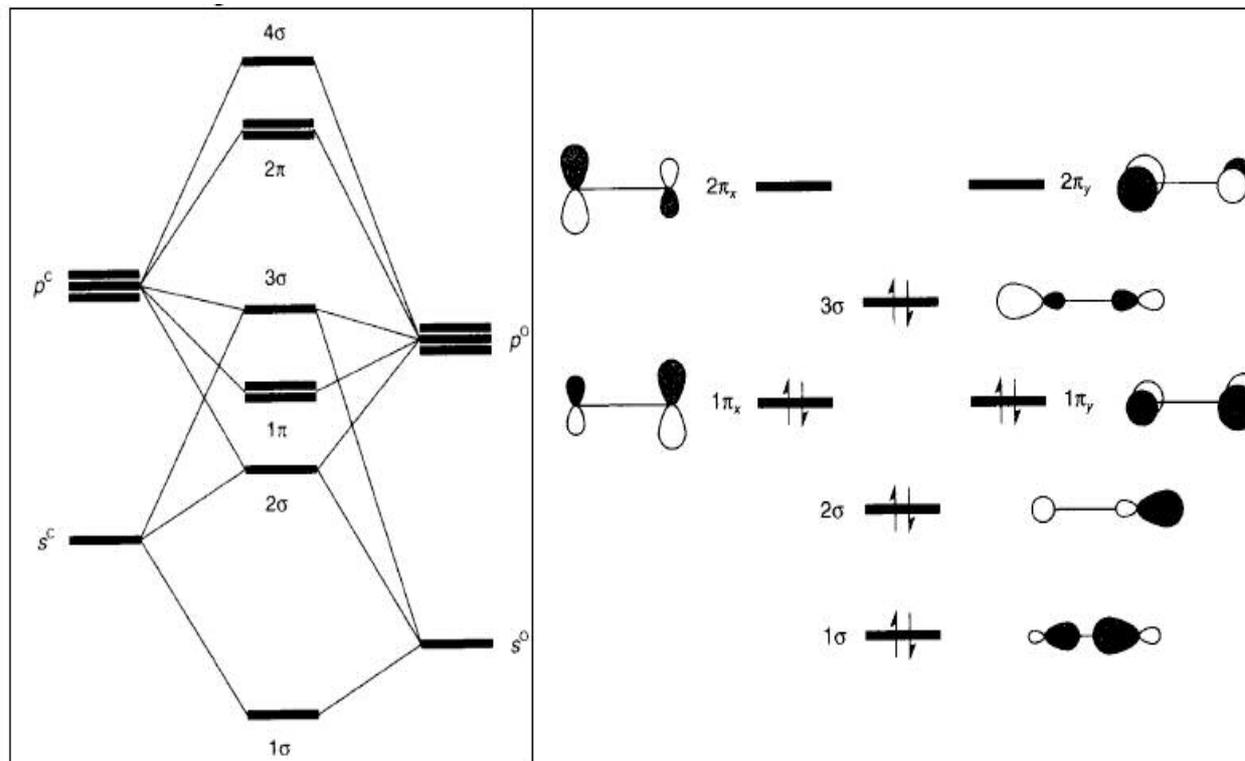


Diagramme d'OM de CO ⁴

La liaison M-CO comporte deux composantes :

- interaction σ par recouvrement entre la HOMO de CO (3σ) et une orbitale du métal vacante et de symétrie appropriée (par exemple dz^2 , p_z , s , ou toute combinaison de ces orbitales, la liaison M-CO étant choisie comme axe z). Il y a transfert électronique (donation) du ligand (base de Lewis) vers le métal (acide de Lewis).

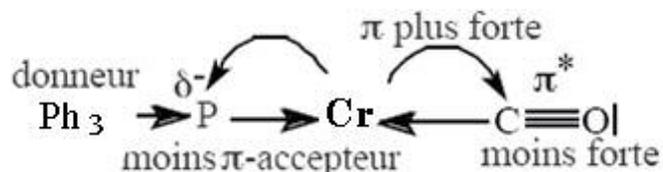
- interaction π par recouvrement entre la LUMO de CO ($2\pi_x, 2\pi_y$) et les orbitales du métal occupées et de symétrie appropriée (dxz et dyz , compte tenu du choix de z). Il y a transfert électronique (rétrodonation) du métal (celui-ci joue ici le rôle de base de Lewis) vers le ligand (acide de Lewis).

Les deux composantes se renforcent mutuellement ; en effet, la donation augmente à la fois le caractère basique du métal et le caractère acide du ligand. La rétrodonation se traduit par le renforcement de la liaison M-C et l'affaiblissement de la liaison CO. La fréquence de la vibration d'élongation CO renseigne sur le mode de coordination du ligand CO et sur l'amplitude de la rétrodonation (plus la rétrodonation est importante, plus la fréquence de la vibration d'élongation du ligand CO est abaissée).



Plus le degré d'oxydation du métal est élevé, donc déficient en électrons, moins il sera donneur et plus la liaison C-O sera forte donc de fréquence élevée.

Plus le complexe est chargé négativement, plus le métal exerce une donation en retour vers la π^* du CO. Cette donation en retour signifie que la liaison métal-carbone est renforcée, donc que la distance M-C diminue, et la liaison C=O s'allonge.



Une étude comparative des deux complexes $[Cr(CO)_6]$ et $[Cr(CO)_5(PPh_3)]$ relative aux effets électroniques montre que la substitution d'un CO (L) par un ligand PPh_3 (L) ne modifie pas le

NEV ; PPh₃ exerce une plus grande donation électronique que CO, car il est moins bon π -accepteur, donc plus σ -donneur. La triphénylène phosphine par son effet donneur augmente la densité électronique sur le chrome. Plus le métal est riche en électrons, plus il effectue une rétrodonation vers la π^* du CO, allongeant la liaison C \equiv O et raccourcissant simultanément la liaison Cr-C.

$d_{C=O}$: [Cr(CO)₆] < [Cr(CO)₅(PPh₃)] (exp : 114,0 < 115,4 pm ; $d(C=O_{trans})$ de PPh₃)

d_{M-C} : [Cr(CO)₆] > [Cr(CO)₅(PPh₃)] (exp : 191,5 > 184,4 pm ; $d(M-CO_{trans})$ de PPh₃)

I-2- Les marqueurs à base des métaux carbonyles

L'utilisation des complexes métal-carbonyles comme sondes froides selon un nouveau concept, utilisant la spectroscopie IR à Transformée de Fourier, a été récemment mise en œuvre par l'équipe du Professeur G. Jaouen⁵. Cette technique d'analyse est basée sur le couplage covalent d'un ligand organique avec un fragment métal-carbonyle de transition.

En effet, les complexes de métaux carbonyles possèdent plusieurs ligands C \equiv O dont la région des fréquences de vibration en spectroscopie IR (1800 et 2200 cm⁻¹) est transparente aux vibrations des ligands organiques OH , NH , CH , CO , C-C , C=C d'où la possibilité d'entreprendre des études quantitatives (dosage).

Conformément aux prévisions de la théorie des groupes, deux modes de vibrations sont attendus pour les ligands C \equiv O en symétrie C_{3v}, un mode symétrique $\nu_{sym}(C\equiv O)$ noté a₁ et un mode asymétrique $\nu_{asym}(C\equiv O)$ noté e. Ce dernier étant dégénéré donne deux bandes distinctes, particulièrement avec un support KBr.

La faisabilité de cette approche a été démontrée pour le marquage de l'oestradiol avec des complexes bimétalliques à base de Mo (Figure 1) qui ont une bonne affinité pour le récepteur de l'oestradiol d'une préparation cytosolique d'utérus de brebis⁶. Le récepteur ainsi lié par couplage covalent est détecté par spectroscopie FT-IR grâce à ses bandes carbonyles associées aux vibrations d'élongation $\nu_{C\equiv O}$.

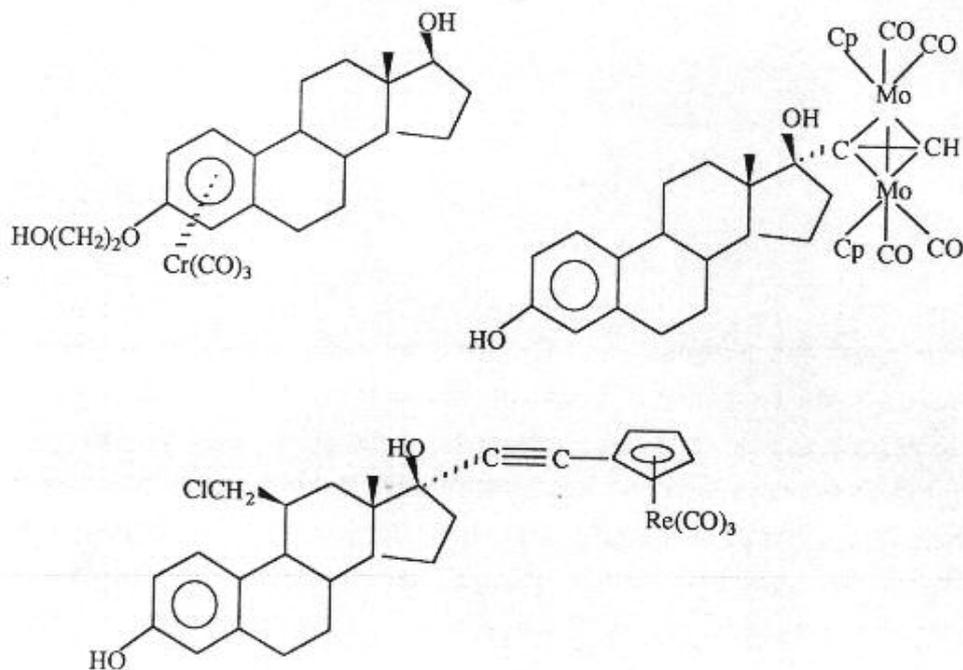


Figure 1

Cette méthode a été appliquée avec succès pour d'autres complexes à base de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ⁷.

Une méthode d'immunodosage baptisée "Carbonyl Metallo Immuno Assay" (CMIA) a été aussi développée avec succès sur le même concept^{8,9}. Ce qui a nécessité le marquage de médicaments par des complexes métallo-carbonyles.

I-3- La photoréactivité des métaux carbonyles

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violet par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements intersystèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité). Les processus photochimiques peuvent permettre d'obtenir des produits inaccessibles par voies thermiques. Les ligands organiques complexés à un métal de transition par photochimie via les états Transfert de Charge Métal vers Ligand (TCML) peuvent conduire à des propriétés photophysiques ou photochimiques intéressantes ouvrant la voie à de nombreuses études sur la photoréactivité des complexes. Les recherches relatives au complexe $\text{W}(\text{CO})_5(\text{pyridine})$ et ses dérivés ont porté en particulier sur les propriétés photophysiques telles que la luminescence¹⁰⁻¹⁴ photochimique (photosubstitution du ligand pyridine ou d'un de ses dérivés¹⁵⁻²³) et sur l'intérêt de ces matériaux en optique non linéaire²⁴⁻²⁹.

Les complexes de type $M(\text{CO})_n$ sont importants pour la photocatalyse de réactions organiques³⁰. Ces complexes peuvent perdre un ligand carbonyle après photolyse dans l'UV^{31,32}. Des expériences de spectroscopie laser permettent de suggérer un mécanisme pour cette dissociation³²⁻³⁸; ces derniers ainsi excitée dans un état de type transfert de charge métal vers ligand (TCML) conduisent au produit $M(\text{CO})_{n-1}$ dans un ou des états plus bas en énergie via une intersection conique. Plusieurs travaux sur la photoréactivité ont été décrits; le complexe $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$ pour lequel le contrôle par voie photochimique de l'éjection de NO trouve application en médecine³⁹; l'action d'un ligand bipyridyl sur le complexe $\text{ClRe}(\text{CO})_5$ produit des complexes de transition polynucléaires dont la luminescence dans la région visible du spectre est particulièrement spectaculaire⁴⁰. Les complexes de type $[M(\text{CO})_4(\alpha\text{-diimine})]$ du groupe VI des métaux de transition (Cr, Mo, W), comportant un atome métallique d^6 riche en électrons, stabilisé par les 4 ligands carbonyle, et un ligand α -diimine électro-accepteur, donnent lieu à des propriétés spectroscopiques, photochimiques et électrochimiques intéressantes⁴¹.

L'irradiation des solutions des métaux carbonyles est généralement une très bonne méthode pour substituer les ligands carbonyles. En fait, les méthodes photochimiques sont souvent plus avantageuses que les réactions thermiques. Par réaction photochimique, certains des intermédiaires instables se forment à une température plus basse et de ce fait sont moins susceptibles de se décomposer en produits non désirés. Les réactions thermiques et photochimiques peuvent conduire à des produits différents. Généralement les substitutions photochimiques procèdent par un mécanisme de dissociation (SN_1), alors que les réactions thermiques peuvent procéder soit par un mécanisme (SN_1), soit par un mécanisme concerté (SN_2).

Cette technique d'échange photochimique est utilisée^{42,43} principalement dans les complexes métallocarbonyles⁴².

L'irradiation des métaux carbonyles dans le THF donne lieu à des complexes de THF très utilisés pour l'échange thermique ultérieur du ligand THF, faiblement lié avec une grande variété de métaux carbonyles (Figure 2).

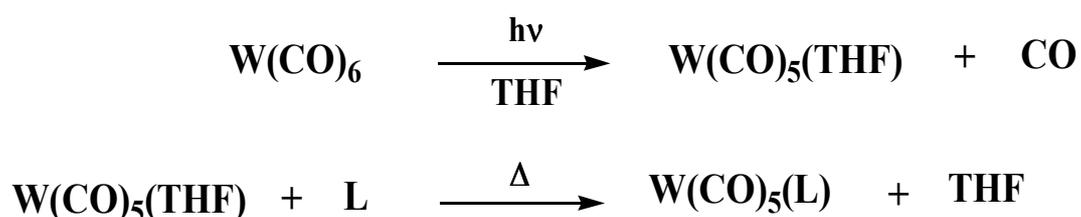


Figure 2

La photoexcitation par irradiation de $W(CO)_6$ a pour effet de propulser un électron d dans un niveau d_δ de caractère anti liant par rapport à la liaison M-CO. Dans ces conditions la dissociation est plus rapide que le retour à l'état fondamental. A partir de $W(CO)_5L$, il est aussi possible de réaliser une réaction d'échange photochimique de CO ou de L. la dégénérescence de deux niveaux orbitaux d_δ anti liant et d_π liant du champ octaédrique dans $W(CO)_6$ est levée (Figure 3). Le ligand L en position axiale (le long de l'axe z) étant généralement de champ plus faible que CO.

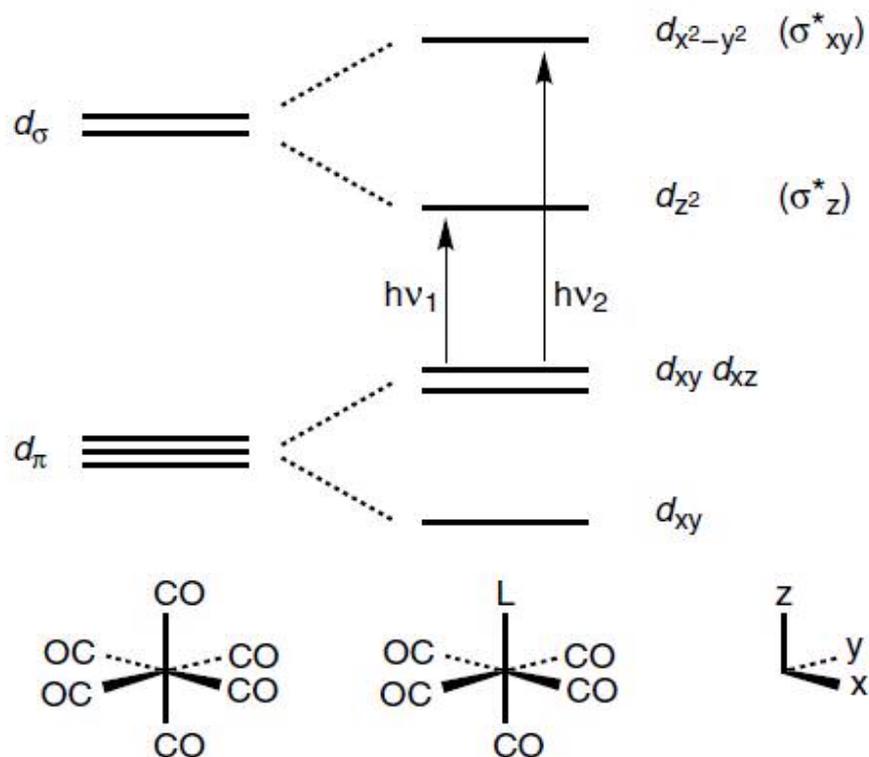


Figure 3

L'action de la pyrazine sur les métaux carbonyles de groupe B VI (W, Cr, Mo) par une réaction de photosubstitution dans le THF suivant la méthode décrite dans la littérature⁴⁴ (Figure 4).

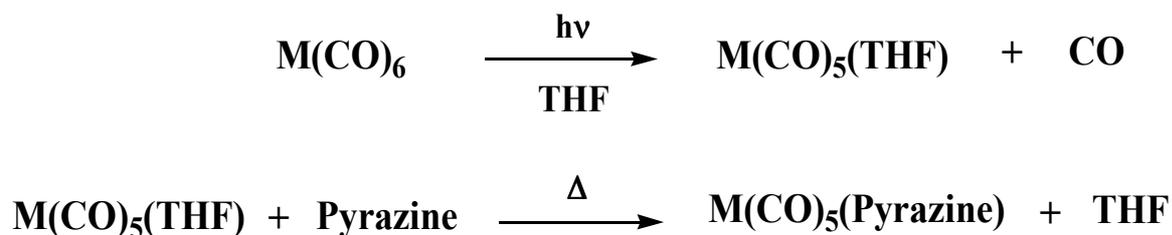


Figure 4

La pyrazine est un excellent ligand π -accepteur, en raison de la basse énergie relative à l'orbitale π^* qui facilite le transfert d'électron entre le métal et la pyrazine^{45,46}.

Bibliographie

- 1- F. A. Cotton – Metal Carbonyls : Some New Observations in an Old Field, *Prog. Inorg. Chem.* (1976), 21, 1.
- 2- R- Cotton et C.J.. Commons, *Australian J. Chem.*, 28, 1673, (1975).
- 3- W.A Herrman, H. Biersack, M .L. Ziegler, K.Weidenhamer, R. Siegle etD. Rehder, *J.Am. Chem. Soc.*, 103, 1962, (1981).
- 4- T.A. Albright, J.K. Burdett et M.H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry* (J. Wiley, New York 1985).
- 5- Jaouen, G., Vessières, A., Top, S., Ismail, A.A., and Butler, I.S. (1985)
*J.Am.Chem.Soc.*107, 4778-4780.
- 6- Gérard Jaouan, Anne Vessières, Siden Top, Monique Savignac et Ashraf A.Ismail, *Organometallics* 1987, 6, 1985-1987.
- 7- Vessières, A., Top,S., Ismail, A.A., Butler, I.S., Louer, M., and Jaouen, G.(1988)
Biochemistry 27,6659-6666.
- 8- Salmain, M., Vessières, A., Brossier, P., Butler, I.S., and Jaouen, G. (1992).
J. Immunol. Methods 148, 65-75.
- 9- Varenne, A., Vessières, A., Brossier, P., Jaouen,G., *Res. Comm.Chem. Pathol Pharmacol.*,(1994),84,p.81-92.
- 10- A.J.lees, *Chem.Rev.*, (1987), 87, 711
- 11- K.A.Rawlins, A.J.Lees, A.W.Adamson, *Inorg.Chem.*, (1990), 29, 3866
- 12- I.P.Clark, M.W.George, J.J.Turner, *The J.Phys.Chem.A*, 1997, 101(45), 8367
- 13- W.-Y.Wong, K.-Y.Tsang, K.-H.Tam, G.-L.Lu, C.Sun, *J.Organomet.Chem.*, (2000),601,237
- 14- L.Tutt, J.I.Zink, *J.Am.Chem.Soc.*, (1986), 108, 5830
- 15- C.Moralejo,C.H.Langford, *Inorg.Chem.*, (1991), 30, 567
- 16- P.Glyn, F.P.A.Johnson, M.W.George, A.L.Lees, J.J.Turner, *Inorg.Chem.*, (1991), 30, 3543
- 17- F.P.A.Johnson, M.W.George, J.J.Turner, *Inorg.Chem.*, (1993), 32, 4226
- 18- C.Moralejo, C.H.langford., D.K.Sharma, *Inorg.Chem.*, (1989), 28, 2205
- 19- S.Wieland, R.vanEldik, D.R.Crane, P.C.Ford, *Inorg.Chem.*, (1989), 28, 3663
- 20- E.Lindsay,A.Vlcek, C.H.Langford, *Inorg.Chem.*, (1993), 32, 3822
- 21- A.J.Lees, A.W.Adamson, *J.Am.Chem.Soc.*, (1982), 104, 3804
- 22- M.S.Wrighton, H.B.Abrahamson, D.L.Morse, *J.Am.Chem.Soc.*, (1976), 98(14), 4105

- 23- R.M.Kolodziej, A.J.Lees, *Organometallics*, (1986), 5, 450
- 24- C.C.Frazier, M.A.Harvey, M.P.Cockerham, H.M.Hand, *J.Phys.Chem.*, (1986), 90, 5703
- 25- D.R.Kanis, P.G.Lacroix, M.A.Ratner, T.J.Marks, *J.Am.Chem.Soc.*, (1994), 116, 10089
- 26- D.R.Kanis, M.A.Ratner, T.J.Marks, *J.Am.Chem.Soc.*, (1990), 112, 8203
- 27- L.-T.Chang, W.Tam, D.F.Eaton, *Organometallics*, (1990), 9, 2856
- 28- D.Roberto, R.Ugo, S.Bruni, E.Cariati, F.Cariati, P.Fantucci, I.Invernizzi, S.Quici, I.Ledoux, J.Zyss, *Organometallics*, (2000), 19, 1775
- 29- S.DiBella, *Chem.Soc.Rev.*, (2001), 30, 355
- 30- Organic synthesis via metal carbonyls, vols 1 and 2, eds. I. Wender and P.Pino(Wiley, New York,1977)
- 31- M.S. Wrighton, *Chem.Rev.*, (1974), 74, 401
- 32- G.L.Geoffroy, M.S.Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, (1979)
- 33- L.Banares, T.Beumert, M.Bergt, B.Kiefer, G .Gerber, *Chem.Phys.Lett.*, (1997), 267, 141
- 34- L.Banares, T.Beumert, M.Bergt, B.Kiefer, G .Gerber, *J.Chem.Phys.*, (1998), 108(14), 5799
- 35- S.A.Trushin, W.Fuss, W.E.Schmid, K.L.Kompa, *J.Phys.Chem.A*, (1998), 102, 4129
- 36- S.A.Trushin, W.Fuss, K.L.Kompa, W.E.Schmid, *J.Phys.Chem.A*, (2000), 104, 1997
- 37- O.Rubner, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, V.Engel, *Chem.Phys.Lett.*, (2000), 316, 585
- 38- W.Fuss, W.E.Schmid, S.A.Trushin, *J.Phys.Chem.A*, (2001), 105, 333
- 39- H.Kunkely, V.Pawlowski, A.Vogler, *Inorg.Chim.Acta*, (2002), 335, 147
- 40- S.-S.Sun, A.J.Lees, *Coord.Chem.Rev.*, (2002), 230, 171
- 41- A.Vlcek Jr., *Coord.Chem.Rev.*, (2002), 230, 225
- 42- M.S. Wrighton- The Photochemistry of Metal caronyls, *Chem. Rev.* (1974), 74, 401.
- 43- G.L. Geaffroy, M.S. Wrighton – organometallic Photochemistry, Academic Press, New York, 1975, *J. chem. Ed.* (1983), 60, 861.
- 44- Seniz Ozalp Yaman, Emren Esenturk, Ceyhan Kayran, and Ahmet M. Onal, *Z. Naturforsch.* 57, 92 (2002).
- 45- A. J. Lees, J .M. Fobare, E. F. Mattimore, *Inorg. Chem.* 23, 2709 (1984).
- 46- T. W. Stringfield, Y. Chen, R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta.* 285, 157 (1999).

CHAPITRE II
ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE
 $W(CO)_6$

II- INTRODUCTION

Le tungstène est un composé naturel, sous forme particulière dans l'air et sous forme ionique dans le sol et l'eau. Industriellement, il est principalement utilisé pour augmenter les qualités de dureté, d'élasticité et de résistance à la tension de l'acier (usines de fabrication de métaux durs) ainsi que dans la fabrication de pigments, de peinture et de filaments de lampes. Élément de numéro atomique $Z = 74$, de masse atomique $M = 183,85 \text{ g/mol}$ et de symbole W (lettre initiale de son ancien nom, *wolfram*), le tungstène appartient à la colonne VIa de la classification périodique des éléments avec deux autres métaux de transition, le chrome et le molybdène. Ces derniers présentent d'ailleurs de nombreuses analogies physico-chimiques avec le tungstène.

La synthèse de $W(CO)_6$ est industrielle. il est parfois possible d'utiliser directement le tungstène, mais la méthode la plus courante consiste à réduire un seul sel métallique WCl_6 sous une pression d'oxyde de carbone (Figure 1).



Figure 1

Ce composé, sans couleur comme ses analogues de chrome et de molybdène est relativement air-stable et soluble dans les solvants organiques polaires.

II-1-Réactivité de $W(CO)_6$

En 1964, **Fischer** et **Maasböl** ont décrit à partir de tungstène hexacarbonyle la première synthèse d'un carbène métallique [$(CO)_5W=CPh(OMe)$] (Figure 2).

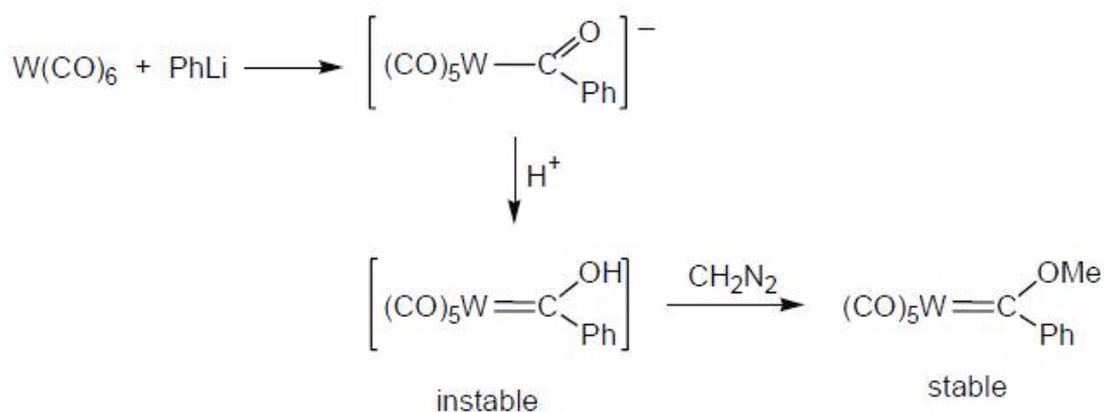
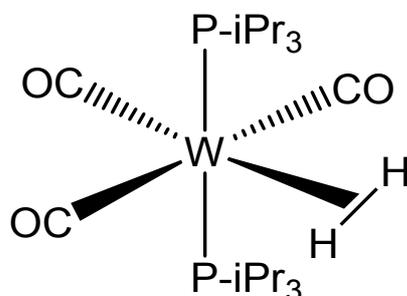


Figure 2

La synthèse de ce complexe ouvrit la voie à celle de nombreux carbènes métalliques du tantale, du chrome, et principalement du molybdène.

Kubas publie une autre découverte¹ le complexe de dihydrogène, stabilisé quand le métal de transition est suffisamment pauvre en densité électronique.



Complexe de Kubas

Le complexe $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ a été préparé selon la méthode décrite par **Tate** et ses collaborateurs² et qui consiste à l'activation du tungstène hexacarbonyle par l'acétonitrile en formant $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{acétonitrile})_3]$ que l'on fait réagir avec CpNa dans le THF ensuite on effectue l'alkylation avec CH_3I ³ (Figure 3).

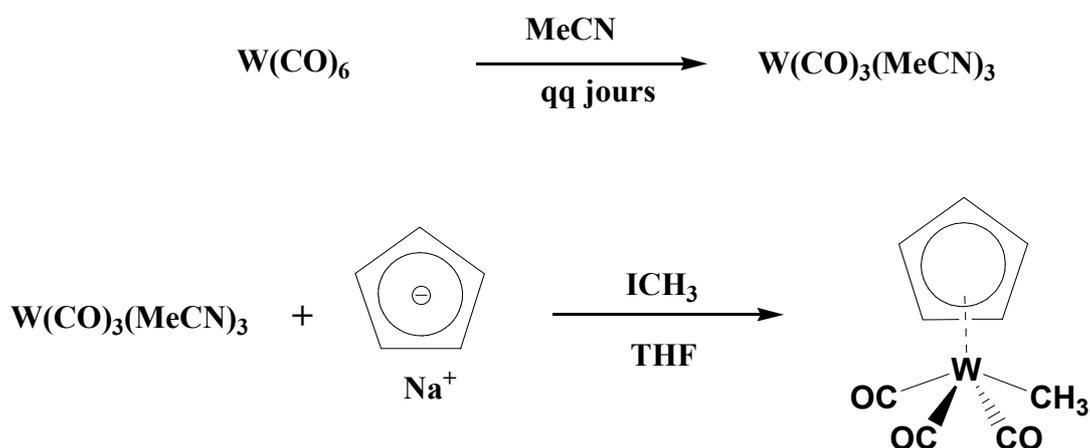


Figure 3

La synthèse du 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle a été réalisée il y a de cela plusieurs années⁴, celle-ci suit le schéma classique: synthèse du phosphole correctement substitué par cycloaddition suivie de la réaction de complexation

avec $W(CO)_6$. La dernière partie de la synthèse se fait par chloration puis fluoration par substitution nucléophile (Figure 4).

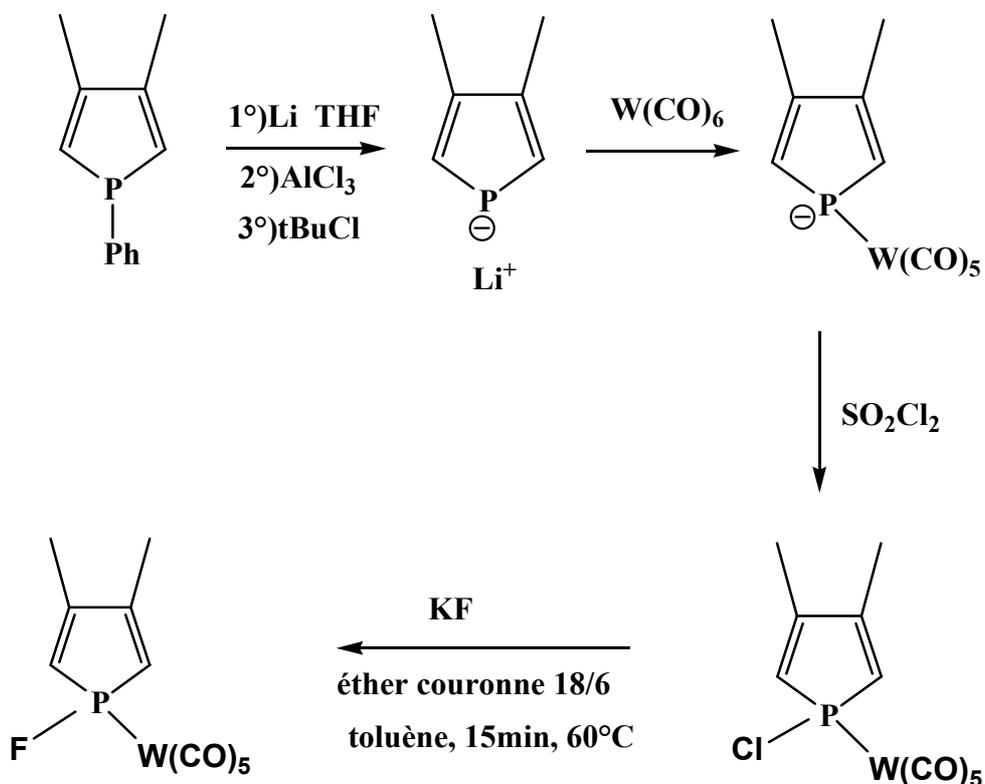
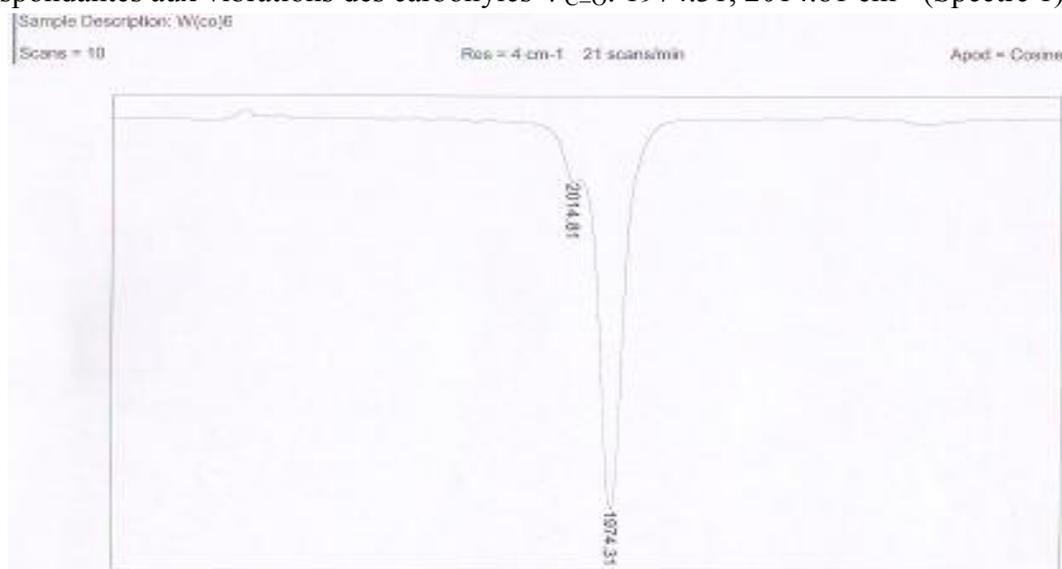


Figure 4

II-2- Etude par spectroscopie infrarouge de $W(CO)_6$

Le spectre infrarouge du complexe $W(CO)_6$ montre deux bandes d'absorption correspondantes aux vibrations des carbonyles $\nu_{C=O}$: 1974.31, 2014.81 cm^{-1} (Spectre 1).



Spectre 1

II-3- Etude par diffraction des RX de W(CO)₆

II-3-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

La résolution structurale de W(CO)₆ montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe d'espace P_{c m n}, avec les paramètres de la maille : a = 6.45590(10)Å, b = 11.3700(2)Å, c = 11.9391(3)Å, α = β = γ = 90° et un nombre de motifs Z = 4.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de Mo (λ = 0.71073 Å).

Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX (Farrugia, 1999). Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau 1.

Les distances interatomiques et les angles de valences sont présentées dans les tableaux 2, 3.

Tableau 1. Résumé des données cristallographiques de W(CO)₆

| | |
|---------------------|---------------------------------|
| Formule chimique | C ₆ O ₆ W |
| Système cristallin | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | P c m n |
| a (Å) | 6,45590(10) |
| b (Å) | 11,3700(2) |
| c (Å) | 11,9391(3) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 876,37(3) |
| Z | 4 |

| | |
|---------------------------------|--|
| dx | 2,667 |
| F (000) | 632 |
| Réflexion collectées | 2404 |
| Réflexion uniques (R_{int}) | 1338 (0,0103) |
| Limites h, k, l | h = -9 → 9 k = -15 → 16 l = -16 → 16 |
| wR ₂ | 0,0809 |
| R ₁ (all data) | 0,0395 |
| R ₁ (obs data) | 0,0325 |
| Goof | 1.237 |

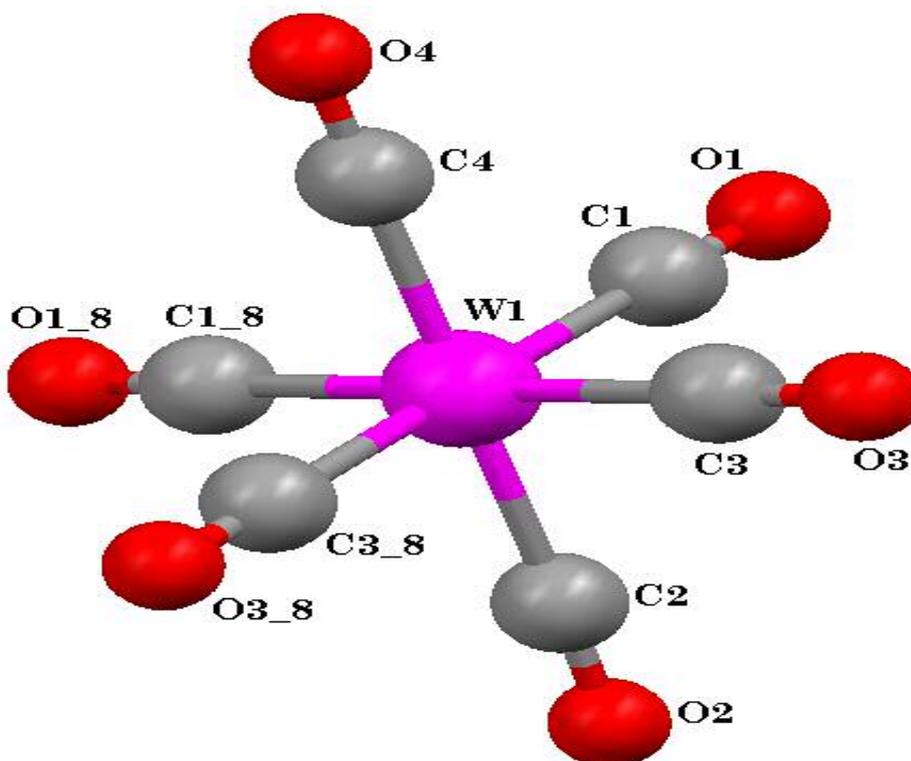
Tableau 2. Distances interatomiques (Å) dans le W(CO)₆

| | | | |
|-------------|----------|---------------|----------|
| W(1)-C(1) | 2.052(5) | C(3_8)-O(3_8) | 1.134(6) |
| W(1)-C(2) | 2.033(7) | O(1_8)-C(1_8) | 1.133(6) |
| W(1)-C(3) | 2.051(5) | O(4)-C(4) | 1.141(9) |
| W(1)-C(4) | 2.052(7) | C(3)-O(3) | 1.134(6) |
| W(1)-C(1_8) | 2.052(5) | O(2)-C(2) | 1.139(8) |
| W(1)-C(3_8) | 2.051(5) | O(1)-C(1) | 1.133(6) |

Tableau 3. Principaux angles de liaison (°) dans le W(CO)₆

| | | | |
|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| C(3_8)-W(1)-C(1) | 179.20(17) | C(4)-W(1)-C(1_8) | 89.74(18) |
| C(2)-W(1)-C(4) | 179.9(2) | C(2)-W(1)-C(1_8) | 90.33(19) |
| C(3)-W(1)-C(1_8) | 179.20(17) | C(3)-W(1)-C(4) | 89.77(18) |
| O(1)-C(1)-W(1) | 179.3(5) | C(2)-W(1)-C(3) | 90.15(19) |
| O(2)-C(2)-W(1) | 179.9(6) | C(3_8)-W(1)-C(1_8) | 89.9(2) |
| O(3)-C(3)-W(1) | 179.4(5) | C(3_8)-W(1)-C(4) | 89.77(18) |
| O(4)-C(4)-W(1) | 178.3(6) | C(3_8)-W(1)-C(3) | 89.5(3) |
| O(1_8)-C(1_8)-W(1) | 179.3(5) | C(2)-W(1)-C(3_8) | 90.15(19) |
| O(3_8)-C(3_8)-W(1) | 179.4(5) | C(1_8)-W(1)-C(1) | 90.7(3) |
| C(2)-W(1)-C(1) | 90.33(19) | C(4)-W(1)-C(1) | 89.74(18) |
| C(3)-W(1)-C(1) | 89.9(2) | | |

II-3-2- Description de la structure



Structure du complexe [hexacarbonyle de tungstène]

La détermination structurale du complexe $W(CO)_6$ montre que le tungstène est placé au centre d'un environnement octaédrique indiqué par les valeurs des angles :

$$C(3_8)-W(1)-C(1) = 179.20(17) \text{ A}^\circ. \quad C(3_8)-W(1)-C(1_8) = 89.9(2) \text{ A}^\circ$$

$$C(2)-W(1)-C(4) = 179.9(2) \text{ A}^\circ. \quad C(2)-W(1)-C(3) = 90.15(19) \text{ A}^\circ$$

$$C(3)-W(1)-C(1_8) = 179.20(17) \text{ A}^\circ.$$

Les carbonyles $W - CO$ sont pratiquement linéaires, les angles $W - C - O$ varient de $179.3(5)^\circ$ à $179.9(6)^\circ$.

Les longueurs des liaisons $C - O$ varient de $1.133(6) \text{ A}^\circ$ à $1.141(9) \text{ A}^\circ$.

La représentation en perspective du contenu de la maille montre la disposition dans l'espace des quatre molécules occupant les positions générales et la mise en ordre des molécules se fait par les trois opérations de symétrie selon le groupe de symétrie $P_{c m n}$. La centro symétrie du groupe spatial est confirmée par l'existence de deux centres de symétrie situés à l'origine et au centre de la maille élémentaire. (Figure 5)

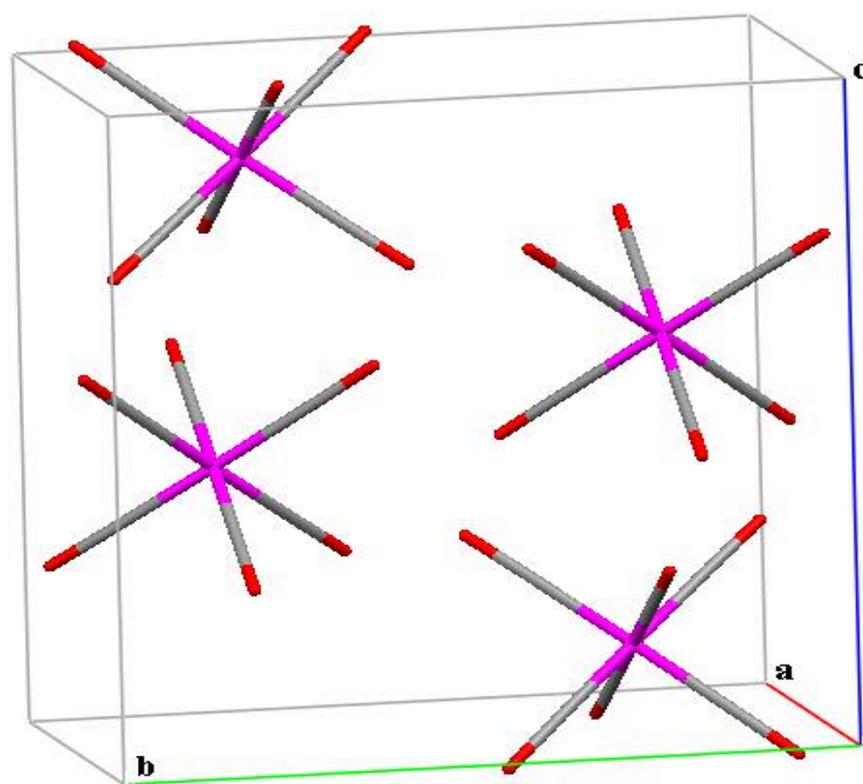


Figure 5: Vue en perspective de la maille

Les molécules de $W(CO)_6$ s'enchaînent parallèlement à l'axe \vec{c} et l'axe \vec{a} . Mais l'arrangement suivant \vec{b} est en zigzag. (Figure 6).

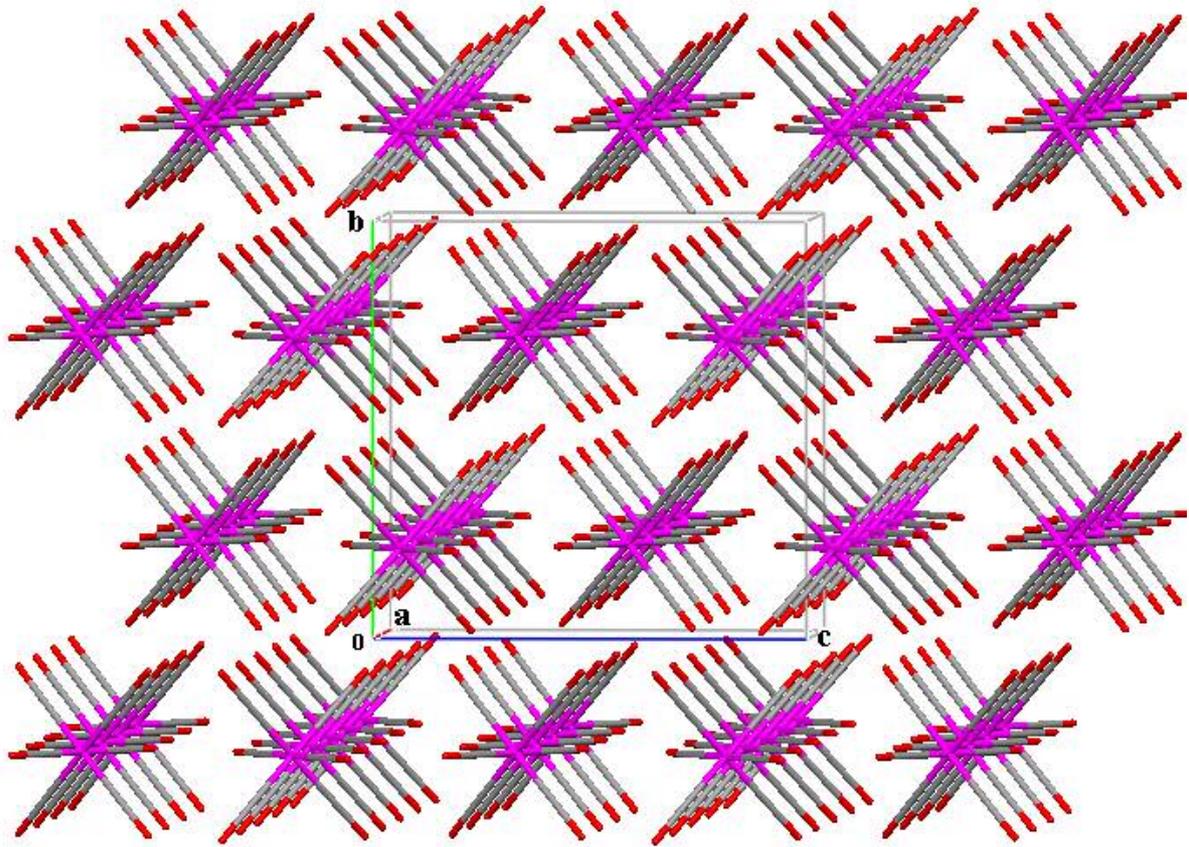


Figure 6 : Enchaînement de $W(CO)_6$

III-4- Propriétés électriques du complexe

Les mesures physiques du complexe $W(CO)_6$ ont été effectuées à l'aide d'un électromètre dans le Laboratoire de Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri Constantine, ce qui nous a permis de mesurer la résistance du complexe $W(CO)_6$ préalablement compacté sous forme de pastille. Les contacts ont été faits avec une plaque d'argent. A partir de ces mesures expérimentales nous avons calculé la résistivité du complexe $W(CO)_6$.

La résistance d'un corps est une grandeur caractéristique qui dépend du matériau et de sa forme géométrique :

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

R : résistance.

S : surface de contact.

L : épaisseur de la pastille.

ρ : résistivité (en Ωm , caractéristique du matériau).

Selon les valeurs de ρ on distingue plusieurs types de matériaux :

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

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

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

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

c) Les semi-conducteurs

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

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

Les mesures électriques réalisées sur $\text{W}(\text{CO})_6$ révèlent que c'est un composé parfaitement isolant ($\rho > 10^{10} \Omega\text{m}$).

II-5- CONCLUSION

La détermination structurale du composé tungstène hexacarbonyle $\text{W}(\text{CO})_6$ par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR montre une symétrie octaédrique.

Cette étude structurale a été réalisée dans le but de pouvoir faire une étude comparative avec les structures des complexes [Imidazolidine-2-thione- $\text{W}(\text{CO})_5$] et [thiobenzamide- $\text{W}(\text{CO})_5$] préparés par échange photochimique d'un carbonyle CO.

Bibliographie

- 1- Kubas, G. J., Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, (2001).
- 2- Tate D. P., Knipple W. R. Augel. J. M. Inorg. Chem. 1, 433, (1962).
- 3- Piper, T. S., Wilkinson, G. J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104, (1956).
- 4- Alcaraz, J. M.; Svara, J. ; Mathey, F., Nouveau Journal de Chimie. 321, (1986).

CHAPITRE III
ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE
IMIDAZOLIDINE-2-THIONE-W(CO)₅

III- INTRODUCTION

Le soufre est un élément dont la chimie est très développée. L'oxydation de Swern est certainement la réaction la plus connue qui utilise la chimie du soufre. Dans la classification périodique des éléments, le soufre se situe juste en dessous de l'oxygène. Les fonctions thiones (C=S) dont la réactivité est semblable à celle des fonctions carbonyles (C=O) sont en général moins stables que leurs homologues carbonyles. Néanmoins, il existe une grande différence entre l'oxygène et le soufre; en effet leurs structures électroniques sont bien différentes, l'oxygène ^8O a pour structure $1s^2 2s^2 2p^4$ alors que le soufre ^{16}S a pour structure $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$. Ceci est dû au fait que dans le cas du soufre, il existe des orbitales **d** libres dans lesquelles les électrons de la liaison π peuvent s'y loger, ce qui n'est pas le cas pour l'oxygène. Ainsi le groupe C=S, moins polaire que le groupe C=O est beaucoup plus sensible aux effets de couplage; sa bande $\nu_{\text{C=S}}$ peu intense se situe à des fréquences plus basses.

Parmi les composés sulfo-urée on trouve les sulfo-urée cycliques qui sont d'une grande importance et constituent une cible dont le domaine d'application est diversifié et vaste¹. Cependant, les méthodes de synthèse de ces composés présentent certains inconvénients : temps de réaction longs et rendements relativement bas.

La préparation de l'imidazolidine-2-thione et leurs dérivés (Figure 1) se fait selon la méthode décrite dans la littérature². Ainsi la décomposition thermique suivie de l'élimination du chloroforme³ puis la sulfuration à l'aide de soufre conduit après 4 heures de temps à l'imidazolidine-2-thione avec un rendement de 68 %.

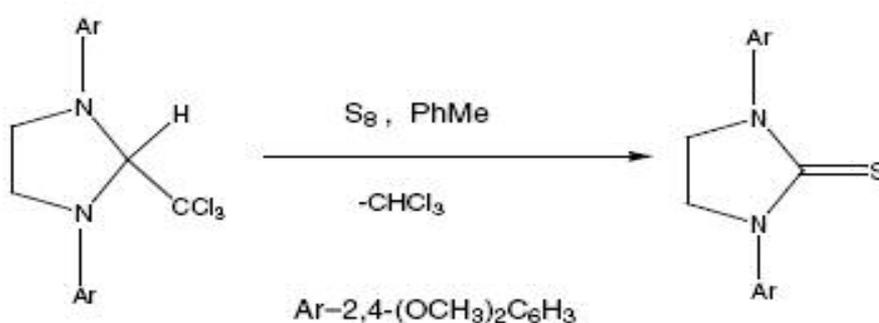


Figure 1

Les réactions de complexation de ces ligands thiones hétérocycliques tels que l'imidazolidine-2-thione, diazinane-2-thione et leurs dérivés (Figure 2) avec des métaux de transition sont d'un grand intérêt en chimie bioinorganique^{4,5}.

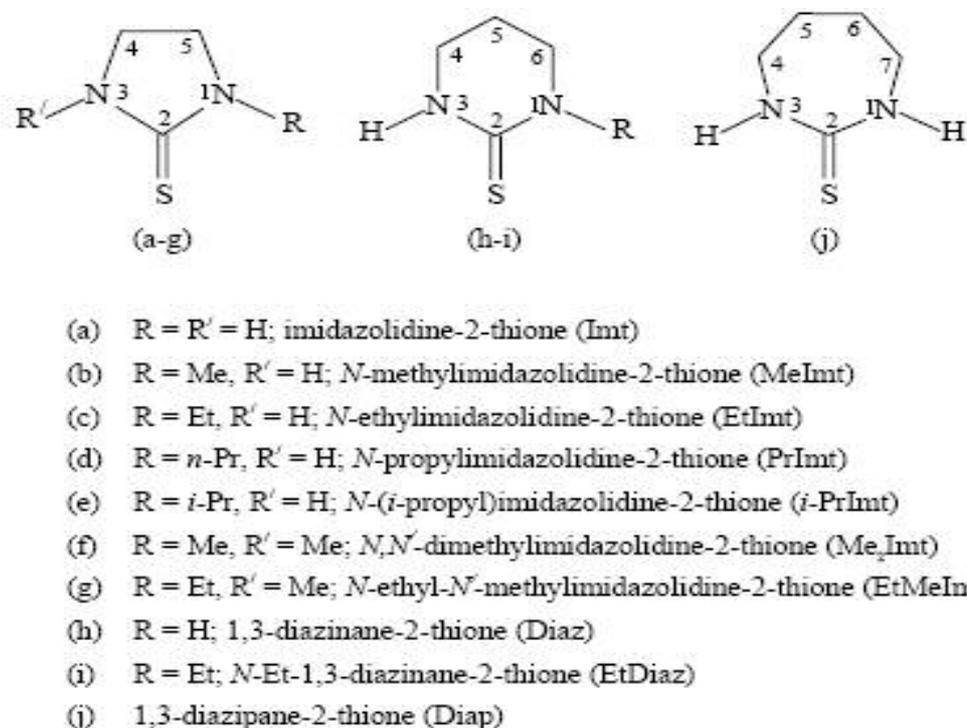


Figure 2

Ces composés ont fait l'objet depuis plusieurs années de nombreuses investigations dans divers domaines, cependant la chimie de coordination de ces composés soufrés est plus récente. L'action de quelques métaux de transition comme le cobalt(I)⁶, l'argent(I)^{7,8}, l'or(I)⁹⁻¹¹, le mercure(II)^{12,13} et les complexes de cadmium(II)¹⁴ avec des thiones ont été largement étudiés ces dernières années.

La chimie de coordination du ligand C=S avec des ions métalliques en d¹⁰ permet d'évaluer leur mode de liaisons et d'étudier leurs propriétés médicales⁷⁻¹⁶.

Beaucoup de travaux de coordination entre les métaux carbonyles et les ligands contenant le soufre ont été décrits¹⁷. Parmi ces travaux nous citerons la synthèse du [Et₄N][M(CO)₅SCOPh], obtenue suivant la méthode décrite par **Khalil J. Asali et Husam Al Janaydeh**¹⁸ qui consiste en l'irradiation du tungstène hexacarbonyle dans le THF suivie par la complexation du produit intermédiaire en présence de [Et₄N][SCOPh] selon la Figure 3.

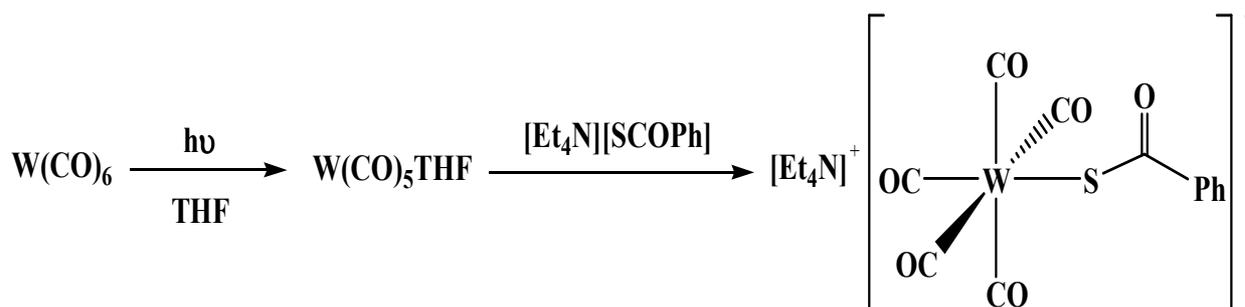


Figure 3

Néanmoins il y a peu d'informations dans le cas des ligands sulfo-urée et leurs dérivés¹⁹. **J. Darensbourg et collaborateurs**²¹ ont entrepris l'irradiation du tungstène hexacarbonyle dans le méthanol²⁰ qui a donné lieu à la formation de $\text{W(CO)}_5(\text{MeOH})$. La préparation de complexe $[\text{Et}_4\text{N}][\text{W(CO)}_5(2\text{-thiouracilate})]$ est obtenue par réaction d'échange entre le sel 2-thiouracilate et le pentacarbonyle tungstène solvaté selon la Figure 4.

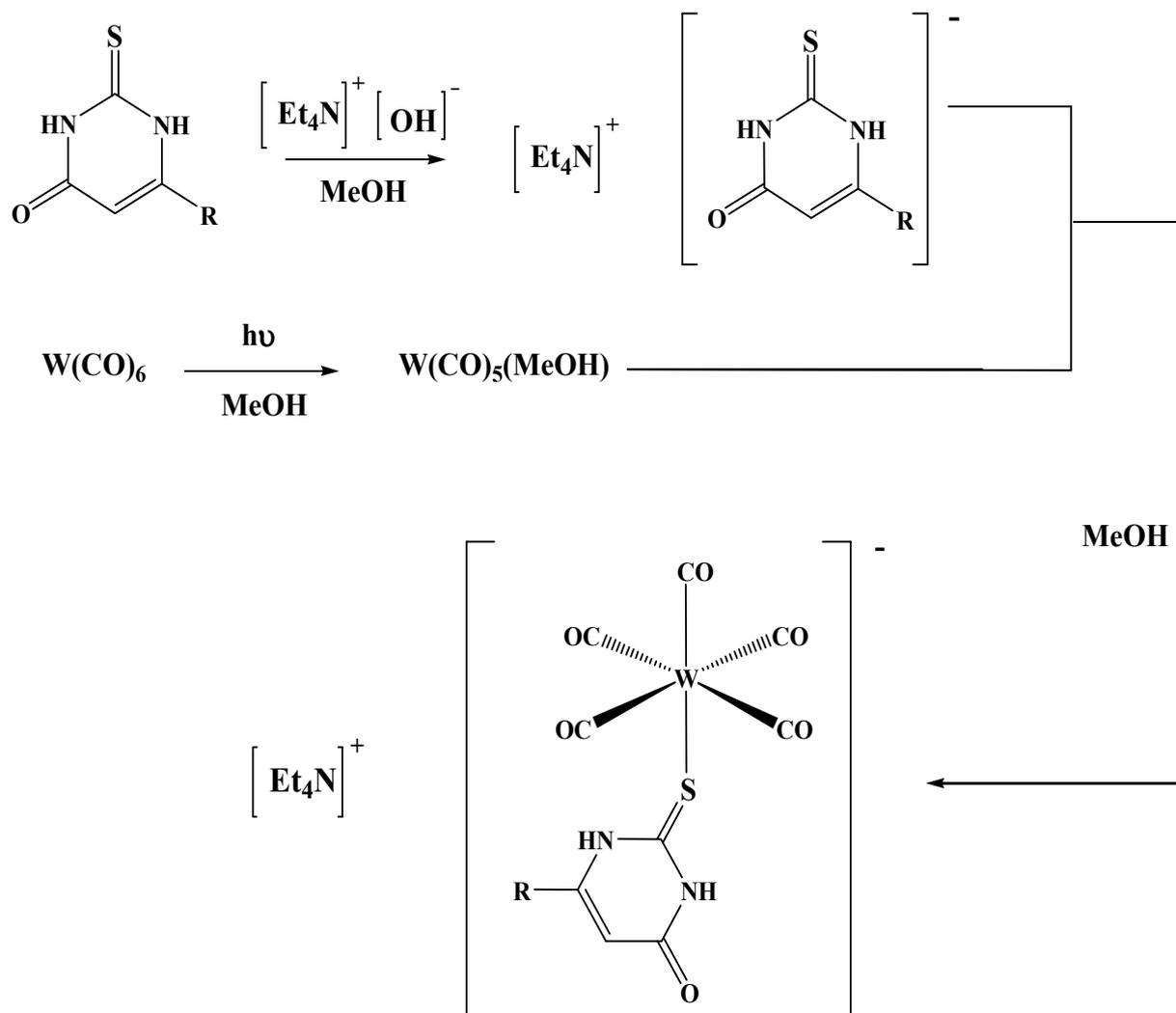


Figure 4

J. Valdés-Martínez et collaborateurs ²² ont préparé le complexe $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{acetone thiosemicarbazone})]$ par une réaction à trois composants qui consiste à faire réagir le tungstène hexacarbonyle avec thiosemicarbazide en présence de triméthylamine-N-oxyde (TMNO) dans l'acétone selon la Figure 5.

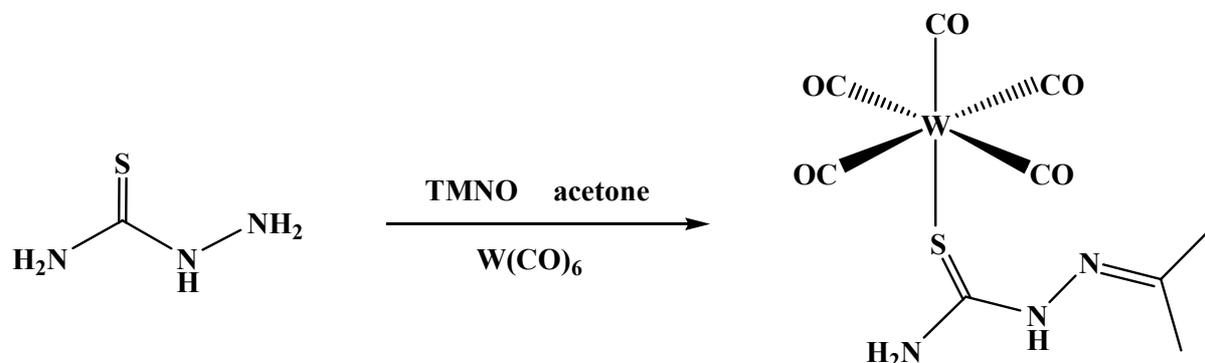


Figure 5

Dans ce contexte nous nous sommes proposé d'étudier la complexation du ligand Imidazolidine-2-thione avec le tungstène hexacarbonyle. En effet, la synthèse du complexe $[(\text{Imidazolidine-2-thione})\text{W}(\text{CO})_5]$ a été faite par réaction de couplage du ligand Imidazolidine-2-thione (0.153g, 1.5 m mole) avec une solution [40ml THF et $\text{W}(\text{CO})_6$ (0.527g, 1.5mmole)] irradiée pendant 2 h sous UV (350 nm) et sous atmosphère inerte (Figure 6).

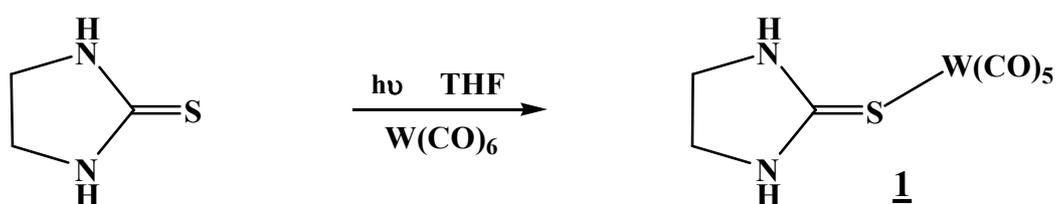


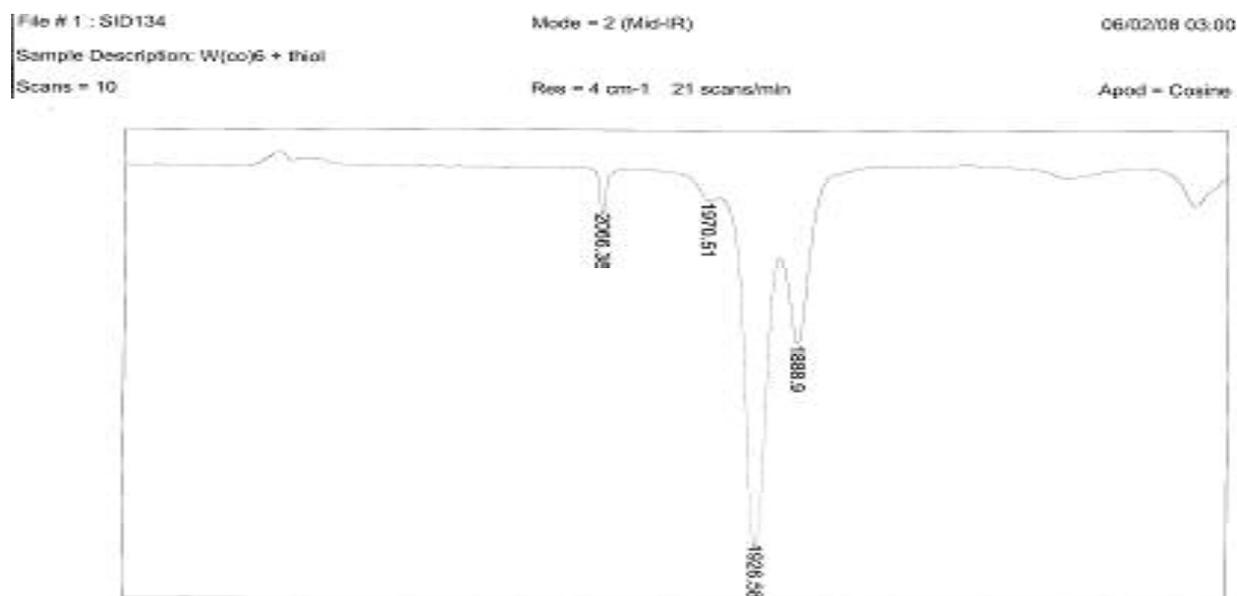
Figure 6

Le mélange réactionnel est filtré à chaud puis concentré sous vide à 35 °C. Le produit brut mis dans l'hexane est placé dans un congélateur durant une nuit. Le précipité recristallisé dans THF/HEXANE (rapport 1:5) donne des cristaux jaunes brillants avec un rendement de 34 %.

III-1- Etude par spectroscopie IR

Le spectre infrarouge du complexe $[(\text{Imidazolidine-2-thione})\text{W}(\text{CO})_5]$ **1** montre quatre bandes d'absorption correspondant aux vibrations des carbonyles $\nu_{\text{C=O}}$: 1888.90, 1926.58, 1970.51 et 2066.38 cm^{-1} .

La disparition des deux bandes $\nu_{C=O}$ à 1974.31 et 2014.81 cm^{-1} de $\text{W}(\text{CO})_6$ et l'apparition des quatre bandes $\nu_{C=O}$ du complexe **1** confirme la coordination du ligand organique avec $\text{W}(\text{CO})_6$ (Spectre 1).



Spectre 1

III-2- Etude par spectroscopie RMN ^1H

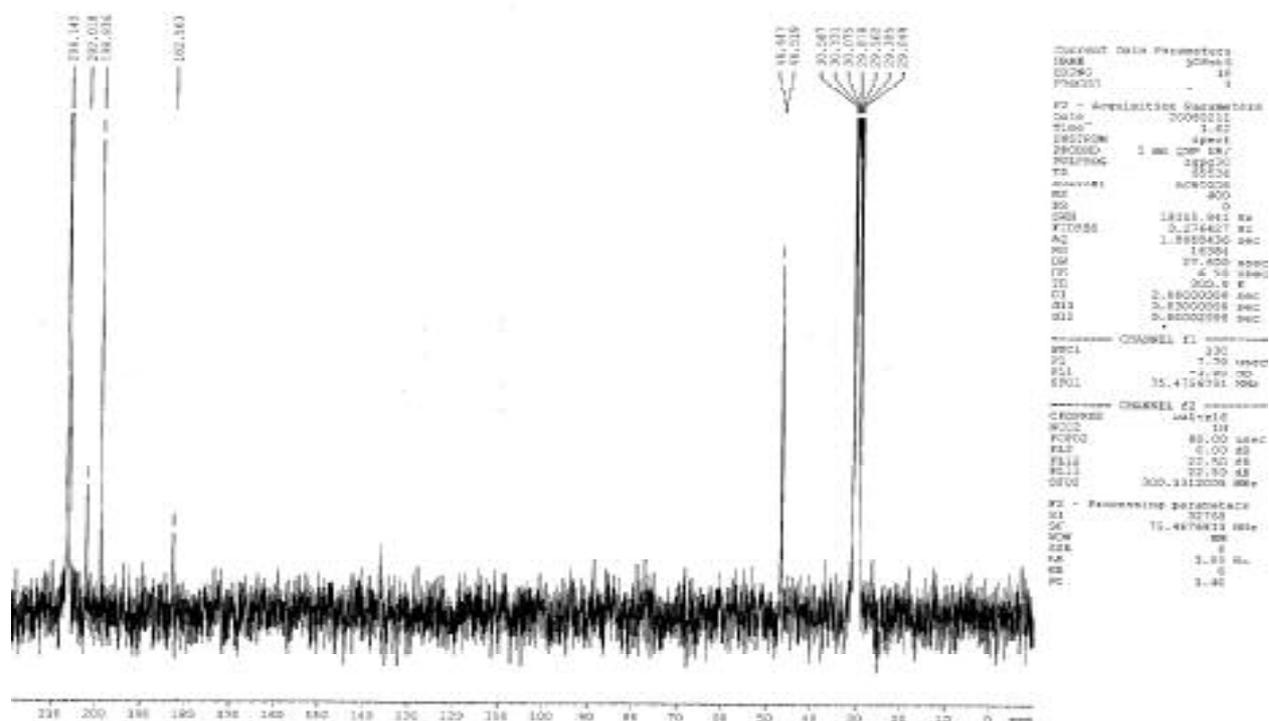
Le spectre RMN ^1H montre un large pic à 7.77 ppm du proton mobile NH cyclique. Les protons méthylène qui sont équivalents $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ sortent à 3.93 ppm sous forme d'un singulet. (Spectre 2).



Spectre 2

III-3- Etude par spectroscopie RMN ¹³C

Le spectre RMN ¹³C du complexe **1** montre les résonances des carbonyles (C=O) dans la région 198.83 – 206.14 ppm, le pic à 182.56 ppm de la fonction thione (C=S) et un déplacement chimique à 46.64 ppm des méthylènes (CH₂) équivalents (Spectre 3).



Spectre 3

Toutes ces données spectroscopiques s'avèrent cependant insuffisantes pour déterminer avec plus de précision la structure du complexe **1**, une étude cristallographique s'impose.

III-4- Etude par diffraction des RX

III-4-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

La résolution structurale des cristaux jaunes montre que le complexe [imidazolidine-2-thione tungstène-pentacarbonyle] **1** cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec les paramètres de la maille suivants : $a = 6.6520(10) \text{ \AA}$; $b = 7.8120(10) \text{ \AA}$; $c = 11.6240(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 84.071(10)^\circ$; $\beta = 85.042(10)^\circ$; $\gamma = 87.704(10)^\circ$; $Z=2$ avec deux molécules par unité asymétrique.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la

radiation K_{α} du Mo ($\lambda_{\text{Mo}K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$). Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués en utilisant la chaîne des programmes disponibles dans le logiciel WinGX (Farrugia, 1999).

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valence, dans le complexe **1**, sont représentés dans les tableaux 2, 3, respectivement.

Tableau 1: Résumé des données cristallographiques du complexe 1

| | |
|--|--|
| Formule chimique | C8 H6 N2 O5 S W |
| Système cristallin | Triclinique |
| Groupe d'espace | $P\bar{1}$ |
| a (Å) | 6,6520(10) |
| b (Å) | 7,8120(10) |
| c (Å) | 11,6240(10) |
| α (°) | 84,071(10) |
| β (°) | 85,042(10) |
| γ (°) | 87,704(10) |
| V (Å ³) | 598,27(13) |
| Z | 2 |
| d_x | 2,365 |
| F (000) | 396 |
| Réflexion collectées | 4267 |
| Réflexion uniques (R_{int}) | 2623 (0,0367) |
| Limites h, k, l | h = -8 → 8 k = -10 → 10 l = -14 → 14 |
| wR_2 | 0,1118 |
| R_1 (all data) | 0,0460 |
| R_1 (obs data) | 0,0403 |
| Goof | 1,1030 |

Tableau 2: Distances interatomiques (Å°) dans le complexe 1

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| W(1)-C(1) | 1.970(10) | C(5)-O(5) | 1.118(12) |
| W(1)-C(2) | 2.050(9) | C(4)-O(4) | 1.130(12) |
| W(1)-C(3) | 2.049(7) | C(3)-O(3) | 1.118(10) |
| W(1)-C(4) | 2.042(9) | C(2)-O(2) | 1.134(12) |
| W(1)-C(5) | 2.055(10) | C(1)-O(1) | 1.148(11) |
| W(1)-S(1) | 2.599(2) | C(7)-C(8) | 1.536(17) |
| S(1)-C(6) | 1.711(9) | N(2)-C(8) | 1.465(12) |
| C(6)-N(1) | 1.327(11) | N(1)-C(7) | 1.430(13) |
| C(6)-N(2) | 1.294(11) | | |

Tableau 3: Principaux angles de liaison (°) dans le complexe 1

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|----------|
| C(1)-W(1)-S(1) | 172.4(3) | N(2)-C(8)-C(7) | 101.7(8) |
| C(3)-W(1)-C(2) | 177.1(3) | C(6)-N(2)-C(8) | 113.0(8) |
| C(4)-W(1)-C(5) | 176.8(3) | N(1)-C(7)-C(8) | 102.3(8) |
| O(1)-C(1)-W(1) | 178.9(10) | C(6)-N(1)-C(7) | 113.4(8) |
| O(2)-C(2)-W(1) | 175.7(9) | N(2)-C(6)-N(1) | 109.4(8) |
| O(3)-C(3)-W(1) | 175.3(8) | N(2)-C(6)-S(1) | 124.2(7) |
| O(4)-C(4)-W(1) | 178.8(9) | N(1)-C(6)-S(1) | 126.3(7) |
| O(5)-C(5)-W(1) | 175.0(9) | C(6)-S(1)-W(1) | 109.5(3) |
| C(1)-W(1)-C(2) | 88.5(4) | C(4)-W(1)-C(3) | 89.5(3) |
| C(1)-W(1)-C(3) | 89.7(3) | C(4)-W(1)-C(2) | 92.6(4) |
| C(1)-W(1)-C(4) | 87.8(4) | C(3)-W(1)-C(5) | 88.5(3) |
| C(1)-W(1)-C(5) | 89.7(4) | C(2)-W(1)-C(5) | 89.3(3) |
| C(2)-W(1)-S(1) | 92.8(3) | C(5)-W(1)-S(1) | 97.8(3) |
| C(3)-W(1)-S(1) | 89.4(2) | C(4)-W(1)-S(1) | 84.6(3) |

III-4-2 Description de la structure du complexe **1**

La structure du complexe **1**, représentée par la Figure 7, montre qu'il s'agit d'un complexe mononucléaire monosubstitué avec un ligand Imidazolidine-2-thione et cinq ligands carbonyles C≡O.

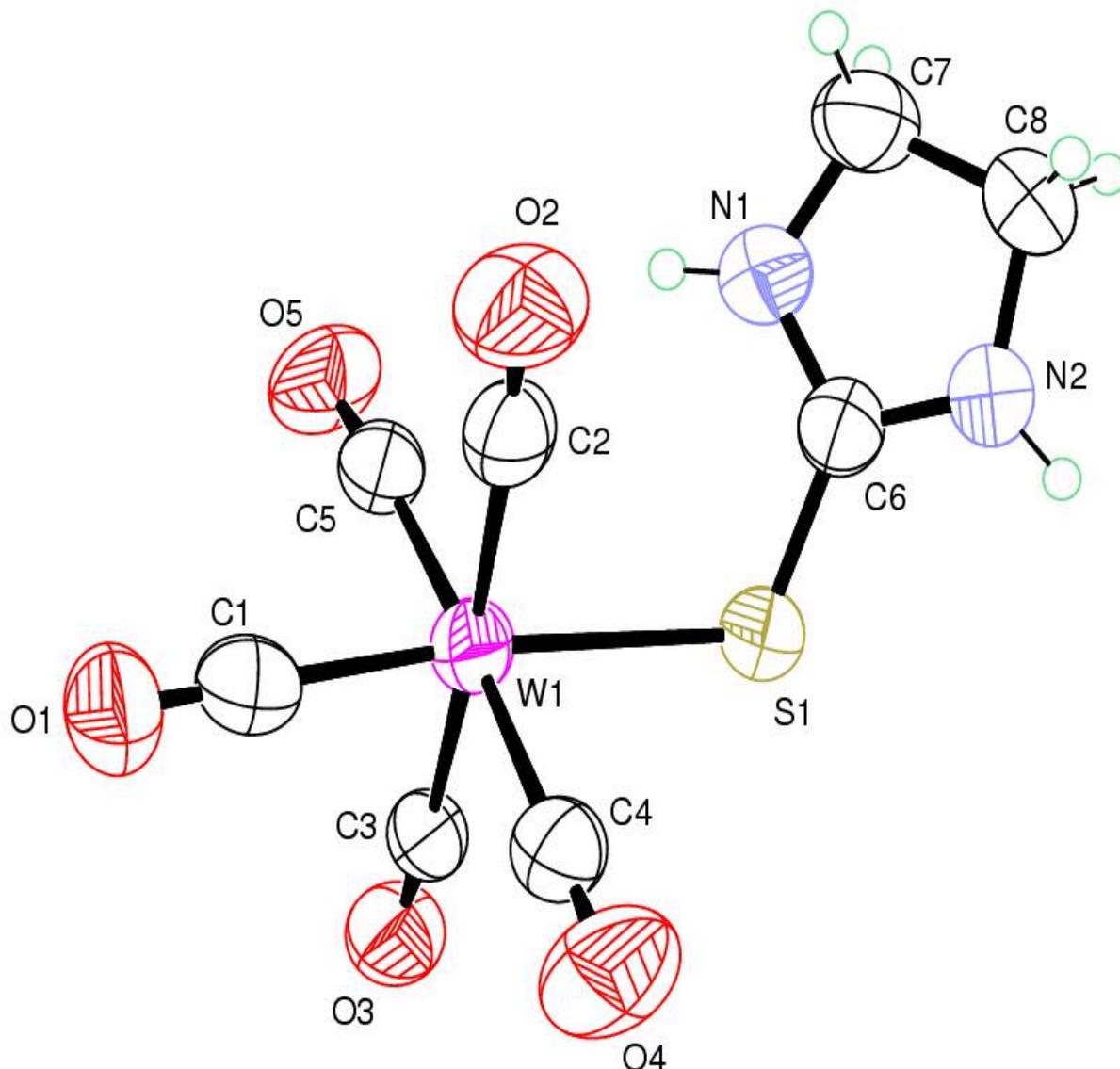


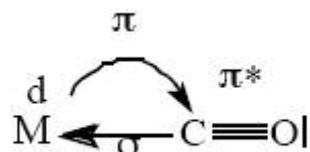
Figure 7: ORTEP du complexe **1** Imidazolidine-2-thione W(CO)₅.

Le ligand imidazolidine-2-thione est coordonné au métal par l'intermédiaire du soufre avec une liaison W(1) – S(1) de 2,599(2) Å comparable à celles rapportées dans d'autres systèmes [W(CO)₅ S] ²³⁻²⁶. Le centre métallique W est dans un environnement octaédrique légèrement déformé. Les plus grandes déviations par rapport à la symétrie

octaédrique idéale sont indiquées par les valeurs d'angles C(1)-W(1)-S(1) de 172,4(3) °; C(4)-W(1)-S(1) de 84,6(3) ° et C(5)-W(1)-S(1) de 97,8(3) °.

La longueur de la liaison W – C(1), carbonyle en position trans par rapport à l'atome de soufre, est de 1.970(10) Å plus courte que les quatre autres distances W-CO de longueur moyenne 2,049(10) Å.

Ceci peut être expliqué par l'effet π retour du métal vers le CO (caractère π -accepteur) du fait de l'effet donneur de l'atome de soufre. Plus la longueur M – CO est courte, plus le caractère π est important et plus la liaison est forte.



Le déplacement des électrons métalliques vers le carbonyle CO aura tendance à donner un caractère négatif au CO et le déplacement des électrons σ du CO vers le métal tend à rendre CO positif augmentant son effet attracteur vis-à-vis des électrons π du métal, les deux effets se renforcent l'un l'autre donnant une longueur de la liaison C(1)-O(1) de l'ordre de 1.148(11) Å qui est plus longue que les quatre autres liaisons C-O de longueur moyenne 1.125 Å; celles-ci ne subissent pas l'effet de rétroliaison (rétrodonation).

La distance S(1)-C(6) de l'ordre de 1,711 (9) Å est plus longue que celle dans le ligand libre 1,650 (3) Å²; cette perturbation est due à la coordination du ligand organique par le soufre.

Le ligand imidazolidine-2-thione du complexe **1** est pratiquement planaire, la différence des distances C(6) – N(1) 1.327(11)Å et C(6) – N(2) 1.294(11)Å peut être expliquée par le transfert de charge excessif inégal à partir des atomes d'azote vers l'atome de carbone lié au soufre²⁷.

Les angles N(1)–C(6)–S(1) et N(2)–C(6)–S(1) sont respectivement de 126.3(7)° et 124.2(7)°; cette légère déviation peut être expliquée par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Les longueurs des liaisons C(6) – N(1) 1.327(11) Å, N(1) –C(7) 1.430(13) Å sont proches des valeurs décrites pour le ligand libre²⁸⁻³².

La représentation en perspective du contenu de la maille montre la disposition dans l'espace de deux molécules occupant les positions générales et leur mise en ordre se fait par l'opération de symétrie selon le groupe de symétrie $P\bar{1}$.

La maille élémentaire comporte deux centres de symétrie situés à l'origine et au centre (Figure 8).

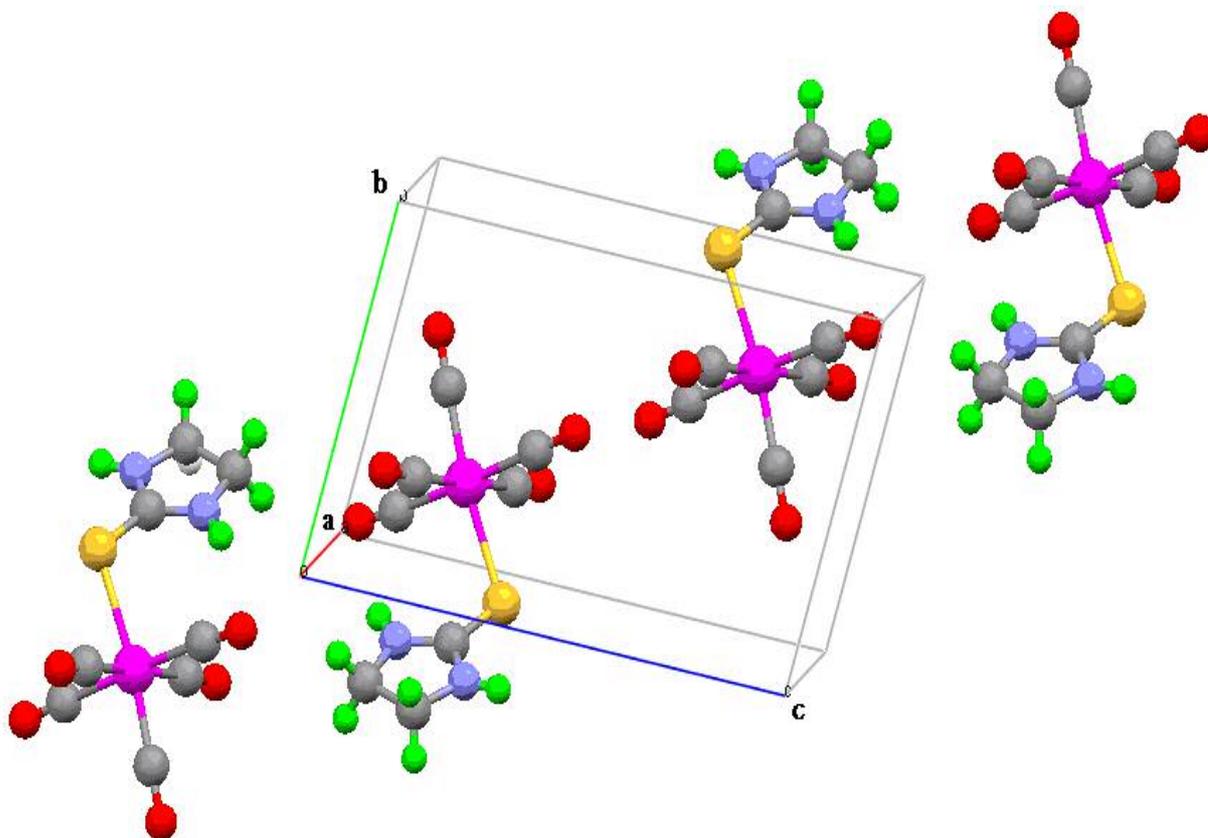


Figure 8: Vue en perspective de l'empilement du complexe 1

III-5- Interaction hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction attractive intra ou intermoléculaire entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène ...etc et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes. Il s'agit d'une attraction électrostatique favorisée aussi par le fait que l'atome d'hydrogène est petit et qu'il peut se rapprocher du doublet non-participant de l'atome électronégatif. La liaison hydrogène forte est dite à deux centres lorsque l'atome d'hydrogène est lié à un seul atome accepteur. On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est chélatée à trois centres lorsque l'atome d'hydrogène est lié par liaison covalente à un centre et par liaison hydrogène avec deux atomes accepteurs.

Le complexe étudié **1** présente trois liaisons hydrogène de type N-H....O, N-H....S qui contribuent à la cohésion de l'édifice cristallin (Tableau 4).

Tableau 4: Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe **1**

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|-----------------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| N(2)-H(2).....O(3) ⁱ | 0.860 | 2.624 | 3.263 | 131.96 |
| N(1)-H(1).....O(5) ⁱⁱ | 0.860 | 2.386 | 3.040 | 133.13 |
| N(2)-H(2).....S(1) ⁱⁱⁱ | 0.860 | 2.881 | 3.630 | 146.61 |

Codes de symétrie : *i* (-x, 1-y, 1-z); *ii* (-x, 1-y, 2-z); *iii* (1-x, 1-y, 1-z)

La jonction entre les différentes molécules est assurée principalement par trois liaisons hydrogènes, la première à deux centres établie entre l'atome d'hydrogène H(1) d'une molécule et l'atome de l'oxygène O(5) d'une autre molécule, la deuxième à trois centres entre l'atome d'hydrogène H(2) lié à l'atome d'azote N(2) via une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec l'atome d'oxygène O(3) d'une molécule et l'atome de soufre S(1) d'une autre molécule voisine (Figure 9).

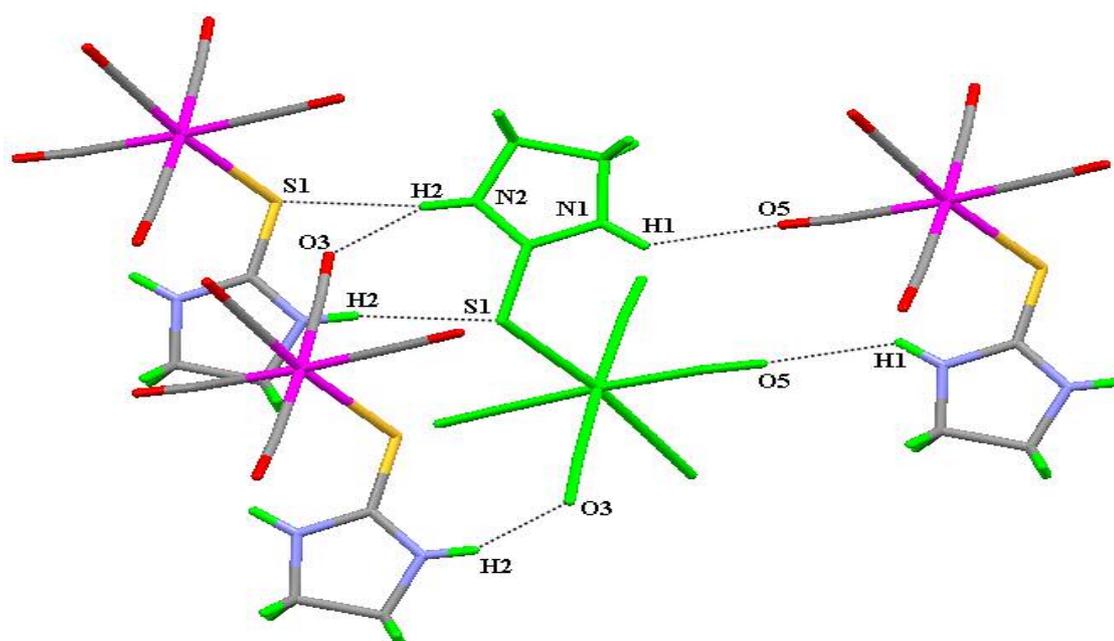


Figure 9: Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe **1**

L'agencement des molécules dans le réseau présenté en projection sur le plan (b,c), (a,c), (a,b) et (Figures 10,11,12) montre que les molécules sont dans un enchainement tridimensionnel selon les trois directions de l'espace.

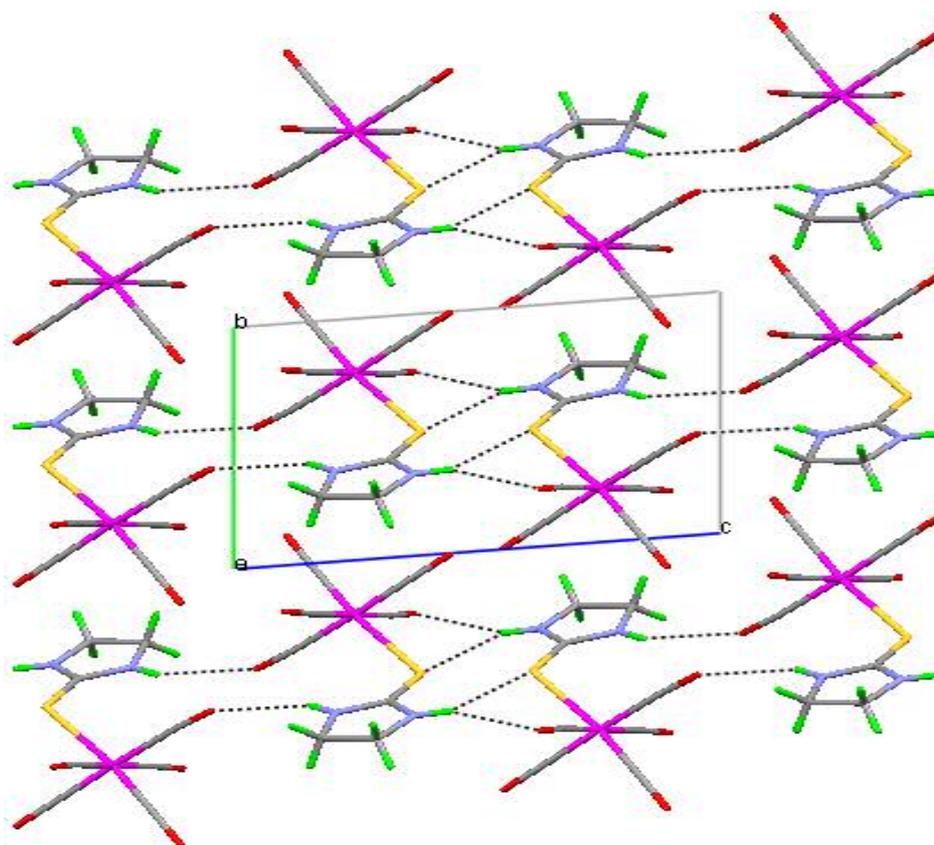


Figure 10: la projection de la structure sur le plan (b,c) a $x+90$

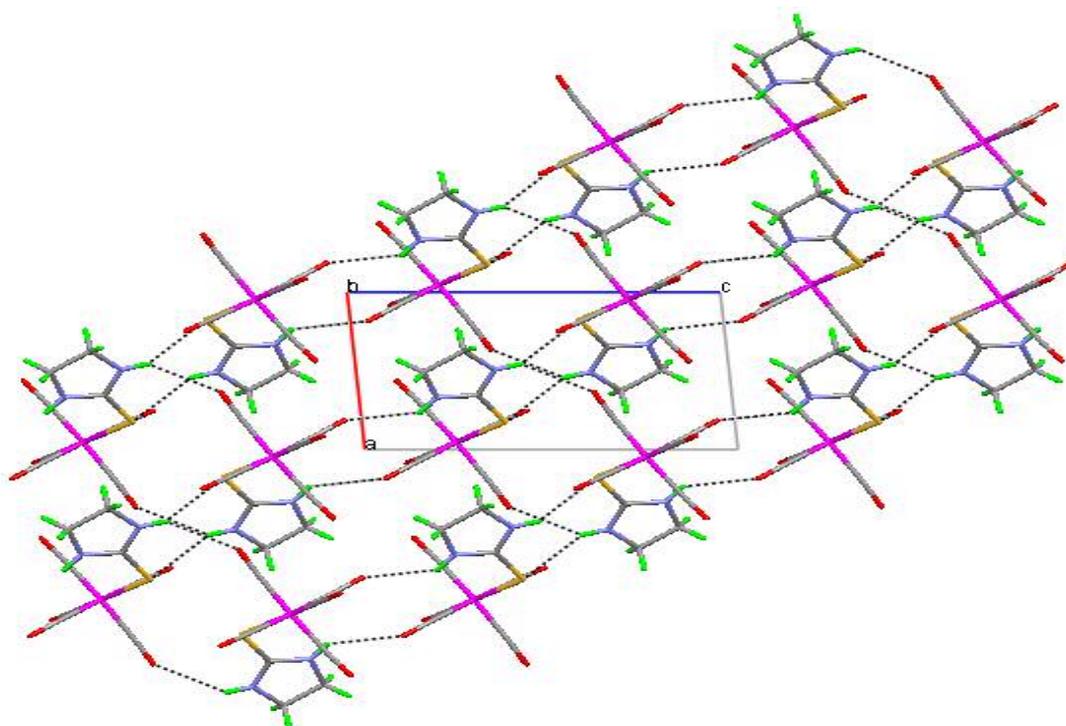


Figure 11: la projection de la structure sur le plan (a,c)

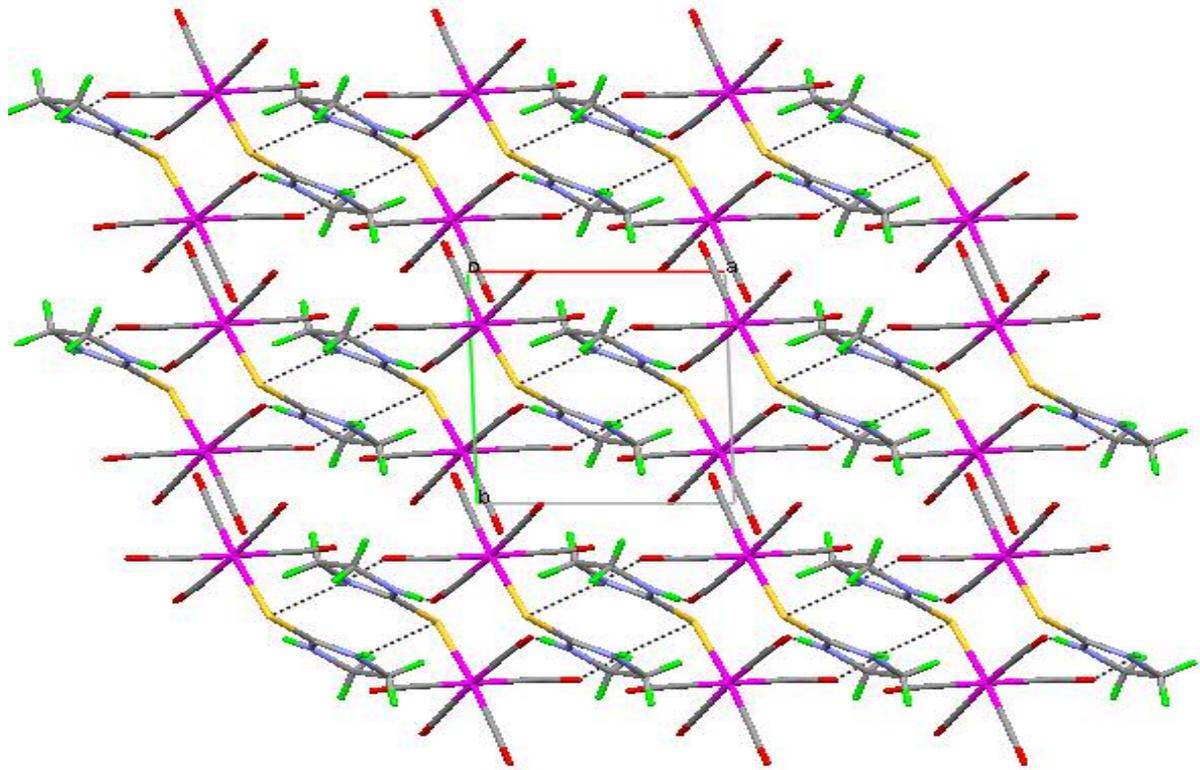


Figure 12: la projection de la structure sur le plan (a,b)

La projection sur le plan (a, c) montre une distribution des molécules se disposant par inversion, cette disposition est assurée par des liaisons hydrogène formant des chaînes en zigzag parallèle au plan (101).

La projection sur le plan (a, b), (b, c) montre un arrangement tridimensionnel des molécules pouvant se décrire comme des couches parallèles formées d'une infinité de motifs.

III-6- Propriétés électriques du complexe

Le calcul de la résistivité du complexe **1** donne une valeur égale à $0.42 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$ qui d'après les tables de valeurs situe notre complexe dans la gamme des semi-conducteurs. Pour s'assurer de la nature exacte de notre composé des caractérisations complémentaires sont nécessaires telle que la photoconductivité ou des mesures de conductivités en fonction de la température.

III-7- CONCLUSION

La réaction photochimique par échange du ligand imidazolidine-2-thione avec un carbonyle de $W(CO)_6$ donne le complexe **1** [imidazolidine-2-thione $-W(CO)_5$]. Ce complexe a été identifié par les différentes méthodes d'analyses (IR, RMNH¹, RMNC¹³, RX).

L'étude structurale montre que le complexe **1** est mononucléaire monosubstitué et que la substitution se fait sur la liaison W-CO_{axial}.

La résolution des RX montre que le complexe **1** cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, avec les paramètres de la maille : $a = 6.6520(10) \text{ \AA}$; $b = 7.8120(10) \text{ \AA}$; $c = 11.6240(10) \text{ \AA}$; $\alpha = 84.071(10)^\circ$; $\beta = 85.042(10)^\circ$; $\gamma = 87.704(10)^\circ$; $Z=2$.

La légère déviation de la symétrie octaédrique est due à la coordination du ligand imidazolidine-2-thione.

L'enchaînement moléculaire assuré par des liaisons hydrogène à deux centres et trois centres confère à la structure une grande cohésion intermoléculaire. Plusieurs caractéristiques importantes, telles que la distribution de charges dans le réseau et en particulier les propriétés électriques révèle que le complexe obtenu **1** est un semi-conducteur.

Bibliographie

- 1- Gok, Y., C, etinkaya, E. Turkish J. Chem. 28, 157 (2004).
- 2- Hasan Karabıyık, M. Emin Gunay, Muhittin Aygun, Bekir C, etinkaya, and Canan Kazak, Journal of Chemical Crystallography, 36, 243-248 (2006).
- 3- Gunay, M.E.; C, etinkaya, B. XX. International Organometallic Chemistry Conference, Corfu, Greece, pp 223 (2002).
- 4- E.S. Raper, Coord. Chem. Rev., 153, 199 (1996).
- 5- P.D. Akrivos, Coord. Chem. Rev., 213, 181 (2001).
- 6- A.A. Isab and M.S. Hussain, Transition Met. Chem., 11, 298 (1986).
- 7- A.A. Isab, Transition Met. Chem., 17, 374 (1992).
- 8- J.S. Casas, E.G. Martinez, A. Sanchez, A.S. Gonzalez, J. Sordo, U. Casellat and R. Graziani, Inorg. Chim. Acta, 241, 117 (1996).
- 9- A.A. Isab and M.S. Hussain, Polyhedron, 4, 1683 (1985).
- 10- A.A. Isab and M.S. Hussain, J. Coord. Chem., 15, 125 (1986).
- 11- S. Ahmad, A.A. Isab and H.P. Perzanowski, Can. J. Chem., 80, 1279 (2002).
- 12- A.A. Isab and H.P. Perzanowski, Polyhedron, 15, 2397 (1996).
- 13- Z. Popovic, G. Pavlovic, D. Matkovic-Calogovic, Z. Soldin, M. Rajic, D. Vikić Topic and D. Kovacek, Inorg. Chim. Acta, 306, 142 (2000).
- 14- U. Rajalingam, P.W.A. Dean and H.A. Jenkis, Can. J. Chem., 78, 590 (2000).
- 15- S. Ahmad, A.A. Isab and H.P. Perzanowski, Transition Met. Chem., 27, 782 (2002).
- 16- S. Ahmad, A.A. Isab and M. Arab, Polyhedron, 21, 1267 (2002).
- 17- E. W. Abel and B. C. Crosse, Organometal. Chem. Rev. 2, 443 (1967).
- 18- Khalil J. Asali and Husam Al Janaydeh, Transition Met. Chem., 28, 195 (2003).
- 19- W. Hieber and W. Rohm. Chem. Ber. 102, 2787 (1969); W. Hieber and M. Gscheidmeier, Chem. Ber. 99, 2312 (1966); H. C. E. Mannenkantz and G. Wilkinson. J. Chem. Soc. 4454 (1962); L. M. Houk and G. R. Dobson, Inorg. Chem. 5, 2119 (1966); F. A. Cotton and F. Zingales, Inorg. Chem. 1, 145 (1962); H. Alper and A. S. K. Chan, Inorg. Chem. 13, 225 (1974); S. C. Tripathi, S. C. Srivastava and R. O. Pandey, J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 457 (1973).
- 20- Darenbourg, D. J.; Meckfessel Jones, M. L.; Reibenspies, J. H. Inorg. Chem. 35, 4406 (1996).
- 21- Donald J. Darenbourg, Brian J. Frost, Agnes Derecskei-Kovacs, and Joseph H. Reibenspies, Inorg. Chem. 38, 4715-4723 (1999).

- 22- J. Valdés-Martinez, A. Sierra-Romero, C. Alvarez-Toledano, R.A. Toscano, and H. Garcia-Tapia. *J.Organomet.Chem*, 352, 321-326 (1988).
- 23- M. cannas, G. Carta, A. cristini and G. Marongiu, *Acta Cryst. B*, 31, 2909 (1975).
- 24- M. cannas, G. Carta, D. De fillipo, G. Marongiu, and E.F. Trogu, *Inorg. Chim. Acta*. 10, 145 (1974).
- 25- M. cannas, G. Carta, G. Marongiu and E.F. Trogu, *Acta Crist. B*, 30, 2252 (1974).
- 26- R.A. Pickering, R.A. Jacobson and R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 817 (1981).
- 27- Karabiyik, H., Kılinc, arslan, R., Aygun, M.; C, etinkaya, B.,Buyukgungor, O. *Z. Naturforshung B*, 60, 837 (2005).
- 28- McGuinness, D.S., Green, M.J., Cavell, K.J., Skelton, B.W.;White, A.H. *J.Organomet. Chem.* 565, 165 (1998).
- 29- Herrmann, W.A.; Elison, M., Fischer, J.; Kocher, C., Artus, G.R.J. *Angew. Chem. Int. Engl.* 34, 2371 (1995).
- 30- Herrmann, W.A., Goossen, L.J., Spiegler, M. *J. Organomet.Chem.* 547, 357 (1997).
- 31- Herrmann, W.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 290 (2002).
- 32- Weskamp, T., Bohm, V.P.W., Herrmann, W.A..*J.Organomet.Chem.* 12,600 (2002).

CHAPITRE IV
ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE
THIOBENZAMIDE-W(CO)₅

IV- INTRODUCTION

Les thioamides sont des intermédiaires importants en synthèse organique, particulièrement pour la préparation des hétérocycles contenant du soufre¹⁻³. La plupart des dérivés contenant l'unité thioamide ont une activité thérapeutique en tant que remède antitubercular, tels que l'éthionamide et le propionamide. En outre, ils présentent un grand intérêt en biochimie puisque la liaison thiocarboxamide et la liaison peptidique naturelle sont isostériques⁴; le remplacement de celle ci par une unité thioamide entraîne souvent une activité biologique intéressante, avec parfois une sélectivité significative vis à vis des différents récepteurs cellulaires et induit une résistance accrue à l'hydrolyse par les protéases⁵.

La synthèse des dérivés thioamide a donc suscité une grande attention chez de nombreux chercheurs et plusieurs méthodes de synthèse ont été mises au point. On peut les classer en quatre catégories selon la liaison formée :

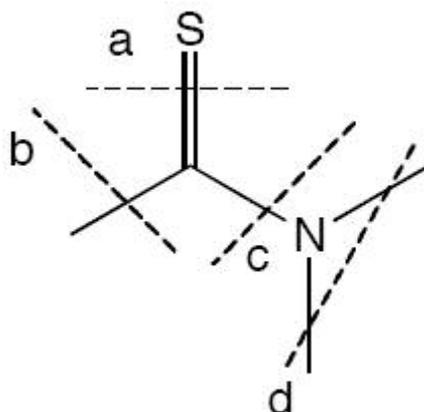


Figure 1 : différentes possibilités de formation d'un thioamide

La liaison **a** est impliquée lors de la conversion d'un amide ou d'un nitrile en thioamide. La liaison **b** est obtenue par création d'une liaison carbone-carbone. La réaction d'une amine et d'un composé soufré aboutit à la création de la liaison **c**. Enfin un thioamide primaire peut être N-alkylé ou N-arylé (liaison **d**).

IV-1- Synthèse de thioamides

IV-1-1- à partir d'un amide

Le procédé le plus courant consiste à utiliser les amides correspondants. L'amide peut être traité par un des réactifs suivants : P_4S_{10} (avec ou sans additifs)⁶, chlorure de diéthylthiocarbamoyle⁷, sulfure d'éthylaluminium⁸, B_2S_3 ⁹, réactif de Lawesson¹⁰.

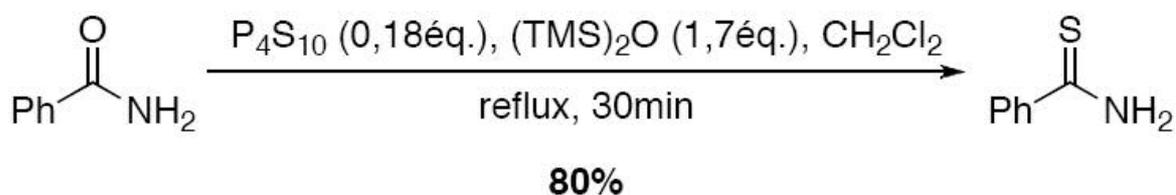


Figure 2 : conversion d'amide en thioamide par P_4S_{10}

L'utilisation de micro-ondes permet d'améliorer les rendements mais aussi de diminuer la durée de la réaction et la température (qui doivent souvent être très élevées). Par exemple, la conversion en présence du réactif de Lawesson a été optimisée¹¹.

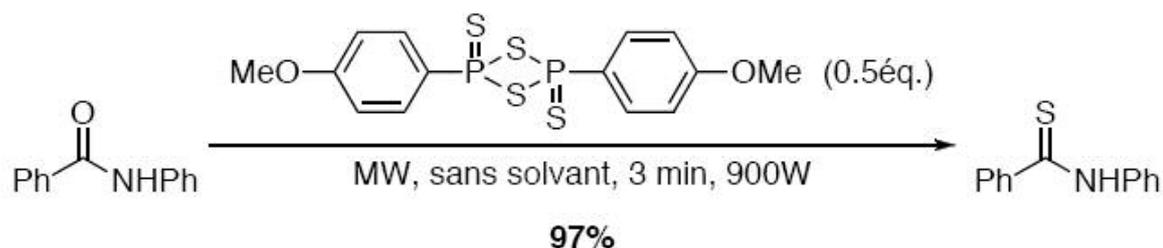


Figure 3 : utilisation de réactif de lawesson

Ces méthodes ont été appliquées avec succès aux amides primaires, secondaires et tertiaires avec des rendements modérés dans les cas où l'amide n'est pas activé.

IV-1-2 à partir d'un nitrile

La conversion des nitriles en thioamides primaires est une alternative intéressante. La thiohydrolyse a lieu en chauffant à reflux le dérivé nitrile dans le méthanol en présence de sulfure d'hydrogène, d'ammonium ou de sodium, généralement pendant des durées très longues ou sous de fortes pressions¹².

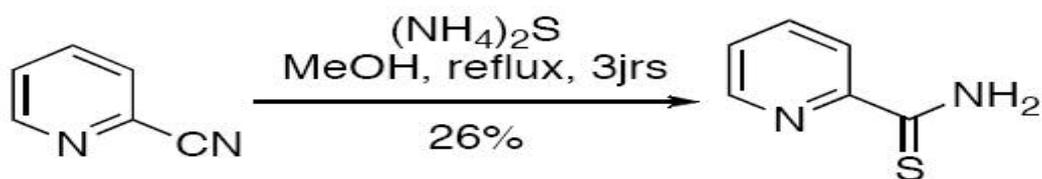


Figure 4 : conversion de nitrile

Ces méthodes impliquent des conditions très dures et des durées de réaction particulièrement longues. En outre, elles sont la plupart du temps limitées à des nitriles aromatiques portant des groupes électroattracteurs. Cependant, l'utilisation de micro-ondes constitue une alternative intéressante pour les nitriles riches en électrons ou aliphatiques qui peuvent également subir la conversion en thioamide, avec de meilleurs rendements¹³.

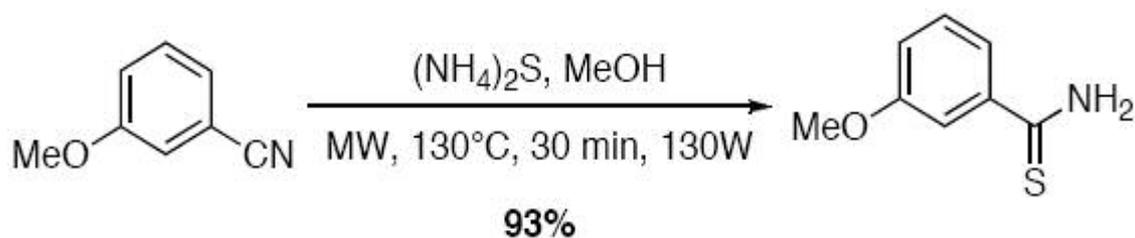


Figure 5 : conversion d'un nitrile en utilisant des micro-ondes

Une variété de méthodes synthétiques pour les dérivés de thiobenzamide ont été rapportés dans la littérature utilisant la stratégie de Friedel-Crafts¹⁴⁻¹⁶. Cette méthode semble être l'approche pour fixer directement le groupe thioamide au noyau aromatique.

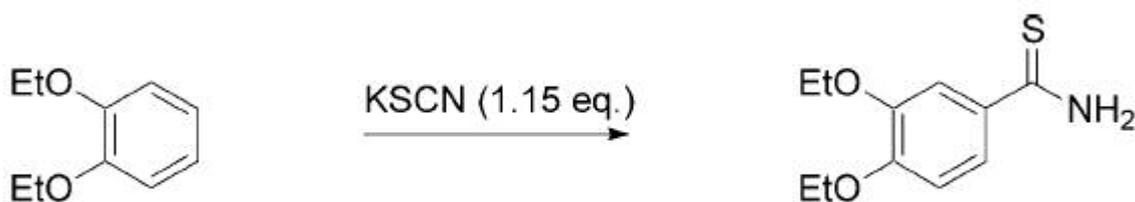


Figure 6 : réaction de friedel-crafts

Les dérivés de thiobenzamide possédant des groupes alkoxy ont été utilisés comme intermédiaires pour la préparation de plusieurs composés biologiquement actifs¹⁷.

IV-2- Les complexes de thioamide

Henderson et ses Collaborateurs ont réalisé la synthèse et la caractérisation structurale de divers complexes¹⁸⁻²² formés par couplage des ligands chiraux thioamide avec des métaux de transition tels que Au(I), platine(II), palladium(II). Chacun de ces complexes implique une coordination à l'ion métallique via l'atome de soufre du ligand organique²³⁻²⁶. L'action des métaux carbonylés sur les ligands thioamides a fait l'objet de nombreux travaux, notamment avec le chlorure de rhénium pentacarbonylé $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ²⁷, le chlorure de manganèse pentacarbonylé $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ^{28,29}, le fer nonacarbonylé $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^{30,31} (Figure 7).

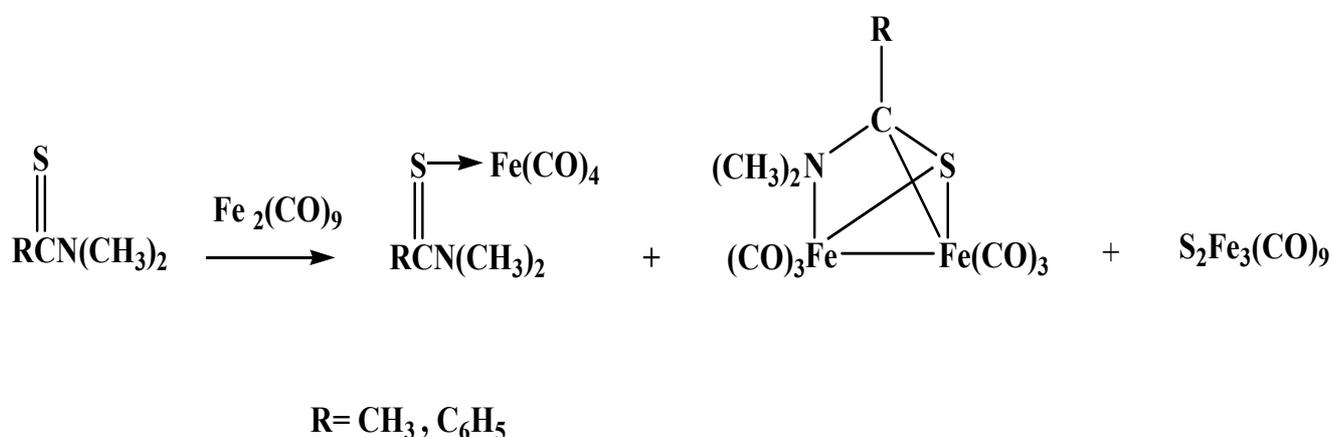


Figure 7

Dans ce contexte nous nous sommes intéressés à la complexation de la thiobenzamide avec l'hexacarbonylé tungstène.

En effet, la synthèse du complexe [(Thiobenzamide)- $\text{W}(\text{CO})_5$] a été faite par réaction de couplage du ligand thiobenzamide (0.102g, 1 mmole) avec une solution [40ml THF et $\text{W}(\text{CO})_6$ (0.137g, 1 mmole)] irradiée pendant 2 h sous UV (350 nm) et sous atmosphère inerte (Figure 8).

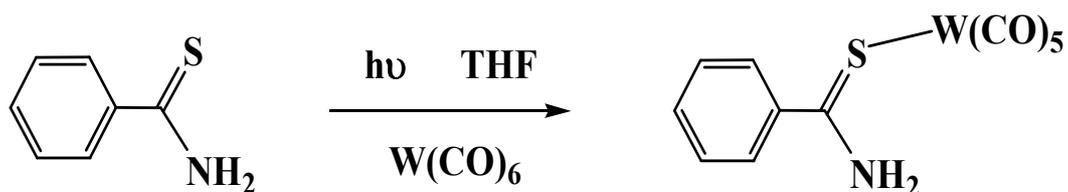
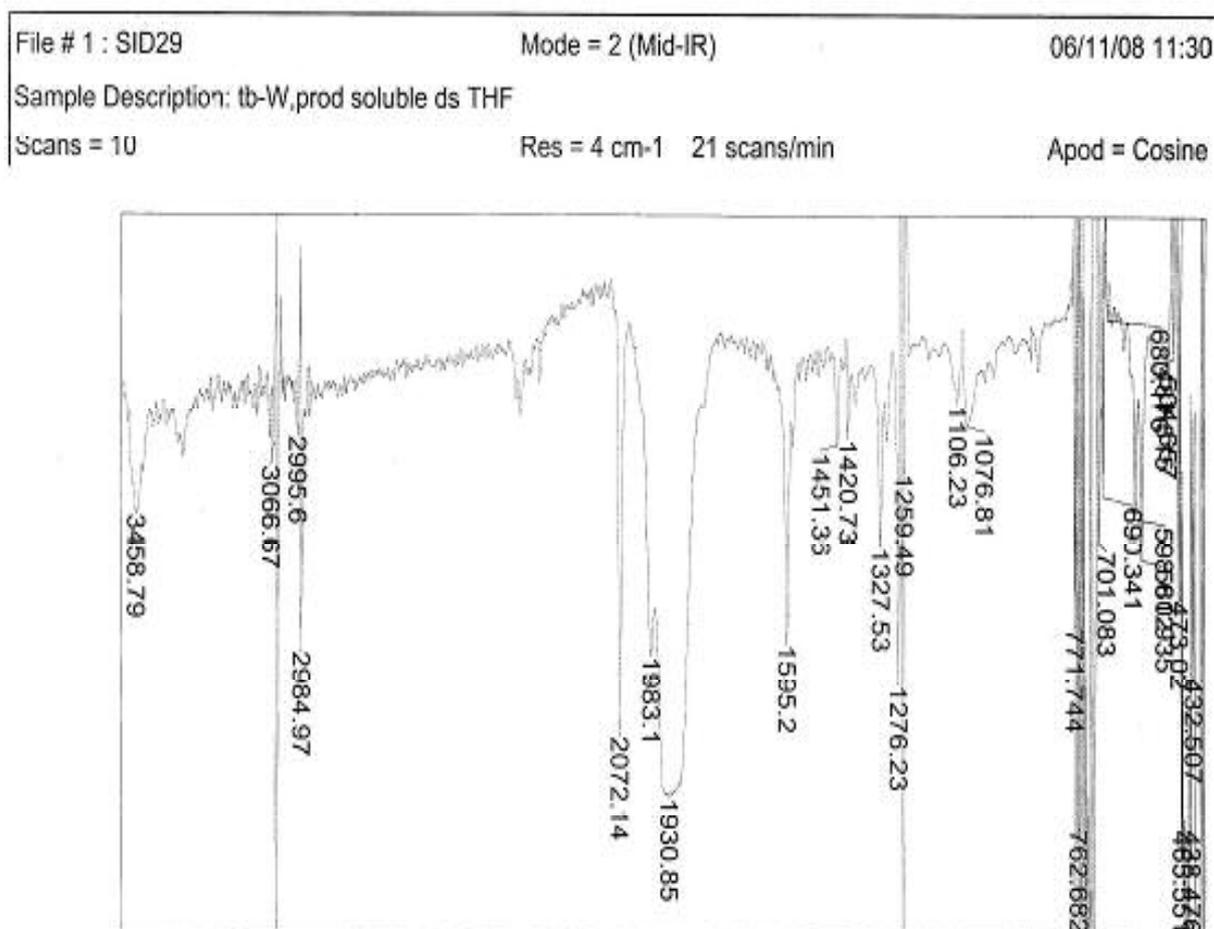


Figure 8

Le mélange réactionnel est filtré à chaud puis concentré sous vide à 35 °C. Le produit brut mis dans l'hexane est placé dans un congélateur durant une nuit. Le précipité recristallisé dans THF/HEXANE (rapport 1:5) donne des cristaux marrons avec un rendement de 22 %.

IV-3- Étude par spectroscopie IR

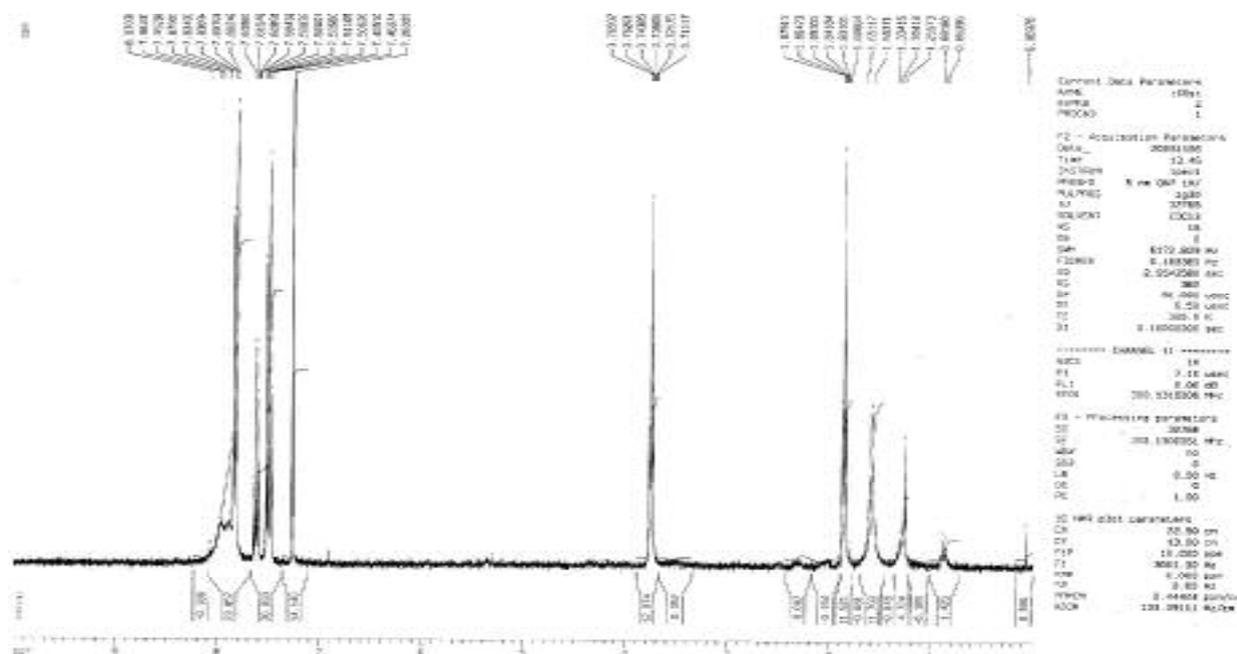
Le spectre infrarouge du complexe **2** montre trois bandes d'absorption intenses dans la région comprise entre 1900 et 2100 cm^{-1} caractéristiques des carbonyles ($\text{C}\equiv\text{O}$). La disparition des deux bandes $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ du ligand $\text{W}(\text{CO})_6$ à 1974.31 et 2014.81 cm^{-1} et l'apparition de trois bandes à 1930, 1983.1, 2072.14 cm^{-1} confirment la monosubstitution par le ligand organique (Spectre 1).



Spectre 1

IV-4 Étude par spectroscopie RMN ¹H

Le spectre RMN ¹H montre des déplacements chimiques compris entre 7 et 8 ppm dans la zone déblindée caractéristiques des protons aromatiques et un déplacement chimique à 3.75 ppm représentant les protons NH₂ (Spectre 2).



Spectre 2

IV-5- Etude par diffraction des RX

IV-5-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

La résolution structurale des cristaux marrons montre que le complexe [thiobenzamide-W(CO)₅] cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace P2₁/n. Les paramètres de la maille sont a = 7.3110(10) Å, b = 19.5670(10) Å, c = 20.3420(10) Å, α = 90°, β = 91.850(10)°, γ = 90°.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de Mo (λ = 0.71073 Å).

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

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau 1.

Les distances interatomiques et les angles de valences sont présentés dans les tableaux 2, 3.

Tableau 1: Résumé des données cristallographiques du complexe 2

| | |
|---------------------------------------|--|
| Formule chimique | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂ W ₂ |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ /n |
| a (Å) | 7,3110(10) |
| b (Å) | 19,5670(10) |
| c (Å) | 20,3420(10) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 91,850(10) |
| γ (°) | 90 |
| V (Å ³) | 2908,5(4) |
| Z | 4 |
| d _x | 2,106 |
| F (000) | 1728 |
| Réflexion collectées | 11983 |
| Réflexion uniques (R _{int}) | 6619 (0,0344) |
| Limites h, k, l | h = -9 → 9 k = -25 → 25 l = -26 → 26 |
| wR ₂ | 0,1268 |
| R ₁ (all data) | 0,0507 |
| R ₁ (obs data) | 0,0371 |
| Goof | 1,0640 |

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

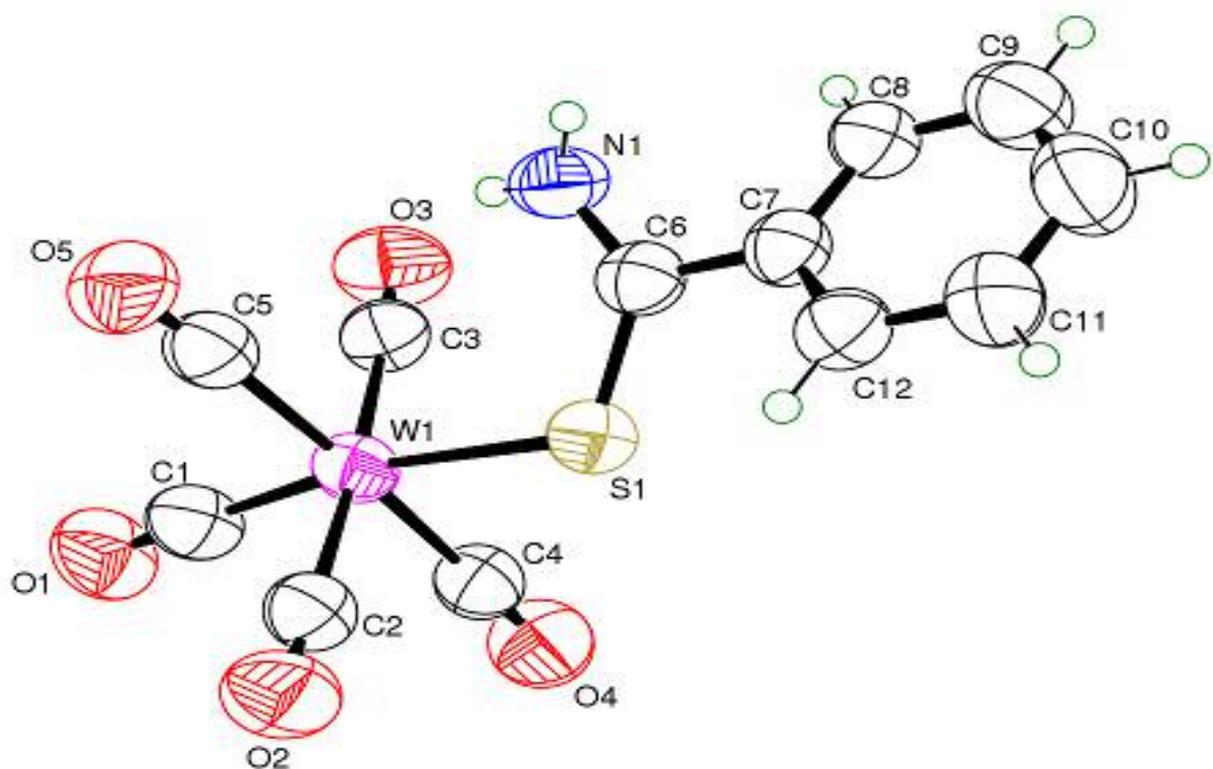
| | | | |
|---------------|------------|-----------------|------------|
| W (1)-C (1) | 1.965(9) | W ('1)-C ('1) | 1.973(9) |
| W (1)-C (2) | 2.046(8) | W ('1)-C ('2) | 2.058(8) |
| W (1)-C (3) | 2.022(8) | W ('1)-C ('3) | 2.035(7) |
| W (1)-C (4) | 2.044(8) | W ('1)-C ('4) | 2.065(7) |
| W (1)-C (5) | 2.063(9) | W ('1)-C ('5) | 2.019(7) |
| W (1)-S (1) | 2.5536(19) | W ('1)-S ('1) | 2.5445(17) |
| S (1)-C (6) | 1.690(7) | S ('1)-C ('6) | 1.673(6) |
| C (6)-N (1) | 1.313(10) | C ('6)-N ('1) | 1.321(9) |
| C (6)-C (7) | 1.480(10) | C ('6)-C ('7) | 1.485(9) |
| C (7)-C (8) | 1.374(10) | C ('7)-C ('8) | 1.387(10) |
| C (7)-C (12) | 1.380(10) | C ('7)-C ('12) | 1.385(10) |
| C (8)-C (9) | 1.376(12) | C ('8)-C ('9) | 1.387(11) |
| C (9)-C (10) | 1.397(14) | C ('9)-C ('10) | 1.374(13) |
| C (10)-C (11) | 1.368(12) | C ('10)-C ('11) | 1.377(11) |
| C (11)-C (12) | 1.392(11) | C ('11)-C ('12) | 1.382(10) |
| O (1)-C (1) | 1.166(10) | O ('1)-C ('1) | 1.162(10) |
| O (2)-C (2) | 1.132(10) | O ('2)-C ('2) | 1.130(10) |
| O (3)-C (3) | 1.142(9) | O ('3)-C ('3) | 1.136(8) |
| O (4)-C (4) | 1.128(9) | O ('4)-C ('4) | 1.111(9) |
| O (5)-C (5) | 1.108(9) | O ('5)-C ('5) | 1.132(8) |

Tableau 3 : Principaux angles de liaisons (°) dans le complexe 2

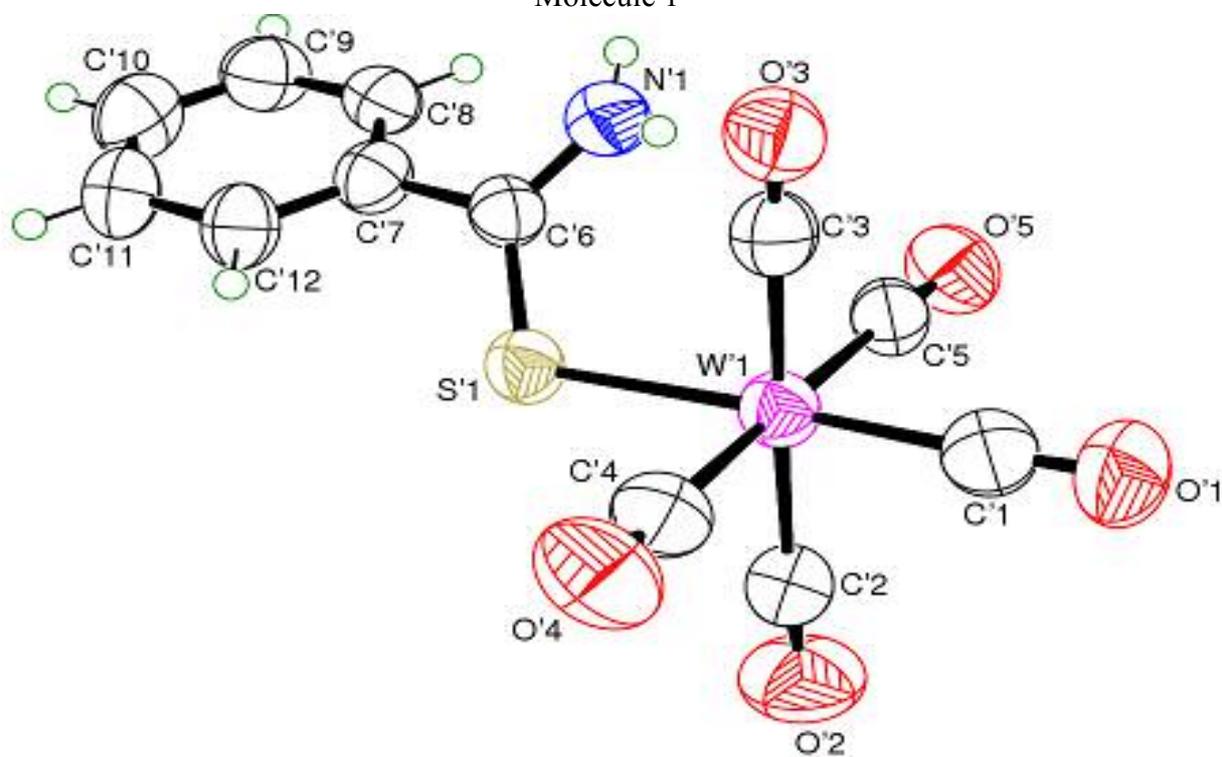
| | | | |
|-------------------|----------|----------------------|----------|
| C(1)-W(1)-S(1) | 169.4(3) | C('1)-W('1)-S('1) | 177.9(2) |
| C(3)-W(1)-C(2) | 176.8(3) | C('3)-W('1)-C('2) | 174.7(3) |
| C(4)-W(1)-C(5) | 176.5(3) | C('5)-W('1)-C('4) | 178.2(3) |
| O(1)-C(1)-W(1) | 179.3(9) | O('1)-C('1)-W('1) | 175.7(7) |
| O(2)-C(2)-W(1) | 178.0(7) | O('2)-C('2)-W('1) | 176.4(7) |
| O(3)-C(3)-W(1) | 175.6(8) | O('3)-C('3)-W('1) | 175.3(6) |
| O(4)-C(4)-W(1) | 178.0(7) | O('4)-C('4)-W('1) | 176.7(7) |
| O(5)-C(5)-W(1) | 176.4(8) | O('5)-C('5)-W('1) | 177.4(6) |
| C(1)-W(1)-C(2) | 89.9(3) | C('1)-W('1)-C('2) | 89.4(3) |
| C(1)-W(1)-C(3) | 87.8(3) | C('1)-W('1)-C('3) | 87.2(3) |
| C(1)-W(1)-C(4) | 88.1(3) | C('1)-W('1)-C('4) | 92.0(3) |
| C(1)-W(1)-C(5) | 88.4(4) | C('1)-W('1)-C('5) | 86.2(3) |
| C(2)-W(1)-S(1) | 82.6(2) | C('2)-W('1)-S('1) | 88.6(2) |
| C(3)-W(1)-S(1) | 99.9(2) | C('3)-W('1)-S('1) | 94.8(2) |
| C(4)-W(1)-S(1) | 84.5(2) | C('4)-W('1)-S('1) | 87.4(2) |
| C(5)-W(1)-S(1) | 98.8(3) | C('5)-W('1)-S('1) | 94.3(2) |
| C(4)-W(1)-C(2) | 91.7(3) | C('2)-W('1)-C('4) | 90.6(3) |
| C(2)-W(1)-C(5) | 87.7(3) | C('5)-W('1)-C('2) | 89.7(3) |
| C(3)-W(1)-C(4) | 90.4(3) | C('3)-W('1)-C('4) | 85.5(3) |
| C(3)-W(1)-C(5) | 90.0(3) | C('5)-W('1)-C('3) | 94.1(3) |
| C(6)-S(1)-W(1) | 115.5(3) | C('6)-S('1)-W('1) | 112.9(2) |
| N(1)-C(6)-C(7) | 119.1(6) | N('1)-C('6)-C('7) | 117.1(6) |
| N(1)-C(6)-S(1) | 122.5(6) | N('1)-C('6)-S('1) | 124.1(5) |
| C(7)-C(6)-S(1) | 118.3(5) | C('7)-C('6)-S('1) | 118.8(5) |
| C(8)-C(7)-C(12) | 118.9(7) | C('12)-C('7)-C('8) | 119.7(6) |
| C(8)-C(7)-C(6) | 120.2(7) | C('8)-C('7)-C('6) | 120.5(6) |
| C(12)-C(7)-C(6) | 120.9(6) | C('12)-C('7)-C('6) | 119.8(6) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 121.1(8) | C('7)-C('8)-C('9) | 119.6(7) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 119.7(8) | C('10)-C('9)-C('8) | 120.3(7) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 119.8(9) | C('9)-C('10)-C('11) | 120.2(8) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.6(9) | C('10)-C('11)-C('12) | 120.0(8) |
| C(7)-C(12)-C(11) | 120.9(7) | C('11)-C('12)-C('7) | 120.1(7) |

IV-5-2- Description de la structure du complexe 2

L'Ortep du complexe [thiobenzamide-W(CO)₅] 2 est représenté sur la Figure 9.



Molécule 1



Molécule 2

Figure 9: Ortep du complexe 2

Le dimère $C_{24} H_{14} O_{10} N_2 S_2 W_2$ **2** est une unité asymétrique formée par deux molécules (molécule 1 et molécule 2) de formule $C_{12} H_7 O_5 N S W$, reliées par des interactions interatomiques.

la coordination du ligand thiobenzamide par l'intermédiaire d'une liaison S-W est iso structurale au complexe [imidazolidine-2-thione- $W(CO)_5$]. Les valeurs des distances S-W varient de 2.5536 à 2.5445 Å, ces valeurs ne diffèrent pas beaucoup de celles trouvées pour le complexe [imidazolidine-2-thione- $W(CO)_5$] de valeur moyenne 2.59 Å.

Chaque atome de tungstène est hexacoordiné avec cinq molécules de CO et une molécule de thiobenzamide avec une déviation significative de l'octaèdre où les angles varient entre (169.4 – 176.5°) dans la molécule 1 et entre (174.7 – 178.2°) dans la molécule 2. Les angles autour de l'atome de tungstène qui sont de (82.6 ; 84.5 ; 98.8 ; 99.9°) et (87.4 ; 88.6 ; 94.3 ; 94.8°) respectivement pour les molécules 1 et 2 sont plus ou moins nuancés de l'angle idéal (90°); ceci est probablement dû à l'encombrement stérique assez important exercé par le ligand thiobenzamide.

L'influence de la liaison de coordination sur le ligand se traduit par un allongement de la liaison C=S de l'ordre 1.69 Å dans la molécule 1 et de 1.673 Å dans la molécule 2, qui s'avère comparable à celui trouvé dans le complexe [imidazolidine-2-thione- $W(CO)_5$] de l'ordre de 1.71 Å.

Les distances W-CO (CO en position trans par rapport à l'atome de soufre) sont de l'ordre 1.965 et 1.973 Å respectivement pour les molécules 1 et 2, elles sont plus courtes que les quatre autres distances W-CO de longueur moyenne 2.043 Å dans la molécule 1 et 2.044 Å dans la molécule 2. Ceci peut être expliqué par l'effet π retour du métal vers le CO (caractère π -accepteur) du fait de l'effet donneur de l'atome de soufre. Le déplacement des électrons métalliques vers le CO tend à donner un caractère négatif au CO, le déplacement des électrons σ du CO vers le métal rend CO positif augmentant ainsi son effet attracteur des électrons π du métal, les deux effets se renforcent l'un l'autre; cela se traduit par l'allongement de la liaison C(1)-O(1) qui est de l'ordre de 1.166(10) Å dans la molécule 1 et de 1.162(10) Å dans la molécule 2 par rapport aux quatre autres liaisons C-O de longueur moyenne 1.127 Å dans les deux molécules. Ces dernières liaisons de longueurs inférieures ne subissent pas l'effet rétrodonation..

Les longueurs des liaisons C-N varient de 1.313 à 1.321 Å sont en accord avec celles observées dans la littérature pour les produits analogues³².

Les distances C-C au sein du noyau benzène dans les deux molécules varient autour d'une valeur moyenne de 1.38 Å et les angles formés par les différents atomes de carbone du cycle C-C-C ont une valeur moyenne de 120°; ces valeurs sont en accord avec les valeurs typiques du noyau aromatique.

la représentation en perspective du contenu de la maille montre la disposition des quatre molécules $C_{24}H_{14}O_{10}N_2S_2W_2$ dans l'espace qui se traduit par les deux opérations de symétrie relatives aux éléments de symétrie du groupe d'espace $P 2_1/n$.

Le nombre de motif Z de la structure présentée est 4 mais la maille élémentaire contient 8 unités $C_{12}H_7O_5NSW$. La Centro symétrie du groupe spatial est confirmée par l'existence de deux centres de symétrie situés à l'origine et au centre de la maille élémentaire (Figure 10).

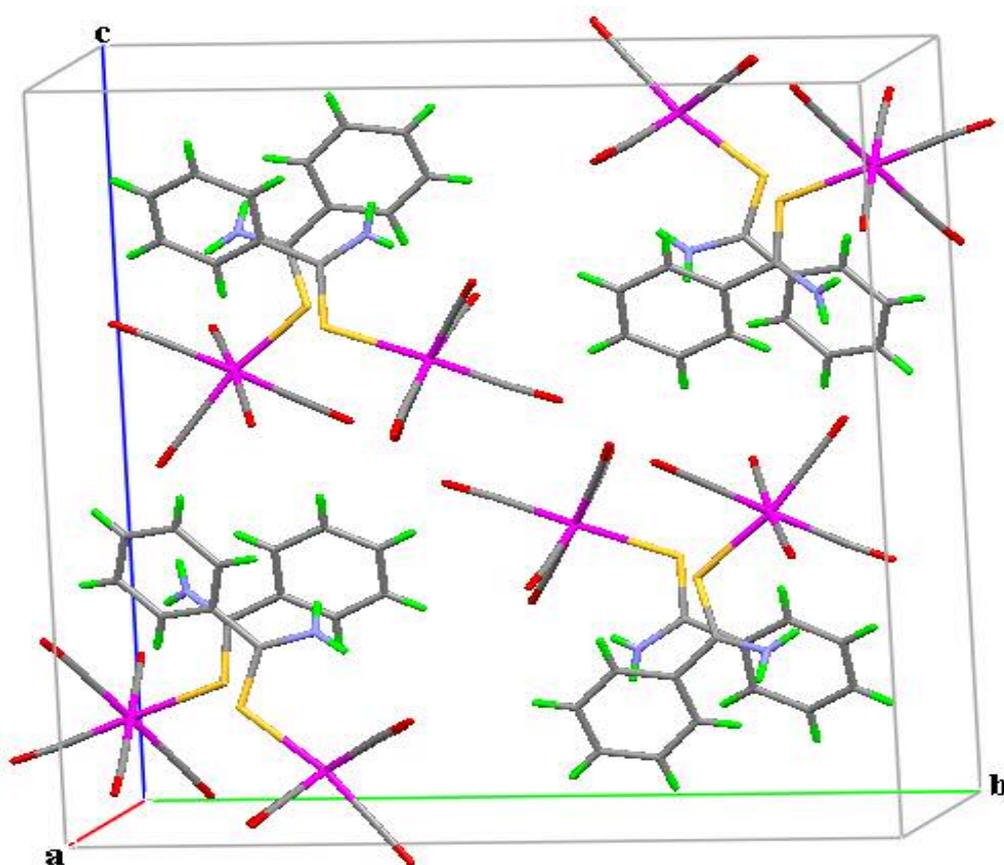


Figure 10 : Vue en perspective de l'empilement du complexe 2.

IV-6 Interactions hydrogène

Le composé étudié est engagé dans huit liaisons hydrogène dont deux de type N-H...O, trois de type N-H...C et trois liaisons de type C-H...O qui contribuent à la cohésion de l'édifice cristallin (Tableau 4).

Tableau 4 : Liaisons hydrogène dans le composé **2**

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|--------------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| N'1-H'1C...O1 ⁽ⁱ⁾ | 0.799 | 2.740 | 3.525 | 167.51 |
| N1-H1A...O'5 ⁽ⁱⁱ⁾ | 0.840 | 2.535 | 3.173 | 133.54 |
| N1-H1C...C'8 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ | 0.896 | 2.863 | 3.649 | 147.29 |
| N1-H1C...C'9 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ | 0.896 | 2.689 | 3.580 | 173.42 |
| N1-H1C...C'10 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ | 0.896 | 2.768 | 3.558 | 147.67 |
| C'9-H'9...O'4 ^(iv) | 0.930 | 2.705 | 3.420 | 134.37 |
| C'11-H'11...O'3 ^(v) | 0.931 | 2.528 | 3.289 | 139.24 |
| C12-H12...O'3 ^(vi) | 0.930 | 2.684 | 3.203 | 116.10 |

Codes de symétrie : (i) $-1/2+x, 1.5-y, -1/2+z$; (ii) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iii) $1+x, y, z$;

(iv) $1/2+x, 1.5-y, 1/2+z$; (v) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (vi) x, y, z

La dimérisation est assurée par la liaison hydrogène à deux centres établie entre l'atome d'hydrogène H12 et l'atome d'oxygène O'3. L'enchaînement moléculaire est assuré par des liaisons hydrogène à deux centres qui sont mises en jeu entre les atomes H'1C et O1, H'11 et O'3, H1A et O'5, H'9 et O'4, et à quatre centres, où l'atome d'hydrogène H1C est lié à l'atome d'azote N2 via une liaison covalente et à trois atomes de carbones C'8, C'9 et C'10 formant trois liaisons hydrogène (Figure 11).

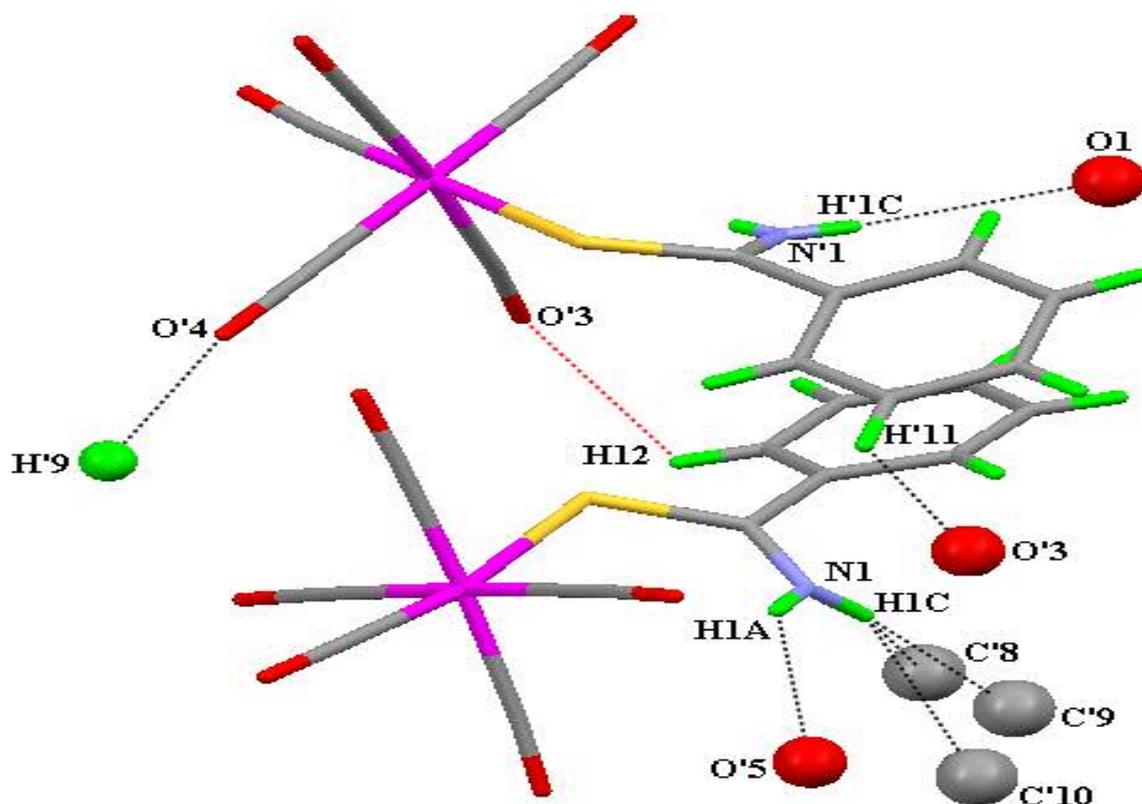


Figure 11 : Liaisons hydrogène intermoléculaire dans le complexe **2**

Ces liaisons hydrogène donnent un réseau tridimensionnel qui assure la jonction entre les différentes molécules. L'agencement des molécules dans le réseau est présenté en projection sur le plan (b, c), (a, c), (a, b) (Figure 12, 13, 14).

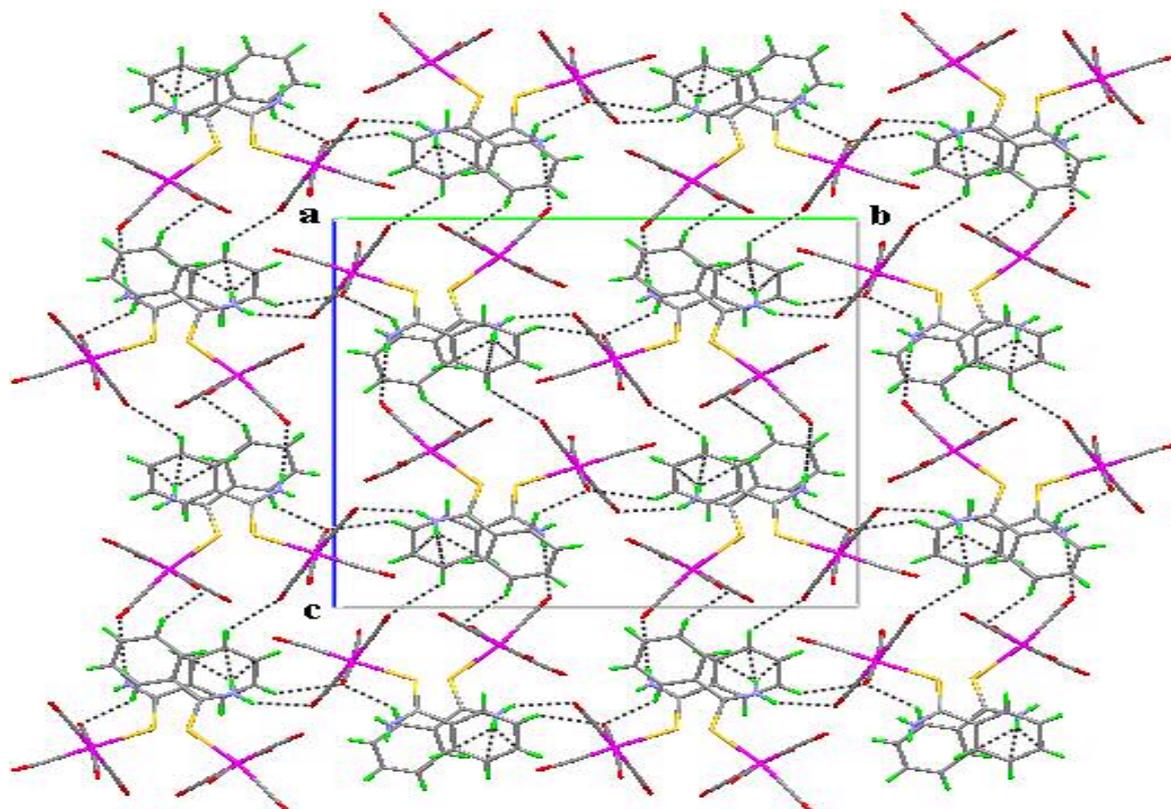


Figure 12 : la projection de la structure sur le plan (b, c)

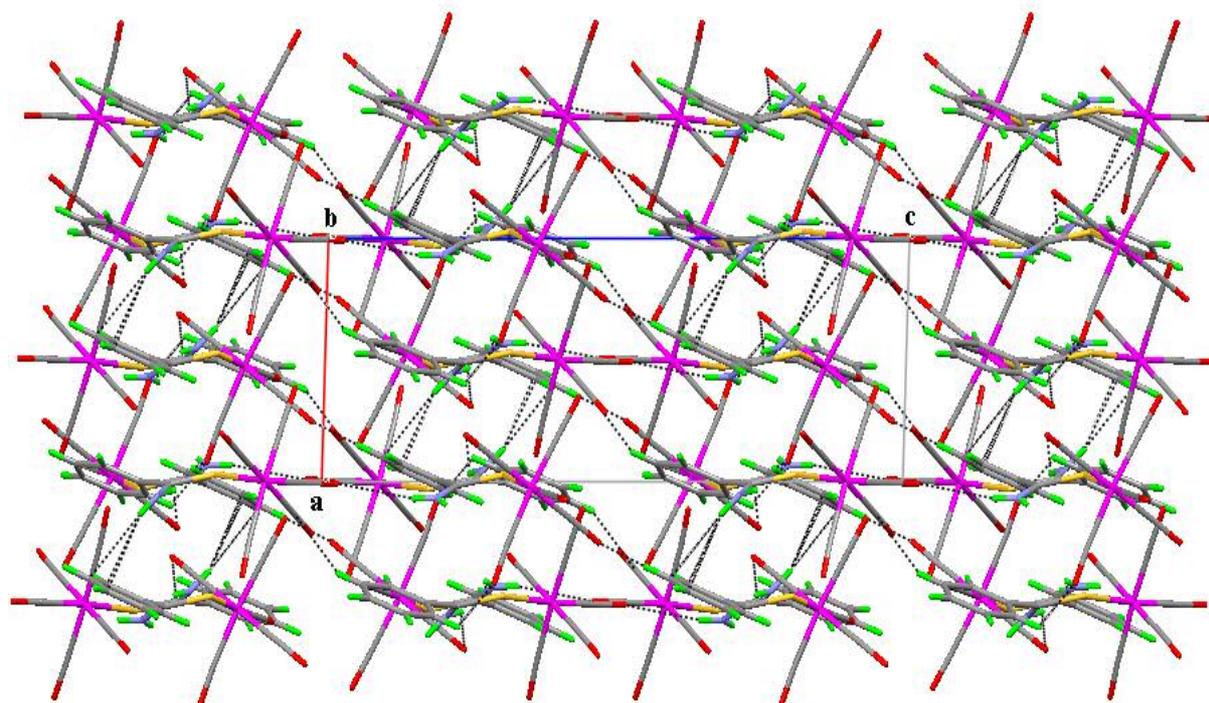


Figure 13 : la projection de la structure sur le plan (a, c)

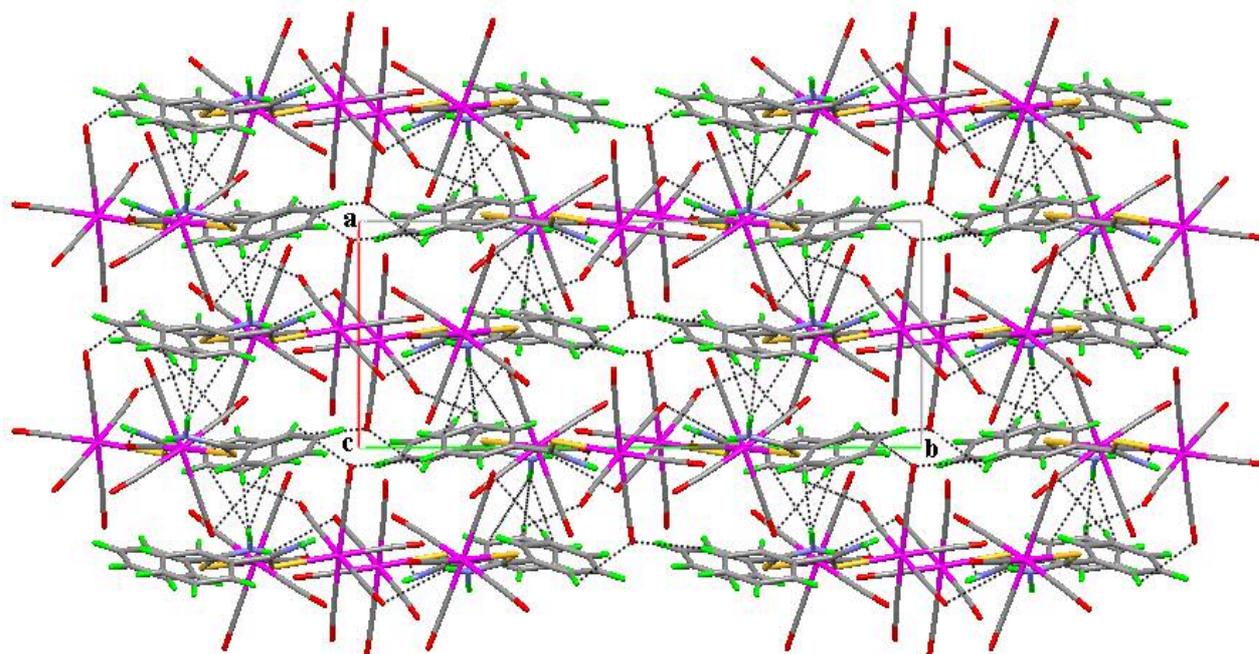


Figure 14 : la projection de la structure sur le plan (a, b) a $z+90$

La projection de l'empilement sur les plans (b, c), (a, c), (a, b) montre que les molécules qui s'enroulent autour des axes hélicoïdaux 2_1 forment des chaînes en zigzag qui se développent le long des axes.

IV-7- Propriétés électriques du complexe

Les mesures électriques réalisées sur le complexe **2** selon la méthode décrite précédemment dans le chapitre II ont conduit à une valeur de résistivité $\rho = 0.41 \Omega\text{m}$, qui d'après les tables de valeurs situe notre complexe dans la gamme des conducteurs.

IV-8- Conclusion

La réaction photochimique par échange de ligand thiobenzamide avec le $\text{W}(\text{CO})_6$ donne le complexe **2** [Thiobenzamide $-\text{W}(\text{CO})_5$]. Ce complexe a été identifié par les différentes méthodes d'analyses (IR, RMN¹, RX).

L'analyse structurale montre que le complexe **2** est mononucléaire monosubstitué et que la substitution se fait sur la liaison $\text{W}-\text{CO}_{\text{axial}}$.

La résolution des RX de cette structure montre un dimère de formule $\text{C}_{24} \text{H}_{14} \text{O}_{10} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{W}_2$ formé de deux molécules 1 et 2 de formule brute $\text{C}_{12} \text{H}_7 \text{O}_5 \text{N} \text{S} \text{W}$ assemblées et reliées par la liaison hydrogène à deux centres qui cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/n$ du système monoclinique avec les paramètres : $a = 7.3110(10)\text{Å}$; $b = 19.5670(10)\text{Å}$; $c = 20.3420(10)\text{Å}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 91.850(10)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $Z = 4$

La légère déviation de la symétrie octaédrique est due à la coordination du ligand thiobenzamide qui par son volume encombrant déforme légèrement la géométrie idéale.

L'enchainement moléculaire assuré par des liaisons hydrogène à deux centres et à quatre centres groupées autour de l'axe 2 confère à la structure une grande cohésion intermoléculaire.

Des mesures physiques effectuées sur le complexe **2** sous forme de pastilles, révèlent des propriétés électriques qui lui permettent d'avoir des applications comme un bon conducteur.

Bibliographie

- 1- Metzger, J.V., Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Katritzky, A.R. and Rees, C.W., Eds., Oxford: Pergamon, (1984), vol. 6. pp. 235, 294.
- 2- Franz, J.E. and Dhingra, O.P., Ibid., pp. 463, 492.
- 3- Jagodzinski, T.S., Chem. Rev., (2003), vol. 103, no. 1, p. 197.
- 4- a) O.E. Jensen, S.O. Lawesson, R. Bardi, A.M. Piazzesi, C. Toniolo, Tetrahedron (1985), 41, 5595.
b) D.J.S. Guthrie, C.H. Willaims, D.T. Elmore, Int. J. Peptide Protein Res. (1986), 28, 208.
c) T.F.M. La Cour, Int. J. Peptide Protein Res. (1987), 30, 564.
- 5- a) W.L. Mock, J.T. Chen, J.W. Tsang, Biochem. Biophys. Res. Commun. (1981), 102, 389.
b) P. Campbell, N.T. Nashed, J. Am. Chem. Soc. (1982), 104, 5221.
c) P.A. Bartlett, K.L. Spear, N.E. Jacobsen, Biochemistry (1982), 21, 1608.
- 6- a) K. Hartke, H.D. Gerber, J. Prakt. Chem. (1996), 338, 763.
b) D.A. Oare, M.A. Sanner, C.H. Heatcock, J. Org. Chem. (1990), 55, 132.
Utilisation de NaHCO_3 : J.W. Scheeren, P.H.J. Ooms, R.J.F. Nivard, Synthesis (1973), 149.
c) Utilisation de Na_2CO_3 : D. Brillon, Synth. Commun. (1990), 20, 3085.
d) Utilisation de RLi : O.P. Goel, U. Krolls, Synthesis (1987), 162.
e) Utilisation de $(\text{TMS})_2\text{O}$: T.J. Curphey, J. Org. Chem. (2002), 67, 6461.
- 7- M. Ogata, H. Matsumoto, Heterocycles (1978), 11, 139.
- 8- T. Hirabayashi, K. Inoue, K. Yokota, J. Organomet. Chem. (1975), 92, 139.
- 9- a) K. Steliou, M. Mrani, J. Am. Chem. Soc. (1982), 104, 3104.
b) P.W. Wojtkowski, J.E. Dolfini, O. Kocy, C.M. Cimarusti, J. Am. Chem. Soc. (1975), 97, 5628.
- 10- M.P. Cava, M.I. Levinson, Tetrahedron (1985), 41, 5061.
- 11- R.S. Varma, D. Kumar, Org. Lett. (2000), 1, 697.
- 12- C.H. Wang, F.Y. Hwang, J.M. Horng, C.T. Chen, Heterocycles (1979), 12, 1191.
- 13- M.C. Bagley, K. Chapaneri, C. Glover, E.A. Merritt, Synlett (2004), 2615.
- 14- (a) Sastry, S.; Kudav, N. A. Indian J. Chem., Sect. (B) (1979), 18B, 455.
(b) Feiring, A. E. J. Org. Chem. (1976), 41, 148.
(c) Papadopoulos, E. P. J. Org. Chem. (1976), 41, 962.
- 15- Becke, F.; Hagen, H. Chem-Ztg. (1969), 474.

- 16- Shinji Aki, Takafumi Fujioka, Masashi Ishigami and Jun-ichi Minamikawa. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 12 (2002) 2317–2320
- 17- a) Einsiedel, J.; Thomas, C.; Hubner, H.; Gmeiner, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2000), 10, 2041.
- b) Notzel, M. W.; Labahn, T.; Es-Sayed, M.; De Meijere, A. *Eur. J. Org. Chem.* (2001), 3025.
- c) Ito, K.; Glen, S. W.; Yamada, A.; Toshima, M.; Kato, M. *Chem. Abstr.* (2001), 135, 180630t. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP (2001) 220,375.*
- d) Ishizuka, N.; Nagata, K.; Yamamori, T.; Sakai, K. *Chem. Abstr.*(2001), 135, 190413p. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP(2001) 233,767.*
- e) Yu, D. T.; Macina, O. T.; Sircar, I.; Sircar, J. C.; Riviello, C. M. *Chem. Abstr.* (2001), 134, 29412g. *U.S. Patent, US6,156,776.*
- 18- W. Henderson, B.K. Nicholson, *Polyhedron* 15 (1996) 4015.
- 19- W. Henderson, B.K. Nicholson, C.E.F. Rickard, *Inorg. Chim. Acta* 320 (2001) 101.
- 20- W. Henderson, B.K. Nicholson, M.B. Dinger, R.L. Bennett, *Inorg. Chim. Acta* 338 (2002) 210.
- 21- W. Henderson, C.E.F. Rickard, *Inorg. Chim. Acta* 343 (2003) 74.
- 22- W. Henderson, B.K. Nicholson, E.R.T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 204.
- 23- E. Vergara, S. Miranda, F. Mohr, E. Cerrada, E.R.T. Tiekink, P. Romero, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 2926.
- 24- S. Miranda, E. Vergara, F. Mohr, D. de Vos, E. Cerrada, A. Mendía, M. Laguna, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5641.
- 25- D. Dolfen, K. Schottler, V. Seied-Mojtaba, M.A. Jakupec, B.K. Keppler, E.R.T. Tiekink, F. Mohr, *J. Inorg. Biochem.* 102 (2008) 2067.
- 26- A. Fleischer, A. Roller, V.B. Arion, B.K. Keppler, F. Mohr, *Can. J. Chem.* 87 (2009) 146.
- 27- W. Hieber and W. Rohm, *Chem. Ber.*, 102, 2787 (1969).
- 28- W. Hieber and M. Gscheidmeier, *Chem. Ber.*, 99, 2312 (1966).
- 29- H. C. E. Mannerkantz and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 4454 (1962).
- 30- E. W. Abel and M. O. Dunster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 98 (1973).
- 31- Howard Alper and Albert S. K. Chan, *Inorg. Chem*, Vol. 13, No. 1, (1974), 225.
- 32- V. A. Kozlov, I. L. Odinets, K. A. Lyssenko, S. G. Churusova, S. V. Yarovenko, P. V. Petrovskii, and T. A. Mastryukova, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, Vol. 53, No.4, (2004),927.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- Matériels et méthodes

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère de gaz inerte (N₂) et suivies par chromatographie couche mince (CCM). Les solvants ont été séchés suivant les méthodes classiques citées dans la littérature.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (Bomem MB 100). Les solides sont greffés sur des pastilles en KBr

Les spectres RMN ont été obtenus sur un spectromètre Brücker AM 250 à 250 Mz. Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré CDCl₃ ou bien dans l'acétone deutéré C₃D₆O

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

Les températures de fusion ont été déterminées à l'aide d'un appareil à capillaire: fine control Electrothermal capillary

Les réactions photochimiques ont été effectuée a l'aide d'une lampe UV (150W, 350 nm) avec ampoule en quartz (Heraus).

II- Réactions de complexation

1- Préparation du complexe [IMIDAZOLIDINE-2-THIONE-W(CO)₅]

A une solution de [40ml THF et W(CO)₆ (0.527g, 1.5mmole)] on additionne le ligand imidazolidine-2-thione (0.153g, 1.5 mmole). Après 2 h d'irradiation sous UV (350 nm) et sous atmosphère inerte, la solution est filtrée puis évaporée sous vide à 35 °C. Le produit brut obtenu est trituré dans l' hexane et placé dans un congélateur durant une nuit, un précipité jaune se forme. On filtre puis on sèche sous vide.

Recristallisation : THF/HEXANE (rapport 1:5) mis au freezer.

Rdt : 34%.

T°_{fus} : 143.7°C.

Rf = 34 % (éluant THF/ hexane: 1/10)

IR(KBr) : $\nu_{C=O}$ (cm⁻¹): 1888.90, 1926.58, 1970.51 et 2066.38.

RMN ¹H (CD₃COCD₃ , 250 MHz) :

δ (ppm) : 3.93 (s, 4H, N-CH₂-CH₂-N) ; 7.77 (large pic, 1H, NH).

RMN ¹³C (CD₃COCD₃ , 250MHz) :

δ (ppm) : 198.83 – 206.14 (5C≡O) ; 182.56 (C=S) ; 46.64 (2CH₂)

2- Préparation du complexe [THIOBENZAMIDE-W(CO)₅]

A une solution de [40ml THF et W(CO)₆ (0.137g, 1 m mole)] on additionne le ligand Thiobenzamide (0.102g, 1 mmole). Après 2 h d'irradiation sous UV (350 nm) et sous atmosphère inerte, la solution est filtrée puis évaporée sous vide à 35 °C. Le produit brut trituré dans l' hexane est placé dans un congélateur durant une nuit, un précipité marron se forme. On filtre et on sèche sous vide

Recristallisation : THF /HEXANE (rapport 1:5) mis au freezer.

Rdt : 22 %.

T^o_{fus} =98.4°C.

Rf = 36 % (éluant THF/ hexane: 1/10)

IR(KBr) : $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}): 1930, 1983.1, 2072.14.

RMN ¹H (CD₃COCD₃ , 250 MHz) :

δ (ppm) : 7-8 (m, 5H arom.) ; 3.75 (s, 2H, NH₂).

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à la préparation et à l'étude structurale des complexes organométalloborocarbonylés à base de tungstène qui ont montré un intérêt biologique certain.

Au cours de ce travail, nous avons présenté :

➤ L'étude structurale du complexe hexacarbonyle de tungstène $W(CO)_6$ par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR montrant une symétrie octaédrique. Des mesures physiques effectuées sur le complexe $W(CO)_6$ sous forme de pastilles révèlent des propriétés électriques qui lui permettent d'avoir des applications comme un parfait isolant.

➤ La synthèse du complexe **1** [Imidazolidine-2-thione $-W(CO)_5$] réalisée par substitution photochimique d'un ligand CO de l'hexacarbonyle tungstène $W(CO)_6$ par l'imidazolidine-2-thione. Sa résolution structurale par les différentes méthodes d'analyse (IR, RMNH¹, RMNC¹³) et par diffraction des RX montre l'obtention d'un complexe mononucléaire monosubstitué et que la substitution se fait sur la liaison W-CO_{axial}.

La structure du complexe [Imidazolidine-2-thione $-W(CO)_5$] présente une légère déviation de la symétrie octaédrique due à la coordination du ligand imidazolidine-2-thione qui par son volume encombrant donne une légère déformation à l'angle idéal.

L'enchaînement moléculaire assuré par des liaisons hydrogène de types N-H.....O, N-H.....S confère à la structure une grande cohésion intermoléculaire dont les caractéristiques les plus importantes sont les propriétés électriques dues à la distribution des charges dans le réseau. En effet le complexe obtenu est un composé semi-conducteur.

➤ La synthèse du complexe **2** [Thiobenzamide $-W(CO)_5$] a été réalisée par échange photochimique du ligand thiobenzamide avec $W(CO)_6$. L'identification par les différentes méthodes d'analyse (IR, RMNH¹) et l'étude par diffraction des RX montrent l'obtention d'un dimère de formule $C_{24} H_{14} O_{10} N_2 S_2 W_2$ formé de deux molécules de formule brute $C_{12} H_7 O_5 N S W$ assemblées et reliées par liaison hydrogène à deux centres établie entre l'atome d'hydrogène H12 et l'atome d'oxygène O'3.

L'analyse structurale montre que le complexe est mononucléaire monosubstitué et que la substitution se fait sur la liaison W-CO_{axial} avec une légère déviation de la symétrie octaédrique due à la coordination du ligand thiobenzamide.

L'enchaînement moléculaire assuré par des liaisons hydrogène groupées autour de l'axe 2_1 confère à la structure une grande cohésion intermoléculaire. Des mesures physiques effectuées sur le complexe 2 montrent des propriétés électriques intéressantes qui situent ce complexe dans la gamme des conducteurs.

Les résultats obtenus à l'issue de ce travail offrent d'une part des perspectives pour la conception de nouveaux complexes marqués à l'aide des métaux carbonyles facilement décelables par spectroscopie IR dans la région ($1800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) constituant ainsi des molécules cibles pour entreprendre des analyses quantitatives à intérêt biologique et d'autre part des possibilités d'expérimentation de ces composés dans le domaine de la conductivité.

ANNEXES

ANNEXES I

1-DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE W(CO)₆

Table 1. Crystal data and structure refinement for W(CO)₆.

| | |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula | C ₆ O ₆ W |
| Formula weight | 351,91 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0,71073 Å |
| Crystal system, space group | orthorhombic; P c m n |
| Unit cell dimensions | a = 6,45590(10) Å alpha = 90 deg. b = 11,3700(2) Å beta = 90 deg. c = 11,9391(3) Å gamma = 90 deg. |
| Volume | 876,37(3) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4; 2,667 g/cm ³ |
| Absorption coefficient | 13,174 mm ⁻¹ |
| F(000) | 632 |
| Crystal size | 0,20 x 0,10 x 0,10 mm |
| Theta range for data collection | 3,41 to 30,03 deg. |
| Limiting indices | -9<=h<=9, -15<=k<=16, -16<=l<=16 |
| Reflections collected / unique | 2404 / 1338 [R(int) = 0,0103] |
| Completeness to theta = 30,03 | 99,9 % |
| Absorption correction | None |
| Max. and min. transmission | 0,3525 and 0,1781 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 1338 / 0 / 67 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.237 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0,0325, wR2 = 0,0767 |
| R indices (all data) | R1 = 0,0395, wR2 = 0,0809 |
| Largest diff. peak and hole | 0,581 and -2,084 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\text{W}(\text{CO})_6$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|--------|-----------|---------|---------|----------------|
| W(1) | 9369(1) | 7500 | 3728(1) | 45(1) |
| O(2) | 5265(10) | 7500 | 2268(5) | 85(2) |
| O(4) | 13523(9) | 7500 | 5179(5) | 85(2) |
| C(3) | 8135(8) | 6230(4) | 4750(4) | 57(1) |
| C(3_8) | 8135(8) | 6230(4) | 4750(4) | 57(1) |
| O(1) | 11289(8) | 5498(4) | 2178(4) | 87(1) |
| O(1_8) | 11289(8) | 5498(4) | 2178(4) | 87(1) |
| C(1) | 10613(8) | 6215(5) | 2725(4) | 58(1) |
| C(1_8) | 10613(8) | 6215(5) | 2725(4) | 58(1) |
| C(2) | 6740(11) | 7500 | 2791(5) | 57(2) |
| C(4) | 12020(12) | 7500 | 4676(5) | 58(1) |
| O(3) | 7465(8) | 5530(4) | 5320(3) | 83(1) |
| O(3_8) | 7465(8) | 5530(4) | 5320(3) | 83(1) |

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\text{W}(\text{CO})_6$.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| W(1) | 47(1) | 42(1) | 45(1) | 0 | 0(1) | 0 |
| O(2) | 68(4) | 108(5) | 78(3) | 0 | -19(3) | 0 |
| O(4) | 59(3) | 119(6) | 76(3) | 0 | -20(3) | 0 |
| C(3) | 62(3) | 51(2) | 58(2) | 0(2) | -2(2) | -1(2) |
| C(3_8) | 62(3) | 51(2) | 58(2) | 0(2) | -2(2) | -1(2) |
| O(1) | 105(3) | 77(3) | 79(2) | -15(2) | 3(2) | 27(3) |
| O(1_8) | 105(3) | 77(3) | 79(2) | -15(2) | 3(2) | 27(3) |
| C(1) | 61(3) | 56(3) | 56(2) | 0(2) | 2(2) | 8(2) |
| C(1_8) | 61(3) | 56(3) | 56(2) | 0(2) | 2(2) | 8(2) |
| C(2) | 56(4) | 57(4) | 57(3) | 0 | -6(3) | 0 |
| C(4) | 55(4) | 64(4) | 55(3) | 0 | -1(3) | 0 |
| O(3) | 91(3) | 75(2) | 82(2) | 23(2) | 12(2) | -9(2) |
| O(3_8) | 91(3) | 75(2) | 82(2) | 23(2) | 12(2) | -9(2) |

ANNEXES II

1-DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE IMIDAZOLIDINE-2-THIONE-W(CO)₅

Table 1. Crystal data and structure refinement for Imidazolidine-2-thione-W(CO)₅

| | |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula | C ₈ H ₆ N ₂ O ₅ S W |
| Formula weight | 426,06 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0,71073 Å |
| Crystal system, space group | Triclinic, P-1 |
| Unit cell dimensions | a = 6,6520(10) Å alpha = 84,071(10) deg. b = 7,8120(10) Å beta = 85,042(10) deg. c = 11,6240(10) Å gamma = 87,704(10) deg. |
| Volume | 598,27(13) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2; 2,365 g/cm ³ |
| Absorption coefficient | 9,838 mm ⁻¹ |
| F(000) | 396 |
| Crystal size | 0,10 x 0,10 x 0,10 mm |
| Theta range for data collection | 3,01 to 27,19 deg. |
| Limiting indices | -8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14 |
| Reflections collected / unique | 4267 / 2623 [R(int) = 0,0367] |
| Completeness to theta = 27,19 | 98.6 % |
| Absorption correction | None |
| Max. and min. transmission | 0,4395 and 0,4395 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 2623 / 0 / 154 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.103 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0,0403, wR2 = 0,1071 |
| R indices (all data) | R1 = 0,0460, wR2 = 0,1118 |
| Largest diff. peak and hole | 1,572 and -1,494 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for Imidazolidine-2-thione- $\text{W}(\text{CO})_5$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|------|-----------|-----------|---------|----------------|
| W(1) | 463(1) | 2250(1) | 7523(1) | 55(1) |
| S(1) | 1747(3) | 4882(3) | 6142(2) | 63(1) |
| C(4) | 1775(14) | 833(12) | 6262(8) | 63(2) |
| C(5) | -988(13) | 3583(12) | 8803(8) | 62(2) |
| C(1) | -386(15) | 69(13) | 8400(8) | 71(2) |
| C(6) | 3454(12) | 5942(10) | 6806(7) | 59(2) |
| N(2) | 5082(13) | 6600(11) | 6281(7) | 75(2) |
| N(1) | 3318(15) | 6250(13) | 7912(7) | 88(3) |
| C(7) | 4921(17) | 7255(14) | 8196(9) | 77(2) |
| C(8) | 6264(17) | 7454(15) | 7050(9) | 79(3) |
| C(3) | -2170(11) | 2399(10) | 6719(7) | 53(2) |
| C(2) | 3013(13) | 2079(12) | 8406(7) | 63(2) |
| O(3) | -3638(10) | 2376(10) | 6320(6) | 76(2) |
| O(5) | -1845(13) | 4202(11) | 9529(6) | 88(2) |
| O(1) | -857(14) | -1215(10) | 8903(7) | 93(2) |
| O(4) | 2472(17) | 53(12) | 5555(8) | 106(3) |
| O(2) | 4366(12) | 1909(13) | 8942(7) | 97(2) |

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for Imidazolidine-2-thione- $\text{W}(\text{CO})_5$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| W(1) | 49(1) | 65(1) | 51(1) | -6(1) | -2(1) | -7(1) |
| S(1) | 64(1) | 73(1) | 54(1) | -5(1) | -7(1) | -16(1) |
| C(4) | 59(4) | 70(5) | 60(4) | -9(4) | -4(4) | -6(4) |
| C(5) | 54(4) | 77(5) | 57(4) | -1(4) | -12(3) | -12(4) |
| C(1) | 70(5) | 80(6) | 68(5) | -10(4) | -20(4) | -13(4) |
| C(6) | 61(4) | 59(4) | 56(4) | -6(3) | -2(3) | -4(3) |
| N(2) | 78(5) | 90(5) | 59(4) | -9(4) | 2(4) | -30(4) |
| N(1) | 88(6) | 119(7) | 63(4) | -24(4) | 5(4) | -38(5) |
| C(7) | 80(6) | 79(6) | 78(6) | -22(5) | -12(5) | -8(5) |
| C(8) | 77(6) | 85(6) | 77(6) | -12(5) | -3(5) | -30(5) |
| C(3) | 42(3) | 64(4) | 55(4) | -7(3) | -4(3) | -6(3) |
| C(2) | 57(4) | 79(5) | 54(4) | -6(4) | 1(3) | -6(4) |
| O(3) | 57(3) | 99(5) | 74(4) | -12(3) | -11(3) | -6(3) |
| O(5) | 89(5) | 109(5) | 66(4) | -33(4) | 10(4) | 10(4) |
| O(1) | 103(6) | 88(5) | 85(5) | 16(4) | -16(4) | -32(4) |
| O(4) | 126(7) | 106(6) | 86(5) | -40(5) | 10(5) | 18(5) |
| O(2) | 69(4) | 141(7) | 85(5) | -10(5) | -29(4) | 2(4) |

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Imidazolidine-2-thione- $\text{W}(\text{CO})_5$.

| | x | y | z | U(eq) |
|------|------|------|------|-------|
| H(2) | 5434 | 6543 | 5556 | 90 |
| H(1) | 2360 | 5882 | 8409 | 106 |
| H(3) | 5645 | 6660 | 8816 | 93 |
| H(4) | 4420 | 8365 | 8422 | 93 |
| H(6) | 6447 | 8656 | 6773 | 94 |
| H(5) | 7574 | 6884 | 7130 | 94 |

ANNEXES III

3-DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE THIOBENZAMIDE-W(CO)₅

Table 1 . Crystal data and structure refinement for Thiobenzamide-W(CO)₅

| | |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂ W ₂ |
| Formula weight | 461,10 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0,71073 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic; P 21/n |
| Unit cell dimensions | a = 7,3110(10) Å alpha = 90,000(10) deg. b = 19,5670(10) Å beta = 91,850(10) deg. c = 20,3420(10) Å gamma = 90,000(10) deg. |
| Volume | 2908,5(4) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4; 2,106 g/cm ³ |
| Absorption coefficient | 8,102 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1728 |
| Crystal size | 0,10 x 0,10 x 0,10 mm |
| Theta range for data collection | 1,44 to 27,47 deg. |
| Limiting indices | -9<=h<=9, -25<=k<=25, -26<=l<=26 |
| Reflections collected / unique | 11983 / 6619 [R(int) = 0,0344] |
| Completeness to theta = 27,47 | 99,4 % |
| Absorption correction | None |
| Max. and min. transmission | 0,4980 and 0,4980 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 6619 / 0 / 373 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.064 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0,0371, wR2 = 0,1101 |
| R indices (all data) | R1 = 0,0507, wR2 = 0,1268 |
| Largest diff. peak and hole | 0,897 and -1,666 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Thiobenzamide- $\text{W}(\text{CO})_5$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|------------|---------|---------|----------------|
| W1 | -9755(1) | 5351(1) | 3610(1) | 57(1) |
| W(1) | -5032(1) | 8157(1) | 4020(1) | 63(1) |
| S(1) | -5303(2) | 7207(1) | 3163(1) | 67(1) |
| S'1 | -10287(2) | 6540(1) | 3134(1) | 59(1) |
| C(6) | -4895(8) | 7443(4) | 2382(3) | 62(2) |
| C'6 | -9848(8) | 6588(3) | 2333(3) | 54(1) |
| C(12) | -4463(9) | 6252(4) | 1987(4) | 65(2) |
| N'1 | -9320(9) | 6065(3) | 1976(3) | 66(1) |
| C(7) | -5010(9) | 6915(4) | 1861(3) | 61(2) |
| C(8) | -5660(10) | 7081(4) | 1240(3) | 68(2) |
| C'7 | -10078(8) | 7256(3) | 1992(3) | 58(1) |
| C'12 | -9612(9) | 7855(4) | 2320(4) | 65(2) |
| C'9 | -10997(11) | 7912(4) | 1043(4) | 75(2) |
| N(1) | -4502(10) | 8075(4) | 2222(3) | 75(2) |
| O'1 | -9258(11) | 3881(3) | 4198(3) | 99(2) |
| C'8 | -10768(10) | 7283(4) | 1350(3) | 65(2) |
| C'11 | -9799(11) | 8477(4) | 2002(4) | 77(2) |
| C'1 | -9411(11) | 4436(4) | 4003(4) | 73(2) |
| C'10 | -10494(11) | 8503(5) | 1365(4) | 82(2) |
| O'3 | -5838(7) | 5141(3) | 3017(3) | 81(1) |
| O'5 | -11893(8) | 4579(3) | 2464(3) | 80(1) |
| C'3 | -7269(10) | 5226(4) | 3203(3) | 65(2) |
| O'4 | -7492(9) | 6037(4) | 4794(3) | 103(2) |
| C'2 | -12156(11) | 5452(4) | 4101(4) | 73(2) |
| O'2 | -13466(10) | 5472(4) | 4381(4) | 114(2) |
| O(1) | -4929(11) | 9109(4) | 5258(3) | 106(2) |
| C'4 | -8320(10) | 5814(4) | 4379(3) | 70(2) |
| C(1) | -4958(13) | 8757(5) | 4796(4) | 82(2) |
| C'5 | -11133(9) | 4871(4) | 2868(3) | 62(1) |
| C(9) | -5768(13) | 6599(5) | 748(4) | 87(2) |
| C(11) | -4569(12) | 5756(5) | 1497(4) | 82(2) |
| C(10) | -5209(13) | 5929(6) | 879(4) | 93(3) |
| O(3) | -6959(9) | 9387(4) | 3265(3) | 104(2) |
| O(5) | -1154(8) | 8762(4) | 3678(3) | 103(2) |
| O(4) | -8856(8) | 7615(4) | 4497(3) | 101(2) |
| C(3) | -6290(10) | 8925(4) | 3518(4) | 70(2) |
| C(5) | -2517(11) | 8544(5) | 3776(4) | 78(2) |
| C(4) | -7505(10) | 7804(4) | 4316(4) | 72(2) |
| C(2) | -3658(11) | 7419(5) | 4551(4) | 75(2) |
| O(2) | -2852(9) | 7018(4) | 4837(4) | 101(2) |

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) Thiobenzamide- $\text{W}(\text{CO})_5$.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| W'1 | 62(1) | 53(1) | 55(1) | 1(1) | 0(1) | 1(1) |
| W(1) | 62(1) | 67(1) | 58(1) | 6(1) | 0(1) | 6(1) |
| S(1) | 71(1) | 69(1) | 62(1) | 6(1) | 2(1) | -1(1) |
| S'1 | 68(1) | 53(1) | 57(1) | 1(1) | 1(1) | 4(1) |
| C(6) | 51(3) | 71(4) | 65(3) | 5(3) | 5(2) | -2(3) |
| C'6 | 49(3) | 52(3) | 62(3) | -3(3) | 3(2) | 1(2) |
| C(12) | 60(3) | 63(4) | 72(4) | 7(3) | -1(3) | 1(3) |
| N'1 | 74(3) | 63(4) | 61(3) | 3(3) | 8(3) | 3(3) |
| C(7) | 54(3) | 65(4) | 65(4) | 2(3) | 2(3) | -6(3) |
| C(8) | 70(4) | 73(4) | 63(4) | 6(3) | -2(3) | -7(3) |
| C'7 | 55(3) | 56(4) | 63(3) | 7(3) | 2(2) | 1(3) |
| C'12 | 65(4) | 55(4) | 74(4) | 6(3) | -8(3) | 0(3) |
| C'9 | 79(4) | 77(5) | 69(4) | 8(4) | 6(3) | 12(4) |
| N(1) | 92(4) | 67(4) | 66(3) | 5(3) | 19(3) | -6(3) |
| O'1 | 137(6) | 69(4) | 92(4) | 17(3) | 4(4) | 7(4) |
| C'8 | 72(4) | 60(4) | 62(3) | -2(3) | 10(3) | 5(3) |
| C'11 | 84(5) | 56(4) | 92(5) | 8(4) | -1(4) | -5(4) |
| C'1 | 81(4) | 72(5) | 68(4) | 1(3) | 2(3) | 1(4) |
| C'10 | 84(5) | 69(5) | 94(5) | 23(4) | 1(4) | 15(4) |
| O'3 | 71(3) | 72(3) | 102(4) | -1(3) | 17(3) | 6(3) |
| O'5 | 78(3) | 81(4) | 81(3) | -16(3) | -9(3) | -8(3) |
| C'3 | 70(4) | 57(4) | 68(4) | 6(3) | 4(3) | 4(3) |
| O'4 | 112(5) | 114(5) | 81(4) | -28(3) | -23(3) | -2(4) |
| C'2 | 82(5) | 66(4) | 71(4) | 1(3) | 8(3) | -2(4) |
| O'2 | 86(4) | 144(7) | 115(5) | -8(5) | 40(4) | -1(4) |
| O(1) | 143(6) | 91(5) | 83(4) | -19(3) | 2(4) | 13(4) |
| C'4 | 75(4) | 75(5) | 61(4) | -6(3) | 0(3) | 1(4) |
| C(1) | 95(5) | 79(5) | 72(4) | 7(4) | 2(4) | 8(4) |
| C'5 | 66(3) | 53(3) | 67(4) | -2(3) | 3(3) | -1(3) |
| C(9) | 92(5) | 100(7) | 69(4) | 6(4) | -5(4) | -1(5) |
| C(11) | 98(5) | 74(5) | 74(4) | -8(4) | -1(4) | -5(4) |
| C(10) | 104(6) | 100(7) | 73(5) | -18(4) | 0(4) | -3(5) |
| O(3) | 98(4) | 101(5) | 113(5) | 33(4) | 5(4) | 27(4) |
| O(5) | 68(3) | 127(6) | 114(5) | 28(4) | -6(3) | -12(4) |
| O(4) | 75(3) | 133(6) | 97(4) | 2(4) | 21(3) | -5(4) |
| C(3) | 69(4) | 64(4) | 76(4) | 5(3) | 4(3) | 6(3) |
| C(5) | 74(4) | 92(6) | 69(4) | 14(4) | -7(3) | -3(4) |
| C(4) | 71(4) | 79(5) | 67(4) | -2(3) | 10(3) | 4(4) |
| C(2) | 72(4) | 82(5) | 71(4) | 8(4) | -3(3) | -4(4) |
| O(2) | 104(4) | 91(4) | 107(4) | 32(4) | -18(3) | 14(4) |

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Thiobenzamide- $\text{W}(\text{CO})_5$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|----------|----------|-------|
| H(12) | -4018 | 6134 | 2405 | 78 |
| H(8) | -6033 | 7527 | 1151 | 82 |
| H'12 | -9171 | 7839 | 2753 | 78 |
| H'9 | -11494 | 7933 | 617 | 90 |
| H'8 | -11076 | 6883 | 1126 | 78 |
| H'11 | -9457 | 8878 | 2219 | 93 |
| H'10 | -10623 | 8922 | 1153 | 99 |
| H(9) | -6212 | 6719 | 330 | 104 |
| H(11) | -4208 | 5309 | 1588 | 98 |
| H(10) | -5271 | 5601 | 548 | 111 |
| H'1A | -9100(200) | 5810(80) | 2130(70) | 152 |
| H'1C | -9300(190) | 5990(80) | 1590(70) | 152 |
| H(1A) | -4650(180) | 8420(80) | 2460(70) | 152 |
| H(1C) | -3700(200) | 8040(70) | 1900(70) | 152 |

ملخص

الهدف من هذا العمل هو الحصول على معقدات جديدة تحتوي على معادن انتقالية الكربونيلية تكون المسيار(sonde) الذي يكشف عليه بكل سهولة عن طريق استعمال الأشعة تحت الحمراء بفضل الإشارات الخاصة لمخالب الكربونيل المرتبطة بالمعدن و التي تظهر في المنطقة 1800-2200 سم⁻¹ هذا العمل يتمثل في :

اصطناع المعقد [Imidazolidine-2-thione-W(CO)₅] عن طريق تفاعل الاستبدال الضوئي لمخلب الكربونيل CO. التعرف على البنية عن طريق مختلف الطرق التحليلية (IR, RMNH¹, RMNC¹³) تليها دراسة بالأشعة السينية RX تظهر أن المعقد أحادي النوى أحادي الاستبدال.

اصطناع المعقد [Thiobenzamide- W(CO)₅] الذي تم انجازه بالكيمياء الضوئية عن طريق تفاعل المخلب thiobenzamide مع W(CO)₆. التعرف على معقد أحادي النوى أحادي الاستبدال بطرق التحليل المختلفة (IR, RMNH¹) تليها دراسة بالأشعة السينية RX أظهرت وجود معقد ثنائي dimère .

القياسات الفيزيائية التي أجريت على المعقد 1 [Imidazolidine-2-thione-W(CO)₅] و المعقد 2 [Thiobenzamide- W(CO)₅] أظهرت خواص كهربائية هامة: المركبات 1 و 2 على التوالي نصف ناقل كهربائي و ناقل كهربائي.

الكلمات المفتاحية

المعادن الكربونيلية, تعين , الناقلية , Thiourée , FT-IR , RX ,

Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouveaux complexes à base des métaux carbonyles qui constituent des sondes aisément détectables par spectroscopie IR en raison des signaux spécifiques associés aux ligands carbonyles liés au métal dans la région 1800-2200 cm^{-1} .

Ce travail consiste en :

- la synthèse du complexe [Imidazolidine-2-thione- $\text{W}(\text{CO})_5$] entreprise par substitution photochimique d'un ligand CO. La résolution structurale par les différentes méthodes d'analyse : (IR, RMNH^1 , RMNC^{13}) suivie d'une étude par diffraction des RX montre que le complexe est mononucléaire monosubstitué.
- la synthèse du complexe [Thiobenzamide- $\text{W}(\text{CO})_5$] réalisée photochimiquement par action du ligand thiobenzamide sur $\text{W}(\text{CO})_6$. L'identification du complexe mononucléaire monosubstitué par les différentes méthodes d'analyse (IR, RMNH^1) suivie d'une étude structurale par diffractions des RX. a révélé l'existence d'un dimère.
- les mesures physiques effectuées sur le complexe **1** [Imidazolidine-2-thione- $\text{W}(\text{CO})_5$] et sur le complexe **2** [Thiobenzamide- $\text{W}(\text{CO})_5$] ont montré des propriétés électriques intéressantes : les composés **1** et **2** sont respectivement semi-conducteur et conducteur.

Mots clés :

Thiourées, Métaux carbonyles, Marquage, Conductivité, FT-IR, RX.

Summary

The objective of this work is to elaborate new complexes on base of carbonyls metals, which makes up probes that are easily detectable by IR spectroscopy, Because of the specific signals associated with carbonyl ligand, which are bounded to the metal in the region 1800-2200 cm^{-1} .

This Works consists on:

- The synthesis of the complex [Imidazolidine-2-thione-W(CO)₅] setting out on photosubstitution of CO ligand . The structural resolution by the various methods of analysis: (IR, ¹H NMR, C¹³NMR), followed by the X-ray study by diffraction shows that the complex is mononuclear monosubstituted.
- the synthesis of the complex [Thiobenzamide-W(CO)₅] was realized photo chemically by the action of the ligand thiobenzamide on W(CO)₆ , the identification of the monosubstituted mononuclear complex by the various methods of analysis (IR, ¹H NMR) followed by a structural study using diffractions of the X-ray ; revealing the existence of a dimer .
- The physical measurements of the complex **1** [Imidazolidine-2-thione-W (CO)₅] and of the complex **2** [Thiobenzamide-W(CO)₅] showed interesting electric properties: the compounds **1** and **2** is respectively semiconductor and conductor.

Keyword

Thioureas, Metals carbonyls, Labelling, Conductivity, Spectroscopy FT-IR, RX