

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

PRESENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE DOCTORAT ÈS SCIENCE EN CHIMIE

Option :

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

Thème :

**Synthèse, caractérisation et étude des complexes organométalliques
à base de métaux de transition et de ligands soufrés, azotés,
oxygénés, phosphorés et halogénés**

Par :

BOUKEBBOUS KHALED

Soutenue le 07 / 03 / 2017 devant le jury composé de :

Président :	Attaf Nadir	Prof. Université Constantine1.
Rapporteur (à la retraite) :	Laifa EL-Adoui	Prof. Université Constantine1.
Co-Rapporteur (pour la soutenance) :	Moukhtari Mahieddine	Prof. Université O.E.Bouaghi.
Examineur :	Tabdjoune Abbes	MC. Université Constantine1.
Examineur :	Bouchemma Ahcen	Prof. Université O.E.Bouaghi.
Examineur :	Bentemam Hachemi	Prof. Université de Biskra.

À Mon Dieu

À Mes Parents

À Ma Famille

À Ma Petite Famille

À Moi

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour réaliser ce travail et de m'avoir guidé et montré le chemin afin de surmonter les obstacles rencontrés durant la réalisation de cette thèse de Doctorat.

Je tiens à exprimer mes remerciements à monsieur Laifa El-Adoui, professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette période de thèse passée sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa disponibilité n'ont cessé de me motiver pour accomplir ce travail. Il a également été d'un précieux conseil pour répondre à mes diverses interrogations.

Je témoigne ma gratitude à monsieur Mostafa Taoufik, ingénieur de recherche au Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface (LCOMS-C2P2-UMR 5265, CNRS, Lyon), pour m'avoir accueilli au sein de son groupe afin de finaliser ma thèse et pour ses conseils précieux et constructifs.

J'exprime également ma grande gratitude à monsieur Aimery De Mallmann, enseignant à l'Université Claude Bernard Lyon, et chercheur affilié au groupe LCOMS, de m'avoir supervisé et de m'avoir éclairé sur de nombreux problèmes rencontrés durant mon stage de recherche, que ce soit sur mon sujet de thèse ou sur la recherche scientifique globalement.

Je tiens à manifester ma gratitude à tous les membres du groupe LCOMS, pour l'aide fournie durant mon stage de finalisation de thèse.

Je remercie chaleureusement messieurs les membres du Jury : monsieur Moukhtari Mahieddine professeur à l'université Oum El Baoughi, monsieur Bouchemma Ahcen professeur à l'université Oum El Baoughi, monsieur Attaf Nadir professeur à l'université des frères Mentouri Constantine, monsieur Tabdjoune Abbes maître de conférence à l'université des frères Mentouri Constantine et monsieur Bentemam Hachemi professeur à l'université de Biskra d'avoir accepté de consacrer leur temps pour juger ce travail.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes amis pour le soutien incessant, ainsi que toute personne qui a aidé et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	7
----------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE : COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUE ET LIGANDS SOUFRÉS

CHAPITRE I : ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS ORGANIQUES ET ORGANOMÉTALLIQUES DES 3<i>H</i>-1,2-DITHIOLE-3-THIONES.....	12
I.1. Introduction.....	13
I.2. Étude de la 3 <i>H</i> -1,2-benzodithiole-3-thione.....	15
I.2.1. Préparation de la 3 <i>H</i> -1,2-benzodithiole-3-thione	16
I.2.2. Caractérisation de la 3 <i>H</i> -1,2-benzodithiole-3-thione	16
I.2.2.1. Étude RMN.....	17
I.2.2.2. Étude infrarouge.....	19
I.2.2.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal.....	20
I.2.2.3.1. Le premier polymorphe.....	21
I.2.2.3.1.1. Description de la structure.....	22
I.2.2.3.1.2. Cohésion cristalline et interactions.....	23
I.2.2.3.2. Le second polymorphe.....	25
I.2.2.3.2.1. Description de la structure.....	26
I.2.2.3.2.2. Cohésion cristalline et interactions.....	27
I.2.2.3.3. Comparaison entre les deux polymorphes.....	29
I.3. Étude de la 4-phenyl-3 <i>H</i> -1,2-dithiole-3-thione.....	30
I.3.1. Préparation de la 4-phenyl-3 <i>H</i> -1,2-dithiole-3-thione.....	31
I.3.2. Caractérisation de la 4-phenyl-1,2-dithiole-3-thione.....	31
I.3.2.1. Étude RMN.....	32
I.3.2.2. Étude infrarouge.....	34
I.3.2.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal.....	35
I.3.2.3.1. Description de la structure.....	36
I.3.2.3.2. Cohésion cristalline et interactions.....	37
I.4. Étude de la : diethyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl) dibenzoate.....	39
I.4.1. Préparation de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl) dibenzoate.....	40
I.4.2. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal.....	40
I.4.2.1. Description de la structure.....	42
I.4.2.2. Cohésion cristalline et interactions.....	44
I.5. Étude de quelques dérivés organométalliques.....	46
I.5.1. Réactions de complexation avec des halogénures de mercure.....	47
I.5.2. Réactions de complexation avec le tétrachlorure d'étain et le dichlorure de cobalt.....	49

I.5.2.1. Complexation avec le tétrachlorure d'étain.....	49
I.5.2.2. Complexation avec le dichlorure de cobalt.....	49
I.5.2.3. Comparaison des données infrarouges.....	49
I.5.3. Réaction de complexation avec le fer carbonyle.....	51
I.5.3.1. Étude Infrarouge.....	53
I.5.3.2. Stabilité thermique.....	54
I.6. Conclusion.....	56

CHAPITRE II : LES 1,2-DITHIOLE-3-ONES..... 60

II.1. Introduction.....	61
II.2. Préparation de la 5-aniline-3 <i>H</i> -4-chloro-2,3-dithiole-3-one.....	63
II.2.1. Caractérisation de la 5-anilino-4-chloro-3 <i>H</i> -1,2-dithiole-3-one.....	63
II.2.1.1. Étude RMN.....	64
II.2.1.2. Étude infrarouge.....	66
II.2.1.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal.....	67
II.2.1.3.1. La 4,5-dichloro-3 <i>H</i> -1,2-dithiole-3-one.....	68
II.2.1.3.1.1. Description de la structure.....	69
II.2.1.3.1.2. Cohésion cristalline et interactions.....	70
II.2.1.3.2. La 5-anilino-4-chloro-3 <i>H</i> -1,2-dithiol-3-one.....	72
II.2.1.3.2.1. Description de la structure.....	73
II.2.1.3.2.2. Cohésion cristalline et interactions.....	74
II.3. Étude comparative entre les 1,2-dithiole-3-ones et les 1,2-dithiole-3-thiones.....	78
II.4. Conclusion.....	80

CHAPITRE III : COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES A BASE DE CUIVRE..... 82

III.1. Introduction.....	83
III.2. Préparation du mésitylcuivre.....	83
III.3. Caractérisation du mésitylcuivre.....	84
III.3.1. Étude RMN.....	84
III.3.1.1. Étude RMN ¹ H.....	85
III.3.1.2. Étude RMN ¹³ C.....	86
III.3.1.3. Étude RMN 2D : COSY (spectroscopie de corrélation ¹ H- ¹ H).....	87
III.3.1.4. Étude RMN 2D : HSQC (corrélation hétéro-nucléaire ¹ H- ¹³ C).....	88
III.3.1.5. Étude RMN 2D : HMBC (corrélation hétéro-nucléaire multi-liaisons ¹ H- ¹³ C).....	89
III.3.2. Étude Infrarouge.....	93
III.3.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal.....	94
III.3.3.1. Le cluster pentamère.....	95
III.3.3.1.1. Description de la structure.....	96
III.3.3.1.2. Cohésion cristalline et interactions.....	96
III.3.3.2. Le cluster tétramère.....	100
III.3.3.2.1. Description de la structure.....	101

III.3.3.2.2. Cohésion cristalline et interactions.....	101
III.4. Conclusion.....	104

DEUXIÈME PARTIE : APPLICATION DES COMPLEXES ORGANOMÉTALIQUES EN CATALYSE

CHAPITRE IV : PRÉPARATION DES CATALYSEURS À BASE DE NANOPARTICULES DE CUIVRE.....	108
IV.1. Introduction	109
IV.1.1. Le cuivre et les nanoparticules de cuivre.....	109
IV.1.2. La chimie organométallique de surface.....	110
IV.2. NANOPARTICULES DE CUIVRE SUPPORTÉES SUR LA SILICE.....	111
IV.2.1. Introduction.....	112
IV.2.1. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportées sur la solice-700.....	113
IV.2.1.1. Préparation du support SiO ₂₋₇₀₀	113
IV.2.1.2. Réaction de greffage.....	113
IV.2.1.2.1. Caractérisation.....	114
IV.2.1.2.1.a. Étude infrarouge.....	114
IV.2.1.2.1.b. Étude RMN de l'état solide.....	115
IV.2.1.2.1.c. Analyse élémentaire.....	116
IV.2.1.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la solice-700.....	116
IV.2.1.3.1. Caractérisation.....	117
IV.2.1.3.1.a. Étude infrarouge.....	117
IV.2.1.3.1.b. Microscopie électronique à transmission (MET)	118
IV.2.2. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportées sur la silice-200.....	119
IV.2.2.1. Préparation du support SiO ₂₋₂₀₀	119
IV.2.2.2. Réaction de greffage.....	119
IV.2.2.2.1. Caractérisation.....	119
IV.2.2.2.1.a. Étude infrarouge.....	120
IV.2.2.2.1.b. Étude RMN de l'état solide.....	121
IV.2.2.2.1.c. Analyse élémentaire.....	121
IV.2.2.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la silice-200.....	122
IV.2.2.3.1. Caractérisation.....	122
IV.2.2.3.1.a. Étude infrarouge.	122
IV.2.2.3.1.b. Microscopie électronique à transmission (MET).....	123
IV.3. NANOPARTICULES DE CUIVRE SUPPORTÉES SUR LA CÉRINE.....	125
IV.3.1. Introduction.....	126
IV.3.2. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportées sur la cérine-200.....	127
IV.3.2.1. Préparation du support CeO ₂₋₂₀₀	127

IV.3.2.2. Réaction de greffage.....	127
IV.3.2.2.1. Caractérisation.....	127
IV.3.2.2.1.a. Étude infrarouge.....	128
IV.3.2.2.1.b. Étude de la résonance paramagnétique électronique (RPE)	129
IV.3.2.2.1.c. Étude RMN de l'état solide.....	129
IV.3.2.2.1.d. Analyse élémentaire.....	130
IV.3.2.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la cérine-200.....	130
IV.3.2.3.1. Caractérisation.....	131
IV.3.2.3.1.a. Étude infrarouge.....	131
IV.3.2.3.1.b. Étude des diffractions des rayons X sur poudre.....	132
IV.3.2.3.1.c. Microscopie électronique à transmission (MET)	133
IV.3.3. Préparation du catalyseur des nanoparticules de cuivre supportées sur la cérine-zircone-200.	135
IV.3.3.1. Préparation du support CeO ₂ -ZrO ₂₋₂₀₀	135
IV.3.3.2. Réaction de greffage.....	135
IV.3.3.2.1. Caractérisation.....	135
IV.3.3.2.1.a. Étude infrarouge.....	136
IV.3.3.2.1.b. Étude de la résonance paramagnétique électronique (RPE).....	137
IV.3.3.2.1.c. Étude RMN de l'état solide.....	137
IV.3.3.2.1.d. Analyse élémentaire.....	138
IV.3.3.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la cérine-zircone-200.....	138
IV.3.3.3.1. Caractérisation.....	139
IV.3.3.3.1.a. Étude infrarouge.....	139
IV.4. NANOPARTICULES DE CUIVRE SUPPORTÉES SUR L'ALUMINE.....	141
IV.4.1. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportées sur l'alumine-200.....	142
IV.4.1.1. Préparation du support Al ₂ O ₃₋₂₀₀	142
IV.4.1.2. Réaction de greffage.....	142
IV.4.1.2.1. Caractérisation.....	142
IV.4.1.2.1.a. Étude infrarouge.....	143
IV.4.1.2.1.b. Étude RMN de l'état solide.....	144
IV.4.1.2.1.c. Analyse élémentaire.....	144
IV.4.1.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur l'alumine-200.....	145
IV.4.1.3.1. Caractérisation.....	145
IV.4.1.3.1.a. Étude infrarouge.....	145
IV.4. Conclusion.....	147
CHAPITRE V : APPLICATIONS CATALYTIQUES.....	152
V.1. Introduction.....	153
V.2. HYDROGENATION SELECTIVE – Cas de l'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutadiène.....	155
V.2.1. Introduction.....	156
V.2.2. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par Cu-SiO ₂₋₇₀₀	158
V.2.3. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par Cu-SiO ₂₋₂₀₀	160
V.2.4. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par Cu-CeO ₂₋₂₀₀	162
V.2.5. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par CeO ₂₋₂₀₀	164

V.3. HYDROGÉNATION DES CARBONATES – Cas des carbonates de dialkyle.....	166
V.3.1. Introduction.....	167
V.3.2. Hydrogénation catalytique du carbonate de diméthyle par différents catalyseurs.....	168
V.3.3. Hydrogénation catalytique des différents carbonates de dialkyle par Cu-CeO ₂₋₂₀₀	170
V.3.4. Stabilité des catalyseurs.....	171
V.3.5. Perspectives et applications.....	172
V.3.6. Conclusion.....	174
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	179
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	182
ANNEXES.....	193
LISTES DES PUBLICATIONS.....	240
RESUMÉ.....	241

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des complexes métalliques contenant au moins une liaison directe métal-carbone¹, et plus généralement, la chimie organométallique concerne les interactions entre des composés organiques (ligands) et des espèces métalliques inorganiques formant des liaisons qui peuvent être des liaisons directes métal-carbone² ou des liaisons métal-hétéroatome³. Depuis la synthèse des premiers complexes métalliques faite par *Louis Claude Cadet de Gassicourt* et *William Christopher Zeise*, le domaine de la chimie organométallique a connu un développement prodigieux, notamment au cours des dernières décennies où presque tous les objets utilisés dans la vie quotidienne sont produits avec des procédés utilisant directement ou indirectement des composés organométalliques.

L'utilisation des composés organométalliques comme catalyseurs a permis aux industries, basées sur les matières premières d'origine fossile (ex. la pétrochimie), de développer un énorme nombre de dérivés avec des quantités colossales tels que : l'utilisation du catalyseur *Ziegler-Natta* (production de polyéthylène et de polypropylène)⁴, les procédés *Monsanto et Cativa* (production d'acide acétique)⁵, *Fischer-Tropsch* (production des carburants liquides et synthétiques)⁶ et *l'hydro-formulation* (production des aldéhydes puis des alcools)⁷⁻⁸.

Depuis des millions d'années, la nature utilise des systèmes organométalliques pour soutenir les organismes vivants tels que : la cobalamine (également appelée la vitamine B12, identifiée par Dorothy Hodgkin, prix Nobel de chimie en 1964), ainsi que l'Hémoglobine, le Myoglobine et le Chlorophylle qui sont des éléments indispensables pour la vie sur terre.

Néanmoins, pendant une longue période, tous les médicaments utilisés étaient soit des composés organiques synthétiques ou des composés d'origine naturelle. Pourtant, les composés organométalliques synthétiques sont souvent considérés comme non compatibles avec les systèmes biologiques. Ce concept d'appréhension provient en grande partie de la sensibilité de certains composés organométalliques à l'eau et à l'oxygène et de la toxicité de nombreux métaux en particulier les métaux lourds⁹. Toutefois, après le formidable succès des complexes à base de platine (cisplatine, carboplatine et l'oxaliplatine) qui sont utilisés comme des traitements efficaces contre plusieurs types de tumeurs cancéreuses¹⁰, les complexes métalliques (notamment à base de fer, de cobalt, d'or, de ruthénium ...) ont suscité un grand intérêt en tant que composés potentiellement bioactifs¹⁰⁻¹³.

Les composés organométalliques peuvent être préparés soit par une réaction directe d'un métal de transition avec un composé organique (voir chapitre I), soit par le remplacement d'un métal dans un autre complexe organométallique (voir chapitre III).

La force motrice principale derrière le travail présenté ici est la synthèse des ligands (soufrés, oxygénés et azotés) et la réalisation des études complémentaires et comparatives de quelques composés organométalliques. Ces derniers peuvent être utilisés dans des futures études, en les considérant comme de nouveaux composés potentiellement bioactifs.

Cette thèse est conçue de deux parties essentielles :

La première partie qui est constituée de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude approfondie de la molécule *3H*-1,2-benzodithiole-3-thione, un dérivé de 1,2-dithiole-3-thione appartenant à une famille très prometteuse de composés bioactifs¹⁴; et à une étude (pour une raison de comparaison) de la 4-phenyl-*3H*-1,2-dithiole-3-thione qui appartient à la même famille. Dans le deuxième chapitre, deux molécules de type 1,2-dithiole-3-one ont été étudiées et leurs principales caractéristiques ont été comparées avec celles des deux dérivés de 1,2-dithiole-3-thione préparés dans le premier chapitre. Ensuite, dans le troisième chapitre, une étude détaillée d'un composé organométallique à base de cuivre (organocuprate) a été accomplie.

La deuxième partie, qui compte deux chapitres, est consacrée pour les applications des complexes organométalliques dans le domaine de la catalyse, en se basant sur les techniques de la chimie organométallique de surface (COMS). Dans le premier chapitre, cinq catalyseurs différents à base de nanoparticules de cuivre ont été préparés et caractérisés. Ensuite dans le deuxième chapitre, les activités des catalyseurs préparés ont été testées pour des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénation sélective des diènes et des carbonates de dialkyle.

Les references:

1. Erkey, C., Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17* (3), 259-287.
2. Campos, J.; Lopez-Serrano, J.; Peloso, R.; Carmona, E., Methyl Complexes of the Transition Metals. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22* (19), 6432-6457.
3. Voitekhovich, S. V.; Grigoriev, Y. V.; Lyakhov, A. S.; Ivashkevich, L. S.; Ivashkevich, O. A., The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (34), 13406-13414.
4. Wang, S. W.; Feng, N.; Zheng, J. L.; Yoon, K. B.; Lee, D.; Qu, M. J.; Zhang, X. Q.; Zhang, H. X., Preparation of polyethylene/lignin nanocomposites from hollow spherical lignin-supported vanadium-based Ziegler-Natta catalyst. *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27* (10), 1351-1354.
5. Budiman, A. W.; Nam, J. S.; Park, J. H.; Mukti, R. I.; Chang, T. S.; Bae, J. W.; Choi, M. J., Review of Acetic Acid Synthesis from Various Feedstocks Through Different Catalytic Processes. *Catal. Surv. Asia* **2016**, *20* (3), 173-193.
6. Jahangiri, H.; Bennett, J.; Mahjoubi, P.; Wilson, K.; Gu, S., A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4* (8), 2210-2229.
7. Bohnen, H.-W.; Cornils, B., Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance. In *Advances in Catalysis*, Academic Press: 2002; Vol. Volume 47, pp 1-64.
8. Hibbel, J.; Wiebus, E.; Cornils, B., 75 Years of Hydroformulation - Oxo Reactors and Oxo Plants of Ruhrchemie AG and Oxea GmbH from 1938 to 2013. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85* (12), 1853-1871.
9. Coogan, M. P.; Dyson, P. J.; Bochmann, M., Introduction to the Organometallics in Biology and Medicine Issue. *Organometallics* **2012**, *31* (16), 5671-5672.
10. Dilruba, S.; Kalayda, G. V., Platinum-based drugs: past, present and future. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2016**, *77* (6), 1103-1124.
11. Allardyce, C. S.; Dorcier, A.; Scolaro, C.; Dyson, P. J., Development of organometallic (organo-transition metal) pharmaceuticals. *Applied Organometallic Chemistry* **2005**, *19* (1), 1-10.
12. Jahromi, E. Z.; Divsalar, A.; Saboury, A. A.; Khaleghizadeh, S.; Mansouri-Torshizi, H.; Kostova, I., Palladium complexes: new candidates for anti-cancer drugs. *J. Iran Chem. Soc.* **2016**, *13* (5), 967-989.
13. Gasser, G.; Ott, I.; Metzler-Nolte, N., Organometallic Anticancer Compounds. *Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *54* (1), 3-25.
14. Kuo, P. C.; Brown, D. A.; Scofield, B. A.; Yu, I. C.; Chang, F. L.; Wang, P. Y.; Yen, J. H., 3H-1,2-dithiole-3-thione as a novel therapeutic agent for the treatment of experimental autoimmune encephalomyelitis. *Brain Behav. Immun.* **2016**, *57*, 173-186.

PREMIÈRE PARTIE

**COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUE
ET LIGANDS SOUFRÉS**

CHAPITRE I

Étude de quelques dérivés organiques et
organométalliques des

3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONES

I.1. Introduction:

Les dérivés de 3H-1,2-dithiole-3-thione (dithiolethiones ou DTT) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés bioactives importantes et de leurs applications potentielles. Les recherches récentes montrent qu'un grand nombre de ces dérivés sont des agents chimio-préventifs et peuvent être utilisés pour retarder, inhiber ou inverser le processus cancérogène¹⁻².

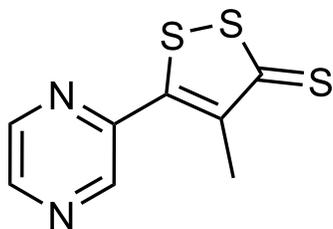
Les dithiolethiones sont des composés hétérocycliques avec un anneau principal à cinq membres qui contient deux atomes de soufre et un groupe thione (C=S). Ils sont variés selon les substitutions en position 4 et 5 (**Schéma 01**). Généralement les 1,2-dithiole-3-thiones sont des composés très stables dans les conditions standards.

Récemment, les applications des dithiolethiones en tant que composés synthétiques bioactifs ont eu un développement formidable, où de nombreuses propriétés ont été démontrées contre certains problèmes de santé terriblement dangereux³⁻⁴. Par conséquent, les dithiolethiones sont considérés parmi les nouveaux composés émergés ayant des propriétés prometteuses contre plusieurs types de tumeurs.

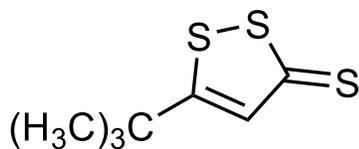
La molécule 5-(4-méthoxyphényl)-3H-1,2-dithiole-3-thione (Sulfarlem ou ADT), qui est un dérivé de dithiolethione, a été employée pendant une longue période comme un stimulant salivaire⁵. Elle a été aussi considérée comme un agent neuroprotecteur⁶⁻⁷. De même, la 4-méthyl-5-pyrazinyl-3H-1,2-dithiole-3-thione (Oltipraz ou OPZ) est le dérivé le plus étudié parmi les DTT en raison de sa propriété chimio-préventive très prometteuse⁸⁻¹¹. Elle est aussi utilisée comme un traitement contre certaines maladies tropicales telles que la bilharziose¹². En plus, certaines études ont permis de vérifier que l'Oltipraz peut inhiber le virus VIH-1 (SIDA)¹³.

Des travaux récents ont montré que d'autres dithiolethiones peuvent avoir des propriétés encore plus encourageantes, comme le S-diclofénac (ACS 15) qui est considéré comme un nouveau médicament anti-inflammatoire¹⁴⁻¹⁵. De plus, la 3H-1,2-dithiole-3-thione (D3T), ayant la forme structurale la plus simple de tous les dérivés DTT et se trouvant naturellement dans les légumes crucifères, est identifiée comme un antioxydant puissant⁸ et comme un bon protecteur de cellules nerveuses¹⁶. Elle a également conféré des effets protecteurs contre l'inflammation auto-immune¹⁷.

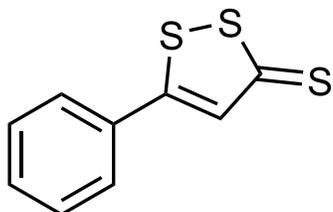
En raison des propriétés significatives de ce type de composés soufrés, plusieurs dérivés de 3H-1,2-dithiole-3-thione ont été étudiés dans cette partie de travail.



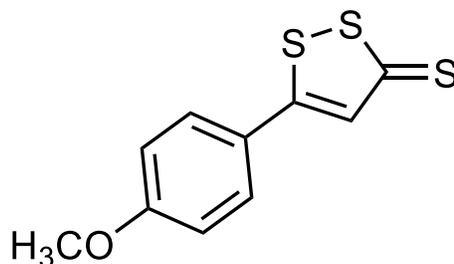
4-methyl-5-pyrazinyl-3H-1,2-dithiole-3-thione
(oltipraz, OPZ)



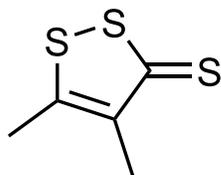
5-tert-butyl-3H-1,2-dithiole-3-thione



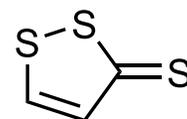
5-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione
(5-phenyl)



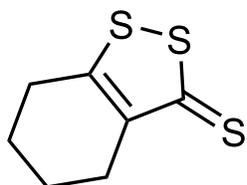
5-(4-methoxyphenyl)-3H-1,2-dithiole-3-thione
(sulfarlem ADT)



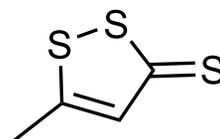
4,5-dimethyl-3H-1,2-dithiole-3-thione



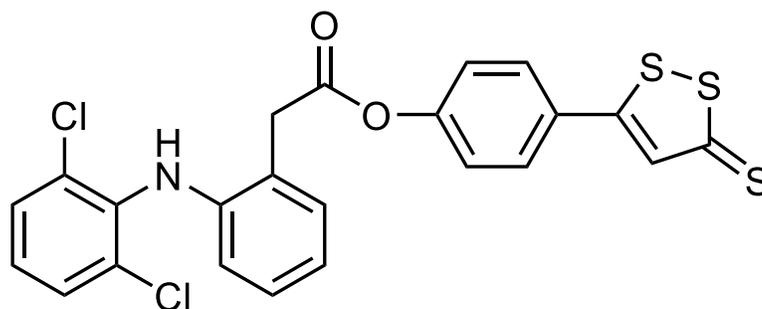
3H-1,2-dithiole-3-thione
(D3T)



4,5,6,7-tetrahydrobenzo[c]-1,2-dithiole-3-thione.



5-methyl-3H-1,2-dithiole-3-thione



S-diclofenac (ACS 15)

Schéma 01. Certains dérivés de 3H-1,2-dithiole-3-thione les plus étudiés.

I.2. Étude de la

***3H*-1,2-BENZODITHIOLE-3-THIONE**

(4,5-benzo-*3H*-1,2-dithiole-3-thione)

I.2.1. Préparation de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione :

La molécule 3H-1,2-benzodithiole-3-thione est obtenue facilement en faisant réagir les 2-halobenzaldéhydes et quatre équivalents de sulfure de potassium (K_2S) dans une solution de diméthylformamide¹⁸ (DMF). Aussi, la réaction de 3H-1,2-benzodithiole-3-thione avec le pentasulfure de phosphore (P_4S_{10}) conduit à la transformation de la fonction carbonyle ($C=O$) à la fonction thione ($C=S$) et à l'obtention de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.¹⁹

Dans cette partie du travail, la synthèse de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione est effectuée en faisant réagir l'acide 2,2-dithiodibenzoïque ($C_{14}H_{10}S_2O_4$) avec le pentasulfure de phosphore dissout dans une solution de xylène à reflux (**Schéma 02**).

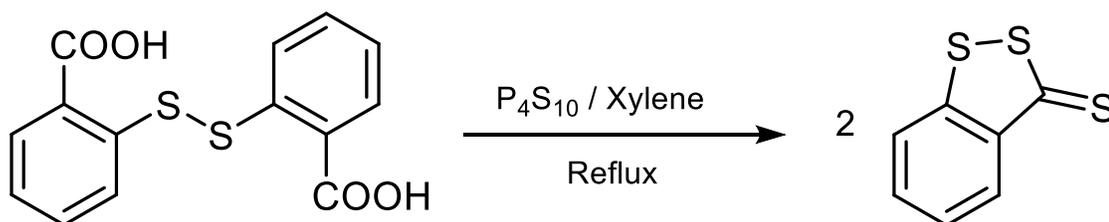


Schéma 02. Réaction de préparation de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.

La 3H-1,2-benzodithiole-3-thione a été synthétisée avec un rendement de 80%, ce qui est supérieur aux résultats précédemment rapportés tels que 60% obtenus par Klingsberg²⁰ ou 70% obtenus par Rudd²¹.

Par la suite, le processus de la cristallisation a été réalisé dans différentes solutions, en utilisant une technique d'évaporation lente. Ce processus a permis la croissance de deux types de cristaux (polymorphes) qui ont été distingués par une étude de rayons X (voir la partie de l'étude des rayons X sur monocristal).

I.2.2. Caractérisation de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione :

La molécule synthétisée a été caractérisée par différentes méthodes spectroscopiques telles que : la RMN 1H , la RMN ^{13}C et l'Infrarouge. Ensuite, une étude des rayons X a été réalisée. La caractérisation a été basée sur la numérotation suivante de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione :

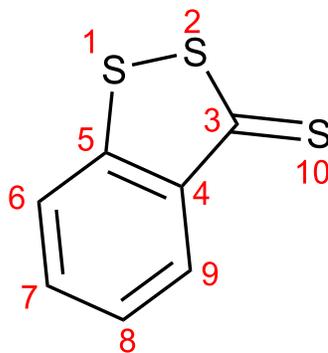


Schéma 03. Numérotation utilisée pour la caractérisation.

I.2.2.1. Étude RMN :

Les mesures RMN ont été effectuées à l'aide de l'instrument Bruker 400 MHz, et les échantillons ont été dissouts dans l'Acétonitrile deutéré (CD_3CN).

I.2.2.1.a. RMN 1H :

Le spectre RMN 1H (400 MHz, CD_3CN , δ ppm/TMS) de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione montre les quatre déplacements chimiques des protons aromatiques entre 7.53 et 8.19 ppm, où le premier déplacement sous forme de triplet situé entre 7.53 et 7.57 ppm ($J = 7.6$ Hz) est attribué à $C8-H$, le second déplacement qui est aussi un triplet situé entre 7.79 et 7.83 ppm ($J = 7.6$ Hz) est relié au proton $C7-H$, le troisième déplacement sous forme d'un doublé situé à 7.94-7.97 ppm ($J = 8.3$ Hz) est assigné au $C9-H$ et enfin le quatrième déplacement qui est un autre doublé situé à 8.16-8.19 ppm ($J = 8.2$ Hz) est attribué à $C6-H$. Les pics à 2.23 et à 1.96 ppm sont attribués respectivement à la présence des traces d'eau, et au signal du solvant (Acétonitrile) (Figure 01).

I.2.2.1.b. RMN ^{13}C :

Le spectre RMN ^{13}C (400 MHz, CD_3CN , δ ppm/TMS) de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione montre les pics aromatiques à 125.40, 126.91, 128.30 et 133.80 ppm qui sont attribués respectivement à $C8-H$, $C6-H$, $C9-H$ et $C7-H$. Par ailleurs, les atomes de carbone quaternaires donnent des signaux à 141.24, 153.75 et 218.29 ppm qui caractérisent respectivement les atomes $C5$, $C4$ et $C3$ ($C=S$). De plus, les pics à 1.04 et à 117.91 ppm sont attribués aux signaux de solvant (Acétonitrile) (Figure 02).

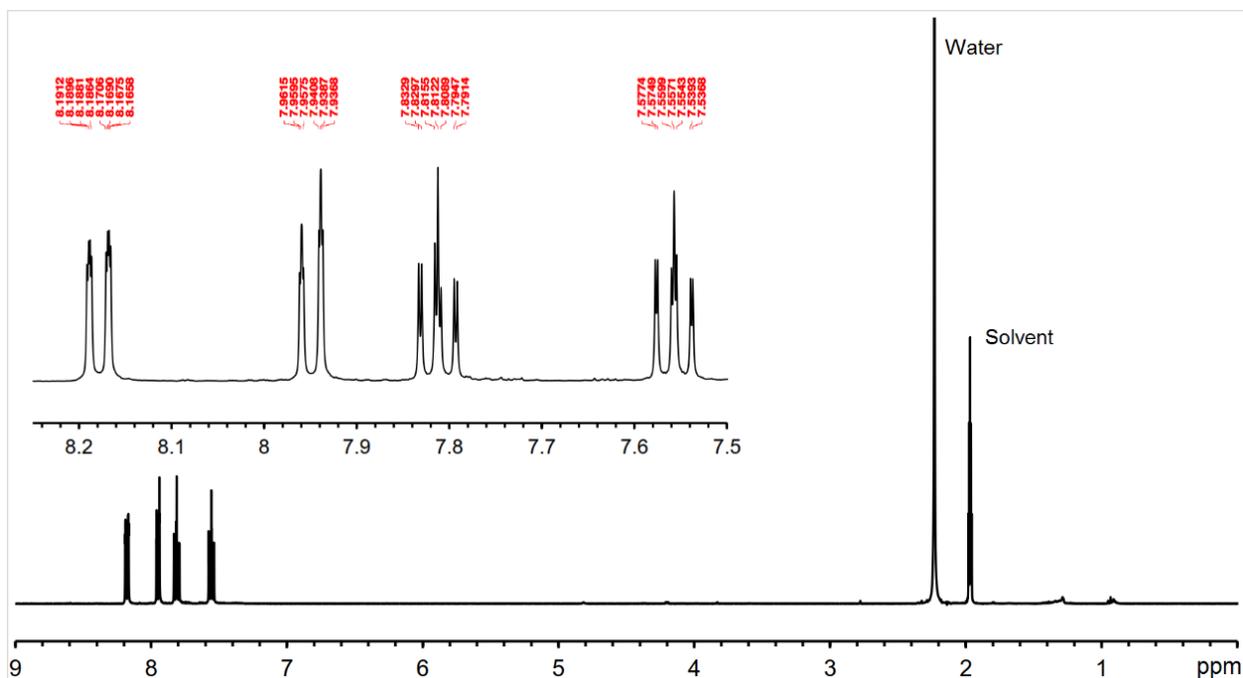


Figure 01. Spectre RMN ^1H (CD_3CN , 400 MHz) de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.

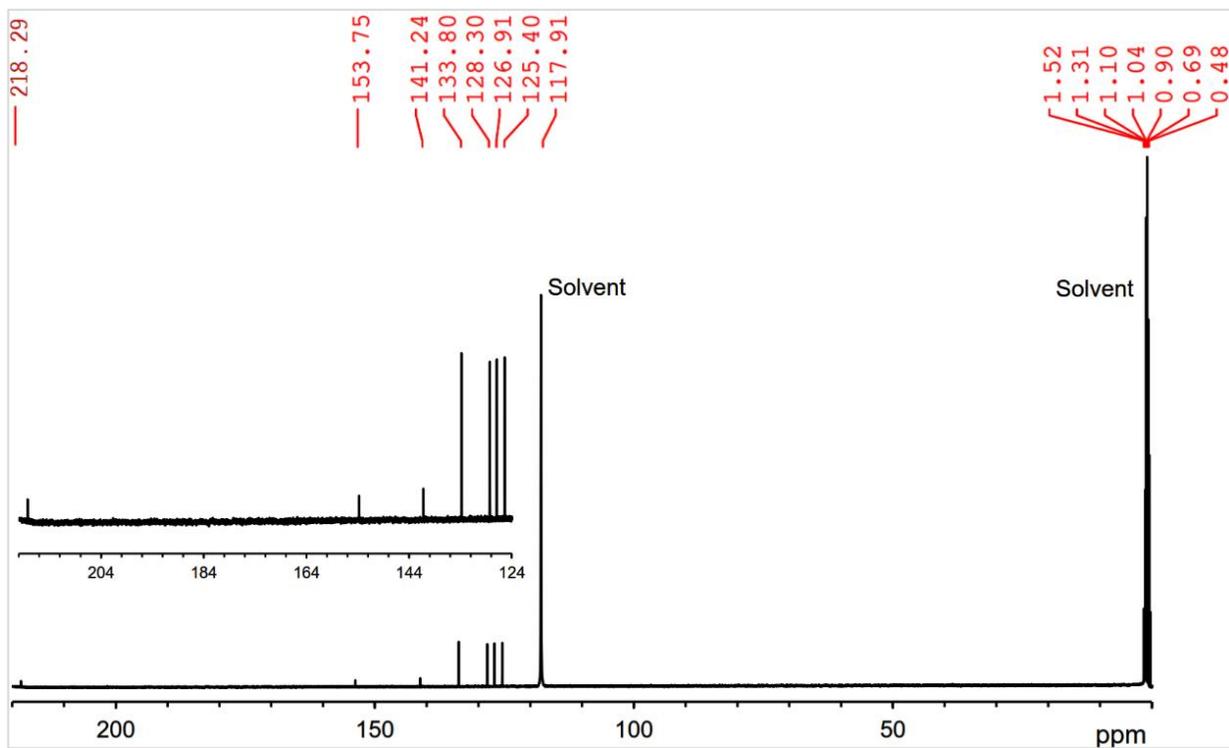


Figure 02. Spectre RMN ^{13}C (CD_3CN , 400 MHz) de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.

I.2.2.2. Étude infrarouge :

La pastille d'échantillon infrarouge a été préparée en mélangeant 97% en masse de bromure de potassium (KBr) avec 3% en masse de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione. La mesure infrarouge a été enregistrée en utilisant le spectromètre Nicolet iS50 FTIR.

Le spectre obtenu montre une bande fine et intense à 1014 cm^{-1} associée à la vibration de la liaison (C=S) et une bande fine moins intense à 463 cm^{-1} affectée à la vibration de la liaison (S—S) ainsi qu'une bande fine et intense à 756 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison (C—H) du cycle aromatique.

Le spectre présente aussi une bande très faible à 3052 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des liaisons (C—H) et des bandes à 1582 , 1434 , 1278 et 1242 cm^{-1} assignés aux fréquences vibrationnelles des liaisons aromatiques (C—C, C=C) (**Figure 03**). Une large bande a été également observée vers 3400 cm^{-1} correspondant à des traces d'eau (absorbées par le KBr).

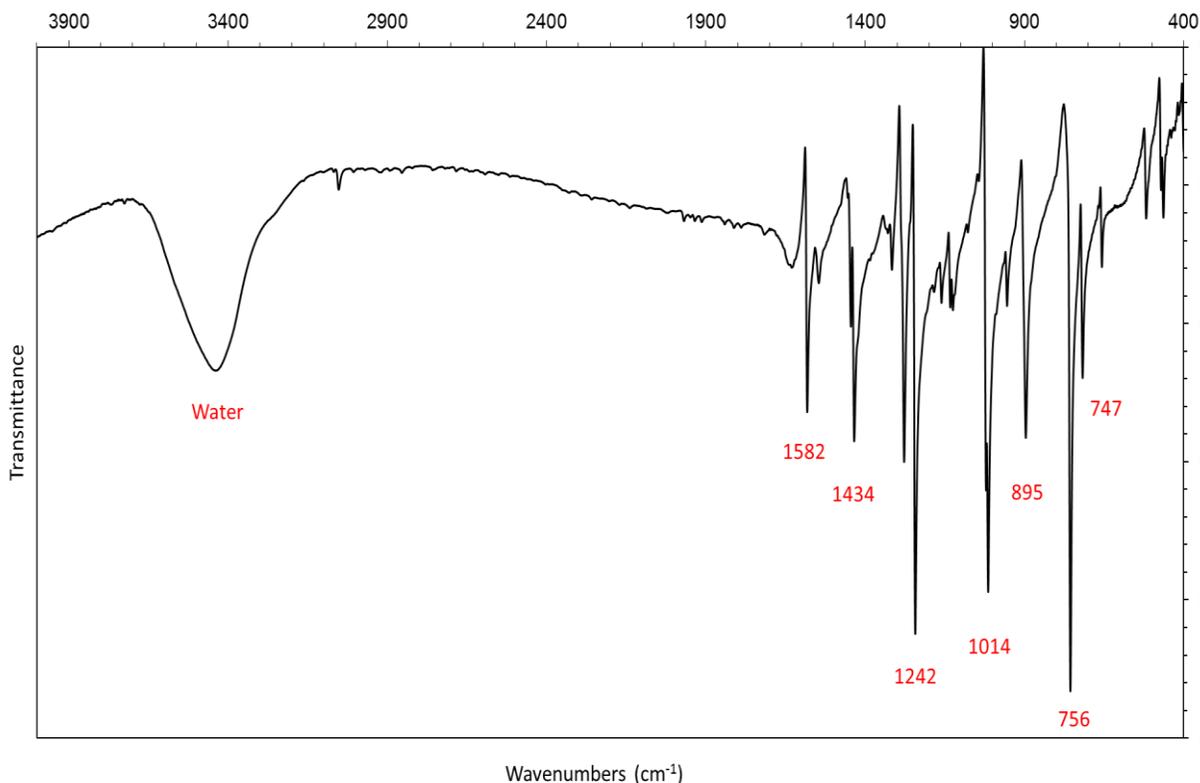


Figure 03. Spectre IR de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.

I.2.2.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal :

Le processus de cristallisation a été réalisé dans différentes solutions. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal a démontré que l'utilisation de différents solvants peut conduire à une multitude de structures cristallines (polymorphes).

Dans le travail présenté ici, la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione a été cristallisée dans deux solutions différentes qui ont permis la formation de deux configurations cristallines bien distinguées. Ensuite, deux cristaux appropriés ont été sélectionnés et montés successivement sur le diffractomètre Gemini kappa-géométrie (Agilent Technologies UK Ltd) qui est équipé d'un détecteur Atlas CCD avec une source de rayonnement de molybdène, Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les intensités ont été collectées à 150 K par le logiciel CrysAlisPro²² qui a été également utilisé pour effectuer : l'indexation de réflexion, l'affinement des paramètres de maille, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du fond. Par ailleurs, une correction d'absorption analytique a été appliquée en utilisant les faces modélisées du cristal²³, et l'ensemble résultant des hkl a été utilisé pour l'affinement et la solution de la structure.

Cette structure a été résolue par la méthode directe SIR 97²⁴ et l'affinement des moindres carrés sur F2 a été obtenu avec le logiciel CRYSTALS²⁵.

Tous les atomes ont été raffinés d'une manière anisotropique sauf les atomes d'hydrogène qui ont été repositionnés géométriquement. De plus, ces atomes H ont été d'abord affinés avec des contraintes douces sur les angles et les longueurs des liaisons pour régulariser leur géométrie (C—H dans l'intervalle de 0.93 à 0.98 Å et N—H dans l'intervalle de 0.86 à 0.89 Å) ainsi que leur $U_{\text{iso}}(\text{H})$ dans l'intervalle 1.2-1.5 fois U_{eq} de l'atome parent. Après, les positions ont été affinées avec des contraintes rigides.

Les résultats des RX montrent que la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione cristallisée dans le toluène présente un système monoclinique et un groupe espace C2/c ainsi que des dimensions de maille : $a = 13.1921(9) \text{ \AA}$, $b = 7.5999(5) \text{ \AA}$, $c = 15.2507(11) \text{ \AA}$, $\beta = 105.223(7)^\circ$ et avec un $Z = 8$. Par ailleurs, la cristallisation dans l'éther diéthylique conduit à un second polymorphe avec un groupe d'espace P2₁/n et des dimensions de maille : $a = 4.0062(9) \text{ \AA}$, $b = 10.739(2) \text{ \AA}$, $c = 17.178(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.237(18)^\circ$, $V = 736.0(3) \text{ \AA}^3$ et un $Z = 4$.

I.2.2.3.1. Le premier polymorphe (3H-1,2-benzodithiole-3-thione) :

On résume dans le tableau suivant les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	C ₇ H ₄ S ₃
M _r	184.28
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, C2/c
Température (K)	150
a, b, c (Å)	13.1921 (9), 7.5999 (5), 15.2507 (11)
β (°)	105.223 (7)
V = (Å ³)	1475.36 (18)
Z	8
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.91
Dimensions du monocristal (mm)	0.37 x 0.16 x 0.14

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.602, 0.815
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [I > 2.0σ (I)]	17502, 1969, 1784
R _{int}	0.070
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.696

c. L'affinement :

R [F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.059, 0.174, 1.04
Nombre de réflexions	1965
Nombre de paramètres	91
Traitement de l'atome H	Paramètres contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.80, -0.67

Tableau 01. Données expérimentales du premier polymorphe.

I.2.2.3.1.1. Description de la structure :

La géométrie de la molécule est presque planaire (Écart quadratique moyen = 0.034 Å) avec des longueurs de liaisons de 2.064 (1), 1.751 (3), 1.732 (3) et 1.654 (4) Å respectivement pour S1—S2, C5—S1, C3—S2 et C3—S10 (**Figure 04**). Pour la molécule D3T, ces mêmes liaisons sont reportées²⁶ respectivement avec des longueurs de 2.050 (3), 1.693 (7), 1.769 (2) et 1.668 (3) Å. Les angles C5—S1—S2 et S1—S2—C3 ont donné respectivement les valeurs angulaires 93.62 (12) et 98.24 (12) ° ; et l'angle S2—C3—C4 de 113.5 (2) ° a été différent de la valeur attendue (120 °) pour une atome Csp² (la liaison C3=S10). En outre, cette différence est encore plus importante chez la molécule D3T²⁶ avec une valeur angulaire de 111.1 (4) °. De même pour les angles S1—C5—C4 et C5—C4—C3, des petites déviations de moins de 3° de la valeur attendue (120°) pour un atome de carbone sp² (la liaison C4=C5) ont été observées.

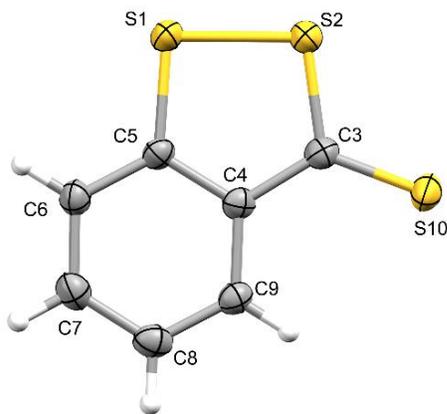


Figure 04. Structure du premier polymorphe avec ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%). H atomes sont représentés comme des sphères de rayon arbitraire.

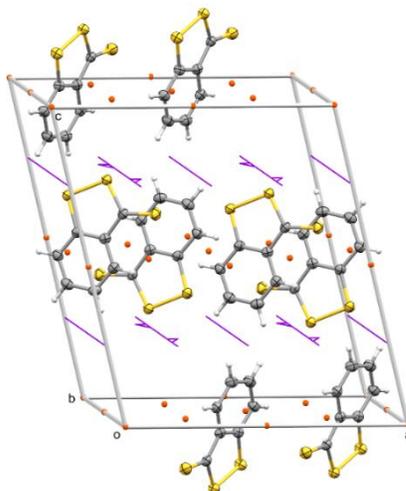


Figure 05. Vue de la maille cristalline du premier polymorphe.

Dans la maille cristalline du premier polymorphe, deux centres d'inversion sont observés à $[0, 0, 0]$ et à $[1/4, 1/4, 0]$ avec leurs opérations de symétrie $(-x, -y, -z)$ et $(1/2-x, 1/2-y, -z)$ respectives (points orange, **Figure 05**). Un axe de rotation et un axe hélicoïdal sont aussi observés par la direction $[0, 1, 0]$ et sont positionnés respectivement à $0, y, 1/4$ et à $1/4, y, 1/4$ avec les opérations de symétrie respectives $(-x, y, 1/2-z)$ et $(1/2-x, 1/2 + y, 1/2-z)$ (lignes violettes, **Figure 05**).

I.2.2.3.1.2. Cohésion cristalline et interactions :

Le réseau tridimensionnel du cristal est soutenu par des courtes interactions de type $S \cdots S$ avec les valeurs de 3.3727 (14), 3.3765 (13) et 3.4284 (13) Å qui correspondent respectivement aux contacts $S10 \cdots S1$, $S10 \cdots S2$ et $S10 \cdots S1$ (lignes bleues pointillées, **Figures 06** et **07**).

En plus, les molécules sont reliées entre eux à l'aide d'interactions de type π - π aromatiques déplacés où la plus courte séparation centroïde-centroïde est égale à 3.618 (2) Å (points verts, **Figure 08**) et la plus courte séparation entre deux plans est égale à 3.507 Å (en rouge et en bleu, **Figure 08**)

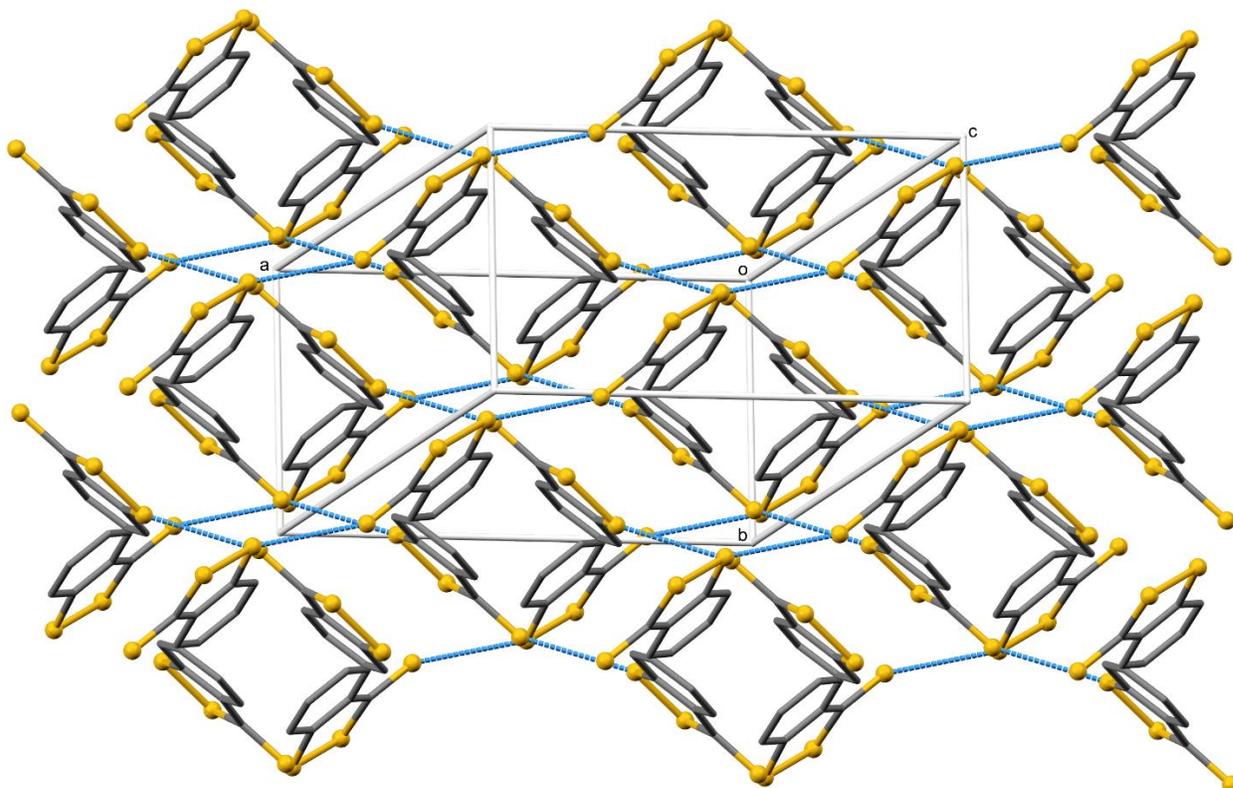


Figure 06. Vue du réseau cristallin montrant les courtes interactions $S \cdots S$. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

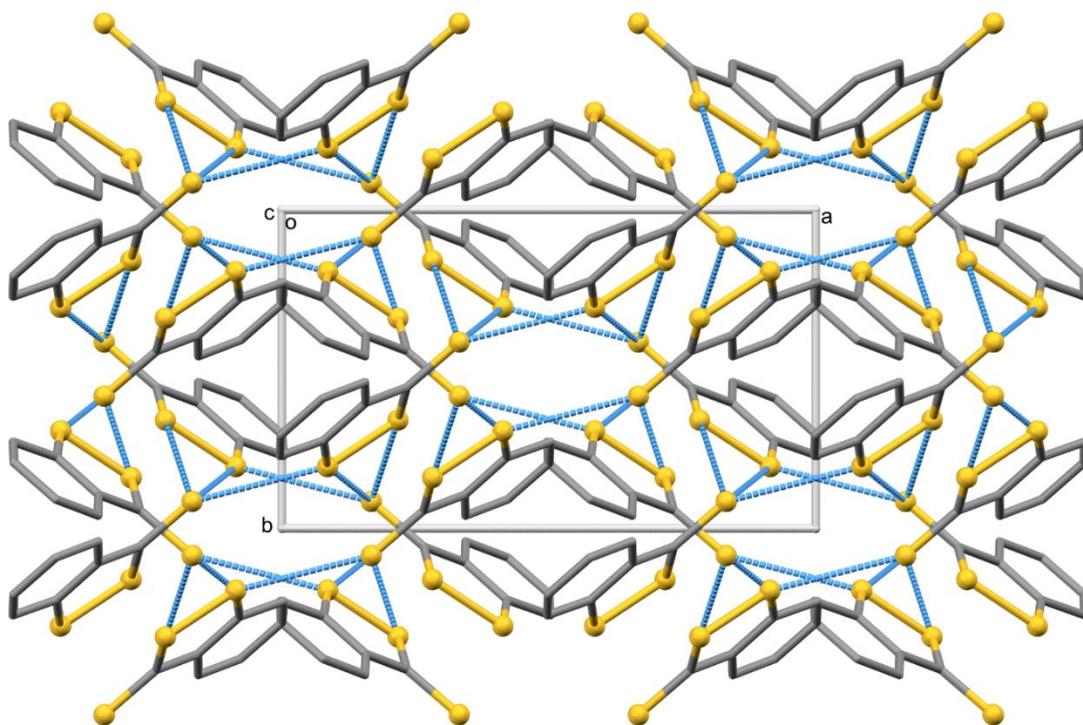


Figure 07. Vue le long de l'axe c du réseau cristallin montrant les courtes interactions S...S. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

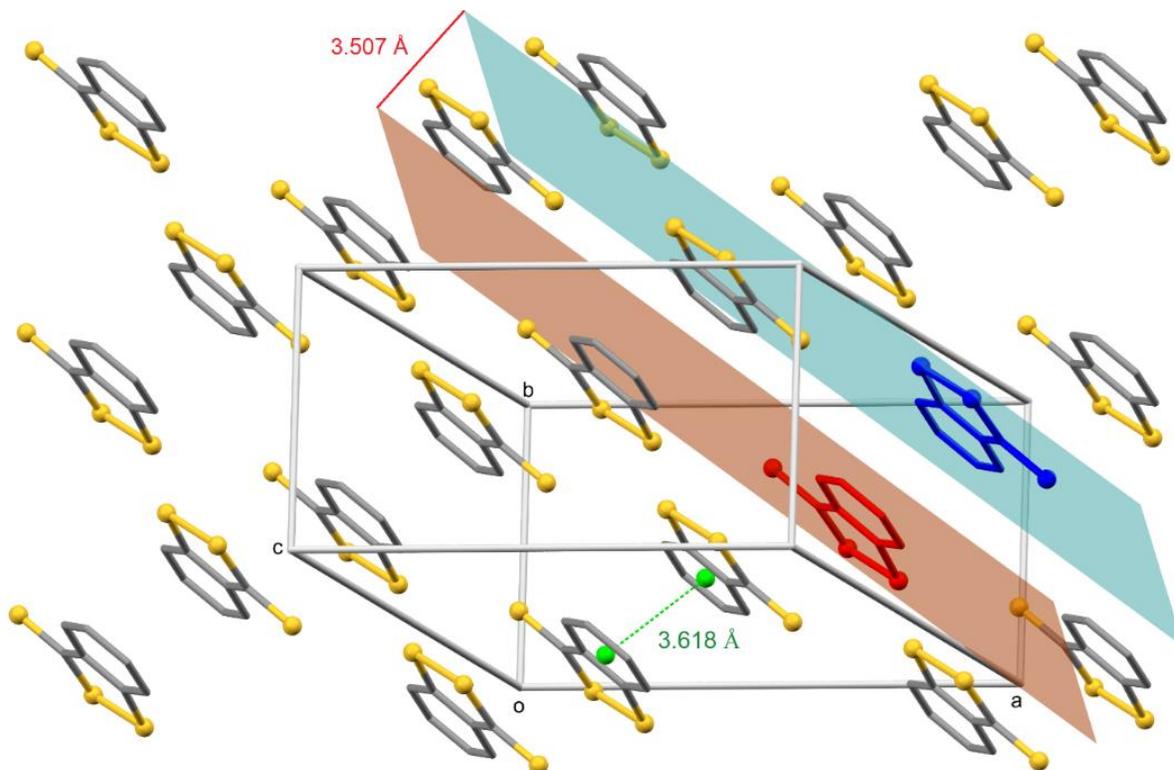


Figure 08. Vue d'une couche du réseau cristallin représentant les empilements π - π aromatiques. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

I.2.2.3.2. Le second polymorphe (4,5-benzo-DTT cristallisé dans l'éther diéthylique) :

On résume dans le tableau suivant les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	C ₇ H ₄ S ₃
M _r	184.31
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Température (K)	150
a, b, c (Å)	4.0062 (9), 10.739 (2), 17.178 (3)
β (°)	95.237 (18)
V = (Å ³)	736.0 (3)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.91
Dimensions du monocristal (mm)	0.52 × 0.10 × 0.06

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.724, 0.947
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [I > 2.0σ (I)]	6569, 1832, 1482
R _{int}	0.053
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.694

c. L'affinement :

R [F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.046, 0.101, 1.01
Nombre de réflexions	1826
Nombre de paramètres	91
Traitement de l'atome H	Paramètres contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.77, -0.65

Tableau 02. Données expérimentales du second polymorphe.

I.2.2.3.2.1. Description de la structure :

La molécule présente une géométrie quasi planaire [angle dièdre de 1,13 °] avec les longueurs de liaisons de 2.064 (1), 1.738 (3), 1.726 (3) et 1.645 (3) Å respectivement pour S1—S2, C5—S1, C3—S2 et C3—S10. Ces mêmes liaisons dans la molécule d'Oltipraz²⁷ ont respectivement les valeurs 2.041 (1), 1.738 (2), 1.717 (2) et 1.670 (2). Par ailleurs, les valeurs angulaires de 94.0 (1) et 98.3 (1) ° sont respectivement observées pour les angles C5—S1—S2 et S1—S2—C3.

L'angle S2—C3—C4 [113.1 (2) °] a montré une déviation de la valeur attendue (120°) pour un atome Csp² (liaison C3=S10). Ce même angle dans la molécule d'Oltipraz²⁷ a montré une déviation moins importante [114.6 (2) °]. On observe aussi, pour les angles S1—C5—C4 et C5—C4—C3, des déviations infimes (moins de 3 °) par rapport à la valeur attendue (120 °) pour un atome Csp² (liaison C4=C5) (**Figure 09**).

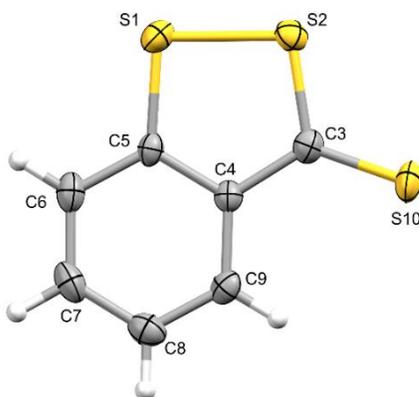


Figure 09. Structure du second polymorphe avec ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%). H atomes sont représentés comme des sphères de rayon arbitraire.

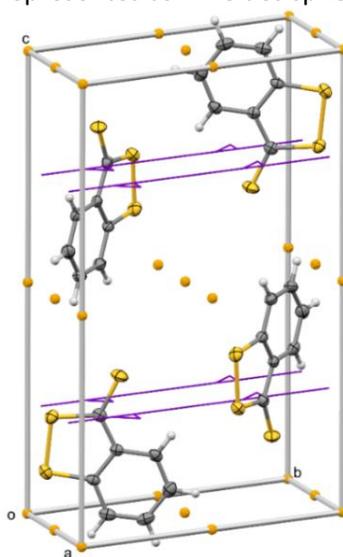


Figure 10. Vue de la maille cristalline du second polymorphe.

La maille cristalline du second polymorphe montre un centre d'inversion à $[0,0,0]$ avec l'opération de symétrie $(-x, -y, -z)$ (points orange, **Figure 10**) et un axe hélicoïdal double dans la direction $[0, 1, 0]$ positionné à $1/4, y, 1/4$ avec l'opération de symétrie $(1/2-x, 1/2 + y, 1/2-z)$ (lignes violettes, **Figure 10**). La maille montre aussi un plan de glissement perpendiculaire à $[0, 1, 0]$ avec la composante de glissement $[1/2, 0, 1/2]$ avec l'opération de symétrie $(1/2 + x, 1/2-y, 1/2 + z)$ (plans bleu clair, **Figure 10**).

I.2.2.3.2.2. Cohésion cristalline et interactions :

Dans le cristal, on observe des courtes interactions de type $S \cdots S$ (respectivement de 3.555 et 3.503 Å pour les contacts $S1 \cdots S10$ et $S2 \cdots S10$) (lignes bleues pointillées, **Figure 11**) et des interactions d'empilement aromatique π - π décalé reliant les molécules successives dans le réseau tridimensionnel, où la plus courte séparation plan-et-plan est de 3.487 Å (en rouge et en bleu, **Figure 12**) et la plus courte séparation centroïde-et-centroïde est de 4.006 Å (points roses, **Figure 13**).

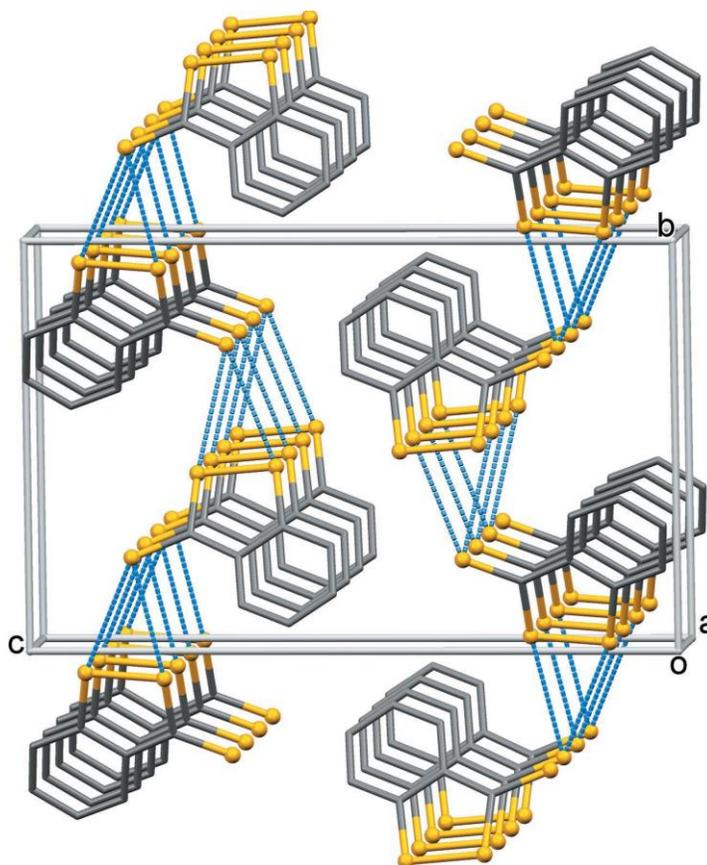


Figure 11. Vue le long de l'axe a du réseau cristallin montrant les courtes interactions $S \cdots S$. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

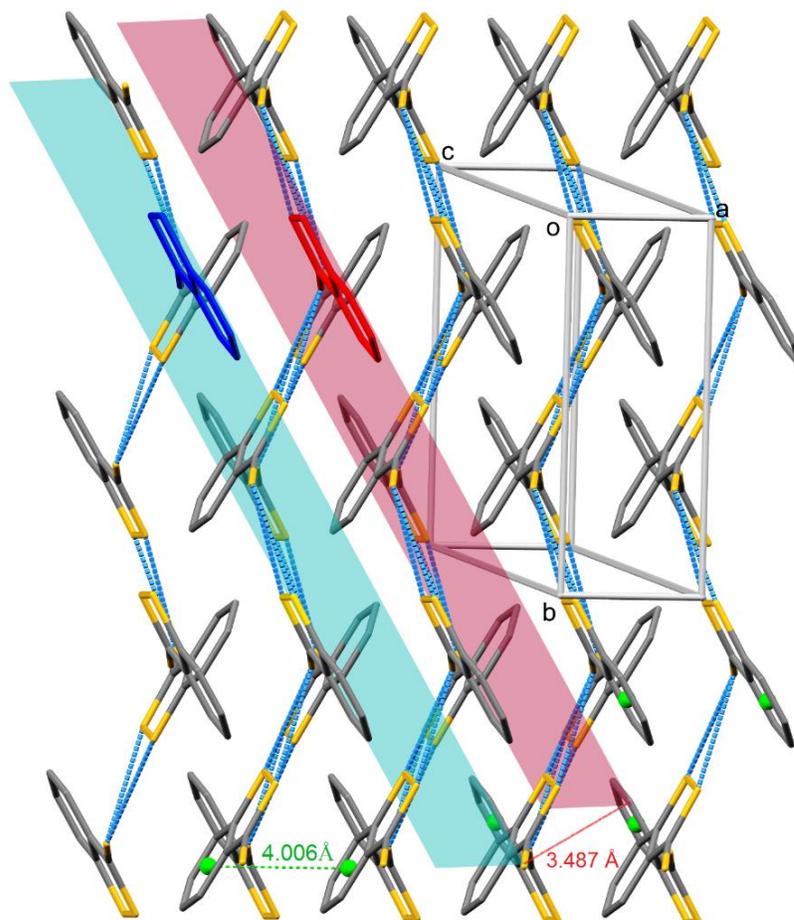


Figure 12. Vue du réseau cristallin montrant les contacts π - π aromatiques des plans.

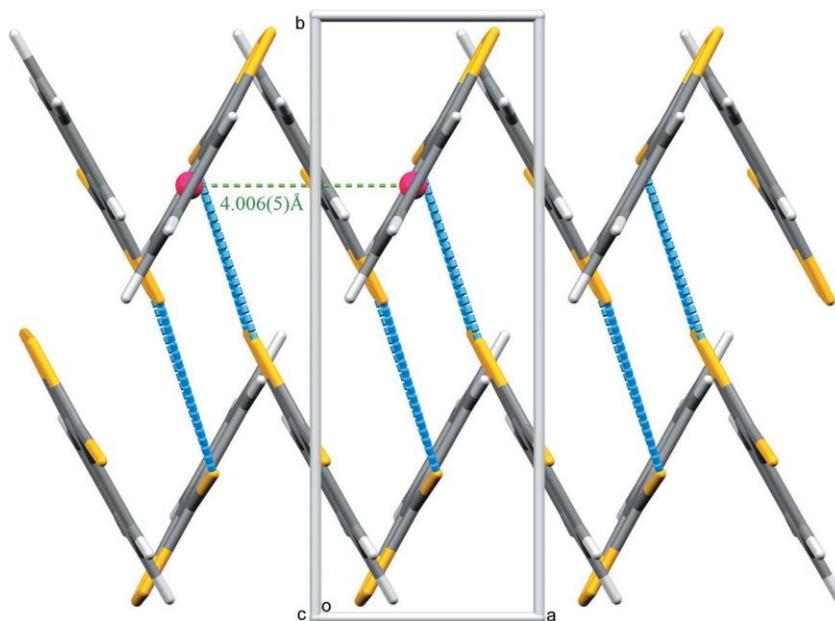


Figure 13. Vue le long de l'axe c du réseau cristallin montrant les contacts π - π aromatiques des centroïdes.

I.2.2.3.3. Comparaison entre les deux polymorphes :

La comparaison entre les deux polymorphes montre que les paramètres géométriques sont presque identiques, malgré quelques très légers écarts observés (**Tableau 03**).

Les paramètres géométriques sélectionnés des deux polymorphes sont résumés dans le tableau suivant :

Distances	Premier polymorphe	Second polymorphe
S1—S2	2.0644 (12)	2.0637 (13)
S1—C5	1.751 (3)	1.738 (4)
S2—C3	1.731 (3)	1.726 (4)
C3—C4	1.440 (5)	1.453 (4)
C3=S10	1.653 (3)	1.645 (3)
Angles		
S2—S1—C5	93.62 (12)	93.97 (11)
S1—S2—C3	98.24 (12)	98.33 (12)
S2—C3—C4	113.5 (2)	113.1 (2)
S2—C3—S10	118.5 (2)	118.2 (2)
C4—C3—S10	128.0 (3)	128.7 (3)
C3—C4—C5	117.1 (3)	117.1 (3)
C3—C4—C9	123.5 (3)	123.6 (3)
S1—C5—C4	117.5 (2)	117.5 (2)
S1—C5—C6	121.7 (3)	121.7 (3)

Tableau 03. Paramètres géométriques sélectionnés (Å, °) des deux polymorphes de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.

I.3. Étude de la

4-PHENYL-3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONE

(Autre dérivé de 1,2-dithiole-3-thione)

I.3.1. Préparation de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione :

Pour l'objectif d'une étude comparative entre les DTT et DTO (chapitre II), la synthèse et la caractérisation de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione ont été accomplies dans cette partie du travail.

Plusieurs autres méthodes peuvent être élaborées pour la préparation de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione telles que la réaction du 3-oxo-2-phénylpropanoate d'éthyle avec le soufre et le réactif de Lawesson²⁸ où un rendement de 43% a été obtenu.

Dans le travail présenté ici, la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione a été préparée selon une méthode précédemment reportée²⁹ où on peut avoir 78% de rendement. La réaction lente du cumène (l'isopropylbenzène ou le 2-phénylpropane) avec le soufre à haute température conduit, après deux jours, à la molécule 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

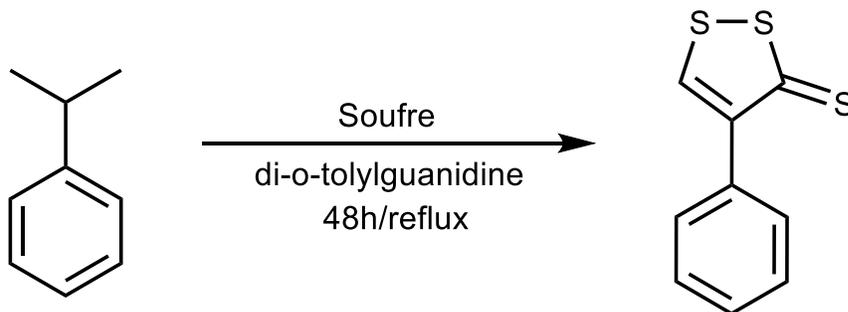


Schéma 04. Réaction de préparation de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

I.3.2. Caractérisation de la 4-phenyl-1,2-dithiole-3-thione :

La 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione préparée a été caractérisée par différentes méthodes spectroscopiques telles que : la RMN, l'Infrarouge et les rayons X.

Pour les études RMN et IR, on a adopté la numérotation suivante :

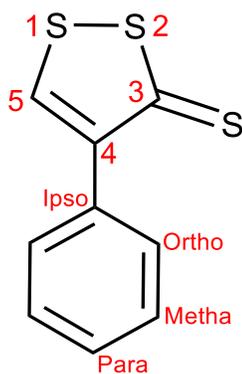


Schéma 05. Numérotation utilisée pour la caractérisation de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

I.3.2.1. Étude RMN :

Les mesures RMN ont été effectuées à l'aide de l'appareil Bruker 400 MHz, et l'acétonitrile deutéré (CD₃CN) a été utilisé pour dissoudre les échantillons.

I.3.2.1.a. RMN ¹H :

Le spectre RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN, δppm/TMS) de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione a montré trois déplacements chimiques des cinq protons aromatiques entre 7.53 et 7.83 ppm, où le premier déplacement sous forme de doublet et situé entre 7.81 et 7.83 ppm (J = 7.2 Hz) est attribué à o-C—H, le deuxième déplacement sous forme de triplet et positionné entre 7.53 et 7.58 ppm (J = 7.8 Hz) est attribué à m-C—H, et enfin le troisième déplacement sous forme de triplet et situé entre 7.62 et 7.66 ppm (J = 7.3 Hz) est attribué à p-C—H. En outre, le pic à 7.59 ppm est attribué à C5—H.

Les déplacements chimiques à 2.25 et 1.97 ppm sont attribués respectivement à la présence des traces d'eau, et au signal du solvant (Acétonitrile). En plus, certaines traces du solvant réactionnel et d'autres impuretés sont apparues entre 2.5 et 4.5 ppm (**Figure 14**).

I.3.2.1.b. RMN C¹³ :

Le spectre RMN ¹³C de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione montre des déplacements chimiques du cycle aromatique à 127.66, 130.16, 132.08 et 136.55 ppm qui sont respectivement attribuées à m-C—H, o-C—H, Ipso-C et p-C—H. Par ailleurs, le carbone quaternaire C4 donne un pic à 174.46 ppm.

De plus, les pics à 132.89 et 216.89 ppm sont assignées respectivement à C5—H et au carbone de thione (C3=S). Enfin, les deux pics à 1 et à 117.90 ppm sont attribués aux signaux de solvant (Acétonitrile). (**Figure 15**)

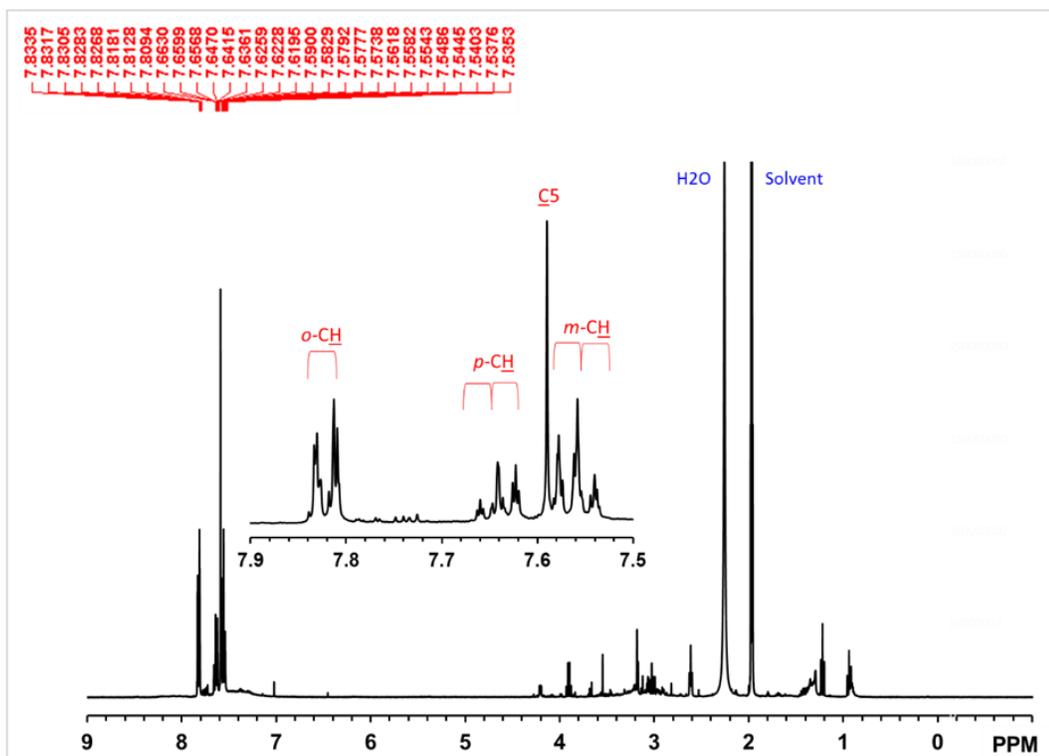


Figure 14. Spectre RMN ^1H (CD_3CN , 400MHz) de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

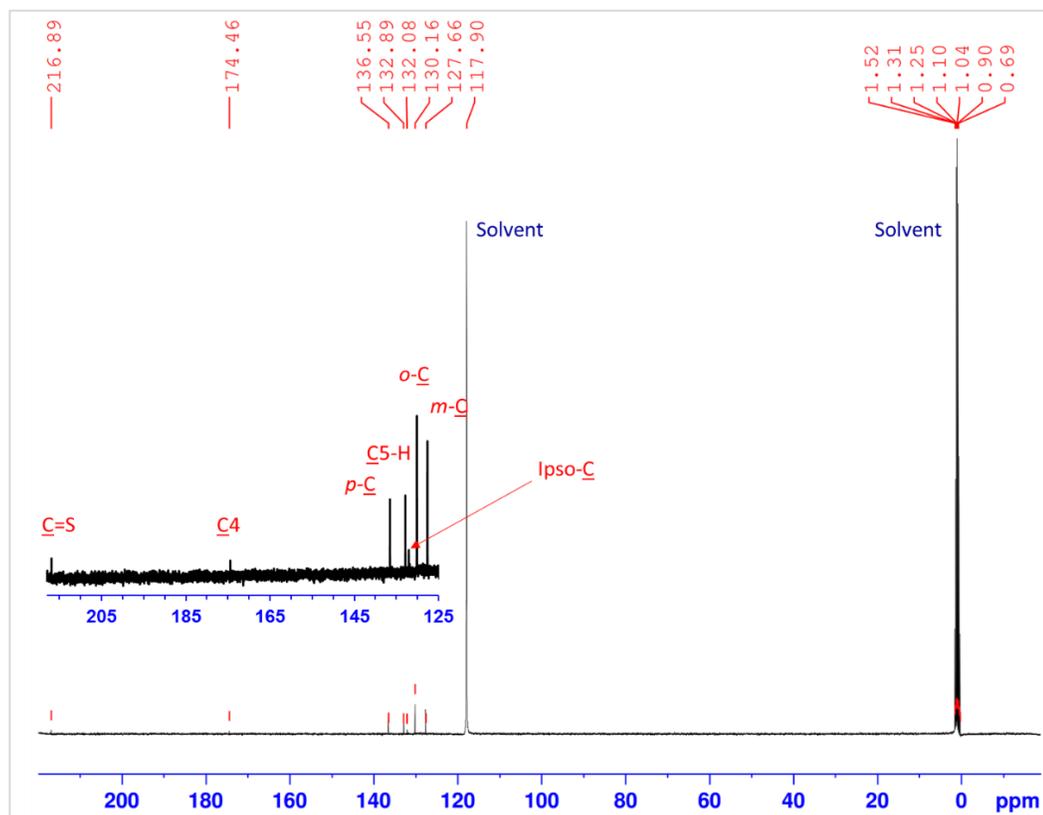


Figure 15. Spectre RMN ^{13}C (CD_3CN , 400MHz) de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

I.3.2.2. Étude infrarouge :

La pastille d'échantillon pour l'analyse infrarouge a été préparée en mélangeant 97% de masse de KBr avec 3% de masse de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione et la mesure a été enregistrée en utilisant le spectromètre Nicolet iS50 FTIR.

Le spectre obtenu montre une bande fine et intense à 1019 cm^{-1} associée à la vibration de la liaison C=S, ainsi qu'une bande faible à 448 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison S—S. De plus, une bande à 759 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons C—H (cycle aromatique), et les bandes très faibles compris entre 3080 et 3020 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaisons C—H (cycle aromatique). (**Figure 16**)

En outre, plusieurs bandes situées entre 1600 et 1020 cm^{-1} tels que les bandes à 1508 , 1481 , 1322 , 1182 et 1242 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C—C et C=C (cycle aromatique). De plus, une large bande correspondant à une présence de traces d'eau est observée à 3420 cm^{-1} . (**Figure 16**)

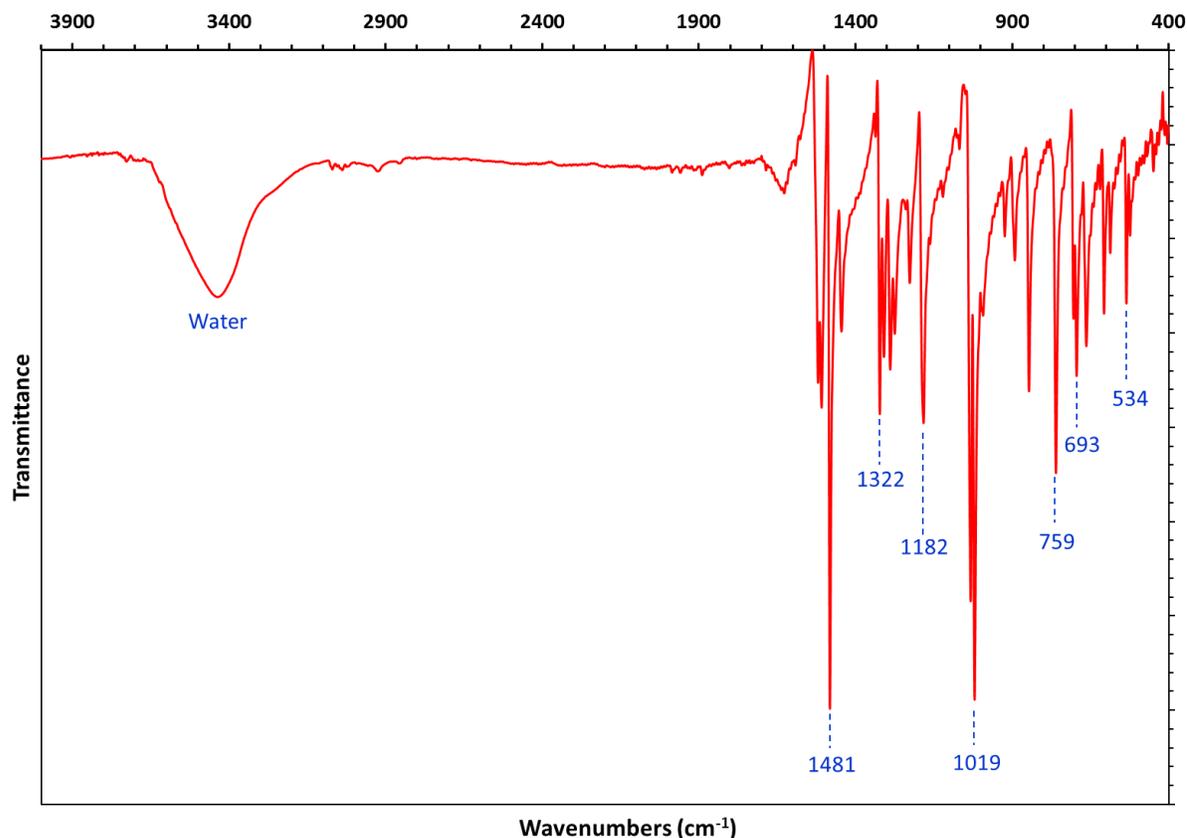


Figure 16. Spectre IR de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

I.3.2.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal :

La cristallisation a été réalisée dans une solution d'acétate d'éthyle qui a permis l'obtention de cristaux appropriés pour une étude par rayons X sur monocristal.

Un cristal est sélectionné et monté sur un diffractomètre Gemini kappa-géométrie (Agilent Technologies UK Ltd) qui est équipé d'un détecteur Atlas CCD et qui utilise le molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) comme une source de rayons X. A basse température (150 K), les intensités ont été collectées à l'aide du logiciel CrysAlisPro²² qui a été également utilisé pour l'indexation de réflexion, l'affinement des paramètres de maille, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du fond. Par ailleurs, une correction d'absorption analytique a été appliquée en utilisant les faces modélisées du cristal²³. Ensuite, l'ensemble résultant des hkl a été utilisé en appliquant la méthode directe SIR 97²⁴ pour l'affinement et la résolution structural.

A l'exception des atomes d'hydrogène qui ont été repositionnés géométriquement, tous les atomes ont été raffinés anisotropiquement. De plus, les atomes H ont été d'abord affinés avec des contraintes douces sur les angles et les longueurs de liaisons pour régulariser leur géométrie (C—H dans l'intervalle de 0.93 à 0.98 Å et N—H dans l'intervalle de 0.86 à 0.89 Å) et leur U_{iso} (H) (dans l'intervalle 1.2-1.5 fois U_{eq} de l'atome parent). Après, des contraintes rigides ont été appliquées pour l'affinement des positions.

La 4-phényl-3H-1,2-dithiole-3-thione cristallisée dans une solution d'acétate d'éthyle conduit à un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$ et des dimensions de maille : $a = 17.827 (4) \text{ \AA}$, $b = 5.731 (1) \text{ \AA}$, $c = 9.272 (2)$, $\beta = 91.93 (2)^\circ$, $V = 946.751 \text{ \AA}^3$ et un $Z = 4$. Ces paramètres sont exactement compatibles avec une ancienne étude de ce composé³⁰.

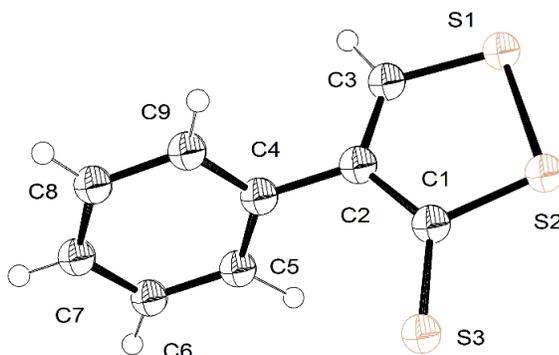


Figure 17. Structure de la 4-phényl-3H-1,2-dithiole-3-thione avec des ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%). Les atomes H sont représentés sous forme de sphères de rayon arbitraire.

I.3.2.3.1. Description de la structure :

La molécule 4-phényle-DTT présente une géométrie non planaire avec un angle dièdre de $-67.4(3)^\circ$ pour C1—C2—C4—C5. Dans l'Isomère 5-phényle-DTT³⁰, ce même angle a été reporté avec la valeur $29.36(8)^\circ$. En outre, on observe les valeurs $93.06(6)$, $97.60(5)$ et $120.4(1)$ respectivement pour les angles C3—S1—S2, C1—S2—S1 et C2—C3—S1. (**Figure 17**)

Par ailleurs, l'angle C2—C1—S2 [$113.0(1)^\circ$] s'est dévié de la valeur attendue (120°) pour l'atome Csp² (la liaison C1=S3), alors que pour l'angle C3—C2—C1, on a observé une déviation minime (inférieur à 5°) par rapport à la valeur attendue (120°) pour l'atome Csp² (la liaison C2=C3).

En outre, on observe les longueurs de liaison : $1.728(2)$, $1.668(2)$, $1.700(2)$ et $2.0500(7)$ Å respectivement pour C1—S2, C1—S3, C3—S1 et S1—S2. (**Tableau 04**)

Quelques paramètres géométriques sont sélectionnés et résumés dans le tableau suivant :

Distances (Å)			
C1—C2	1.438(2)	C3—S1	1.700(2)
C1—S2	1.728(2)	C2—C4	1.481(3)
C1=S3	1.668(2)	S1—S2	2.0500(7)
C2—C3	1.357(2)		
Angles (°)			
C2—C1—S2	113.0(1)	C5—C4—C2	119.9(2)
C2—C1—S3	129.0(1)	C3—S1—S2	93.06(6)
C3—C2—C1	115.9(2)	C1—S2—S1	97.60(5)
C2—C3—S1	120.4(1)	S2—C1—S3	117.95(9)
Angles de Torsion (°)			
C1—C2—C4—C5	$-67.4(3)$	C2—C2—C4—C9	$-66.9(3)$

Tableau 04. Paramètres géométriques sélectionnés pour la 4-phényl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

Dans la maille cristalline de la 4-phényl-3H-1,2-dithiole-3-thione, on observe un centre d'inversion à $[0, 0, 0]$ avec l'opération de symétrie $(-x, -y, -z)$ (points orange, **Figure 18**). De même, un axe hélicoïdal double orienté par la direction $[0, 1, 0]$ et positionné à $1/4, y, 1/4$ avec l'opération de symétrie $(1/2-x, 1/2 + y, 1/2-z)$ a été observé (traits violets, **Figure 18**). La maille

crystalline présente aussi un plan de glissement perpendiculaire à la rangée [0, 1, 0] avec le composant de glissement $[1/2, 0, 1/2]$ et l'opération de symétrie $(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z)$.

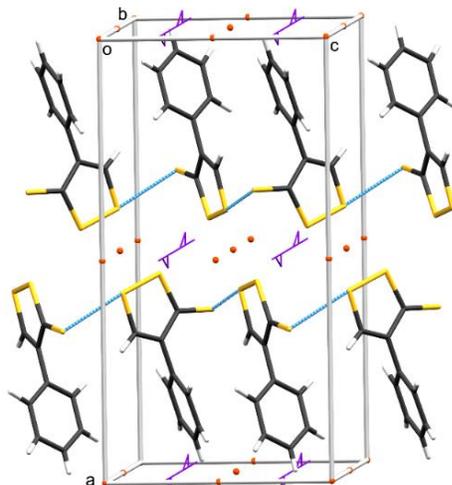


Figure 18. Vue de la maille cristalline de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

I.3.2.3.2. Cohésion cristalline et interactions :

Le réseau cristallin présente des interactions courtes de type $S \cdots S$ avec une longueur de contact de 3.373 Å, rassemblant les molécules successives par la direction de [0,0,1] dans le réseau tridimensionnel (lignes bleues pointillées, **Figure 19, 20 et 21**).

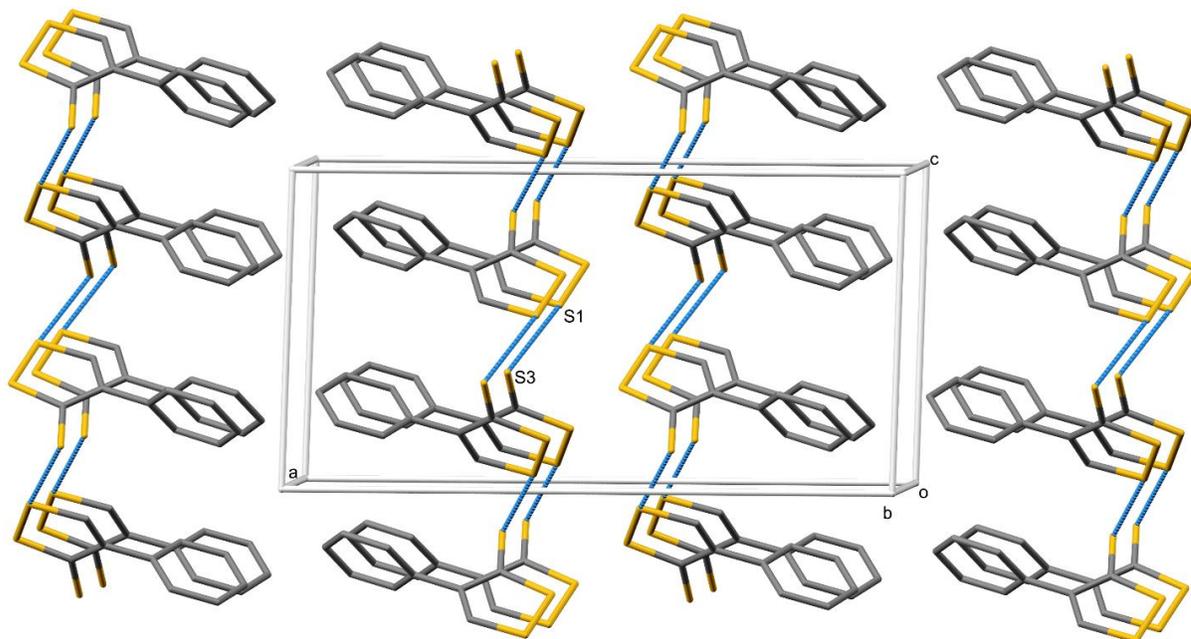


Figure 19. Vue le long de l'axe b de l'empilement moléculaire de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

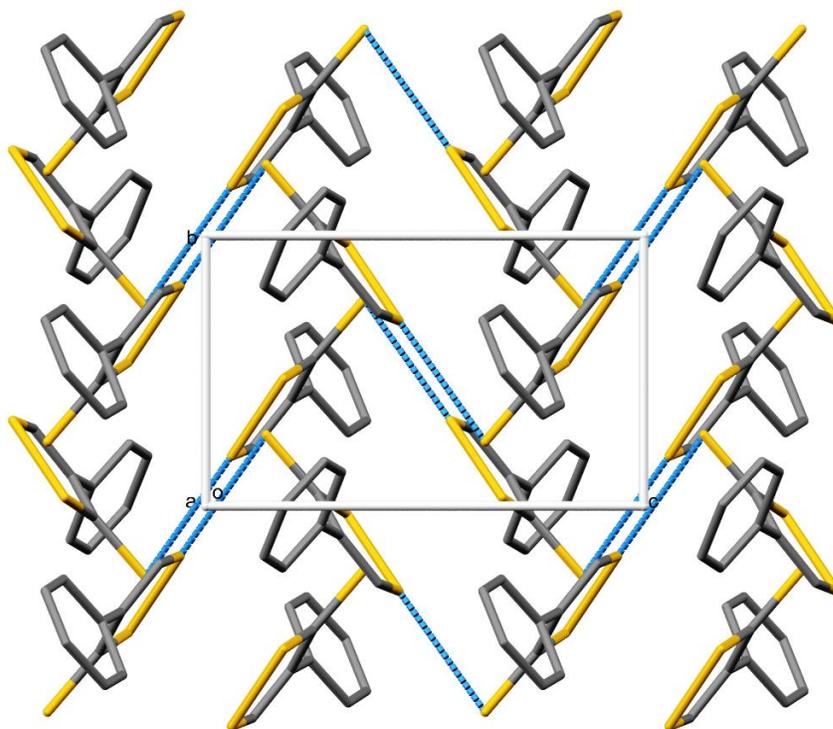


Figure 20. Vue le long de l'axe a de l'empilement moléculaire de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

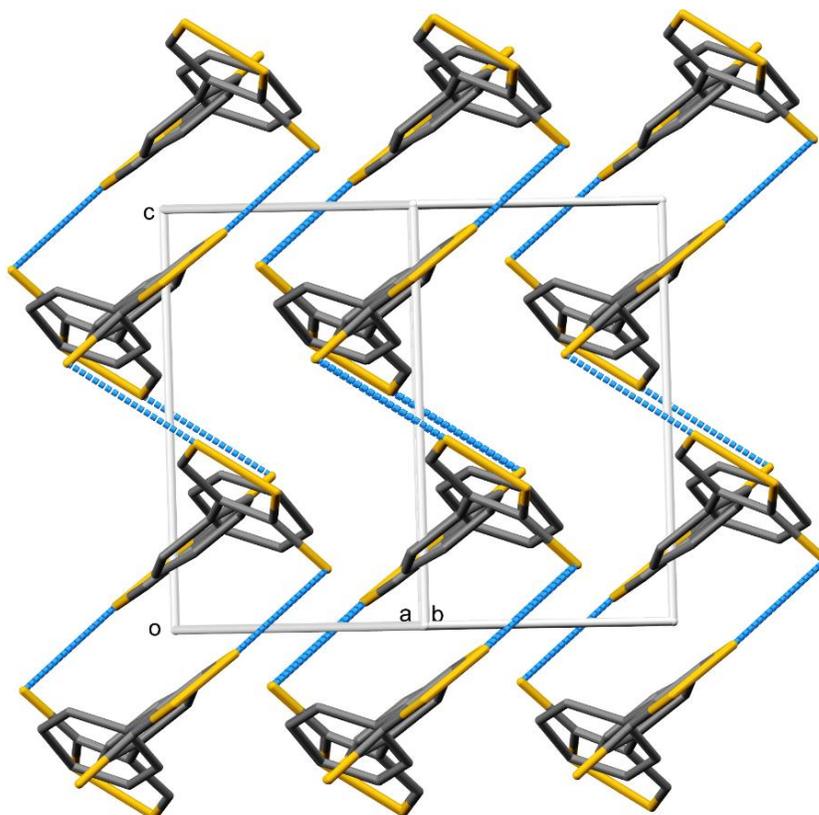


Figure 21. Vue selon la direction $[-1, 1, 0]$ de l'empilement moléculaire de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

I.4. Étude de la

**DIETHYL 2,2'-(TRISULFIDE-1,3-DIYL)
DIBENZOATE**

(Dérivé organique de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione)

I.4.1. Préparation de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate:

La molécule 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione peut être transformée en 4,5-benzo-1,2-dithione-3-one en utilisant l'oxyde de mercure (II) dans une solution d'acide acétique³¹. La même molécule peut être obtenue par le peroxyde de dibenzoyle dans une solution de benzène. Aussi, la réaction avec H₂O₂ à 30% conduit à la molécule 4,5-benzo-1,2-dithiol-3-thione-1-oxyde³².

Dans cette partie du travail, un nouveau dérivé a été préparé par la réaction de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione dissoute dans l'éthanol absolu avec l'acide chloraurique (HAuCl₄.3H₂O) dissout dans le tétrahydrofurane (THF). Le produit final a été obtenu par condensation bimoléculaire de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione (**Schéma 06**).

La structure du diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate a été confirmée par une étude de rayons X sur monocristal.

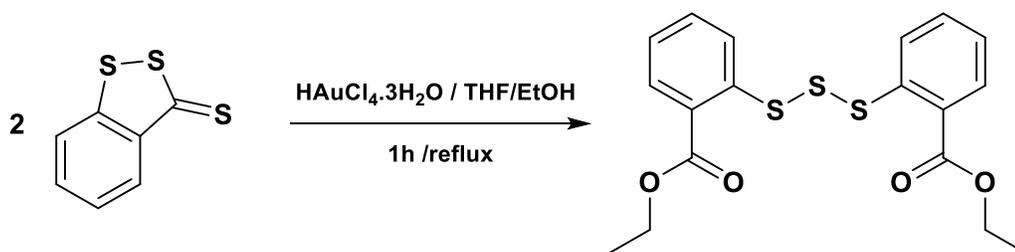


Schéma 06. Réaction de préparation de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate.

I.4.2. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal :

Le processus de cristallisation de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate préparée a été effectué dans une solution d'éther diéthylique en utilisant la technique d'évaporation lente à température ambiante. Après quelques jours, des cristaux appropriés pour l'étude des rayons X sur monocristal ont été obtenus.

Sur un diffractomètre Gemini kappa-géométrie (Agilent Technologies UK Ltd) qui est équipé d'un détecteur Atlas CCD avec Molybdène comme source rayon ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), un cristal convenable a été sélectionné et monté.

Le logiciel CrysAlisPro²² a été utilisé pour la collection des intensités à basse température (150 K), ainsi que pour l'indexation de réflexion, l'affinement des paramètres de maille, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du fond. Par la suite, des

faces modélisées du cristal²³ ont été utilisées pour une correction d'absorption analytique. L'ensemble résultant des hkl a été utilisé pour l'affinement et la résolution structurale, où la méthode directe SIR 97²⁴ a été appliquée. En plus, l'affinement des moindres carrés sur F2 a été obtenu avec l'utilisation du logiciel CRYSTALS²⁵.

A l'exception des atomes d'hydrogène qui ont été repositionnés géométriquement, tous les atomes ont été raffinés anisotropiquement. De plus, les atomes H ont été d'abord affinés avec des contraintes douces sur les angles et les longueurs de liaisons pour régulariser leur géométrie (C—H dans l'intervalle de 0.93 à 0.98 Å et N—H dans l'intervalle de 0.86 à 0.89 Å) et leur U_{iso} (H) (dans l'intervalle 1.2-1.5 fois U_{eq} de l'atome parent). Après, des contraintes rigides ont été appliquées pour l'affinement des positions.

L'étude des rayons X montre que la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate cristallisée dans une solution d'éther diéthylique a un système monoclinique avec un groupe d'espace $C2/c$ et des dimensions de maille suivantes : $a = 15.071$ (3) Å, $b = 4.4304$ (11) Å, $c = 27.422$ (9), $\beta = 106.59$ (3) ° et un $Z = 4$.

On résume dans le tableau suivant les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	$C_{18}H_{18}O_4S_3$
M_r	184.31
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $C2/c$
Température (K)	150
a, b, c (Å)	15.071 (3), 4.4304 (11), 27.422 (9)
β (°)	106.59 (3)
$V = (\text{Å}^3)$	1754.8 (8)
Z	4
Type de radiation	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	0.44
Dimensions du monocristal (mm)	$0.44 \times 0.19 \times 0.10$

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.872, 0.963
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [$I > 2.0\sigma(I)$]	6690, 2177, 1653
R_{int}	0.058
$(\sin \theta/\lambda) \max (\text{Å}^{-1})$	0.703

c. L'affinement :

$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.079, 0.166, 1.00
Nombre de réflexions	2175
Nombre de paramètres	142
Traitement de l'atome H	Paramètres contraints
Nombre de restraints	0
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} (e \text{ Å}^{-3})$	0.89, -1.00

Tableau 05. Données expérimentales de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate.

I.4.2.1. Description de la structure :

L'unité asymétrique englobe la moitié de la molécule de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate (les atomes étiquetés, **Figure 22**), et a une géométrie presque plane avec une déviation maximale de 0.114 (4) Å en prenant en considération l'atome d'oxygène dans la fonction carbonyle (C7=O1) du groupe ester. En outre, la longueur de la liaison S2—C1 est égale à 1.782 (5) Å.

La molécule entière est générée par une opération de symétrie d'un axe de rotation double avec un code de symétrie $-x+1, y, -z+3/2$ (**Figure 22**), et forme un angle dièdre de 77.33 ° pour C1—S2—S1—S2ⁱ.

La longueur de la liaison S—S équivalente à 2.0434 (17) Å et l'angle S2—S1—S2ⁱ de 106.91 (11) ° ont des valeurs typiques pour les groupes trisulfanyles. Par ailleurs, l'angle dièdre formé entre les deux cycles aromatiques situés dans la même molécule est de 80.99 °.

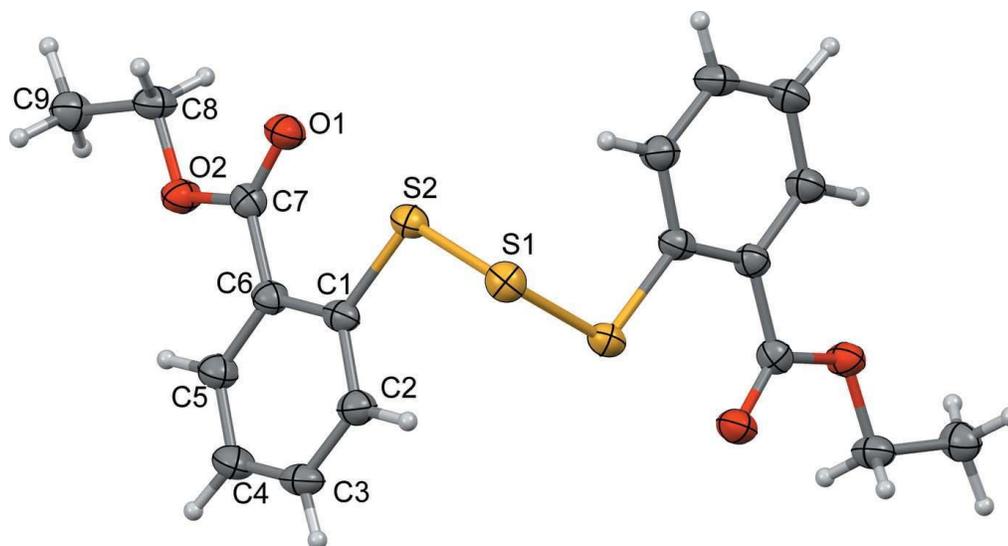


Figure 22. Structure de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl) dibenzoate avec ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%). Les atomes H sont sous forme de sphères de rayon arbitraire.

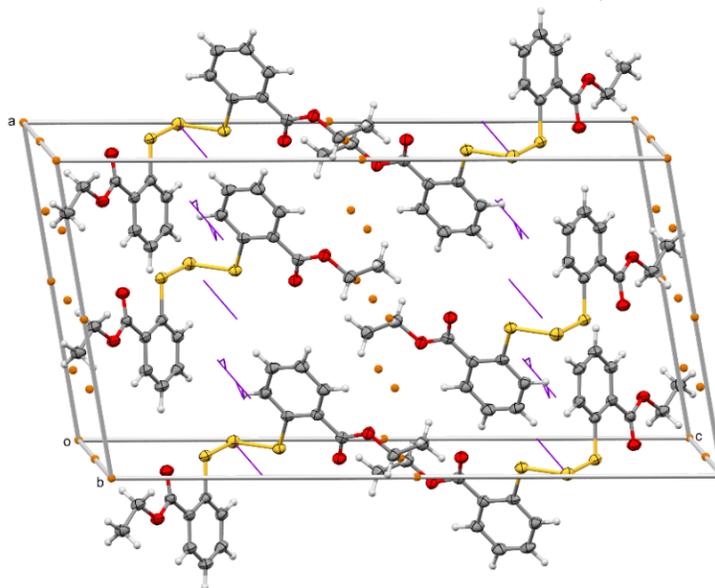


Figure 23. Vue de la maille cristalline de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate.

Dans la maille cristalline, on observe deux centres d'inversion à $[0,0,0]$ et à $[1/4, 1/4, 0]$, respectivement avec les opérations de symétrie $(-x, -y, -z)$ et $(1/2-x, 1/2-y, -z)$ (points orange, **Figure 23**). Un axe de rotation et un axe hélicoïdal sont observés dans la direction $[0, 1, 0]$ et sont respectivement positionnés à $0, y, 1/4$ et à $1/4, y, 1/4$ avec des opérations de symétrie respectives $(-x, y, 1/2-z)$ et $(1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$ (lignes violettes, **Figure 23**).

Quelques paramètres géométriques sont sélectionnés et résumés dans le tableau suivant :

Distances (Å)			
C1—C2	1.394 (6)	C8—O2	1.442 (5)
C1—S2	1.782 (4)	S1—S2 ⁱ	2.0434 (17)
C7—O2	1.342 (5)	S1—S2	2.0434 (17)
C7=O1	1.208 (5)		
Angles (°)			
C2—C1—S2	121.4 (4)	O2—C7—O1	122.5 (4)
C6—C1—S2	119.1 (3)	S2 ⁱ —S1—S2	106.91 (11)
C6—C7—O2	112.7 (4)	C1—S2—S1	105.12 (16)
C6—C7—O1	124.8 (4)	C8—O2—C7	115.1 (3)

Tableau 06. Paramètres géométriques sélectionnés pour la diétyl 2,2'-trisulfanediyldibenzoate.

I.4.2.2. Cohésion cristalline et interactions :

L'empilement moléculaire dans le réseau tridimensionnel est soutenu par des interactions d'empilement aromatique π - π légèrement déplacé où la plus courte séparation plan-et-plan est égale à 3.369 (7) Å (lignes bleues pointillées, **Figure 24 et 25**) et la plus courte séparation centroïde-et-centroïde est égale à 4.430 Å (points verts, **Figure 26**).

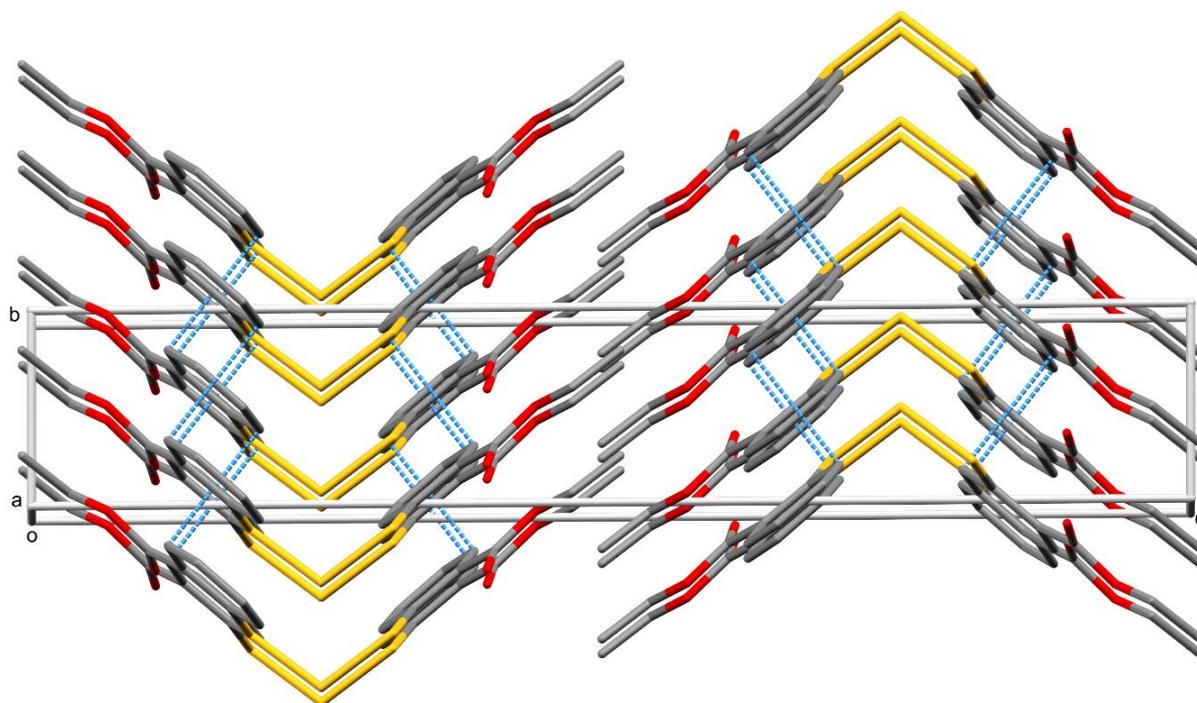


Figure 24. Vue le long de l'axe a du réseau cristallin montrant les interactions π - π aromatiques (plan-et-plans).

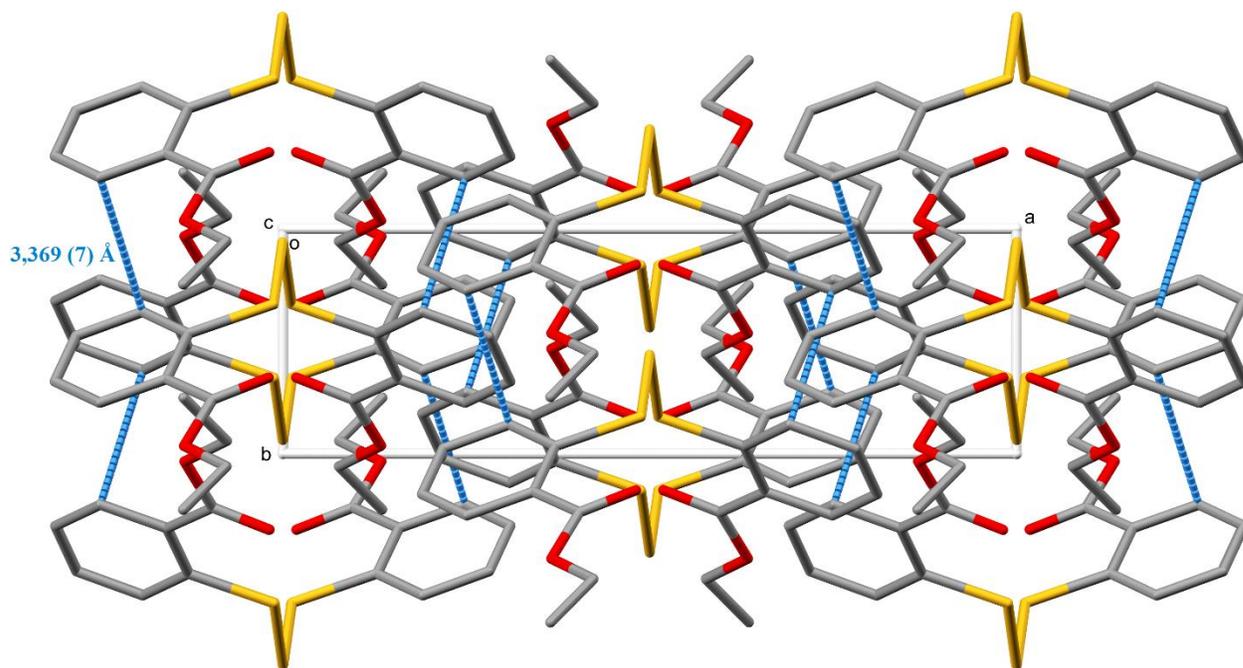


Figure 25. Vue le long de l'axe c du réseau cristallin montrant les interactions π - π aromatiques (plan-et-plans).

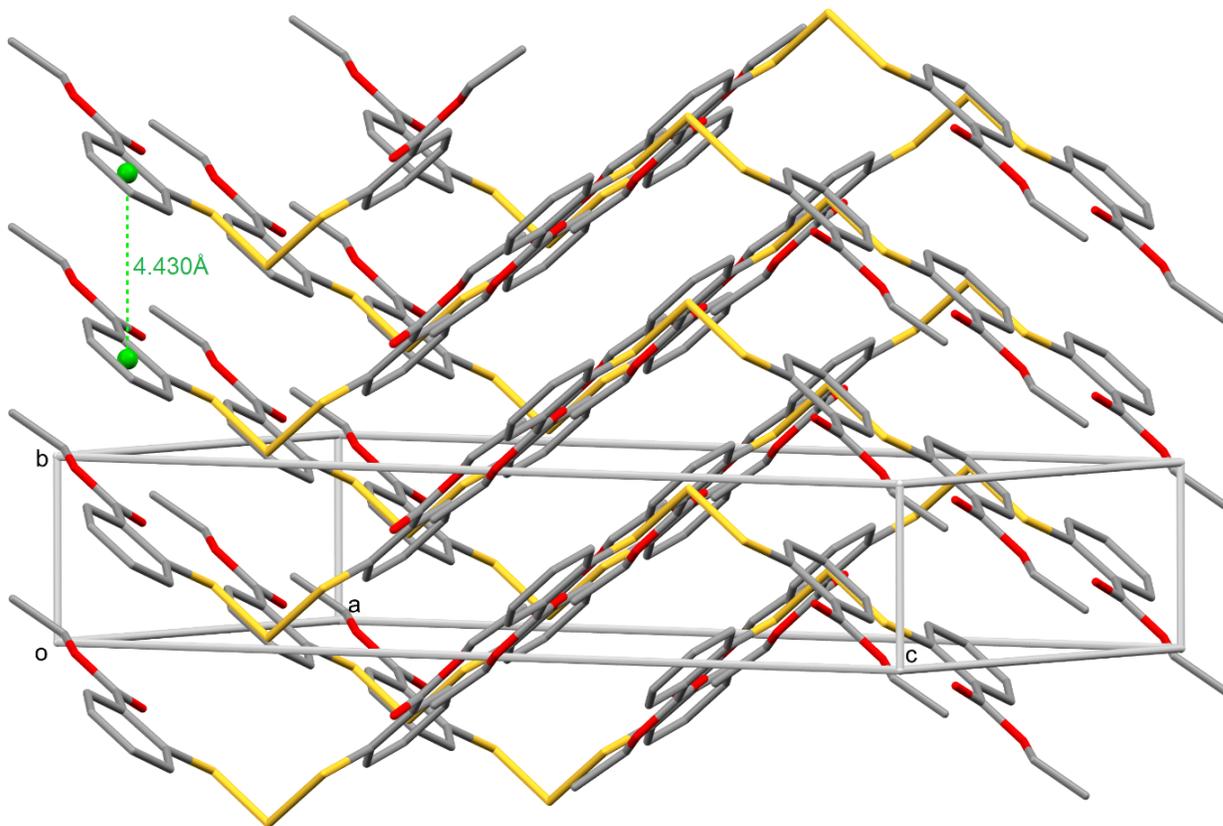


Figure 26. Vue du réseau cristallin montrant les interactions π - π aromatiques (centroïde-et-centroïde).

I.5. Étude de quelques

DERIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES
(À base de *3H*-1,2-benzodithiole-3-thione)

Les ligands soufrés sont connus d'être des bons donneurs dans le domaine de la chimie de coordination³³⁻³⁴. En revanche, les ligands soufrés de la famille dithiolethiones sont très peu exploités dans la synthèse des composés organométalliques. Bien que ces ligands soient des composés biologiquement actifs, le nombre de leurs complexes organométalliques synthétisés et étudiés reste très réduit.

La possibilité d'avoir des dérivés organométalliques, avec des potentialités semblables avec ceux des ligands originaux libres, a été une des fortes raisons derrière la réalisation d'une étude comparative de quelques complexes organométalliques préparés à partir des dithiolethiones utilisés comme des ligands de coordination.

I.5.1. Réactions de complexation avec des halogénures de mercure :

La réaction à température ambiante et à l'air libre de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione avec les halogénures de mercure (HgX_2 , X : Cl, Br, I) peut conduire aux complexes organométalliques sous forme de Trans di- μ -halogeno bis(halogeno(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)³⁵⁻³⁶.

La réaction de formation de ces derniers a été très rapide où des précipités ont été immédiatement formés après l'addition du ligand (Schéma 07).

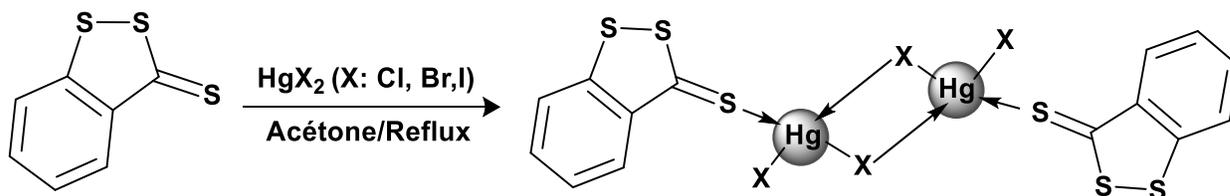


Schéma 07. Réaction de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione avec les halogénures de mercure (Trans di- μ -halogeno bis(halogeno(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure).

La comparaison entre les complexes de mercure et le ligand libre montre que les vibrations infrarouges de la liaison C=S sont passées de la valeur 1014 cm^{-1} chez le ligand libre (3H-1,2-benzodithiole-3-thione) à la valeur 998.1 cm^{-1} après la complexation avec le bromure de mercure (HgBr_2), et à la valeur 991.3 cm^{-1} après la complexation avec l'iodure de mercure (HgI_2). Ces décalages sont inférieurs aux calculs théoriques où les signaux infrarouges de la liaison C=S sont passés de la valeur 1011 cm^{-1} chez le ligand libre aux valeurs respectives 942 et 985 cm^{-1} pour la complexation avec HgBr_2 et HgI_2 .

L'étude comparative des vibrations infrarouges est résumée dans le tableau suivant :

Composés :	Ligand libre (cm ⁻¹)		Complexe du HgBr ₂ (cm ⁻¹)		Complexe du HgI ₂ (cm ⁻¹)	
	Expérience	Calcul Théorique	Expérience	Calcul Théorique	Expérience ³⁵⁻³⁶	Calcul Théorique
S—S	463, 518	497.7	339.4	237.6, 318.9	528.5	541.5
C=S	1014	1011.5	998.1	934.5, 942.8	991,3	984.7
S—Hg	/	/	322.1	330.7, 334.9	392.0	388.9
Hg—X terminaux	/	/	/	272.2, 281.8	258.5	260.3
Hg—X pontées	/	/	/	157.6, 188.7	167,8	162.4
C=C, C—C	1627, 1502, 1432, 1278,	1406, 1453, 1473, 1616	1431, 1537, 1581	1391, 1431, 1606, 1609	1447	1314
C—H	3052, 756, 747	748, 3092, 3115, 3143	767	767, 3100, 3118, 3123	3051	3089

Tableau 07. Comparaison des vibrations infrarouges des complexes mercuriques (Valeurs expérimentales et calculs théoriques).

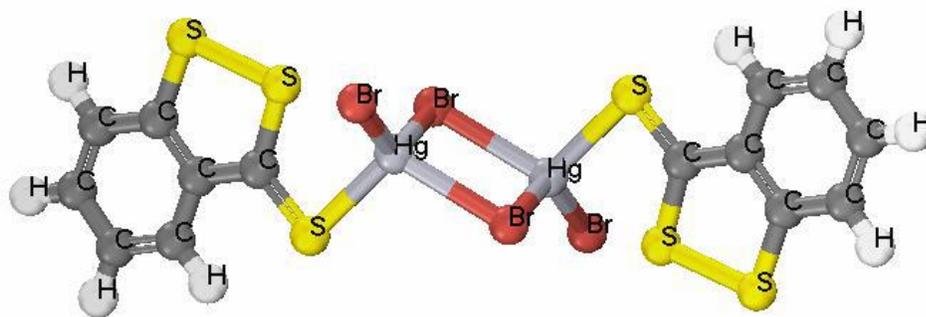


Figure 27. Structure de la molécule Trans di-μ-bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II) modélisée théoriquement.

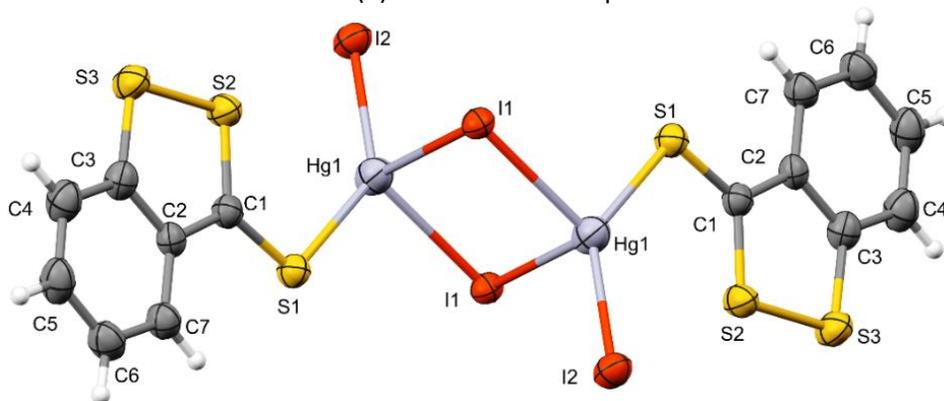


Figure 28. Structure de la Trans di-μ-iodido bis(iodido(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)³⁵.

I.5.2. Réactions de complexation avec le tétrachlorure d'étain et le dichlorure de cobalt :

I.5.2.1. Complexation avec le tétrachlorure d'étain :

Le tétrachlorure d'étain (SnCl_4) réagit avec la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4) pour donner un complexe stable de couleur jaune orangé, selon le schéma réactionnel suivant :

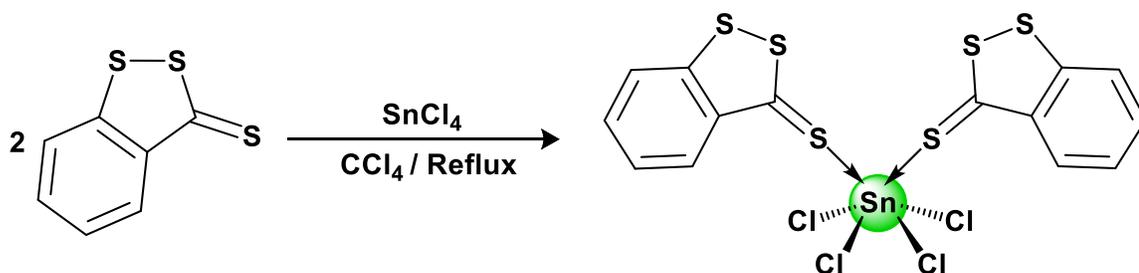


Schéma 08. Réaction de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le SnCl_4 .

I.5.2.2. Complexation avec le dichlorure de cobalt :

La réaction de complexation de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione avec le dichlorure de cobalt (CoCl_2) dans un milieu d'acétone donne un composé stable de couleur orangée, selon le schéma réactionnel suivant :

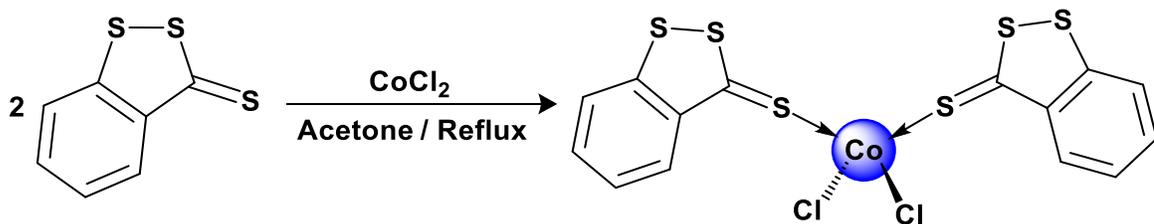


Schéma 09. Réaction de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le CoCl_2 .

I.5.2.3. Comparaison des données infrarouges :

L'étude infrarouge comparative entre les deux complexes de l'étain et du cobalt avec le ligand libre montre que les vibrations infrarouges de la liaison $\text{C}=\text{S}$ sont passées de la valeur 1014 cm^{-1} chez le ligand libre (3H-1,2-benzodithiole-3-thione) à la valeur 1004.8 cm^{-1} après la complexation avec le tétrachlorure d'étain, et à la valeur 1010.6 cm^{-1} après la complexation avec le chlorure de cobalt. Par ailleurs, ces décalages sont inférieurs aux calculs théoriques où les signaux infrarouges de la liaison $\text{C}=\text{S}$ sont passés de la valeur 1011.5 cm^{-1} chez le ligand libre aux valeurs 1001.3 et 995.8 cm^{-1} respectivement pour les complexes de SnCl_4 et CoCl_2 .

Cette étude comparative est résumée dans le tableau suivant :

Composés :	Ligand libre (cm ⁻¹)		Complexe du SnCl ₄ (cm ⁻¹)		Complexe du CoCl ₂ (cm ⁻¹)	
	Expérience	Calcul Théorique	Expérience	Calcul Théorique	Expérience	Calcul Théorique
S—S	463, 518	497.7	478, 568	481.1, 606.3	520.7	483.2, 491.4
C=S	1014	1011.5	1004.8	1001.3	1010.6	995.8,
M—S	/	/	/	300.4, 384.8, 410.8	381.9	326.9, 303.9, 388.8
M—Cl terminaux	/	/	/	223.4, 286.9, 335.7		360.2
C=C, C—C	1627, 1502, 1432, 1278,	1406, 1453, 1473, 1616	1166.4, 1431.6, 1442.4, 1577.2, 1612.8	1186.6, 1440, 1566.3, 1577, 1620.4, 1621.1	1431.1, 1545.8, 1581.5	1438, 1574.9, 1613.5, 1616.8
C—H	3052, 756, 747	748, 3092, 3115, 3143	760.75, 1025.50, 3073.05	775.3, 812.2, 1022.9, 3100.9, 3161	752.2	734.7, 742.7, 3101.3, 3129.7

Tableau 08. Comparaison des vibrations infrarouges des complexes de cobalt et de l'étain (Valeurs expérimentales et calculs théoriques).

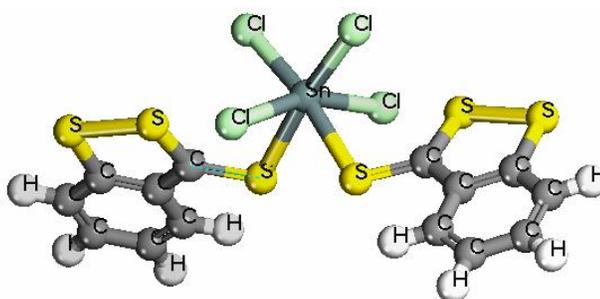


Figure 29. Structure de la tétrachloro bis(4,5-benzo-DTT) étain (IV) modélisée théoriquement.

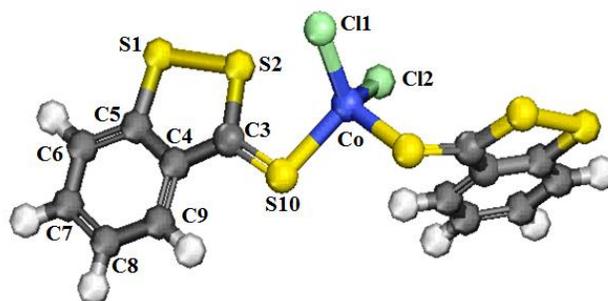


Figure 30. Structure de la dichloro bis(4,5-benzo-DTT) cobalt (II) modélisée théoriquement.

I.5.3. Réactions de complexation avec le fer carbonyle :

La réaction de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione avec le nonacarbonyle de difer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ dans le tétrahydrofurane (THF) utilisé comme solvant donne une ouverture du cycle à cinq atomes et conduit au complexe $(\text{C}_{19}\text{H}_4\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{S}_3)^{37}$ (Composé A, **Schéma 10**). En plus, la réaction de substitution de ce dernier avec deux équivalents de tri-méthyl phosphite $\text{P}(\text{OMe})_3$ dans l'acétone donne deux complexes différents, où le premier est le $(\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{23}\text{O}_{16}\text{P}_2\text{H}_{22})^{38}$ résultant d'une réaction de bi-substitution (Composé B, **Schéma 10**) et le deuxième est le $(\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{21}\text{O}_{14}\text{PH}_{13})^{39}$ obtenu par une réaction de mono-substitution (Composé C, **Schéma 10**). Par ailleurs, la réaction de substitution avec le tri-phényle phosphine dans une solution d'acétone donne un seul complexe, le $(\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19})^{40}$ (Composé D, **Schéma 10**).

La préparation des quatre complexes est montrée dans le schéma réactionnel suivant :

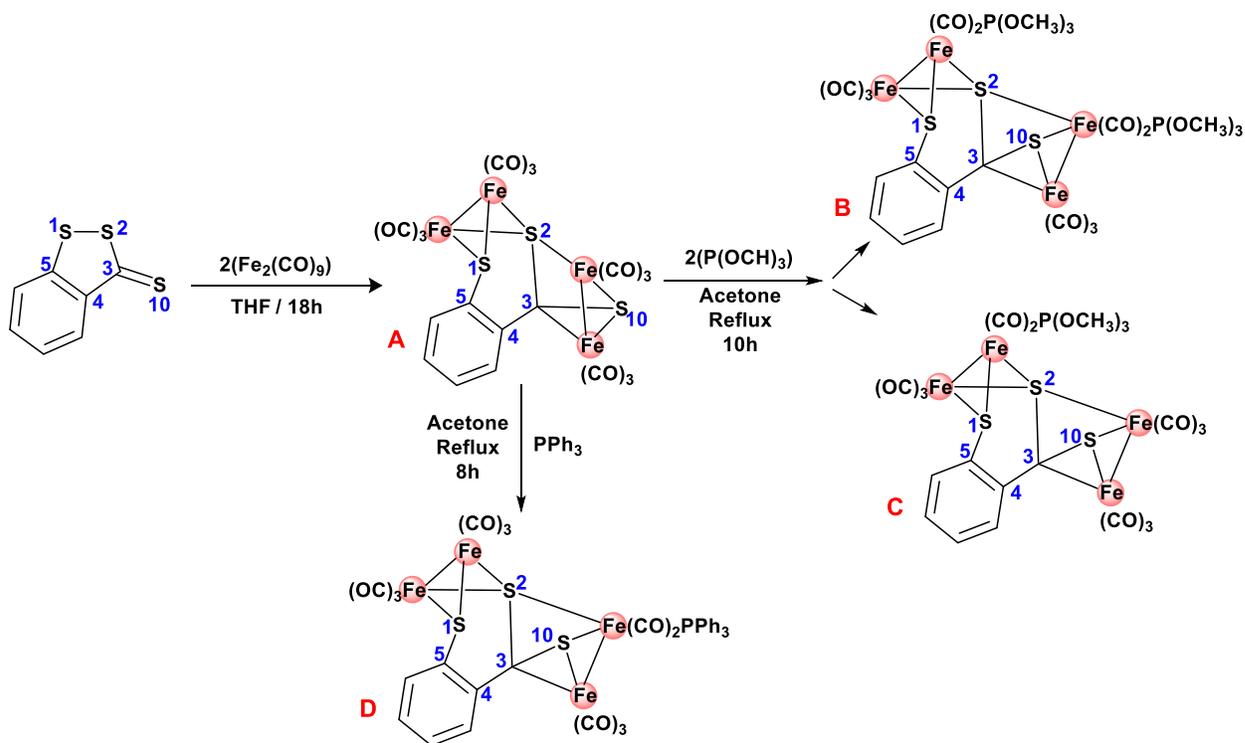


Schéma 10. Réaction de préparation des complexes du fer carbonyle.

L'étude comparative des distances des liaisons entre les atomes numérotés en bleu (**Schéma 10**) montre, après l'ouverture du cycle à cinq atomes, que la liaison C3—S10 n'est plus une liaison double et sa valeur est devenue comparable à celle de la liaison simple C5—S1. Les détails de la comparaison sont résumés dans le tableau suivant :

Les distances des liaisons	Ligand libre-1 ^{er} polymorphe	Ligand libre-2 ^{ème} polymorphe	Complexe ³⁷ A	Complexe ³⁸ B	Complexe ³⁹ C	Complexe ⁴⁰ D
C4—C3	1.440 (5)	1.453 (4)	1.470(1)	1.483(4)	1.472(4)	1.467(4)
C5—S1	1.751 (3)	1.738 (4)	1.780(8)	1.781(3)	1.779(3)	1.783(4)
C3—S2	1.731 (3)	1.726 (4)	1.791(7)	1.773(3)	1.784(3)	1.788(3)
C3—S10	1.653 (3)	1.645 (3)	1.766(8)	1.773(3)	1.775(3)	1.784(3)

Tableau 09. Comparaison de quelques distances du ligand libre avec celles des différents complexes du fer carbonyle.

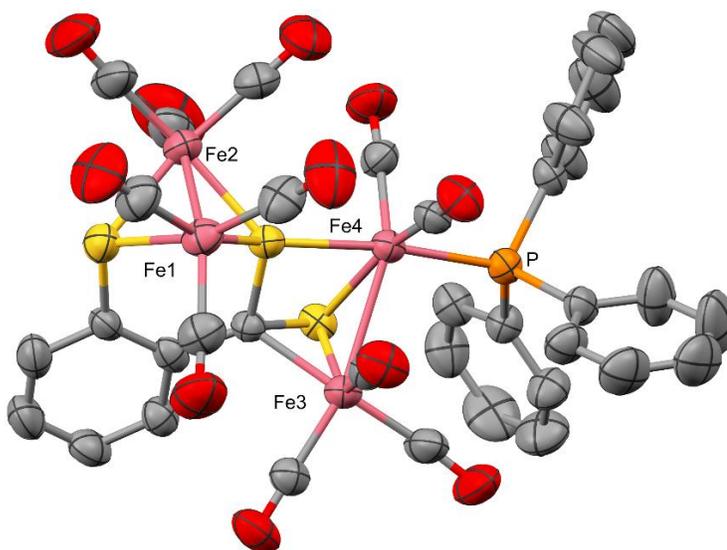


Figure 31. Le complexe D ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19}$)⁴⁰

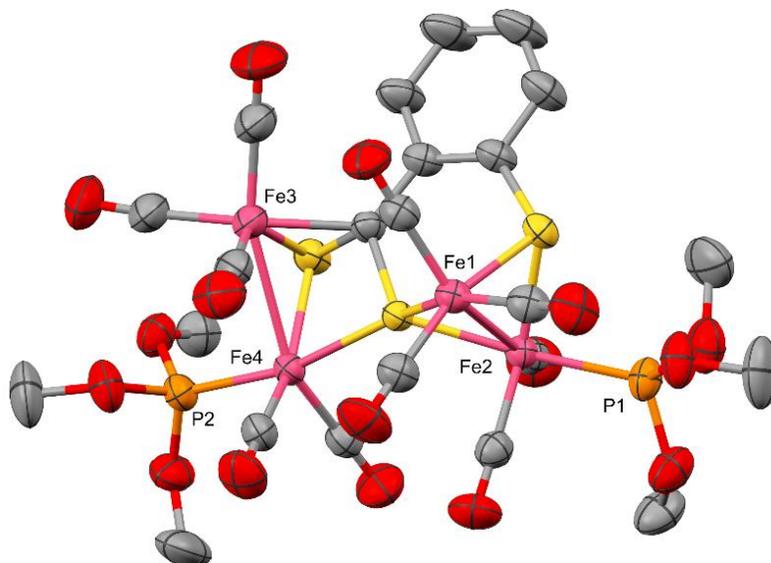


Figure 32. Le complexe B ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{23}\text{O}_{16}\text{P}_2\text{H}_{22}$)³⁸

I.5.3.1. Étude Infrarouge :

Dans les spectres infrarouges (**Figure 33**), on remarque la disparition la bande de la double liaison C=S à 1014 cm^{-1} après la complexation avec le fer carbonyle. Cela explique que cette liaison a été transformée en une liaison simple. Les spectres montrent aussi des bandes faibles vers 700 cm^{-1} assignés aux vibrations de déformations des liaisons C—H. On observe aussi dans tous les spectres la présence des bandes entre 3050 et 3060 cm^{-1} attribués aux vibrations des liaisons aromatiques C—H (Csp^2). En revanche, le spectre du complexe C montre des vibrations à 2951 et à 2843 cm^{-1} indiquant la présence des liaisons de type C—H (Csp^3). Le complexe C montre également une bande intense vers 1036 cm^{-1} qui est assigné à la liaison P—O⁴¹. Les énormes bandes apparus vers 2000 cm^{-1} représentent la présence des carbonyles (C=O) de type Fe—C=O terminal⁴². Par contre, Les bandes vers 600 cm^{-1} caractérisant les carbonyles Fe—C=O pontés⁴² sont complètement absents ce qui indique que le fer carbonyle est coordonné avec le ligand.

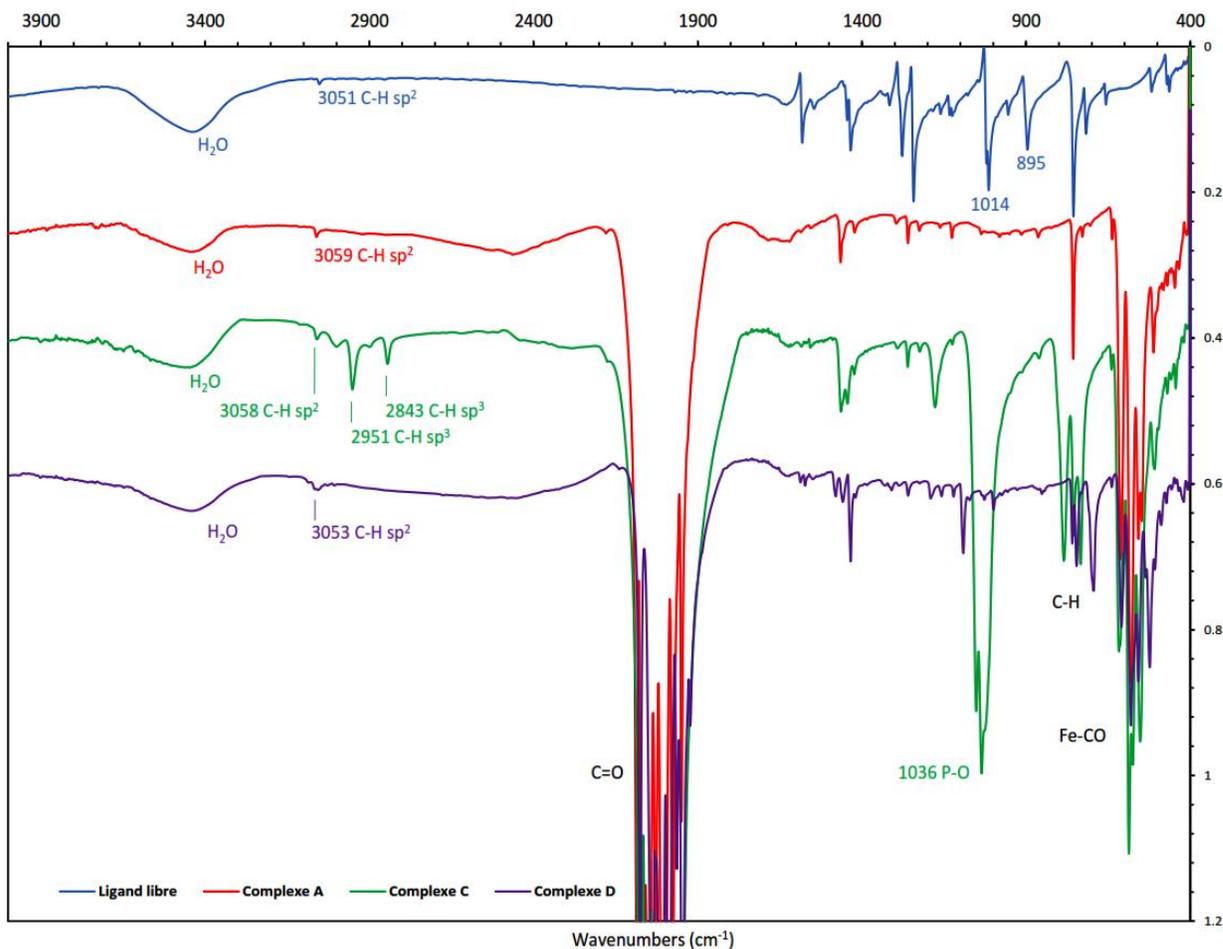


Figure 33. Spectres IR des complexes du fer carbonyle : A, C et D avec le spectre du ligand libre.

I.5.3.2. Stabilité thermique :

Les analyses thermiques ont été performées à l'aide de l'appareil METTLER TOLEDO-TGA 2-Analyseur thermogravimétrique grand four (GF), où la température a été progressivement augmentée de 5 °C/min.

Les analyses gravimétriques ont montré que le complexe A reste stable jusqu'à 160 °C à la différence des complexes C et D qui débutent la décomposition dès la température 144 °C (**Figure 34**).

A partir de la température 160 °C, le complexe A a commencé la décomposition par perdre les douze groupes carbonyles qui représentent 43.4% de la masse et qui ont presque tous disparu vers la température 210 °C. Ensuite, entre les températures 210 et 280 °C, un dégagement éventuel de H₂S et de H₂ s'est produit représentant 4.6% de la masse. De ce fait, la décomposition totale du complexe A a conduit à une perte totale de 48% de la masse.

D'autre part, le complexe C a commencé à perdre les onze carbonyles à partir de la température 144 °C et cela peut s'accompagner par une libération de trois molécules de méthanol ce qui conduit à une perte totale de 47% de la masse après décomposition totale du complexe C.

Enfin, le complexe D commence la décomposition à partir de la température 144 °C par perdre d'abord deux carbonyles rattachés à l'atome Fe₄, ce qui représente environ 6% de la masse, puis à perdre les autres neuf carbonyles qui représentent environ 26% de la masse, puis à perdre une quantité de 30.5% de la masse ce qui peut être lié à la libération des PPh₃, H₂S et H₂. De ce fait, la décomposition totale du complexe D a conduit à une perte totale de 62% de la masse.

Les diagrammes ATG des trois complexes A, C et D affichent des étapes de décomposition chevauchées et la distinction entre eux reste approximative, ce qui donne aussi des valeurs de pertes de la masse approximatives.

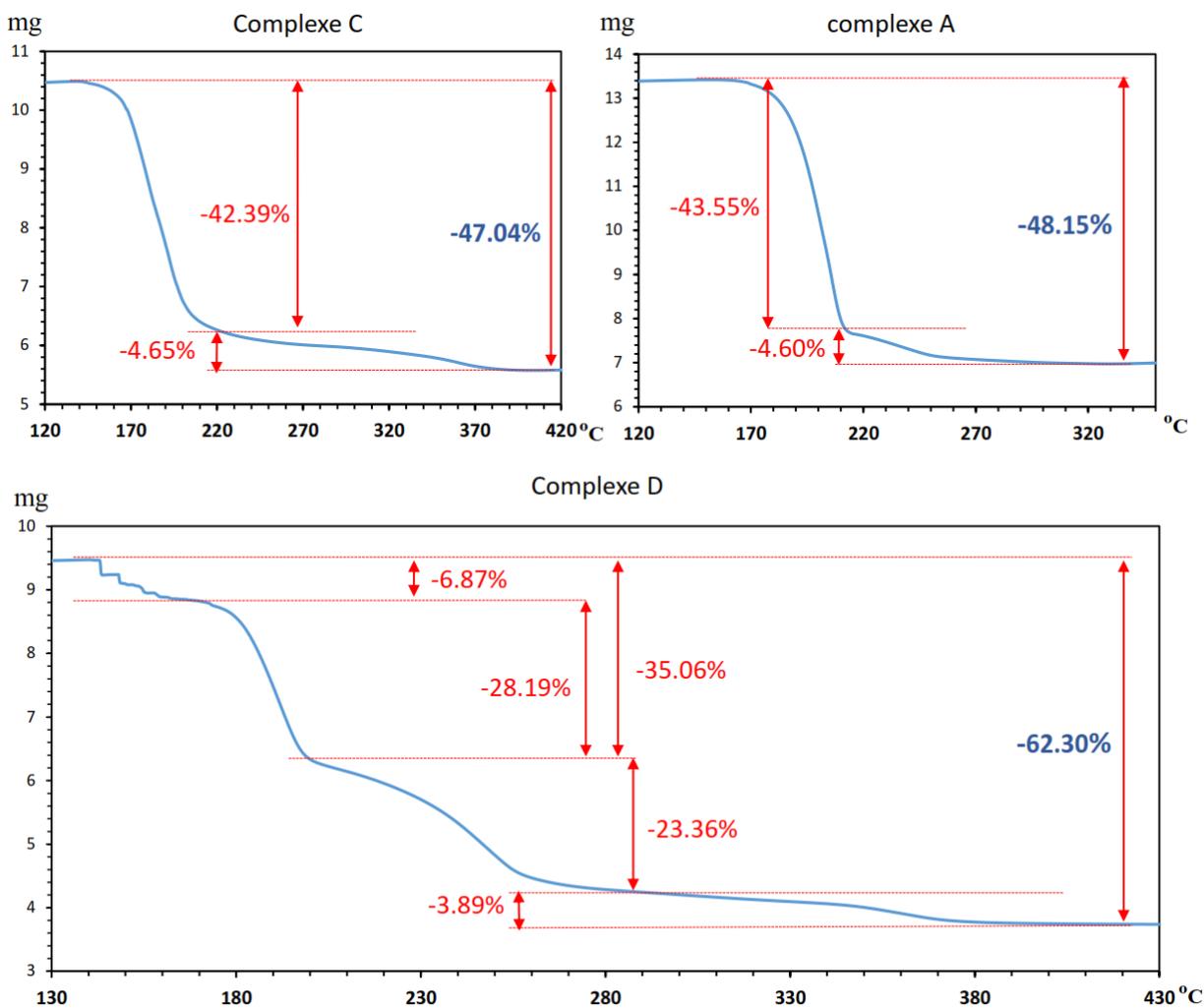


Figure 34. Diagrammes ATG des complexes A, C et D.

I.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, la synthèse de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione a été réalisée avec un rendement de 80%. La caractérisation a été assurée par les méthodes spectroscopiques (RMN, IR), et deux différents polymorphes ont été cristallisés et étudiés par les rayons X. Aussi, la réaction de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione avec l'acide aurique a conduit à une condensation bimoléculaire et a produit la molécule diethyl 2,2'-trisulfanediyldibenzoate.

L'étude de quelques complexes organométalliques, préparés à base de 3H-1,2-benzodithiole-3-thione comme ligand, a résulté des valeurs caractéristiques qui ont subi un décalage après la coordination avec un métal.

On a mentionné l'exemple de la vibration de la liaison C=S qui passe de la valeur 1014 cm⁻¹ chez le ligand libre à la valeur 1004.8 cm⁻¹ chez le complexe avec SnCl₄.

La comparaison entre le ligand libre et ses complexes du fer carbonyle résulte que la complexation conduit à l'ouverture du cycle à cinq et à la transformation de la liaison thiocarbonyl (C=S) à une liaison simple.

Les références :

1. Lee, S. K.; Song, L.; Mata-Greenwood, E.; Kelloff, G. J.; Steele, V. E.; Pezzuto, J. M., Modulation of in vitro biomarkers of the carcinogenic process by chemopreventive agents. *Anticancer Res.* **1999**, *19* (1A), 35-44.
2. Brooks, S. C.; Brooks, J. S.; Lee, W. H.; Lee, M. G.; Kim, S. G., Therapeutic potential of dithiolethiones for hepatic diseases. *Pharmacol. Ther.* **2009**, *124* (1), 31-43.
3. Drochioiu, G.; Tudorachi, L.; Murariu, M., NOSH aspirin may have a protective role in Alzheimer's disease. *Medical Hypotheses* **2015**, *84* (3), 262-267.
4. Bhattacharyya, S.; Zhou, H.; Seiner, D. R.; Gates, K. S., Inactivation of protein tyrosine phosphatases by oltipraz and other cancer chemopreventive 1,2-dithiole-3-thiones. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18* (16), 5945-5949.
5. Epstein, J. B.; Decoteau, W. E.; Wilkinson, A., Effect of Sialor in treatment of xerostomia in Sjogren's syndrome. *Oral surgery, oral medicine, and oral pathology* **1983**, *56* (5), 495-9.
6. Belkacemi, Y.; Rat, P.; Piel, G.; La Roche, B.; Christen, M. O.; Sergent, G.; Touboul, E.; Warnet, J. M., Anethole dithiolethione (ADT; Sulfarlem (R)) protects in vitro bovine lens epithelial cells (BLEC) against ionizing radiation (IR). *Free Radic. Biol. Med.* **2002**, *33*, S219-S220.
7. Drukarch, B.; Flier, J.; Jongenelen, M. C. A.; Andringa, G.; Schoffemeer, M. A. N., The antioxidant anethole dithiolethione inhibits monoamine oxidase-B but not monoamine oxidase A activity in extracts of cultured astrocytes. *Journal of Neural Transmission* **2006**, *113* (5), 593-598.
8. Li, K. R.; Yang, S. Q.; Gong, Y. Q.; Yang, H.; Li, X. M.; Zhao, Y. X.; Yao, J.; Jiang, Q.; Cao, C., 3H-1,2-dithiole-3-thione protects retinal pigment epithelium cells against Ultra-violet radiation via activation of Akt-mTORC1-dependent Nrf2-HO-1 signaling. *Sci Rep* **2016**, *6*, 13.
9. Russell, G. K.; Gupta, R. C.; Vadhanam, M. V., Effect of phytochemical intervention on dibenzo a,l pyrene-induced DNA adduct formation. *Mutat. Res.-Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* **2015**, *774*, 25-32.
10. Wu, T. Y.; Huang, Y.; Zhang, C. Y.; Su, Z. Y.; Boyanapalli, S.; Khor, T. O.; Wang, H.; Lin, H. X.; Gounder, M.; Kagan, L.; Androulakis, I. P.; Kong, A. N. T., Pharmacokinetics and pharmacodynamics of 3,3'-diindolylmethane (DIM) in regulating gene expression of phase II drug metabolizing enzymes. *J. Pharmacokinet. Pharmacodyn.* **2015**, *42* (4), 401-408.
11. Hasegawa, U.; Tateishi, N.; Uyama, H.; van der Vlies, A. J., Hydrolysis-Sensitive Dithiolethione Prodrug Micelles. *Macromol. Biosci.* **2015**, *15* (11), 1512-1522.
12. Kelley, M. J.; Glaser, E. M.; Hemdon, J. E.; Becker, F.; Bhagat, R.; Zhang, Y. J.; Santella, R. M.; Carmella, S. G.; Hecht, S. S.; Gallot, L.; Schilder, L.; Crowell, J. A.; Perloff, M.; Folz, R. J.; Bergan, R. C., Safety and efficacy of weekly oral oltipraz in chronic smokers. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **2005**, *14* (4), 892-899.
13. Prochaska, H. J.; Fernandes, C. L.; Pantoja, R. M.; Chavan, S. J., Inhibition of human immunodeficiency virus type 1 long terminal repeat-driven transcription by an in vivo metabolite of oltipraz: Implications for antiretroviral therapy. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1996**, *221* (3), 548-553.
14. Li, L.; Rossoni, G.; Sparatore, A.; Lee, L. C.; Del Soldato, P.; Moore, P. K., Anti-inflammatory and gastrointestinal effects of a novel diclofenac derivative. *Free Radic. Biol. Med.* **2007**, *42* (5), 706-719.
15. Wallace, J. L.; Caliendo, G.; Santagada, V.; Cirino, G.; Fiorucci, S., Gastrointestinal safety and anti-inflammatory effects of a hydrogen sulfide-releasing diclofenac derivative in the rat. *Gastroenterology* **2007**, *132* (1), 261-271.
16. Pazdro, R.; Burgess, J. R., The Antioxidant 3H-1,2-Dithiole-3-Thione Potentiates Advanced Glycation End-Product-Induced Oxidative Stress in SH-SY5Y Cells. *Exp. Diabetes Res.* **2012**, *8*.

17. Kuo, P.-C.; Brown, D. A.; Scofield, B. A.; Yu, I. C.; Chang, F.-L.; Wang, P.-Y.; Yen, J.-H., 3H-1,2-dithiole-3-thione as a novel therapeutic agent for the treatment of experimental autoimmune encephalomyelitis. *Brain, Behavior, and Immunity* **2016**, *57*, 173-186.
18. Jin, H. W.; Jiang, D.; Gao, J. R.; Qiang, G. R.; Gong, Y., A FACILE SYNTHESIS OF 3H-BENZO 1,2-DITHIOLE-3-THIONES AND THEIR CONDENSATION WITH ACTIVE METHYLENE COMPOUNDS. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186* (12), 2341-2349.
19. El-Barbary, A. A.; Clausen, K.; Lawesson, S. O., Studies on organophosphorus compounds11Part XXXIII. Part XXXII, K.A. Jørgensen, R. Shabana, S. Scheibye and S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **89**, 247 (1980). *Tetrahedron* **1980**, *36* (22), 3309-3315.
20. Klingsberg, E.; Schreibe, Am, 1,2-DITHIOLIUM CATION - A NEW PSEUDOAROMATIC SYSTEM .2. CONDENSATION OF PHENYL-1,2-DITHIOLIUM SALTS WITH TERTIARY AROMATIC AMINES. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (15), 2941-&.
21. Rudd, M. D., 2011 Changes to Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186* (1), 1-1.
22. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).
23. Clark, R. C.; Reid, J. S., The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica Section A* **1995**, *51* (6), 887-897.
24. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (1), 115-119.
25. Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J., CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36* (6), 1487.
26. Wei, C. H., STRUCTURE OF 3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONE. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1768-1770.
27. Wei, C. H., STRUCTURE OF 4-METHYL-5-(2-PYRAZINYL)-3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONE (OLTIPRAZ), C₈H₆N₂S₃ - A NEW ANTI-SCHISTOSOMAL DRUG. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39* (AUG), 1079-1082.
28. Brown, D. A.; Betharia, S.; Yen, J. H.; Tran, Q.; Mistry, H.; Smith, K., Synthesis and structure-activity relationships study of dithiolethiones as inducers of glutathione in the SH-SY5Y neuroblastoma cell line. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2014**, *24* (24), 5829-5831.
29. Fields, E. K., Synthesis of 4-Aryl-1,2-dithiole-3-thiones by Reaction of Cumenes with Sulfur. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (16), 4255-4257.
30. Wei, C. H., STRUCTURES OF 2 ISOMERS OF PHENYL-3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONE. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 1836-1839.
31. Seizo, T.; Kazuhiko, H.; Seizi, K., SULFINES IN THE OXIDATIONS OF 1,2-DITHIOLE-3-THIONES. *Chemistry Letters* **1980**, *9* (6), 619-620.
32. Salvetti, R.; Martinetti, G.; Ubiali, D.; Pregnotato, M.; Pagani, G., 1,2-Dithiolan-3-ones and derivatives structurally related to leinamycin. Synthesis and biological evaluation. *Il Farmaco* **2003**, *58* (9), 995-998.
33. Tzur, E.; Ivry, E.; Diesendruck, C. E.; Vidavsky, Y.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G., Stability and activity of cis-dichloro ruthenium olefin metathesis precatalysts bearing chelating sulfur alkylidenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *769*, 24-28.
34. Chen, L.; Wang, M.; Gloaguen, F.; Zheng, D. H.; Zhang, P. L.; Sun, L. C., Multielectron-Transfer Templates via Consecutive Two-Electron Transformations: Iron-Sulfur Complexes Relevant to Biological Enzymes. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18* (44), 13968-13973.

35. Laifa, E. A.; Bendjeddou, L.; Boudraa, N.; Dahaoui, S.; Lecomte, C., trans-Di-[μ]-iodido-bis[(3H-1,2-benzodithiole-3-thione)iodidomercury(II)]. *Acta Crystallographica Section E* **2009**, 65 (9), m1080-m1081.
36. EL-Adoui Laifa, Khaled Boukebbous., Abdelkarim Houam, Adnan Mohamed, Hassan Kermadjic, Khelifi Touhami Fatima., Study on the Mercury (II) Complex of 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione by IR, Theoretically and X- Ray. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2010**, 4 (29).
37. Bird, P. H.; Siriwardane, U.; Shaver, A.; Lopez, O.; Harpp, D. N., An unusual bonding mode for a dithiocarboxylate ligand: a tetradentate interaction; X-ray crystal structure of the product of the reaction of nonacarbonyl-di-iron with 1,2-benzodithiole-3-thione. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, (11), 513-514.
38. Laifa, E. A.; Benali-Cherif, N., Decacarbonyl([μ]-4-2-thiodithiobenzoato-[κ]-4C,S,S',S'')(trimethyl phosphite)tetrafer. *Acta Crystallographica Section E* **2003**, 59 (5), m283-m285.
39. Laifa, E. A.; Benali-Cherif, N.; Merazig, H., Undecacarbonyl([μ]-4-2-thiodithiobenzoato-[κ]-4C,S,S',S'')(trimethylphosphite)tetrafer. *Acta Crystallographica Section E* **2003**, 59 (3), m108-m110.
40. Laifa, E. A.; Benali-Cherif, N.; Berrah, F., Undecacarbonyl([μ]-4-2-thiodithiobenzoato-[κ]-4C,S,S',S'')(triphenylphosphine)tetrafer. *Acta Crystallographica Section E* **2003**, 59 (2), m80-m82.
41. Thomas, L. C.; Chittenden, R. A., Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds—II. P • O • (X) bonds. *Spectrochimica Acta* **1964**, 20 (3), 489-502.
42. Safa, M.; Dong, Z. H.; Song, Y.; Huang, Y. N., Examining the structural changes in Fe-2(CO)(9) under high external pressures by Raman spectroscopy. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2007**, 85 (10), 866-872.

CHAPITRE II

LES 1,2-DITHIOLE-3-ONES

Étude de la :

4,5-DICHLORO-3H-1,2-DITHIOLE-3-ONE

Et de son dérivé :

5-ANILINO-4-CHLORO-3H-1,2-DITHIOL-3-ONE

II.1. Introduction :

Les composés 3H-1,2-dithiole-3-ones (Dithioleones ou DTO) sont des dérivés des 1,2-dithiole-3-thiones et peuvent également présenter des propriétés biologiques très intéressantes¹⁻⁴. Généralement, ce sont des composés très stables à la température ambiante et à l'air libre et peuvent être préparés via une réaction d'oxydation d'un 1,2-dithiole-3-thione par un oxydant fort comme l'acétate de mercure¹ ((AcO)₂Hg) ou le permanganate de potassium² (KMnO₄) qui transforme le groupe thiocarbonyle en groupe carbonyle.

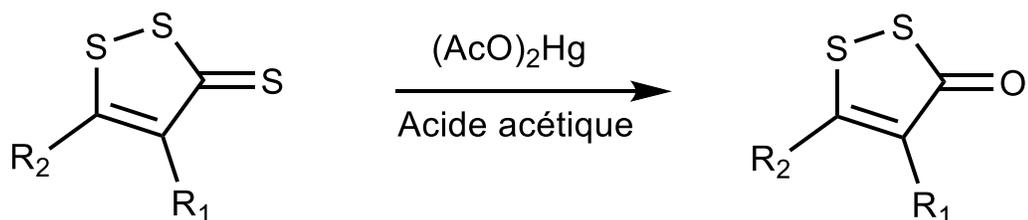


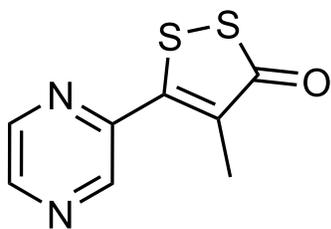
Schéma 01. Réaction d'oxydation des DTT en DTO.

Selon les substitués R₁ et R₂ et en utilisant l'acétate de mercure suivant le schéma réactionnel précédent⁵ (**Schéma 01**), un nombre important de 1,2-dithiole-3-thiones peut être converti en 1,2-dithiole-3-ones (**Schéma 02**) avec des rendements allant du modéré au bon. Certains rendements obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

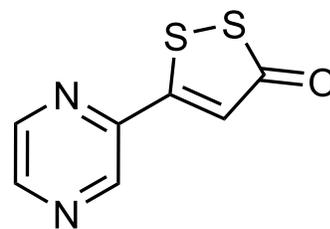
R ₁	R ₂	Rendement %
H	Butyle	70
Cl	Éthyle	43
H	Phényle	26
H	Éthyle	30
H	Cyclopentyle	57
H	Octyle	54
H	p-chlorophenyle	18
H	p-bromophenyle	21
H	p-methoxyphenyle	43

Tableau 01. Quelques rendements de la conversion des DTT en DTO⁵.

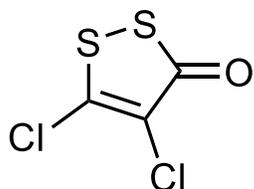
Dans cette partie du travail, deux 1,2-dithiole-3-ones ont été étudiés et leurs caractéristiques principales ont été comparées avec celles des DTT préparés dans le chapitre précédent.



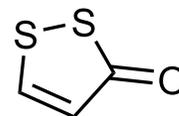
4-Methyl-5-pyrazinyl-3H-1,2-dithiole-3-one



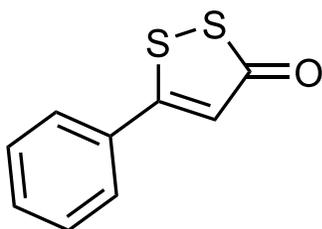
5-Pyrazinyl-3H-1,2-dithiole-3-one



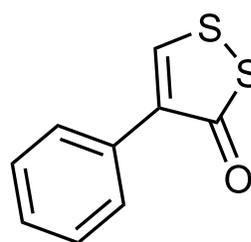
4,5-Dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one



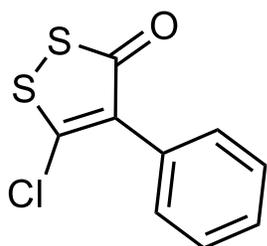
3H-1,2-Dithiole-3-one



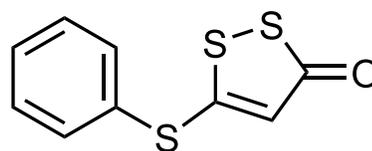
5-Phenyl-3H-1,2-dithiole-3-one



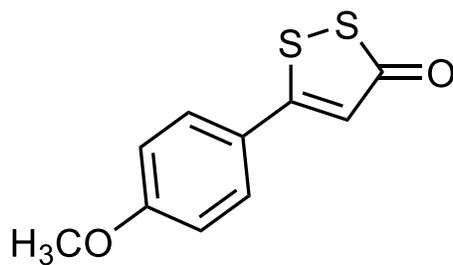
4-Phenyl-3H-1,2-dithiole-3-one



5-Chloro-4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-one



5-SPhenyl-3H-1,2-dithiole-3-one



5-(4-methoxyphenyl)-3H-1,2-dithiole-3-one



4,5-benzo-3H-1,2-dithiole-3-one

Schéma 02. Quelques dérivés du 3H-1,2-dithiole-3-one.

II.2. Préparation de la 5-aniline-3H-4-chloro-2,3-dithiole-3-one :

Parmi les 1,2-dithiole-3-ones les plus exploités, il y a la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one qui est une molécule largement utilisée dans la synthèse organique et qui possède des propriétés bioactives remarquables⁶. Elle a été citée pour la première fois⁷ en 1964.

Dans cette partie du travail, la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one a été obtenue à partir de sources commerciales. Par la suite, elle a été recristallisée et caractérisée pour assurer une pureté maximale et afin de l'utiliser comme un produit de départ pour la préparation de la 5-aniline-4-chloro-1,2-dithiole-3-thione.

Les valeurs caractéristiques principales identifiées lors de la caractérisation de la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one ont fait partie d'une étude comparative avec le dérivé synthétisé (5-anilino-4-chloro-1,2-dithiole-3-one) et les dithiolethiones synthétisés dans le chapitre I.

Dans ce chapitre, la réaction de la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one avec l'aniline dans un milieu méthanolique a été démontrée, et une substitution nucléophile entre l'atome de chlore (C5-Cl) et le groupe amine (NH₂) dans la molécule de l'aniline a été atteinte (**Schéma 03**).

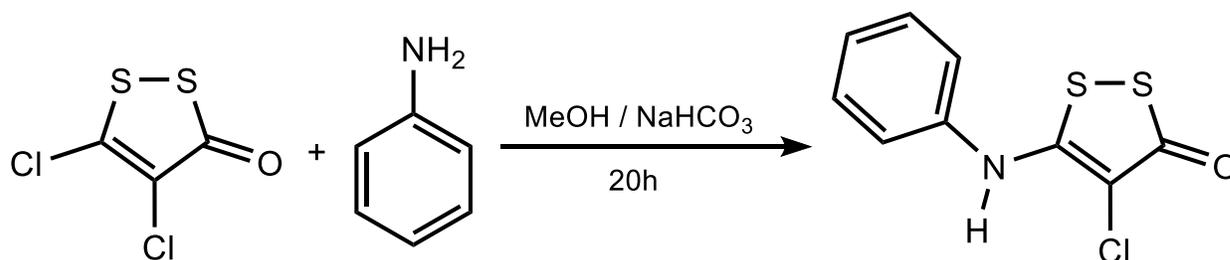


Schéma 03. Réaction de la préparation de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiole-3-one.

II.2.1. Caractérisation de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiole-3-one :

Différentes méthodes spectroscopiques telles que : la RMN, l'Infrarouge et la diffraction des rayons X sur monocristal ont été utilisées pour la caractérisation de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiole-3-one et de la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one (le produit de départ).

Afin de faciliter l'attribution des valeurs caractéristiques dans les études RMN et infrarouge, la numérotation suivante a été utilisée :

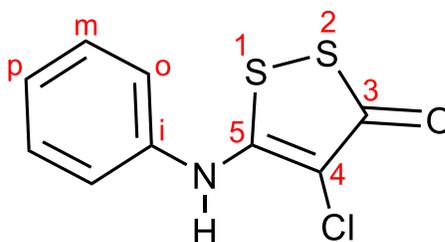


Schéma 04. Numérotation utilisée dans les études RMN et IR.

II.2.1.1. Étude RMN :

Les mesures RMN ont été effectuées à l'aide de l'appareil Bruker 400 MHz et l'Acétonitrile deutéré (CD_3CN) a été utilisé comme solvant pour la préparation de l'échantillon.

II.2.1.1.a. RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN , $\delta\text{ppm/TMS}$) de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiol-3-one montre des déplacements chimiques des protons aromatiques entre 7.41 et 7.54 ppm où le premier déplacement sous forme de triplet situé entre 7.41 et 7.44 ppm ($J = 7.1$ Hz) est attribué aux protons para (p-CH), le second sous forme de doublet situé à 7.44-7.46 ppm ($J = 7.3$ Hz) est assigné aux protons ortho (o-CH), et le troisième sous forme de triplet situé entre 7.50 et 7.54 ppm ($J = 7.1$ Hz) est attribué aux protons méta (m-CH). De plus, le proton amine N-H est distingué par un signal à 8.43 ppm. Par ailleurs, des traces de méthanol (le solvant réactionnel) apparaissent à environ 4 ppm, et des traces d'eau et de solvant (Acétonitrile) apparaissent respectivement à 2.21 et à 1.96 ppm (**Figure 01**).

II.2.1.1.a. RMN ^{13}C :

Le spectre RMN ^{13}C de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiol-3-one montre des déplacements chimiques à 125.88, 128.57, 130.48 et 137.23 ppm attribués respectivement aux atomes de carbone aromatiques m-CH , p-CH , o-CH et ipso-CH , ainsi que des signaux à 96.82 et à 165.46 ppm respectivement attribués aux carbones quaternaires C4-Cl et C5 . Le spectre affiche également un signal à 181.59 ppm caractérisant le groupement carbonyle (C3=O). En outre, les déplacements chimiques à 1 et à 117.89 ppm sont attribués aux signaux de solvant (Acétonitrile) (**Figure 02**).

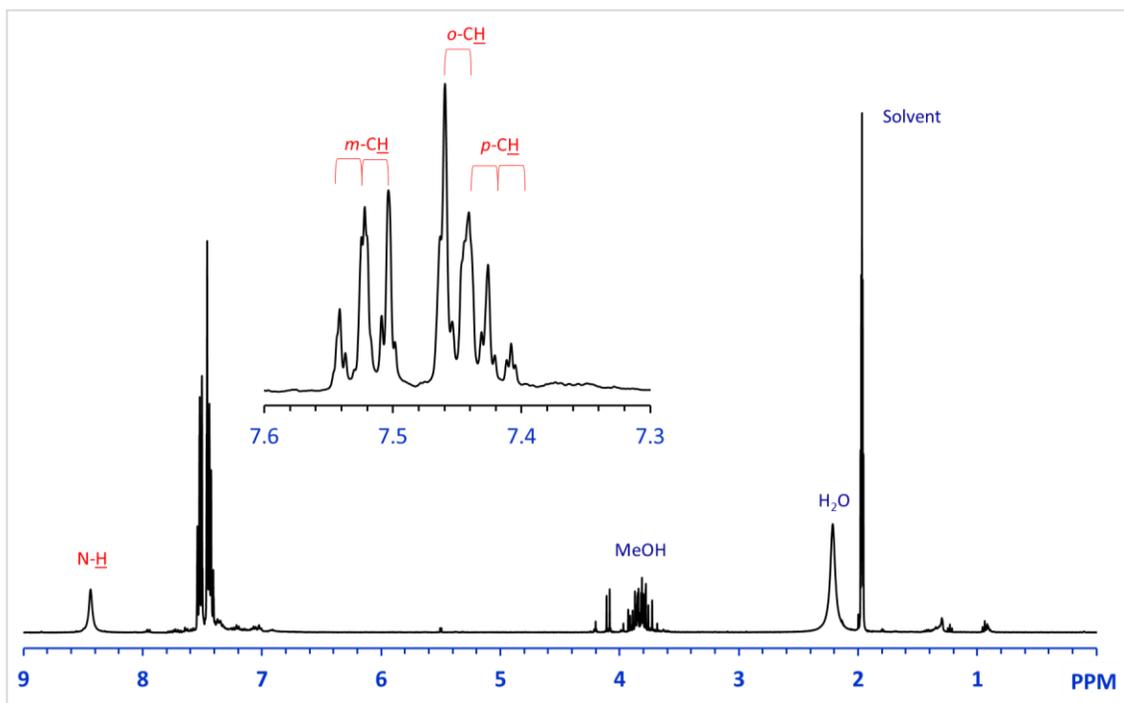


Figure 01. Spectre RMN ^1H (CD_3CN , 400MHz) de la 4-chloro-5-phenylamino-3H-1,2-dithiol-3-one.

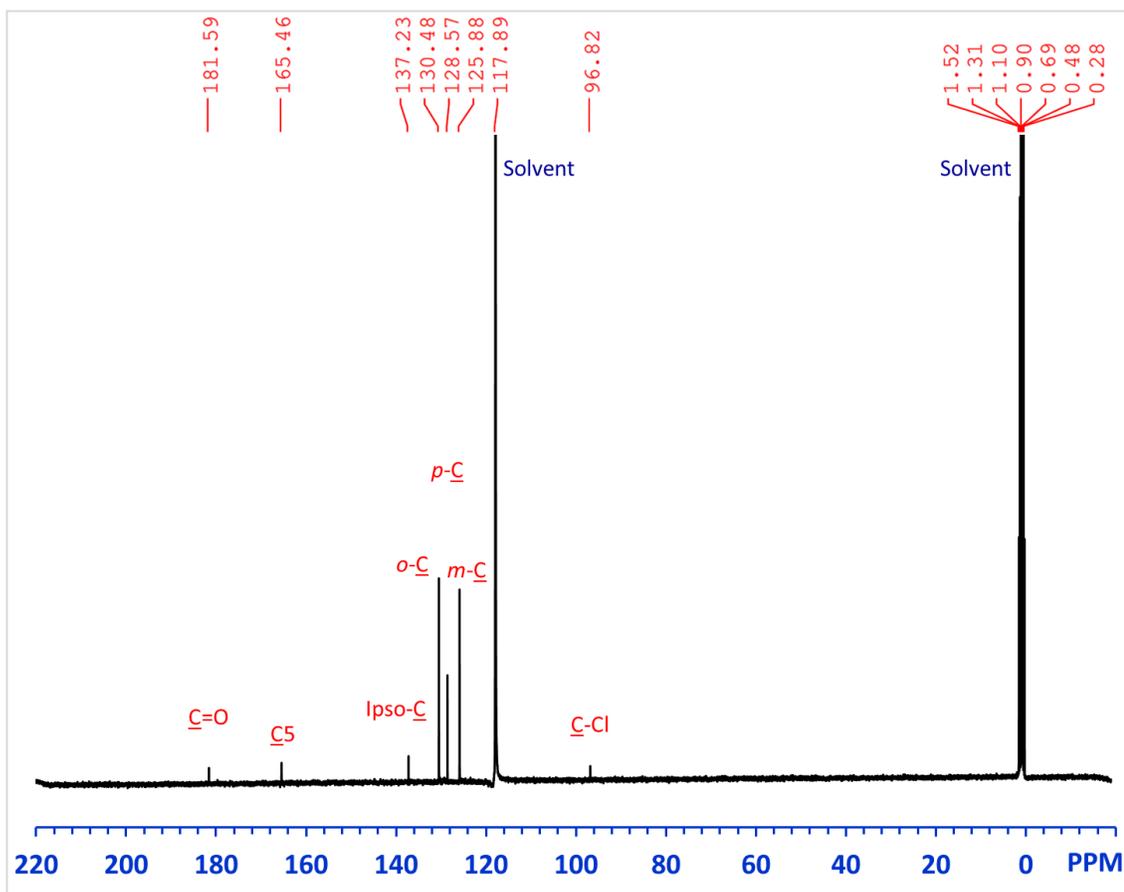


Figure 02. Spectre RMN ^{13}C (CD_3CN , 400MHz) de la 4-chloro-5-phenylamino-3H-1,2-dithiol-3-one.

II.2.1.2. Étude infrarouge :

Les deux pastilles des échantillons infrarouges ont été préparées en mélangeant 97% en masse de KBr avec 3% en masse du produit analysé. Les mesures ont été enregistrées en utilisant le spectromètre Nicolet iS50 FTIR.

II.2.1.2.a. La 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one : Le spectre obtenu de la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one montre une bande fine et intense à 1657 cm^{-1} associé à une vibration de la liaison (C=O), ainsi qu'une bande à 490 cm^{-1} attribué à la vibration de la liaison S1—S2. Le spectre montre également des bandes à 1520, 1178 attribué à la liaison C4—C5, et des bandes à 963, 845 et 771 cm^{-1} assignés respectivement aux liaisons C3—S, C—Cl et C5—S (**Figure 03 (a)**).

II.2.1.2.b. La 4-chloro-5-phenylamino-3H-1,2-dithiol-3-one : Après la réaction avec l'aniline, de nouveaux signaux sont apparus à 756 cm^{-1} et à 692 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations de déformation de l'amine secondaire N—H et aux vibrations des liaisons C—H aromatiques. Aussi, la vibration de la liaison C—Cl passe de 845 cm^{-1} à 818 cm^{-1} , et les signaux vibratoires des liaisons C4—C5 et C=O ont légèrement décalés respectivement à 1529 cm^{-1} et à 1655 cm^{-1} . Par ailleurs, le faible bande situé à 3052 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons C—H, et la large bande située à 3169 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N—H (**Figure 03 (b)**).

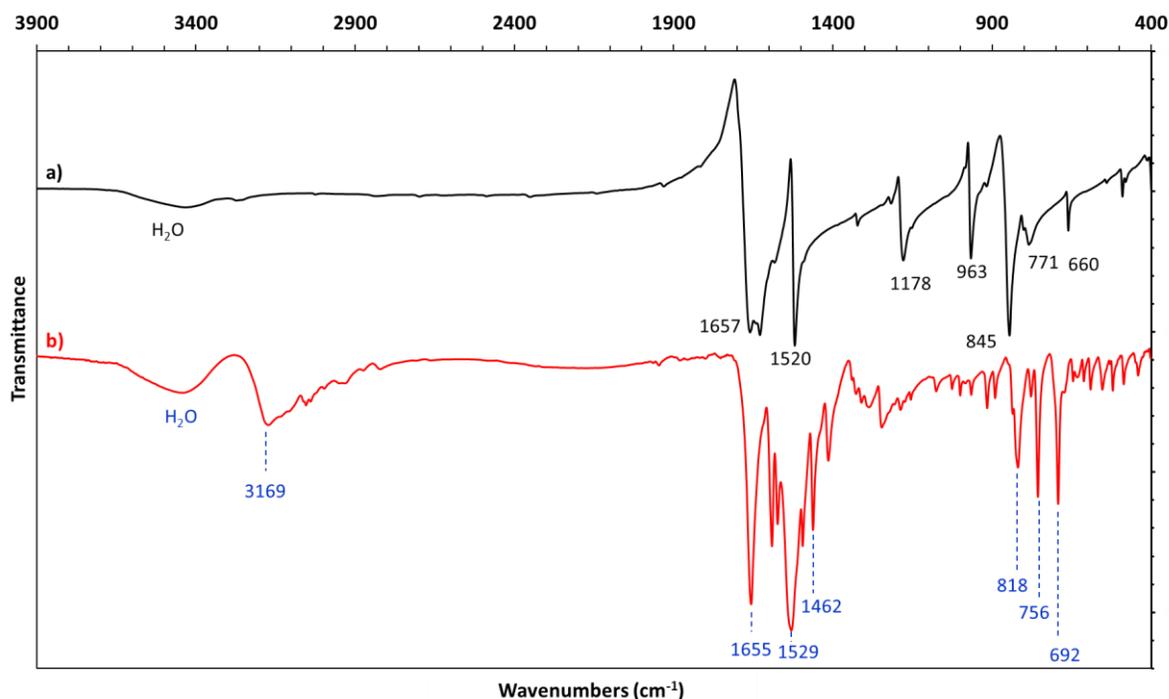


Figure 03. Spectre IR: (a) 4,5-dichloro-3H-2,3-dithiole-3-one; (b) 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiol-3-one.

II.2.1.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal :

La recristallisation de la 5-anilino-4-chloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one a été effectuée par la technique d'évaporation lente à température ambiante pendant quelques jours en utilisant un mélange (1:1) d'éthanol et de dichlorométhane. Dans les mêmes conditions expérimentales, la recristallisation de la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one a été réalisée dans une solution d'acétate d'éthyle. Ensuite, deux cristaux adéquats ont été sélectionnés et montés successivement sur le diffractomètre Gemini kappa-géométrie (Agilent Technologies UK Ltd) qui est équipé d'un détecteur Atlas CCD avec une source de rayonnement de molybdène, Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

A basse température (150 K), les intensités ont été collectées par le logiciel CrysAlisPro⁸ qui a été également utilisé pour effectuer : l'indexation de réflexion, l'affinement des paramètres de maille, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du fond. Par ailleurs, une correction d'absorption analytique a été appliquée en utilisant les faces modélisées du cristal⁹, et l'ensemble résultant des hkl a été utilisé pour l'affinement et la solution de la structure. Cette structure a été résolue par la méthode directe SIR 97¹⁰ et l'affinement des moindres carrés sur F2 a été obtenu avec le logiciel CRYSTALS¹¹.

A l'exception des atomes d'hydrogène qui ont été repositionnés géométriquement, tous les atomes ont été raffinés anisotropiquement. De plus, les atomes H ont été d'abord affinés avec des contraintes douces sur les angles et les longueurs de liaisons pour régulariser leur géométrie (C—H dans l'intervalle de 0.93 à 0.98 Å et N—H dans l'intervalle de 0.86 à 0.89 Å) et leur Uiso (H) (dans l'intervalle 1.2-1.5 fois Ueq de l'atome parent). Après, des contraintes rigides ont été appliquées pour l'affinement des positions.

La cristallisation de la 5-anilino-4-chloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one dans un mélange d'éthanol et de dichlorométhane (1:1) conduit à un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ et des dimensions de maille : $a = 3.9268 (6) \text{ \AA}$, $b = 20.752 (3) \text{ \AA}$, $c = 12.3431 (19) \text{ \AA}$, $\beta = 99.182 (14)^\circ$ et un $Z = 4$.

De l'autre part, la cristallisation de la 4,5-dichloro-3*H*-1,2-dithiole-3-one dans l'acétate d'éthyle mène à un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ et des dimensions de maille : $a = 8.678 (2) \text{ \AA}$, $b = 7.9332 (14) \text{ \AA}$, $c = 8.7340 (18) \text{ \AA}$, $\beta = 98.62 (2)^\circ$ avec un $Z = 4$.

II.2.1.3.1. La 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one :

On résume dans le tableau suivant les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural de la 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	C ₃ Cl ₂ OS ₂
M _r	187.07
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Température (K)	150
a, b, c (Å)	8.678 (2), 7.9332 (14), 8.7340 (18)
β (°)	98.62 (2)
V = (Å ³)	594.5 (2)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1.67
Dimensions du monocristal (mm)	0.51 × 0.19 × 0.15

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.603, 0.822
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [I > 2.0σ (I)]	2973, 1377, 1228
R _{int}	0.036
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.676

c. L'affinement :

R [F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.032, 0.094, 0.99
Nombre de réflexions	1373
Nombre de paramètres	74
Traitement de l'atome H	Paramètres contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.45, -0.41

Tableau 02. Données expérimentales de la 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one.

II.2.1.3.1.1. Description de la structure :

La géométrie de la molécule est presque plane avec des angles dièdres de -0.3 (3), 0.6 (3), -2.1 (1), -0.8 (2) et -0.6 (3) $^\circ$ respectivement pour Cl6—C5—C4—Cl7 , Cl7—C4—C3—O8 , C4—C3—S2—S1 , C4—C5—S1—S2 et S1—C5—C4—C3 .

De même, des longueurs de liaison de 2.0521 (8), 1.728 (2), 1.732 (3), 1.785 (2), 1.697 (2), 1.707 (2) et 1.212 (3) Å ont été observés respectivement pour S1—S2 , C5—S1 , C3—S2 , C5—Cl6 , C4—Cl7 et C3—O8 . En outre, les valeurs 93.87 (7) et 97.61 (7) $^\circ$ ont été notées respectivement pour les angles C5—S1—S2 et S1—S2—C3 . De plus, l'angle C4—C3—S2 [110.9 (1) $^\circ$] s'est dévié de la valeur attendue (120°) pour l'atome Csp^2 (liaison C3=O8) et les angles S1—C5—C4 et C5—C4—C3 ont légèrement déviés (moins de 2°) de la valeur attendue (120°) pour les atomes Csp^2 (liaison C4=C5) (**Figure 04** et **Tableau 03**).

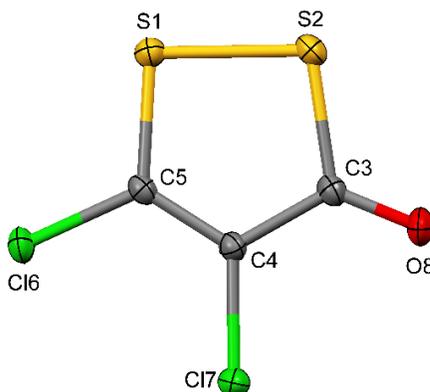


Figure 04. Structure de la 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one avec des ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%).

Le tableau suivant résume quelques paramètres géométriques sélectionnés :

Distances (Å)			
S1—S2	2.0521 (8)	C3—O8	1.212 (3)
S1—C5	1.728 (2)	C4—Cl7	1.707 (2)
S2—C3	1.785 (2)	C5—Cl6	1.696 (2)
Angles ($^\circ$)			
S2—S1—C5	93.88 (8)	C4—C3—O8	128.3 (2)
S1—S2—C3	97.60 (8)	C3—C4—Cl7	118.83 (17)
S2—C3—C4	110.94 (16)	S1—C5—Cl6	117.45 (13)

Tableau 03. Paramètres géométriques sélectionnés pour la 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one.

Le cristal de la 4,5-dichloro-3*H*-1,2-dithiole-3-one présente plusieurs éléments de symétrie : un centre d'inversion à $[0, 0, 0]$ avec l'opérations de symétrie $(-x, -y, -z)$ (**Figure 05**, points orange), un axe hélicoïdal double par la direction $[0, 1, 0]$ à $1/4, y, 1/4$ avec l'opération de symétrie $(1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$ (**Figure 05**, traits violets) et un plan de glissement perpendiculaire à $[0, 1, 0]$ avec un composant de glissement $[1/2, 0, 1/2]$ et avec une opération de symétrie $(1/2 + x, 1/2-y, 1/2 + z)$ (**Figure 05**, plans bleu clair).

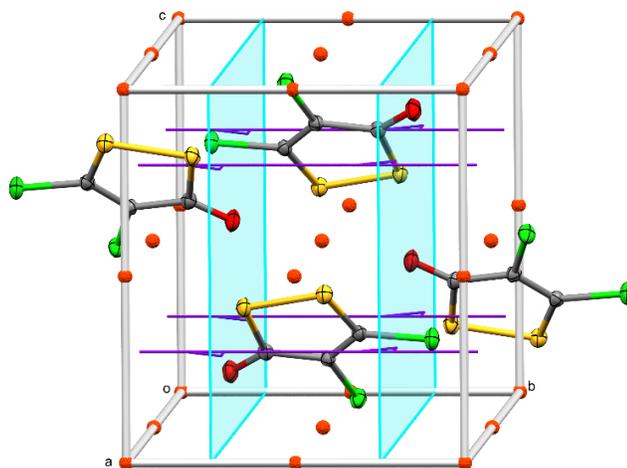


Figure 05. Vue de la maille cristalline de la 4,5-dichloro-3*H*-1,2-dithiole-3-one.

II.2.1.3.1.2. Cohésion cristalline et interactions :

Dans le cristal de la 4,5-dichloro-3*H*-1,2-dithiole-3-one, l'empilement tridimensionnel (**Figure 08**) est maintenu par quatre types d'interactions courtes, où $S \cdots S$ [$S1 \cdots S1$, 3.593 Å], $S \cdots Cl$ [3.416 Å pour $Cl17 \cdots S2$ et 3.522 Å pour $Cl17 \cdots S1$], $S \cdots O$ [3.153 Å pour $S1 \cdots O8$ et 3.140 Å pour $S2 \cdots O8$] et $Cl \cdots Cl$ [$Cl16 \cdots Cl17$, 3.339 Å] ont été observées (**Figure 06** et **07**, trait bleu pointillé).

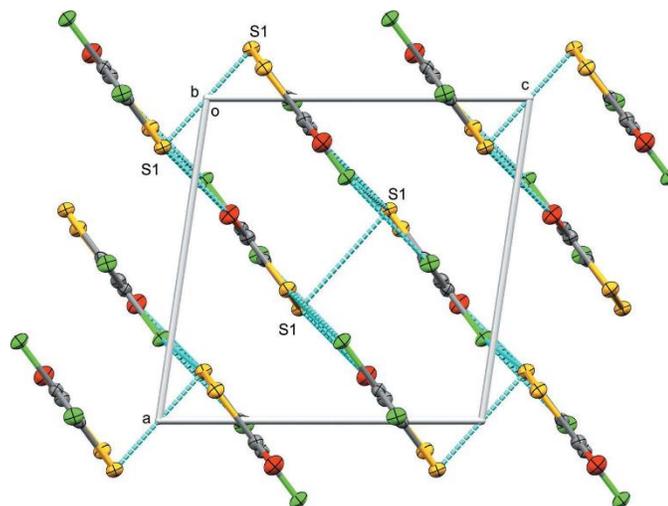


Figure 06. Vue le long de l'axe b du réseau cristallin de la 4,5-dichloro-3*H*-1,2-dithiole-3-one.

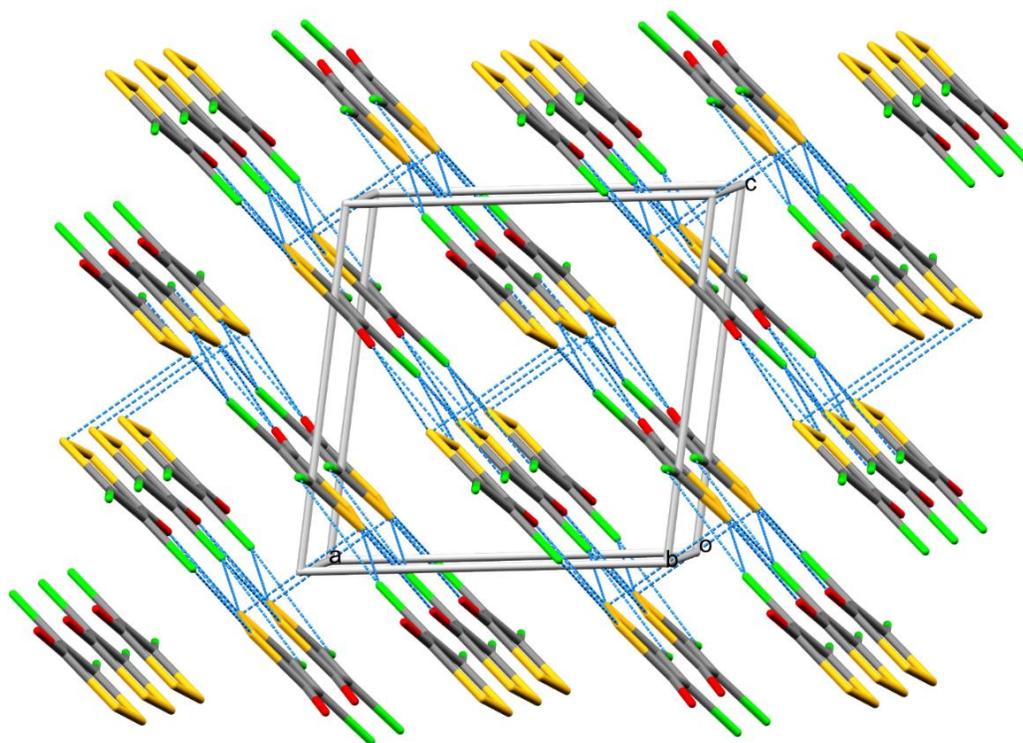


Figure 07. Vue du réseau cristallin de la 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one montrant les interactions.

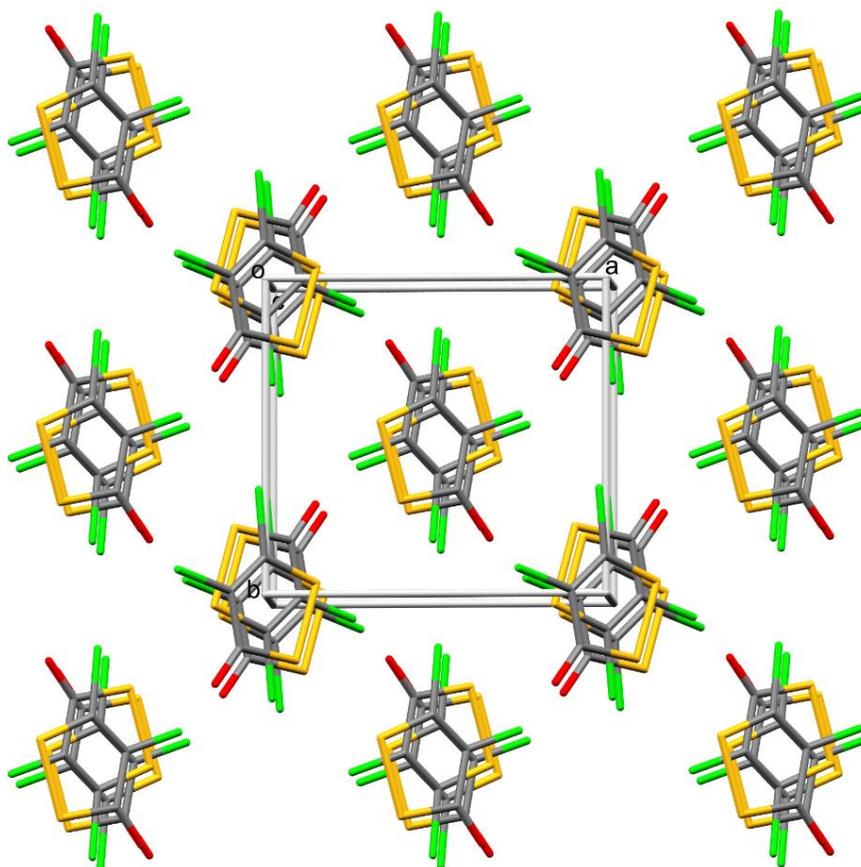


Figure 08. Vue le long de l'axe c du réseau cristallin de la 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one.

II.2.1.3.2. La 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiol-3-one:

Le tableau suivant résume les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	C ₉ H ₆ ClNOS ₂
M _r	243.74
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Température (K)	150
a, b, c (Å)	3.9268 (6), 20.752 (3), 12.3431 (19)
β (°)	99.182 (14)
V = (Å ³)	992.9 (3)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.77
Dimensions du monocristal (mm)	0.38 × 0.14 × 0.09

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.915, 0.968
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [I > 2.0σ (I)]	2403, 2403, 1929
R _{int}	0.040
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.696

c. L'affinement :

R [F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.066, 0.155, 1.01
Nombre de réflexions	2393
Nombre de paramètres	131
Traitement des atomes H	Affinement indépendant et contraint
Nombre de restreints	3
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.79, -1.02

Tableau 04. Données expérimentales de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiol-3-one.

II.2.1.3.2.1. Description de la structure :

La molécule est composée de deux anneaux non coplanaires, faisant un angle dièdre de 51.59°. La longueur de la liaison S—S située dans le cycle à cinq membres est de 2.061 (2) Å et les angles C9—N8—C3, C3—S2—S1, S2—S1—C5 et C5—C4—C3 ont respectivement les valeurs 126.1 (4), 94.5 (2), 96.9 (2) et 120.5 (4) °. De plus, l'angle S1—C5—C4 [111.4 (3)°] s'est dévié de la valeur attendue (120°) pour un atome Csp² (liaison C5=O6), et l'angle N8—C3—S2 s'est légèrement dévié de la valeur attendue (120°) (liaison C3=C4) (**Figure 09** et **Tableau 05**).

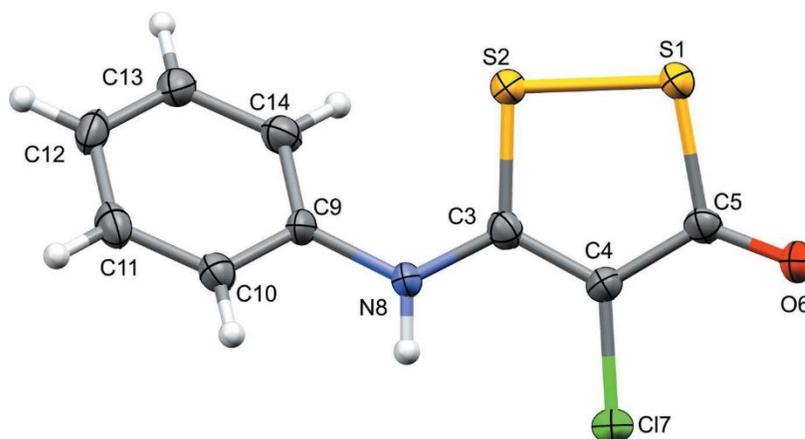


Figure 09. La 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-thiole-3-one avec des ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%).

Quelques paramètres géométriques sont sectionnés et résumés dans le tableau suivant :

Distances (Å)			
S1—S2	2.0605 (15)	C3—N8	1.342 (5)
S1—C5	1.789 (5)	C4—C5	1.410 (6)
S2—C3	1.738 (5)	C4—Cl7	1.721 (4)
C3—C4	1.367 (6)	C5=O6	1.220 (5)
Angles (°)			
S2—S1—C5	96.84 (15)	C4—C5—O6	128.4 (4)
S1—S2—C3	94.51 (16)	C3—N8—C9	126.2 (4)
S2—C3—C4	116.8 (3)	N8—C9—C10	118.8 (4)
S2—C3—N8	118.9 (3)	C3—C4—Cl7	121.5 (3)
C4—C3—N8	124.3 (4)	C5—C4—Cl7	118.0 (3)
C3—C4—C5	120.5 (4)	S1—C5—C4	111.4 (3)

Tableau 05. Paramètres géométriques sélectionnés de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-thiole-3-one.

Le cristal de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-thiole-3-one affiche plusieurs éléments de symétrie : un centre d'inversion à [0, 0, 0] avec l'opération de symétrie (-x, -y, -z) (**Figure 10**, points orangés), un axe hélicoïdal double par la direction [0, 1, 0] à 1/4, y, 1/4 avec l'opération de symétrie (1/2-x, 1/2+y, 1/2-z) (**Figure 10**, traits violets), et un plan de glissement perpendiculaire à [0, 1, 0] avec le composant de glissement [1/2, 0, 1/2] et l'opération de Symétrie (1/2 + x, 1/2-y, 1/2 + z) (**Figure 10**, plans bleu clair).

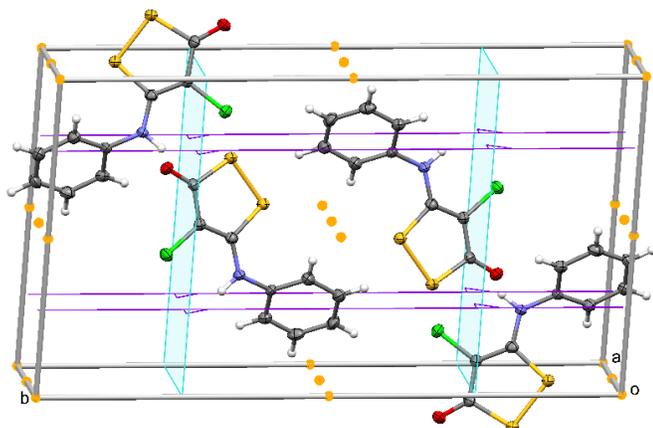


Figure 10. Vue de la maille cristalline de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-thiol-3-one.

II.2.1.3.2.2. Cohésion cristalline et interactions :

Dans le cristal, la cohésion moléculaire tridimensionnelle est soutenue par des courtes interactions S...Cl d'une distance de 3.422(2) Å (**Figure 12, 14 et 16**, traits bleus pointillés) et par des liaisons hydrogène C10—H101...O6ⁱ et N8—H81...O6ⁱⁱ d'une longueur H...A respective de 2.55 et 1.99 Å (**Figure 11, 13 et 15**, traits bleus pointillés). La cohésion est également soutenue par des interactions d'empilement-aromatique π - π parallèle et déplacé entre les molécules consécutives dans la direction [1, 0, 0] avec une plus courte distance plan-plan de 3.415 Å et une plus courte distance centroïde-centroïde de 3.927 Å (**Figure 13**, en vert).

Les liaisons hydrogène sont résumées dans le tableau suivant :

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C10—H101...O6 ⁱ	0.93	2.50	3.320 (7)	147 (1)
N8—H81...O6 ⁱⁱ	0.86	1.99	2.794 (7)	155 (2)

Les codes de symétries : (i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

Tableau 06. Interactions des liaisons hydrogène de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-thiole-3-one.

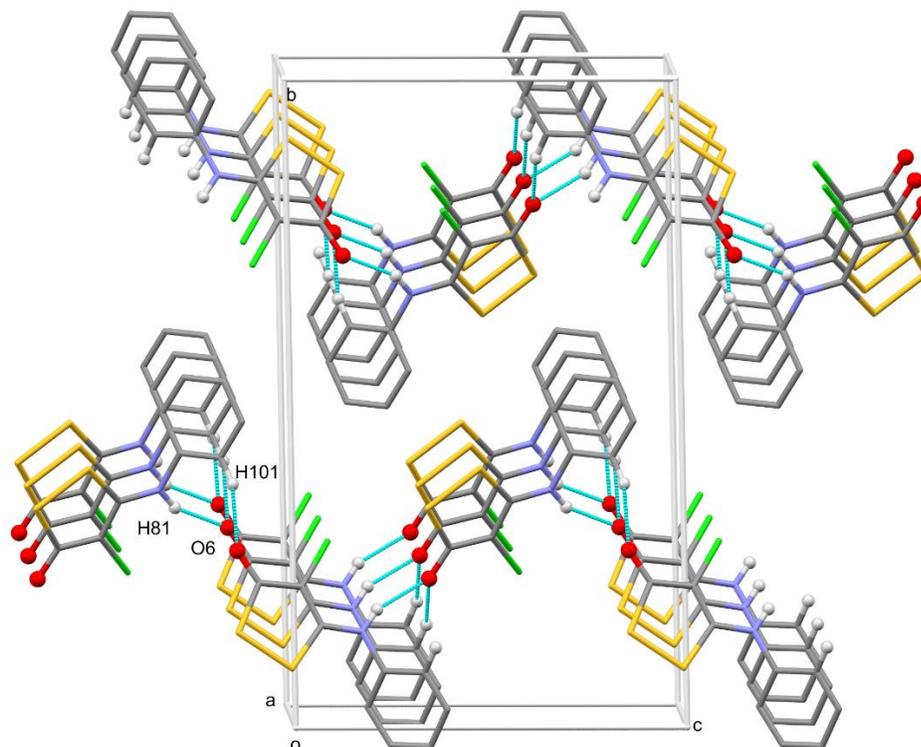


Figure 11. Vue le long de l'axe a de l'empilement moléculaire montrant les liaisons hydrogène. Les atomes d'hydrogène non impliqués sont omis pour plus de clarté.

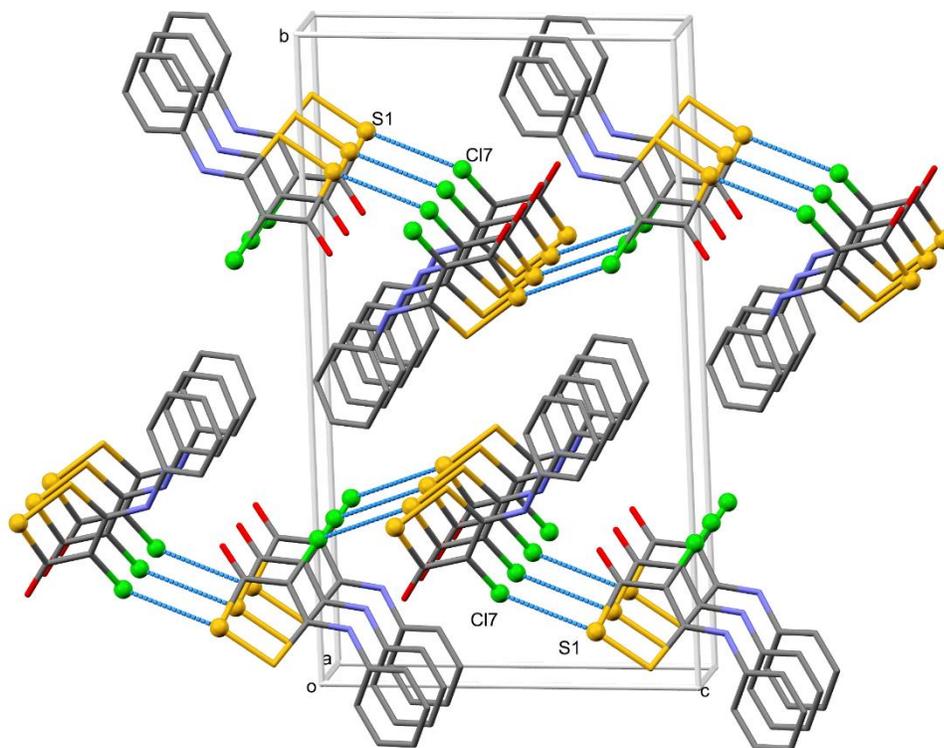


Figure 12. Vue le long de l'axe a de l'empilement moléculaire montrant les courtes interaction S...Cl. Les atomes d'hydrogène non impliqués sont omis pour plus de clarté.

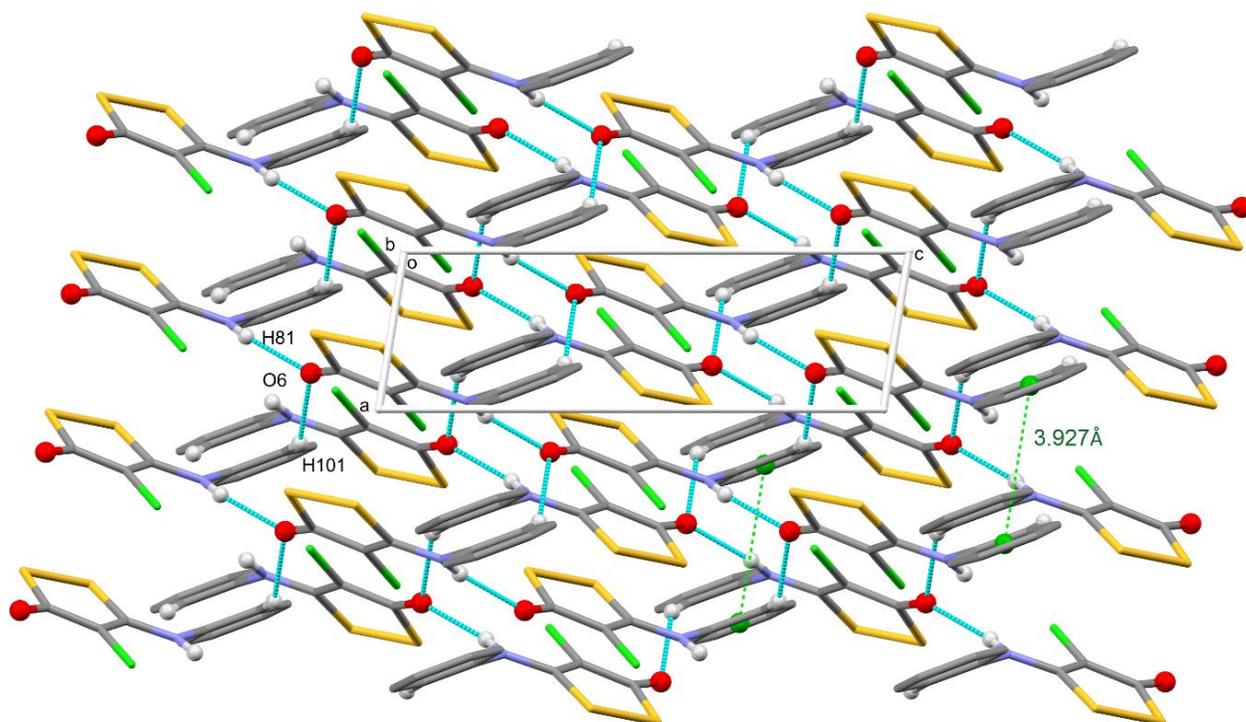


Figure 13. Vue le long de l'axe b de l'empilement moléculaire montrant les liaisons hydrogène et les interactions d'empilement-aromatique π - π (centroïde-centroïde).

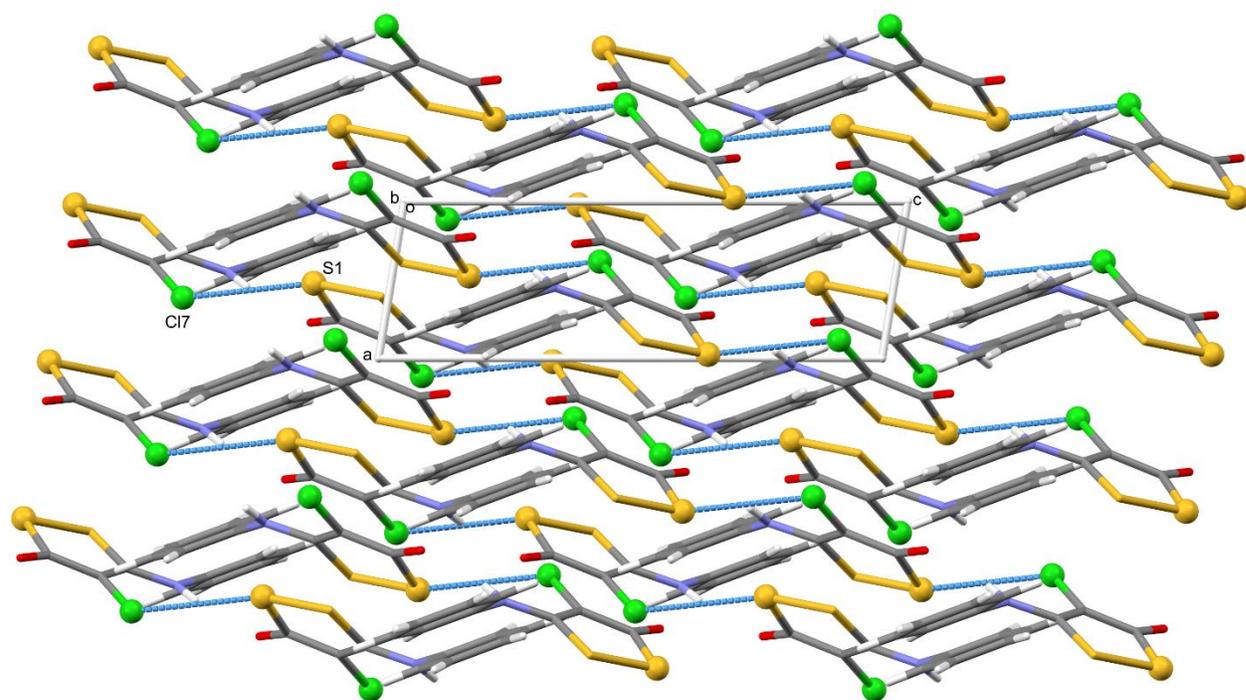


Figure 14. Vue le long de l'axe b de l'empilement moléculaire montrant les courtes interactions S...Cl.

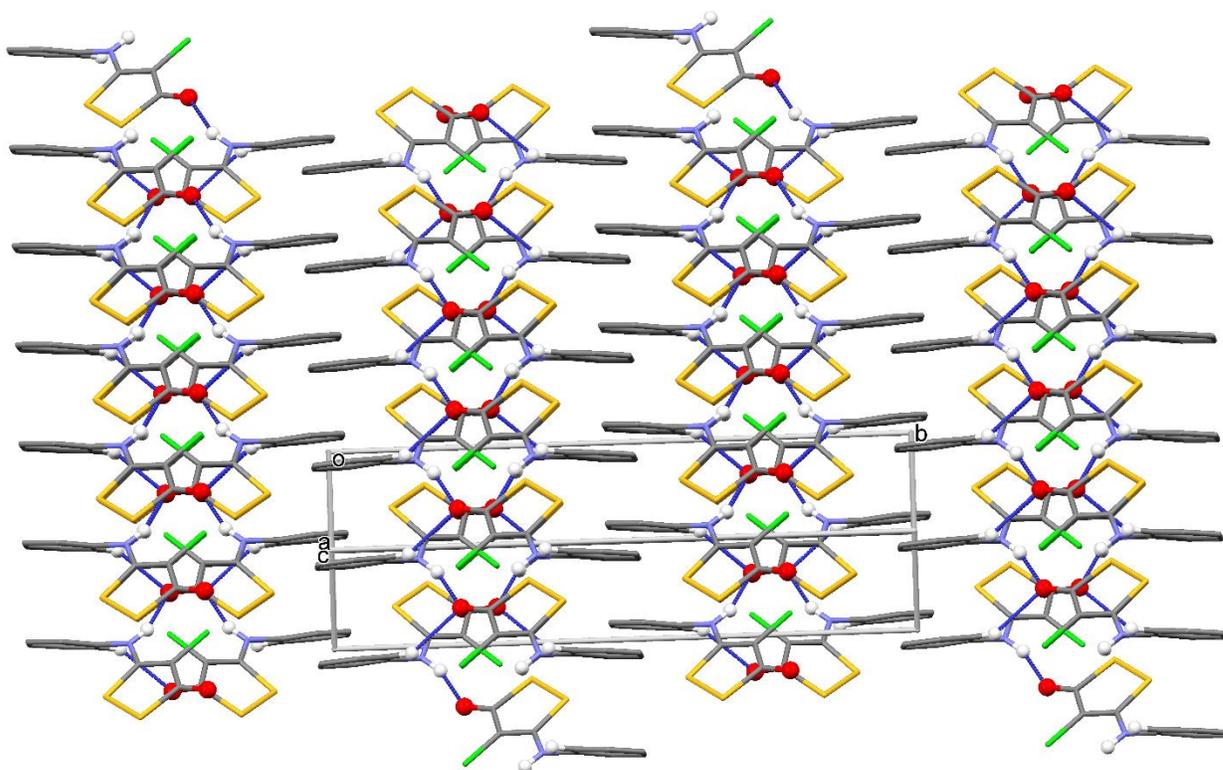


Figure 15. Vue le long de l'axe [-1, 0, 1] de l'empilement moléculaire montrant les liaisons hydrogène.

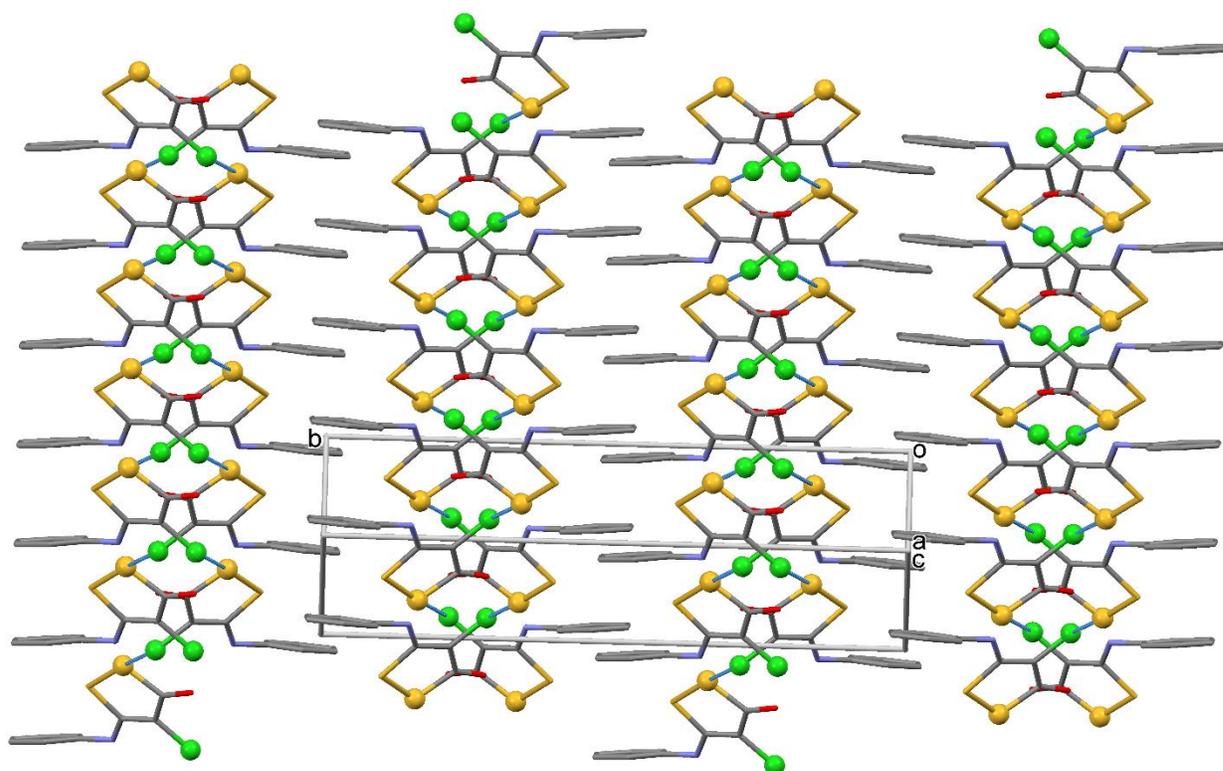


Figure 16. Vue le long de l'axe [-1, 0, 1] de l'empilement moléculaire montrant les courtes interactions S...Cl.

II.3. Étude comparative entre les 1,2-dithiole-3-ones et les 1,2-dithiole-3-thiones :

La comparaison des valeurs caractéristiques des 1,2-dithiole-3-thiones (synthétisés en chapitre I) avec celles des 1,2-dithiole-3-ones (étudiés dans ce chapitre) montre que la vibration de la liaison S—S varie entre 440 et 540 cm^{-1} dans tous les composés étudiés. Par ailleurs, les vibrations de la liaison C=S ont donné respectivement les valeurs 1019 et 1014 cm^{-1} pour la 4-phenyl-3*H*-1,2-dithiole-3-thione et la 3*H*-1,2-benzodithiole-3-thione. De même, les vibrations de la liaison C=O ont donné respectivement les valeurs 1657 et 1655 cm^{-1} pour la 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one et la 5-anilino-4-chloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one. Toutes ces valeurs peuvent être considérées comme typiques pour les groupements carbonyles et thiocarbonyle.

L'étude RMN ^{13}C montre que les atomes C4 et C5 donnent des déplacements beaucoup plus importants quand ils sont substitués (comme prévue pour des carbones quaternaires). De plus, la liaison C=S a donné des pics entre 215 et 220 ppm pour les 1,2-dithiole-3-thiones et la liaison C=O a donné des pics vers 180 ppm pour les 1,2-dithiole-3-ones.

Par ailleurs, l'étude des diffractions des rayons X sur monocristal montre que la liaison C3—S2 est légèrement plus longue chez les 1,2-dithiole-3-ones que chez les 1,2-dithiole-3-thiones. De même, les angles C4—C3—S2 sont plus décalés de la valeur prévue (120°) chez les 1,2-dithiole-3-ones. En revanche, la distance des liaisons S1—S2 sont presque identiques pour tous les composés étudiés. Enfin, les longueurs des liaisons doubles C=O et C=S sont respectivement au tour de 1.2 et 1.6 Å, avec un écart d'environ 0.4 Å dû à la différence de la taille et de l'électronégativité entre l'atome de soufre et l'atome d'oxygène.

On résume dans le tableau suivant la comparaison des valeurs distinctives principales pour les 1,2-dithiole-3-thiones et les 1,2-dithiole-3-ones :

Technique D'analyse	Les liaisons et les atomes	4,5-benzo-DTT 1 ^{er} polymorphe	4,5-benzo-DTT 2 ^{eme} polymorphe	4-phenyl-DTT	4,5-dichloro-DTO	5-analino-4-chloro-DTO
IR (cm ⁻¹)	S—S	463, 518	463, 518	534, 448	490	486, 520
	C=X*	1014	1014	1019	1657	1655
	C=C, C—C	1627, 1502, 1432, 1278,	1627, 1502, 1432, 1278,	1626, 1508, 1481, 1322, 1182, 1242	C4-C5: 1520	1442, (C4-C5: 1529)
	C—H	3052, 756, 747	3052, 756, 747	3020-3080 759	(C-Cl: 963 et 771)	3052, 756 (N-H: 692, 3169) (C-Cl : 818)
RMN ¹³ C (ppm)	C4	153.75	153.75	174,46	/	96,82
	C5	141.24	141.24	132,89	/	165,46
	C3=X*	218.29	218.29	216,89	/	181,59
	C-aromatique	125,40, 126,91, 128,30, 133,80	125,40, 126,91, 128,30, 133,80	127,66, 130,16, 132,08, 136,55	/	125,88, 128,57, 130,48, 137,23
RMN ¹ H (ppm)	C—H aromatique	7,53-8,19	7,53-8,19	7,53-7,83 (C5-H: 7,59)	/	7,41-7,54 (N-H: 8,43)
Rayons X (Å)	C4—C3	1.440 (5)	1.453 (4)	1.438(2)	1.447 (3)	1.410 (6)
	C5—S1	1.751 (3)	1.738 (4)	1.700(2)	1.728 (2)	1.738 (5)
	C3—S2	1.731 (3)	1.726 (4)	1.728(2)	1.785 (2)	1.789 (5)
	C3=X*	1.653 (3)	1.645 (3)	1.668(2)	1.212 (3)	1.220 (5)
	S1—S2	2.0644 (12)	2.0637 (13)	2.0500(7)	2.0521 (8)	2.0605 (15)
	C4—C3—S2	113.5 (2)	113.1 (2)	113.5 (2)	110.94 (16)	111.4 (3)
	C3—S2—S1	98.24 (12)	98.33 (12)	98.24 (12)	97.60 (8)	96.84 (15)
	S2—S1—C5	93.62 (12)	93.97 (11)	93.62 (12)	93.88 (8)	94.51 (16)

* X : O, S

Tableau 07. Récapitulatif de la comparaison entre les principales valeurs caractéristiques des 1,2-dithiole-3-thiones et des 1,2-dithiole-3-ones étudiés dans le chapitre I et II.

II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, la molécule 4-5-dichloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one a été étudiée puis utilisée pour la synthèse d'un autre dérivé : la 4-anilino-5-chloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one, via une réaction de substitution nucléophile.

Les deux molécules ont été identifiées par plusieurs méthodes spectroscopiques (IR, RMN, RX). Ensuite, les valeurs caractéristiques des 1,2-dithiole-3-ones (préparés dans ce chapitre) ont été comparées avec celles des 1,2-dithiole-3-thiones (préparés dans le chapitre I).

La cohésion moléculaire tridimensionnelle des deux composés est soutenue par des courtes interactions. Aussi, des liaisons hydrogène et des interactions d'empilement-aromatique π - π ont été observées pour la 4-anilino-5-chloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one.

L'observation des valeurs caractéristiques montre que les vibrations de la liaison S—S des 1,2-dithiole-3-ones sont situées dans la même gamme que pour les 1,2-dithiole-3-thiones (entre 440 et 540 cm^{-1}). Cette observation montre également que les liaisons C3—S2 sont légèrement plus longues chez les 1,2-dithiole-3-ones que chez les 1,2-dithiole-3-thiones. De plus, les angles C4—C3—S2 dans tous les composés étudiés sont toujours inférieurs à la valeur prévue (120° pour un atome de carbone Csp^2). Enfin, les longueurs des liaisons doubles C=O et C=S sont différents et cela est dû à la taille et à l'électronégativité variante entre l'atome de soufre et l'atome d'oxygène.

Références :

1. He, X.; Reeve, A. M.; Desai, U. R.; Kellogg, G. E.; Reynolds, K. A., 1,2-dithiole-3-ones as potent inhibitors of the bacterial 3-ketoacyl acyl carrier protein synthase III (FabH). *Antimicrob Agents Chemother* **2004**, *48* (8), 3093-102.
2. Wang, Z.; Qi, H.; Shen, Q.; Lu, G.; Li, M.; Bao, K.; Wu, Y.; Zhang, W., 4,5-Diaryl-3H-1,2-dithiole-3-thiones and related compounds as combretastatin A-4/oltipraz hybrids: Synthesis, molecular modelling and evaluation as antiproliferative agents and inhibitors of tubulin. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2016**, *122*, 520-529.
3. Wilson Kurt, W.; Gloria Jean, T.; Qing, Z.; Linna, W.; Dorothy, R.; Paul, F.; Juan, J.; David, M. P., METHOD FOR CONTROLLING MICROBIAL BIOFILM IN AQUEOUS SYSTEMS. . *United States Patent Application* **2011** Kind Code A1 (20110052656).
4. Yasmina, R.; Salah, B.; Dalal, H.; Aicha, K., Qualitative QSAR Studies, Electronic Structure, Drug Likeness of 1,2-Dithiole-3-one Derivatives. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **2015**, *12*, 1-9.
5. Fracaroli, A. M.; Kreiker, J.; de Rossi, R. H.; Granados, A. M., Synthesis of 5-(alkylthio or arylthio)-3H-1,2-dithiol-3-one derivatives. *Arkivoc* **2007**, 279-284.
6. Zhang, H. J.; Li, Z. L.; Zhu, H. L., Advances in the Research of beta-Ketoacyl-ACP Synthase III (FabH) Inhibitors. *Curr. Med. Chem.* **2012**, *19* (8), 1225-1237.
7. Boberg, F., Über 1.2-Dithia-cyclopentene, V. 4.5-Dichlor-1.2-dithia-cyclopentenon-(3). *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, *679* (1), 109-118.
8. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).
9. Clark, R. C.; Reid, J. S., The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica Section A* **1995**, *51* (6), 887-897.
10. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (1), 115-119.
11. Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J., CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36* (6), 1487.

CHAPITRE III
COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES
À BASE DE CUIVRE

Étude du
MÉSITYLCUIVRE

III.1. Introduction :

Le cuivre est un métal de transition appartenant au groupe 11 dans le tableau périodique des éléments, dans la même colonne avec l'argent et l'or. Le cuivre peut avoir les états d'oxydation de 0 à IV, où les états d'oxydation les plus communs sont les I, II et III. Le cuivre est l'un des métaux les plus utilisés sur terre et ses applications sont innombrables et touchent plusieurs domaines.¹⁻⁴

Les composés de cuivre et notamment les organocuprates (composés organométalliques contenant une liaison carbone-cuivre) ont été largement utilisés au cours des dernières décennies⁵⁻⁶. Ces composés ayant des réactivités catalytiques très intéressantes⁷⁻⁹ ont été largement explorés et ont connu un développement énorme dans de nombreux domaines scientifiques¹⁰ tels que la biochimie¹¹⁻¹², la synthèse organique¹³⁻¹⁶, l'énergie renouvelable¹⁷⁻¹⁹, etc.

Le mésitylcuivre est un composé organocuprate (I) couramment utilisé comme réactif et comme catalyseur. Il est considéré comme l'un des complexes homoléptiques les plus importants, ayant de nombreuses nouvelles applications émergentes ces dernières années. Ce composé a été mentionné pour la première fois²⁰ en 1981. Et quelques années plus tard, l'équipe de Floriani a essayé d'améliorer la méthode de préparation et de caractérisation²¹ de ce composé.

Malgré le nombre important des travaux publiés sur le mésitylcuivre depuis son apparition dans les années 1980s et les premières études réalisées dans cette époque, on note qu'aucun travail complet et récent n'a été consacré uniquement pour ce composé.

A cause de ce fait et à cause du potentiel et de l'utilité du mésitylcuivre, une nouvelle étude bien détaillée a été effectuée dans cette partie du travail afin d'élargir la compréhension de ce complexe homoléptique.

Ce chapitre a été consacré pour étudier ce complexe intéressant d'une façon approfondie. Le mésitylcuivre a été après utilisé dans la suite de ce travail comme une source de cuivre pour la préparation des catalyseurs.

III.2. Préparation du mésitylcuivre :

Le mésitylcuivre a été synthétisé selon des procédés décrits précédemment²⁰⁻²², en faisant réagir une suspension de chlorure de cuivre (I) anhydre (CuCl) avec le bromure de mésityl-magnésium (MesMgBr) dans une solution de THF (**Schéma 01**) sous agitation durant 20 h. Le mélange a été ensuite purifié et évaporé sous vide, puis cristallisé dans le toluène à basse température. Toutes les

étapes de préparation ont été réalisées dans un milieu inerte (l'argon), et le mésitylcuivre obtenu a été stocké dans une boîte à gant à basse température à cause de sa haute sensibilité à l'air et à l'eau.

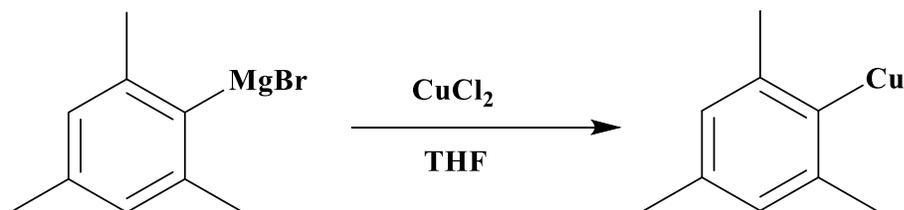


Schéma 01. Préparation du mésitylcuivre.

Les études précédentes ont montré l'existence de deux configurations structurales possibles pour le mésitylcuivre (clusters)²³⁻²⁴ (Schéma 02) qui existent en équilibre dans les phases liquides (en solution).

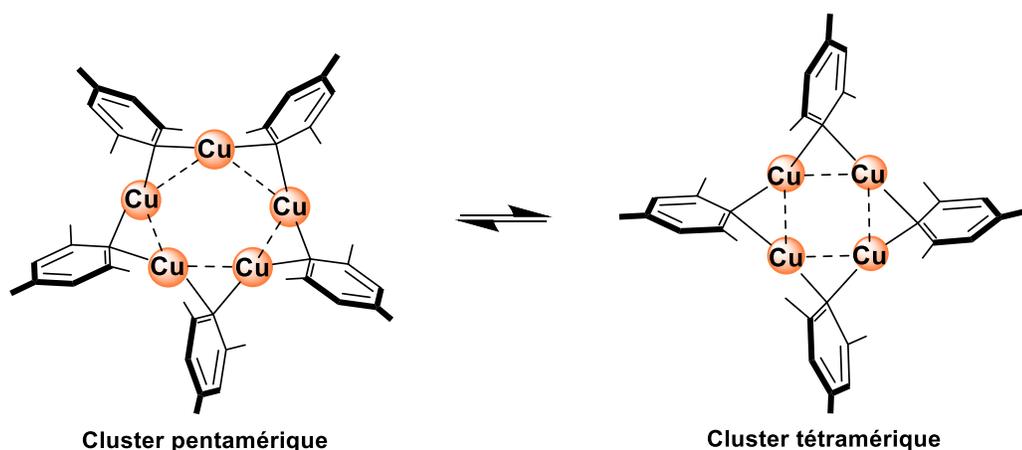


Schéma 02. Les deux configurations du mésitylcuivre dans une phase liquide.

III.3. Caractérisation du mésitylcuivre :

Le mésitylcuivre obtenu a été caractérisé par de nombreuses méthodes spectroscopiques, telles que le RMN, l'Infrarouge (DRIFT) et la diffraction des rayons X sur monocristal.

La caractérisation du mésitylcuivre est un peu complexe vue la présence de deux clusters différents dans la phase liquide, et l'enfermement des molécules de toluène dans les cristaux de mésitylcuivre (phase solide).

III.3.1. Étude RMN :

Les mesures RMN ont été effectuées à l'aide de l'instrument Bruker 400 MHz, et l'échantillon a été préparé sous vide avec l'utilisation d'un tube RMN de type Young. Le benzène qui a été deutéré (C₆D₆), desséché et stocké à l'abri de l'air a été ensuite utilisé comme solvant.

III.3.1.1. Étude RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H du mésitylcuivre (**Figure 01**) concorde avec la présence des deux types de clusters organométalliques de cuivre, où le premier cluster qui est considéré comme tétramère montre des déplacements chimiques à 1.89, 2.92 et 6.56 ppm assignés respectivement aux $p\text{-CH}_3$, $o\text{-CH}_3$ et $m\text{-CH}$, et le deuxième cluster qui est considéré comme pentamère montre des déplacements chimiques à 2.01, 2.93 et 6.66 ppm attribués respectivement aux $p\text{-CH}_3$, $o\text{-CH}_3$ et $m\text{-CH}$. Des traces de toluène (la solution de cristallisation) ont été aussi observées à 2.01 ppm pour le CH_3 et entre 6.99 et 7.15 ppm pour les protons aromatiques ($o\text{-CH}$, $m\text{-CH}$ et $p\text{-CH}$).

Ultérieurement dans ce chapitre, toutes ces attributions vont être confirmées par des études RMN en deux dimensions.

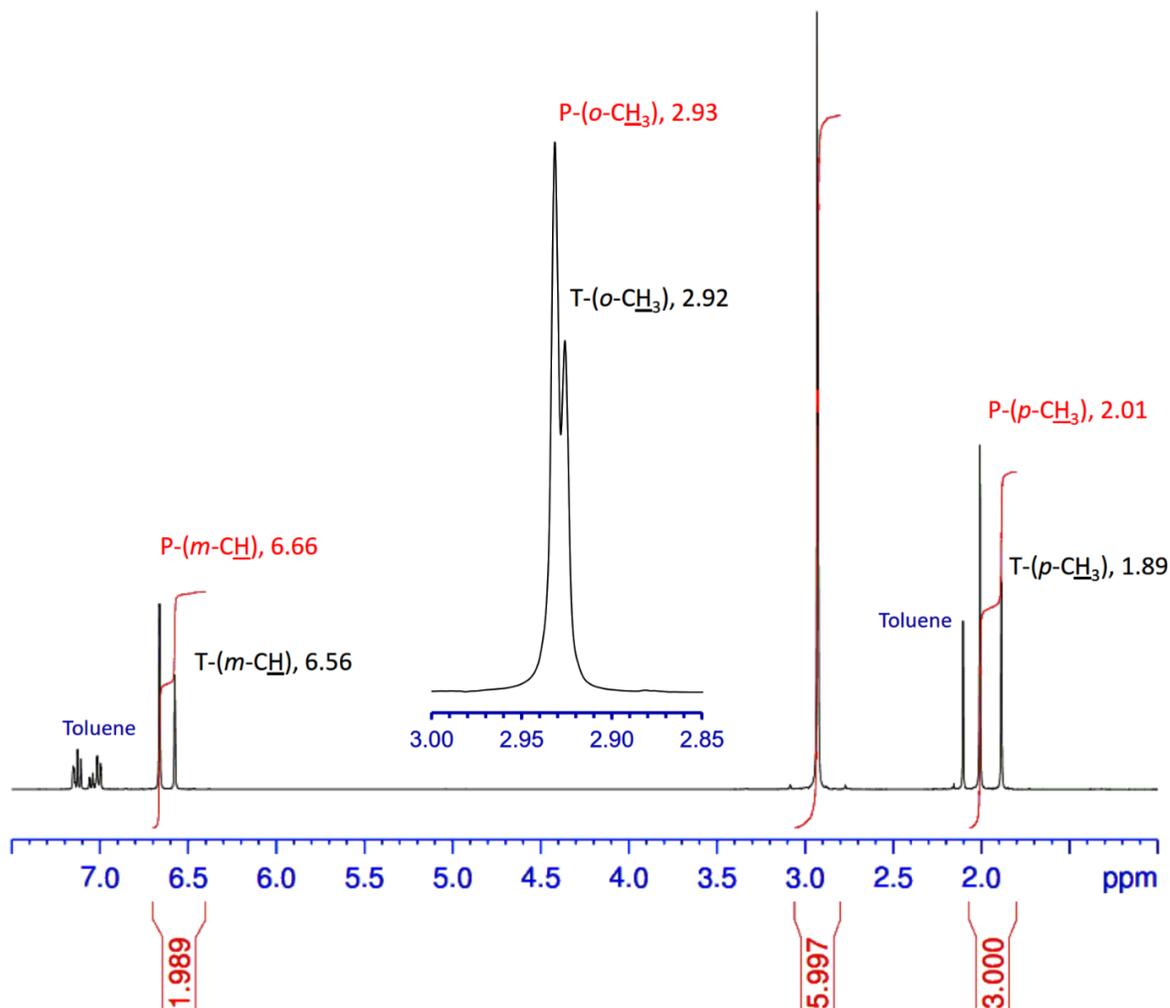


Figure 01. Spectre RMN ^1H (400 MHz, Benzen-d8) du mésitylcuivre.

III.3.1.2. Étude RMN ^{13}C :

D'une manière similaire, le spectre RMN ^{13}C du mésitylcuivre (**Figure 02**) indique un mélange de deux clusters, où les déplacements chimiques pour le cluster tétramérique ont été observés à 20.99, 29.12, 126.38, 140.43 et 152.45 ppm respectivement assignés aux p- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, o- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, m- $\underline{\text{C}}$, p- $\underline{\text{C}}$ et o- $\underline{\text{C}}$, et les déplacements chimiques pour le cluster pentamérique à 21.08, 28.78, 126.41, 140.92 et 154.51 ppm respectivement attribués aux p- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, o- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, m- $\underline{\text{C}}\text{H}$, p- $\underline{\text{C}}$ et o- $\underline{\text{C}}$. Le spectre montre également des traces de toluène à 125.33, 128.20, 128.96 et 137.52 ppm qui correspondent respectivement aux p- $\underline{\text{C}}\text{H}$, m- $\underline{\text{C}}\text{H}$, o- $\underline{\text{C}}\text{H}$ et ipso- $\underline{\text{C}}$. Par contre, le signal de $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ de toluène n'a pas été observé dans ce spectre.

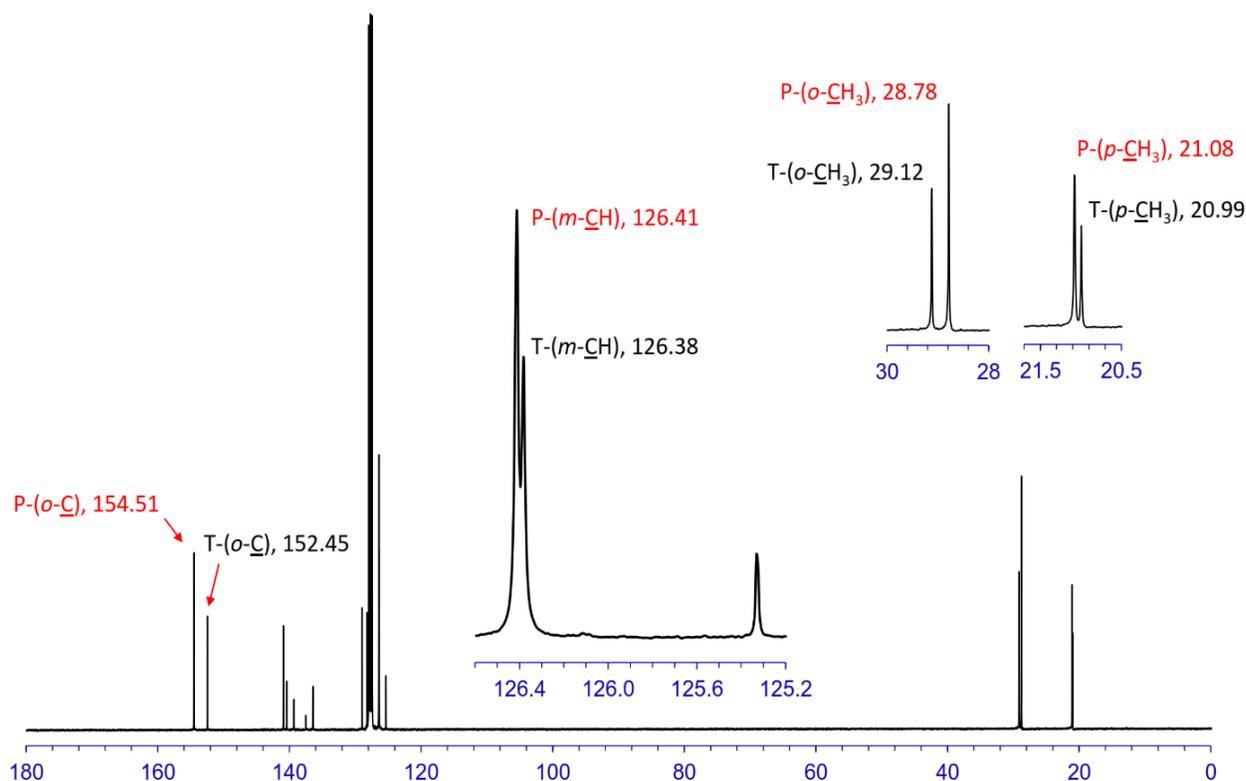


Figure 02. Spectre RMN ^{13}C (400 MHz, Benzen-d8) du mésitylcuivre.

Afin de bien distinguer tous les signaux de chaque cluster, une étude RMN bidimensionnelle (RMN 2D) a été faite et plusieurs techniques ont été utilisées : COSY, HSQC, HMBC.

III.3.1.3. Étude RMN 2D - COSY (spectroscopie de corrélation ^1H - ^1H) :

Le spectre COSY (*Correlation Spectroscopy* ^1H - ^1H) du mésitylcuivre (**Figure 03**) montre pour chaque cluster la corrélation entre p- CH_3 et o- CH_3 , entre p- CH_3 et m- CH et entre o- CH_3 et m- CH . Les corrélations concordent avec l'interprétation distinctive précédente des clusters (RMN 1D).

En conséquence, le spectre COSY confirme l'attribution des déplacements chimiques du cluster tétramérique à 1.89, 2.92 et 6.56 ppm respectivement pour p- CH_3 , o- CH_3 et m- CH , et des déplacements chimiques du cluster pentamérique à 2.01, 2.93 et 6.66 ppm respectivement pour p- CH_3 , o- CH_3 et m- CH .

Par ailleurs, des corrélations ont été observées entre les signaux de toluène et cela a confirmé les attributions précédentes (2.01 ppm pour CH_3 et entre 6.99 et 7.15 ppm pour o- CH , m- CH et p- CH).

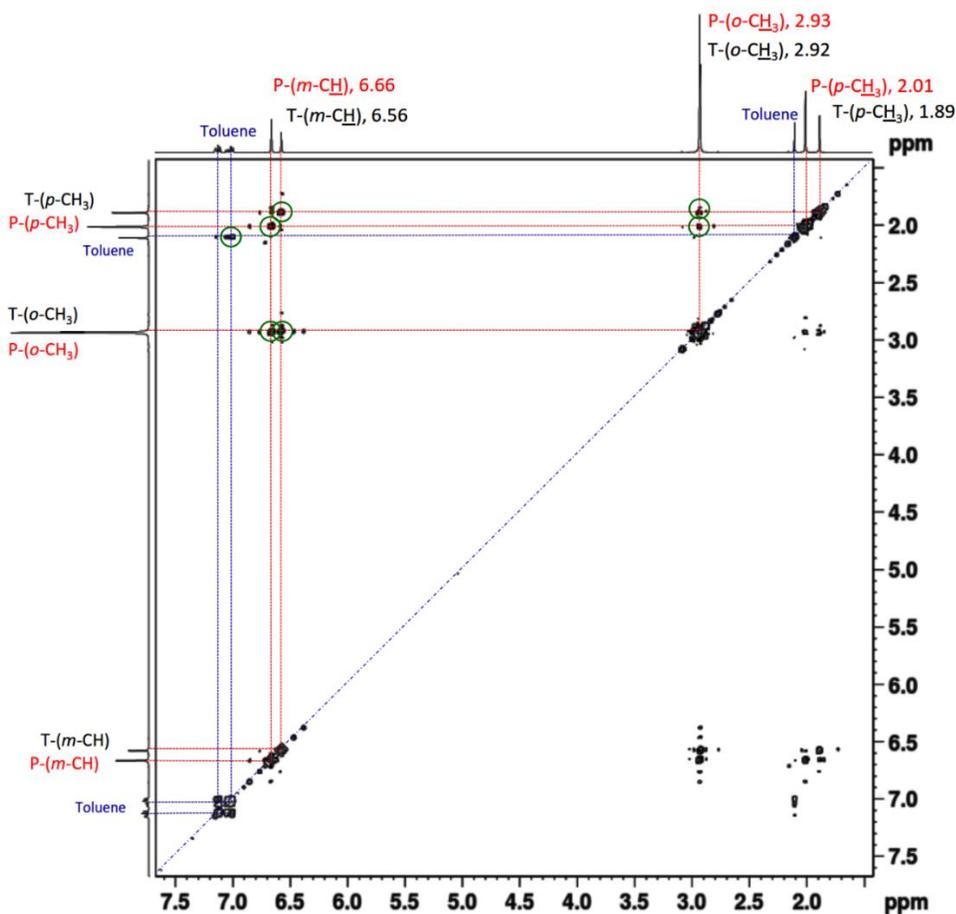
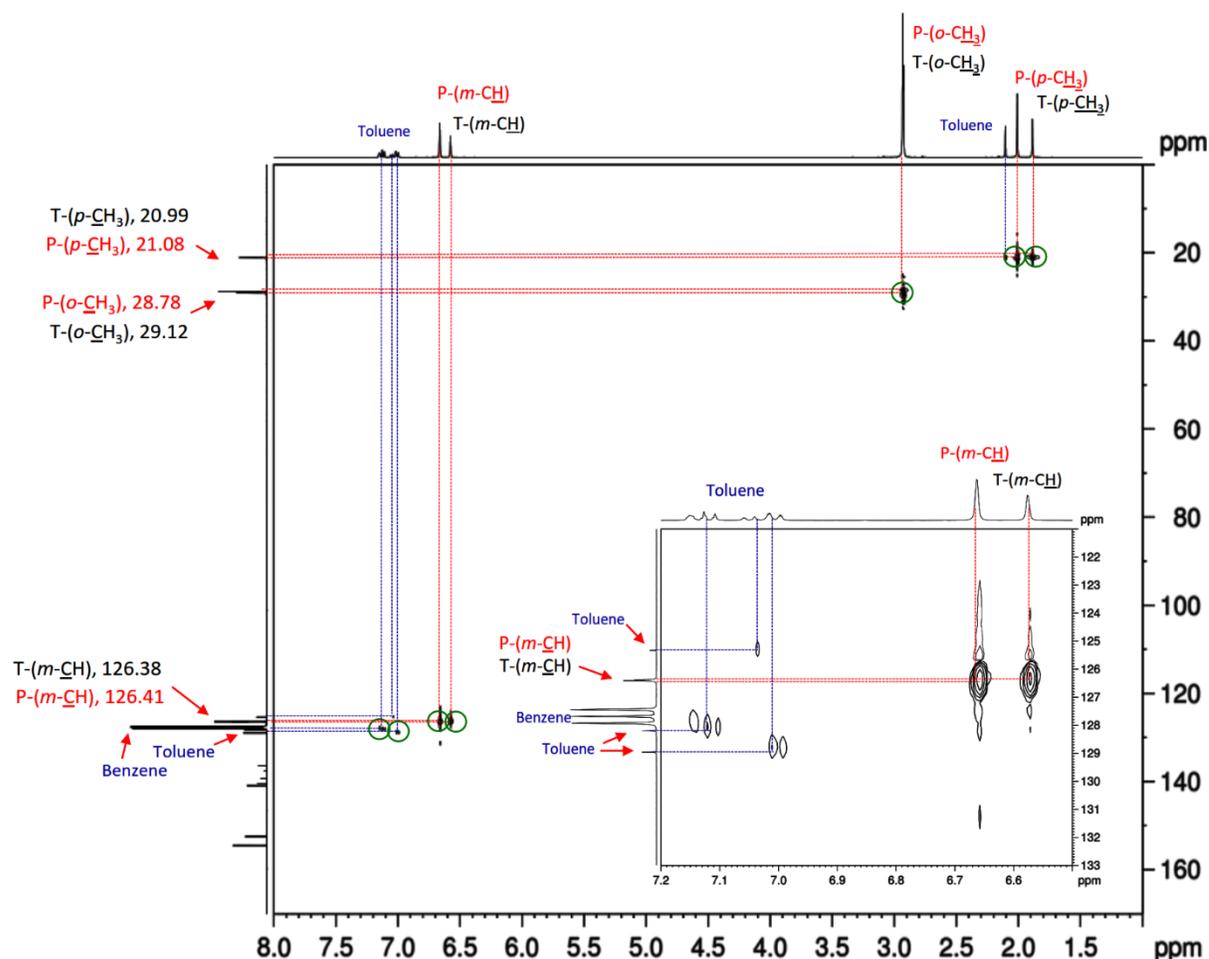


Figure 03. Spectre COSY (^1H - ^1H) (400 MHz, Benzen-d8) du mésitylcuivre.

III.3.1.4. Étude RMN 2D - HSQC (corrélation hétéro-nucléaire ^1H - ^{13}C) :

Le spectre HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) du mésitylcuivre (**Figure 04**) a montré une connectivité directe ^1H - ^{13}C (1J). Pour le cluster tétramérique, le spectre montre la connectivité directe de p- CH_3 (1.89 ppm), o- CH_3 (2.92 ppm) et m- CH (6.56 ppm) respectivement avec p- CH_3 (20.99 ppm), o- CH_3 (29.12 ppm) et m- CH (126.38 ppm). De même, le spectre montre pour le cluster pentamérique la connectivité directe de p- CH_3 (2.01 ppm), o- CH_3 (2.93 ppm) et m- CH (6.66 ppm) respectivement avec p- CH_3 (21.08 ppm), o- CH_3 (28.78 ppm) et m- CH (126.41 ppm). Aussi dans ce spectre, les signaux des traces de toluène ont montré une connectivité directe de p- CH (125.33 ppm), m- CH (128.20 ppm) et o- CH (128.96 ppm) respectivement avec p- CH , m- CH et o- CH qui sont situés entre 6.99 et 7.15 ppm. De même, le signal de CH_3 (2.10 ppm) a une connectivité directe avec le signal de CH_3 (20.99 ppm) qui est superposé au signal p- CH_3 (20.99 ppm) du cluster tétramérique.


 Figure 04. Spectre HSQC (^1H - ^{13}C) (400 MHz, Benzen-d8) du mésitylcuivre.

III.3.1.5. Étude RMN 2D - HMBC (corrélation hétéro-nucléaire multi-liaisons ^1H - ^{13}C) :

Le spectre HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) du mésitylcuivre affiche les corrélations ^1H , ^{13}C séparées par plusieurs liaisons à travers la molécule (^nJ , $n>1$).

Afin de bien interpréter tous les signaux et en raison de leur nombre important (huit carbones de clusters + quatre carbones de toluène) et de leur proximité les uns des autres dans la région aromatique, le spectre HMBC a été analysé en trois étapes : un spectre global (**Figure 05**) et deux fragments agrandies (**Figure 06 et 07**), discutées ci-dessous :

Le spectre global enregistré (**Figure 05**) montre pour le cluster tétramérique des corrélations (^3J) entre m-CH (6.56 ppm) et p-CH₃ (20.99 ppm) et entre m-CH (6.56 ppm) et o-CH₃ (29.12 ppm). Il montre également pour le cluster pentamérique des corrélations (^3J) entre m-C-H (6.66 ppm) et p-CH₃ (21.08 ppm) et entre m-CH (6.66 ppm) et o-CH₃ (28.78 ppm).

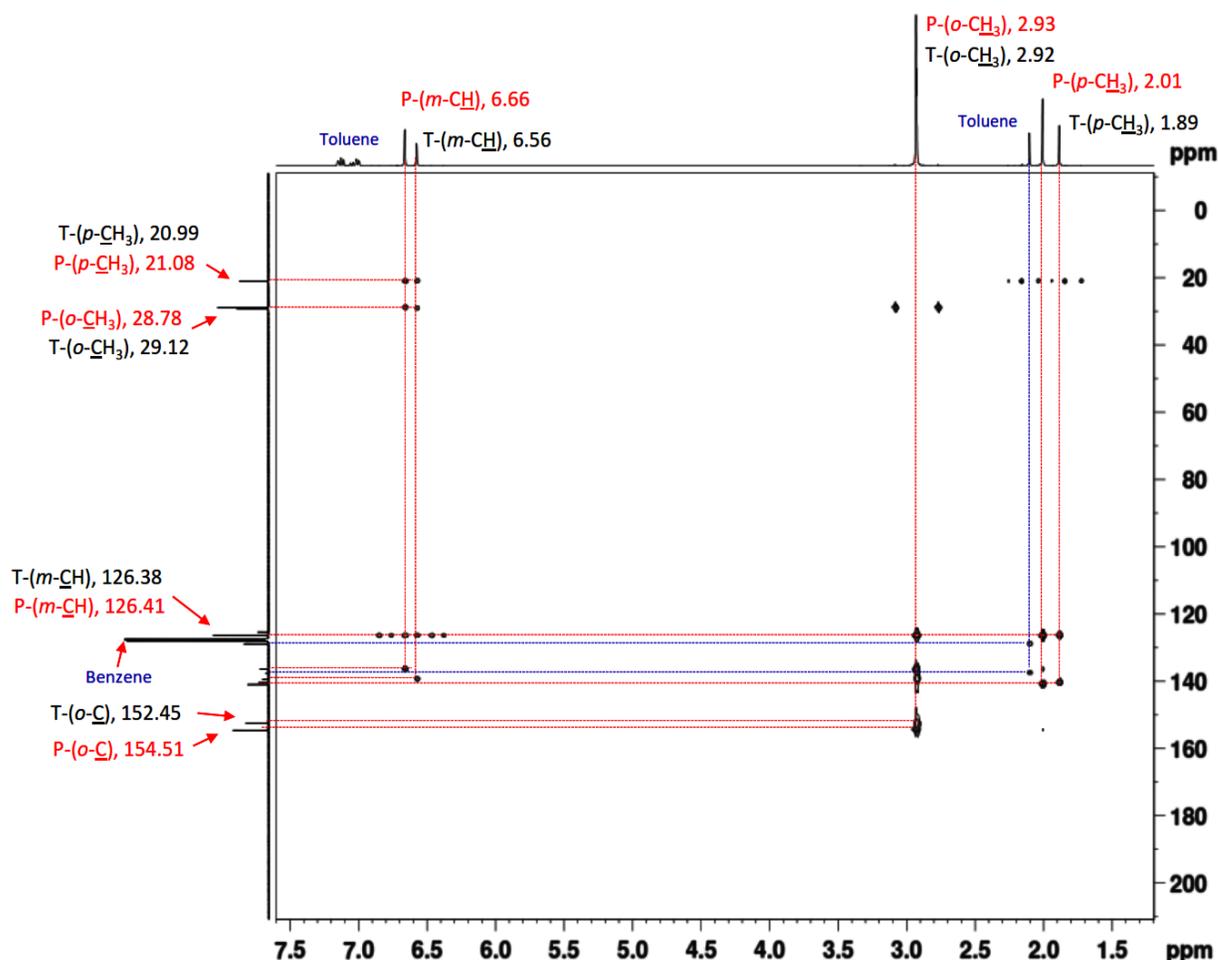


Figure 05. Spectre HMBC (^1H , ^{13}C), (400 MHz, Benzen-d₈) du mésitylcuivre.

Le spectre HMBC agrandi sur la corrélation de ^1H (région aliphatique, 1.5-3.5 ppm) avec ^{13}C (région aromatique, 120-160 ppm) (**Figure 06**) montre pour le cluster tétramérique des corrélations à trois liaisons entre p- CH_3 (1.89 ppm) et m- C (126.38 ppm), entre p- CH_3 (1.89 ppm) et p- C (140.43 ppm), entre o- CH_3 (2.92 ppm) et m- C (126.38 ppm), entre o- CH_3 (2.92 ppm) et ipso- C (139.32 ppm) et entre o- CH_3 (2.92 ppm) et o- C (152.45 ppm).

De même, le spectre montre pour le cluster pentamérique des corrélations à trois liaisons entre p- CH_3 (2.01 ppm) et m- C (126.41 ppm), entre p- CH_3 (2.01 ppm) et p- C (140.92 ppm), entre o- CH_3 (2.93 ppm) et m- C (126.41 ppm) entre o- CH_3 (2.93 ppm) et ipso- C (136.43 ppm), et entre o- CH_3 (2.93 ppm) et o- C (154.51 ppm).

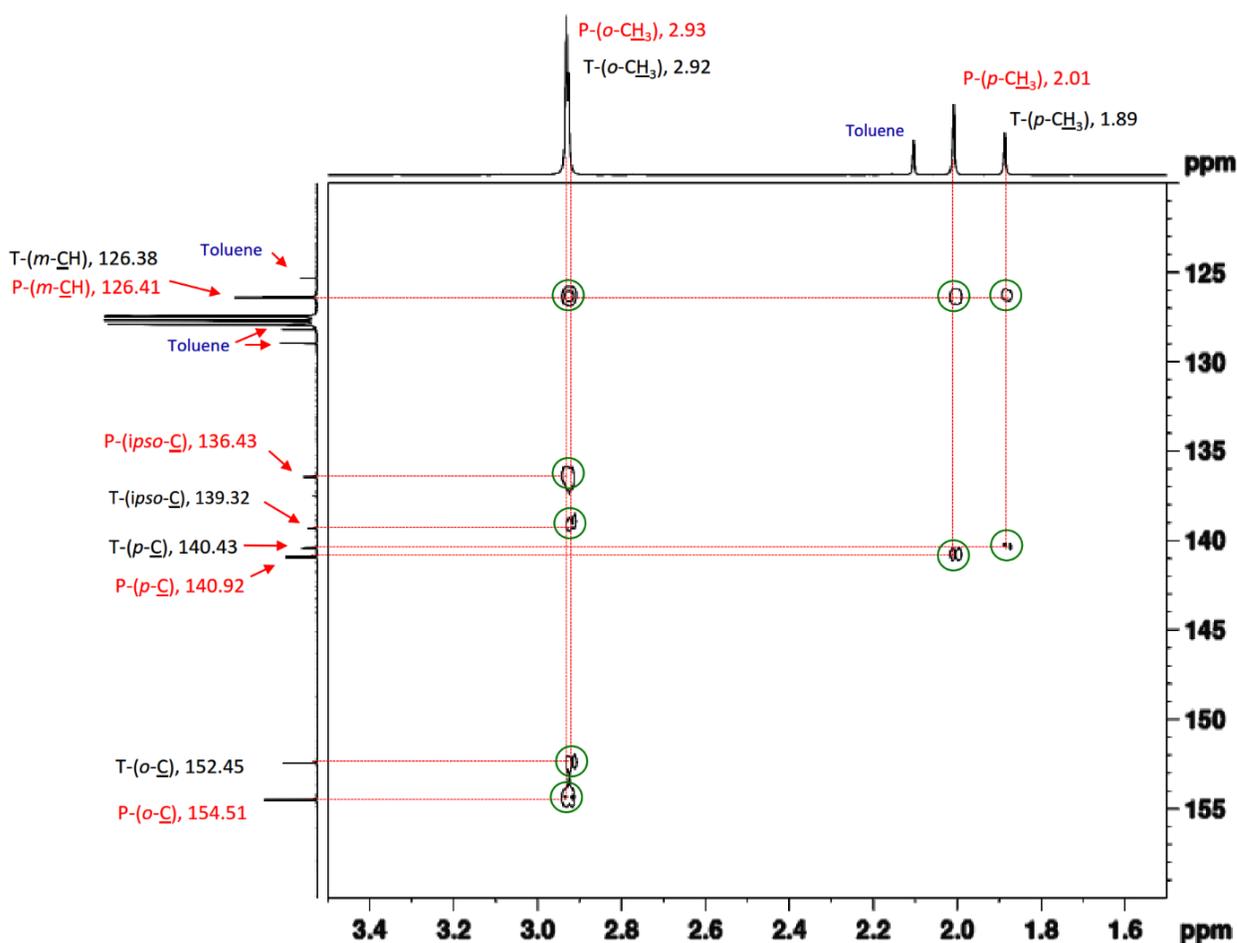


Figure 06. Spectre HMBC agrandi sur la corrélation ^1H (1.5-3.5 ppm) - ^{13}C (120-160 ppm) (400 MHz, Benzen- d_8) du mésitylcuivre

Le spectre HMBC agrandi sur la corrélation de ^1H (région aromatique, 5-8 ppm) avec ^{13}C (région aromatique, 120-145 ppm) (**Figure 07**) montre pour le cluster tétramérique une corrélation de trois liaisons entre $m\text{-CH}$ (6.56 ppm) et ipso-C (139.32 ppm), et pour le cluster pentamérique une corrélation entre $m\text{-CH}$ (6.66 ppm) et ipso-C (136.43 ppm).

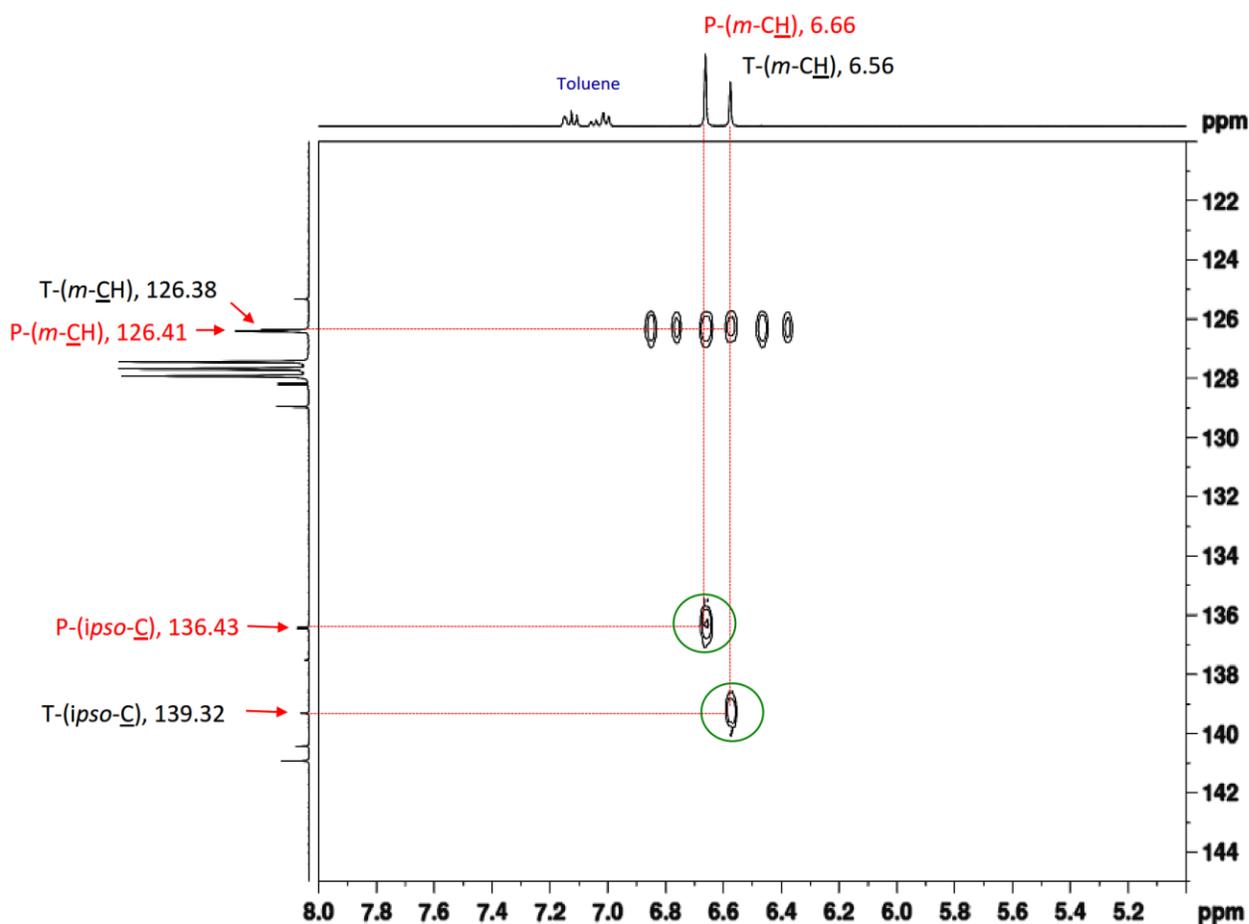


Figure 07. Spectre HMBC agrandi sur la corrélation ^1H (5-8 ppm) - ^{13}C (120-145 ppm) (400 MHz, Benzen- d_8) du méso-cuivre.

A travers cette étude RMN détaillée, l'identification et l'attribution de chaque pic pour les deux clusters ont été confirmées, notamment pour les douze carbones (région aromatique) qui ont bien été identifiés et assignés (**Tableau 01**).

Les valeurs principales distinctives des deux clusters sont résumées dans le tableau suivant :

Analyses	Les atomes	Cluster tétramérique	Cluster pentamérique	Séparations
RMN ^1H ppm	o- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	2.92	2.93	0.01
	m- $\underline{\text{C}}\text{H}$	6.56	6.66	0.10
	p- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1.89	2.01	0.12
RMN ^{13}C ppm	ipso- $\underline{\text{C}}$	139.32	136.43	2.89
	o- $\underline{\text{C}}$	152.45	154.51	2.06
	m- $\underline{\text{C}}$	126.38	126.41	0.03
	p- $\underline{\text{C}}$	140.43	140.92	0.49
	o- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	29.12	28.78	0.34
	p- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	20.99	21.08	0.09

Tableau 01. Valeurs caractéristiques des deux configurations du mésitylcuivre.

III.3.2. Étude Infrarouge :

L'étude infrarouge du mésitylcuivre a été réalisée avec l'utilisation du spectromètre Nicolet 6700-FT adapté à la méthode DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*). Le spectre enregistré (**Figure 08**) montre des bandes entre 3100 et 2800 cm^{-1} liées aux vibrations d'élongation des liaisons C—H, où la bande à 3008 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des C—H aromatiques (Csp^2) et la bande à 2846 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des C—H aliphatiques (Csp^3). Le spectre montre aussi des bandes entre 1600 et 1400 cm^{-1} assignés aux vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatiques (avec des bandes intenses à 1595 et à 1443 cm^{-1}).

Aussi dans ce spectre, les bandes à 1371, 1282, 1223 et 1028 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C—H aliphatiques ont été observés. En revanche, les vibrations de déformation hors plan qui devraient normalement apparaître après 1000 cm^{-1} n'ont pas été observées avec la méthode DRIFT²⁵.

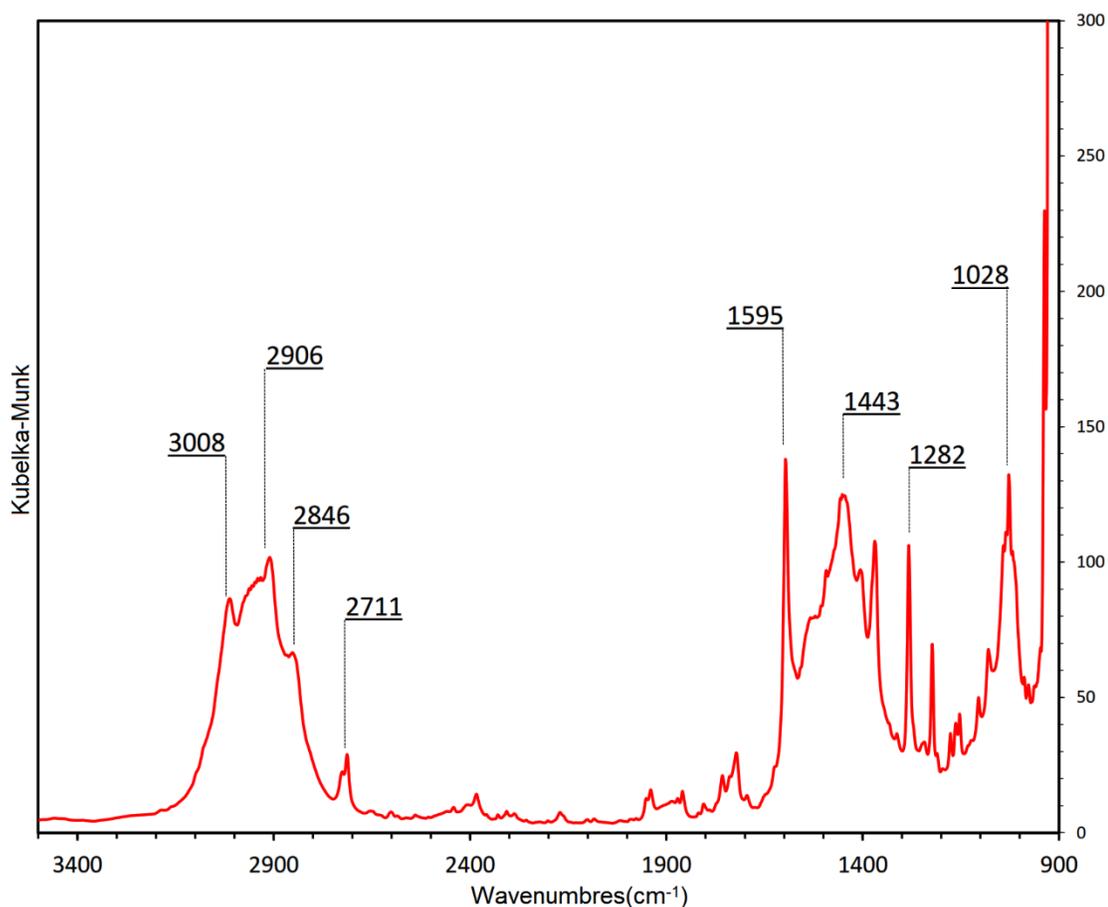


Figure 08. Spectre IR (*in-situ* DRIFT) du mésitylcuivre.

III.3.3. Étude des diffractions des rayons X sur monocristal :

Le mésitylcuivre peut être cristallisé en deux configurations structurales différentes. Il a été observé, après plusieurs essais de cristallisation à basse température, qu'un seul cluster peut être obtenu à chaque essaie, dont la cristallisation à -30 °C qui favorise la formation du cluster tétramérique, et la cristallisation à -20 °C qui favorise la formation du cluster pentamérique. En outre, l'implantation avant le début de cristallisation d'un petit cristal comme un cœur spécifique peut favoriser la formation de cristaux de même type.

Dans le travail présenté ici, le mésitylcuivre a été cristallisé dans le toluène à deux températures différentes ce qui a permis la formation de deux configurations cristallines bien distinguées. Ensuite, un cristal approprié pour chaque configuration a été sélectionné et monté sur le diffractomètre Gemini kappa-géométrie (Agilent Technologies UK Ltd) qui est équipé d'un détecteur Atlas CCD avec une source de rayonnement de molybdène, Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les intensités ont été collectées à basse température (100 et 150 K respectivement pour le cluster tétramérique et pentamérique) par le logiciel CrysAlisPro²⁶ qui a été également utilisé pour effectuer : l'indexation de réflexion, l'affinement des paramètres de maille, la correction de polarisation de Lorentz, l'intégration des pics et la détermination du fond. Par ailleurs, une correction d'absorption analytique a été appliquée en utilisant les faces modélisées du cristal²⁷, et l'ensemble résultant des hkl a été utilisé pour l'affinement et la solution de la structure.

Cette structure a été résolue par la méthode directe SIR 97²⁸ et l'affinement des moindres carrés sur F2 a été obtenu avec le logiciel SHELXL²⁹, à l'aide de l'interface graphique ShelXle³⁰.

Tous les atomes ont été raffinés anisotropiquement sauf les atomes d'hydrogène qui ont été repositionnés géométriquement et affinés ensuite avec des restraints rigides.

Les distances entre les atomes de carbone des molécules de toluène désordonnées ont été limitées à 1.55 (1) Å et à 1.40 (1) Å respectivement pour le groupe méthyle et les liaisons aromatiques. Les paramètres de déplacement pour ces atomes de carbone ont été maintenus afin d'obtenir les mêmes composants U_{ij} . Le facteur d'occupation de la molécule de toluène désordonnée autour du centre d'inversion a été fixé à 0.5 tandis que les occupations de l'autre molécule désordonnée ont été affinées.

III.3.3.1. Le cluster pentamérique :

On résume dans le tableau suivant les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	2(C ₄₅ H ₅₅ Cu ₅)·3(C ₇ H ₈)
M _r	2103.68
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /n
Température (K)	150
a, b, c (Å)	10.8177 (7), 21.9446 (14), 21.4121 (15)
β (°)	101.902 (7)
V = (Å ³)	4973.7 (6)
Z	2
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	2.14
Dimensions du monocristal (mm)	0.52 × 0.32 × 0.24

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.481, 0.670
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [I > 2.0σ (I)]	43519, 12480, 9295
R _{int}	0.042
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.699

c. L'affinement :

R [F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.045, 0.117, 1.03
Nombre de réflexions	12480
Nombre de paramètres	659
Traitement de l'atome H	Paramètres contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.79, -0.85

Tableau 02. Données expérimentales du cluster pentamérique.

La cristallisation du mésitylcuivre dans une solution de toluène à la température $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a conduit à un cluster pentamérique avec le système cristallin monoclinique, le groupe d'espace $P2_1/n$, et les dimensions de maille : $a=10.8177(7)$, $b=21.9446(14)$, $c=21.4121(15)\text{ \AA}$, $V=4973.7(6)\text{ \AA}^3$ avec un $Z=2$.

III.3.3.1.1. Description de la structure :

Le cluster pentamérique, qui est constitué de cinq unités de mésitylcuivre, présente une géométrie non planaire. Pour les cinq atomes de cuivre centraux, les atomes Cu1, Cu2, Cu3 et Cu5 sont situés dans un premier plan, et les atomes Cu3, Cu4 et Cu5 sont situés dans un second plan avec un angle dièdre de 15.84° entre eux (**Figure 09**).

En outre, les longueurs de distance entre les atomes de cuivre formant le cycle central sont $2.4292(6)$, $2.4464(6)$, $2.4652(7)$, $2.4857(6)$ et $2.4301(7)\text{ \AA}$ respectivement pour Cu1—Cu2, Cu2—Cu3, Cu3—Cu4, Cu4—Cu5 et Cu5—Cu1, et les valeurs des angles dièdres sont $-9.88(3)$ et $11.11(3)^{\circ}$ respectivement pour Cu1—Cu2—Cu3—Cu4 et Cu2—Cu1—Cu5—Cu4.

La maille cristalline du cluster pentamérique montre un centre d'inversion à $[0,0,0]$ avec l'opération de symétrie $(-x, -y, -z)$ (points orange, **Figure 10**) et un axe hélicoïdal double dans la direction $[0,1,0]$ positionné à $1/4, y, 1/4$ avec la composante hélicoïdale $[0, 1/2, 0]$ et l'opération de symétrie $(1/2-x, 1/2 + y, 1/2-z)$ (lignes violettes, **Figure 10**). La maille montre aussi un plan de glissement perpendiculaire à $[0, 1, 0]$ avec la composante de glissement $[1/2, 0, 1/2]$ et avec l'opération de symétrie $(1/2 + x, 1/2-y, 1 / 2 + z)$ (plans bleu clair, **Figure 10**).

III.3.3.1.2. Cohésion cristalline et interactions :

Le réseau tridimensionnel du cristal est soutenu par des courtes interactions de type $C\cdots H$ avec les valeurs de 2.823 , 2.831 , 2.876 , 2.857 , 2.824 et 2.848 \AA qui correspondent respectivement aux contacts C27—H492, C28—H492, C23—H81, C31—H57b, C50—H57c et C52—H211 (lignes bleues pointillées, **Figure 11**).

En plus, il a été observé pour les molécules successives dans la direction $[1, 0, 0]$ que la distance entre deux cycles à cinq atomes de cuivre est de $10.8177(9)\text{ \AA}$ (lignes bleues, **Figure 12 et 13**).

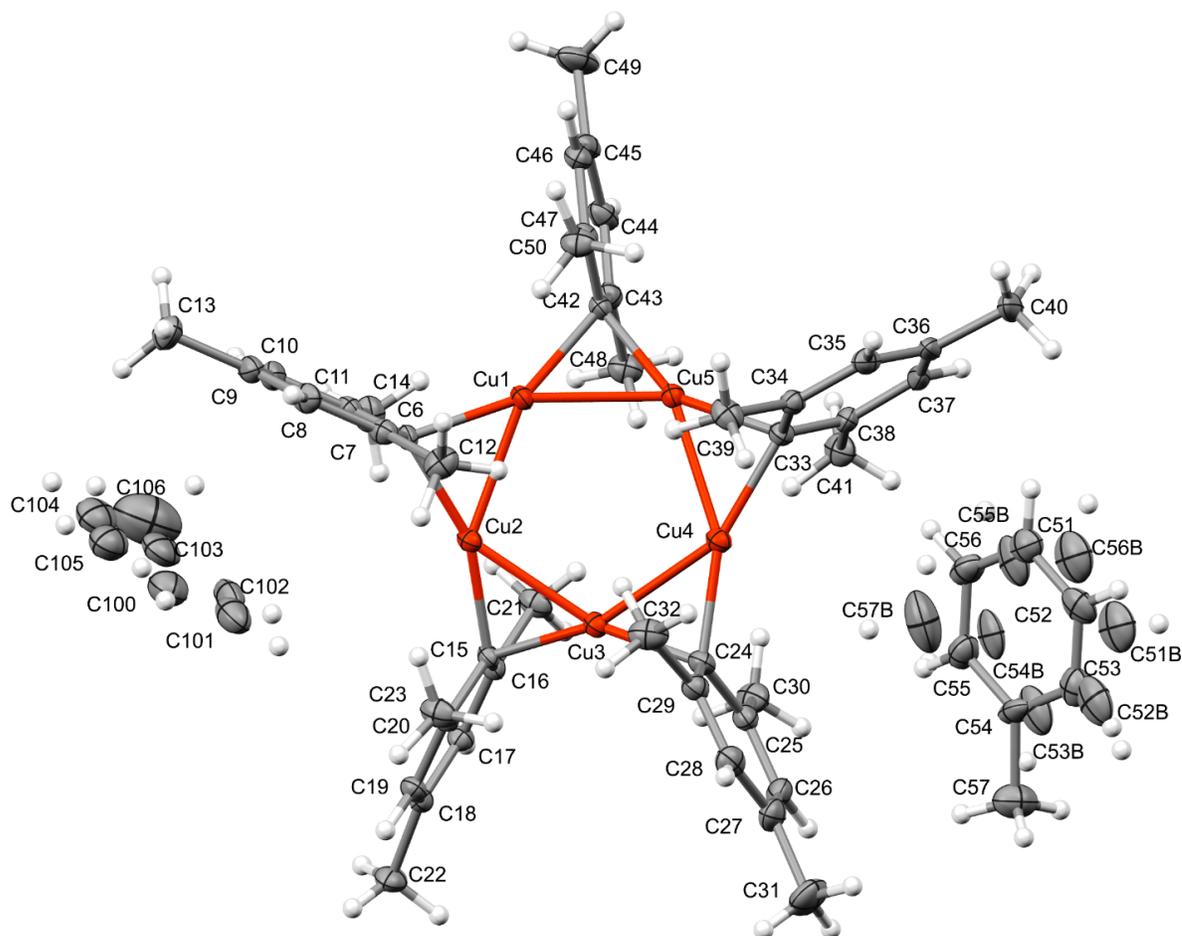


Figure 09. Structure du cluster pentamérique avec ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 30%). H atomes sont représentés comme des sphères de rayon arbitraire.

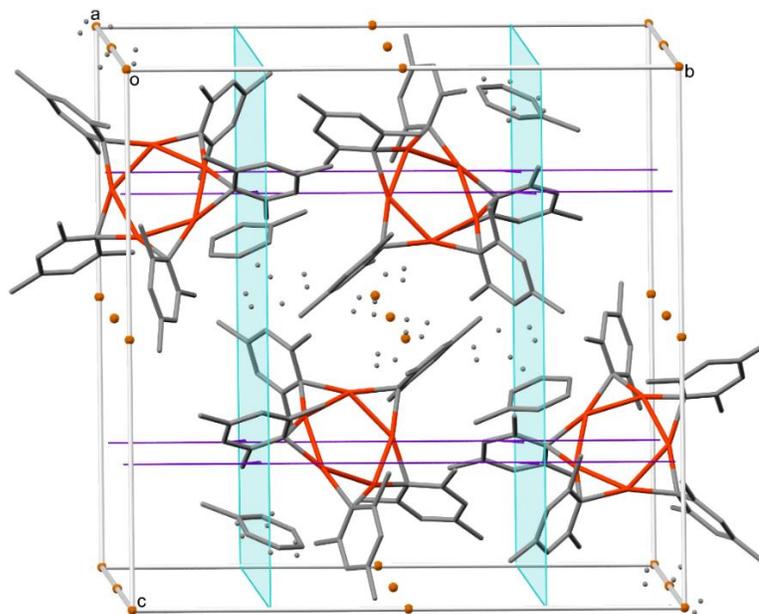


Figure 10. Vue de la maille cristalline du cluster pentamérique.

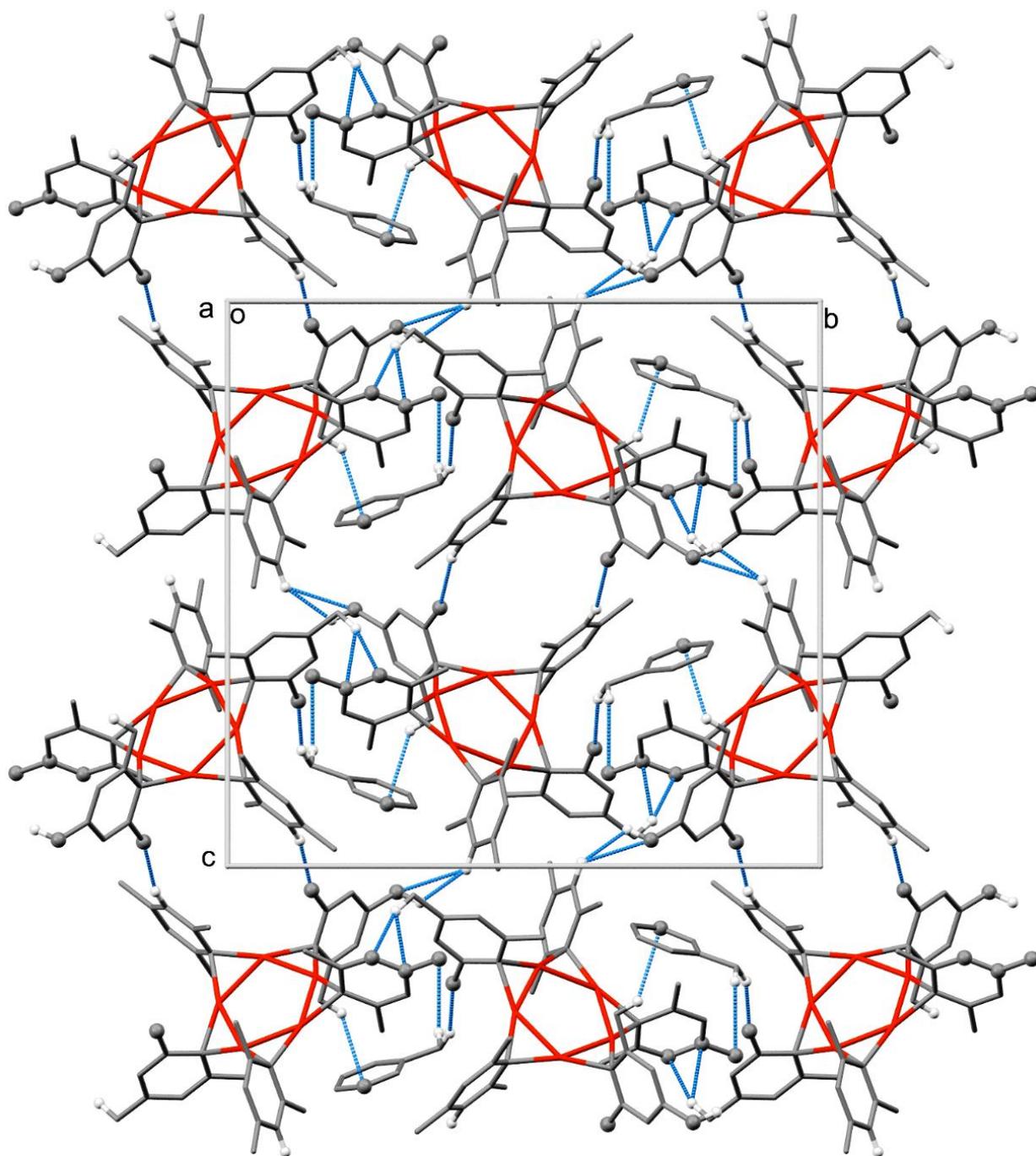


Figure 11. Vue le long de l'axe a du réseau cristallin montrant les courtes interactions C...H. Les atomes d'hydrogène non engagés ont été omis pour plus de clarté.

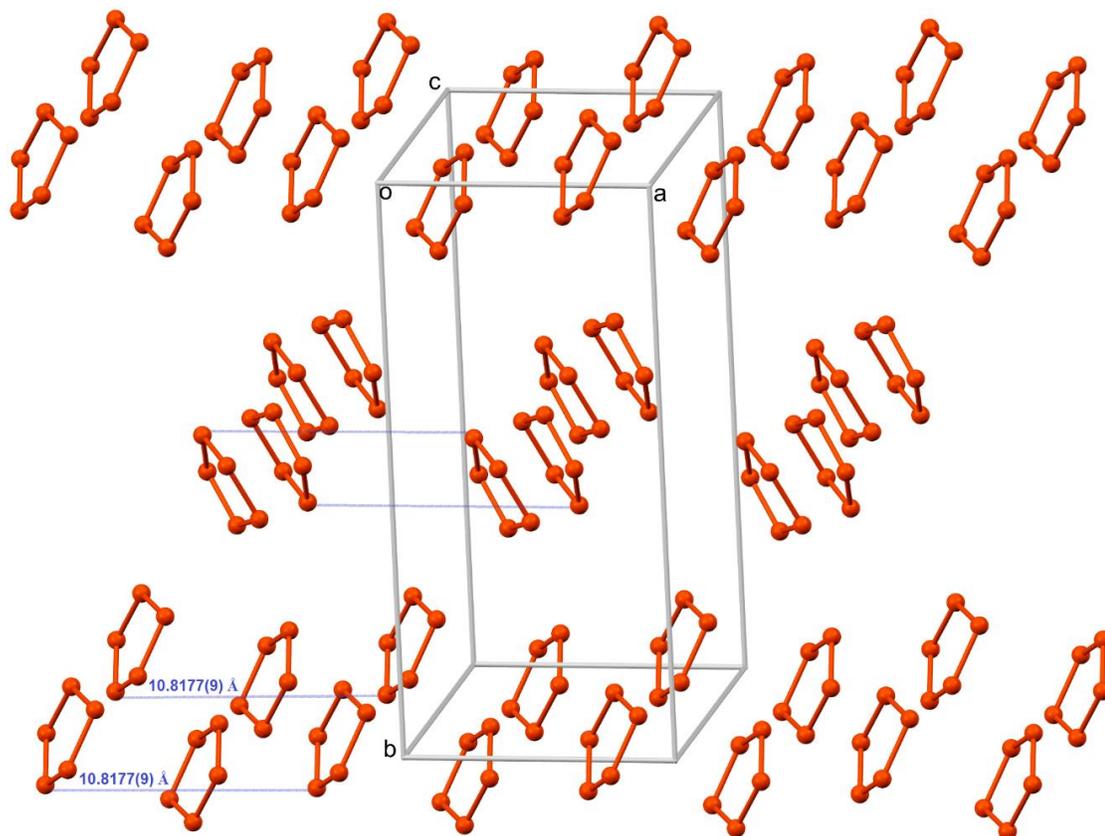


Figure 12. Vue du réseau cristallin montrant la succession des cycles à cinq. Les atomes non métalliques ont été omis pour plus de clarté.

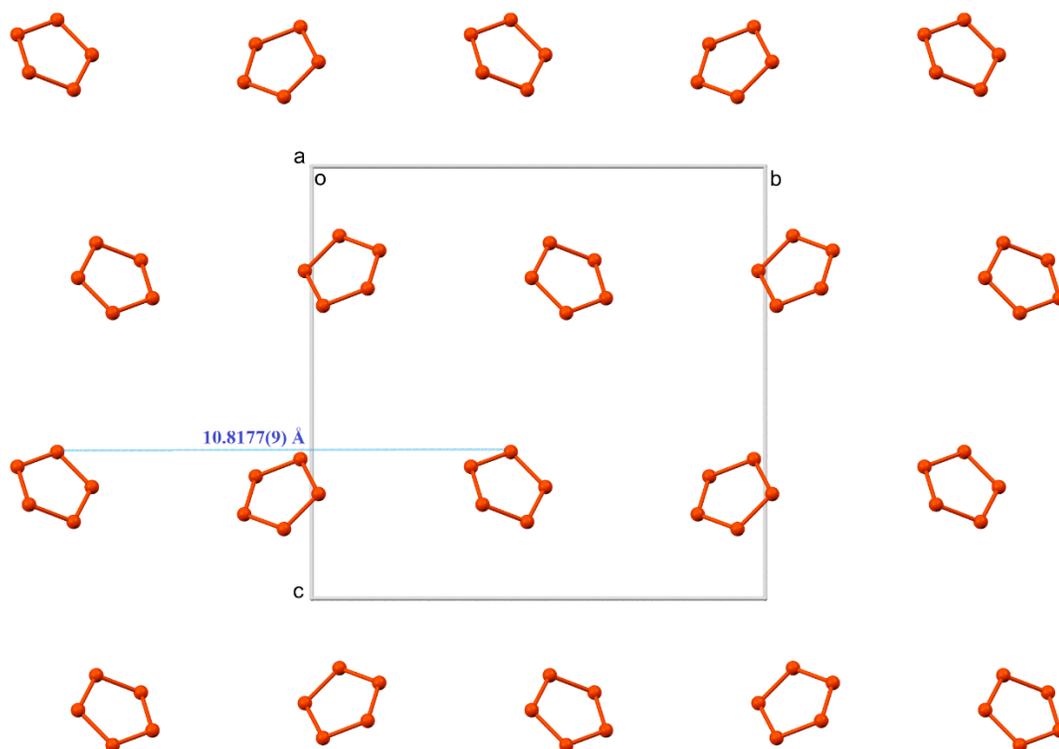


Figure 13. Vue le long de l'axe a du réseau cristallin montrant la succession des cycles à cinq.

III.3.3.2. Le cluster tétramérique :

On résume dans le tableau suivant les données cristallographiques, la collecte des données et les détails de l'affinement structural :

a. Les données cristallographiques :

Formule chimique	C ₃₆ H ₄₄ Cu ₄ ·2(C ₇ H ₈)
M _r	915.18
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Température (K)	100
a, b, c (Å)	11.7579 (4), 11.7580 (4), 32.067 (1)
V = (Å ³)	4433.2 (3)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1.93
Dimensions du monocristal (mm)	0.33 × 0.19 × 0.13

b. La collecte des données :

Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini ultra
Correction d'absorption	Multi-scan [Correction d'absorption empirique utilisant des harmonies sphériques (Clark & Reid, 1995)]
Tmin, Tmax	0.529, 1.000
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observée avec [I > 2.0σ (I)]	30924, 10672, 9668
R _{int}	0.045
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.695

c. L'affinement :

R [F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.045, 0.071, 1.02
Nombre de réflexions	10672
Nombre de paramètres	489
Traitement de l'atome H	Paramètres contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1.42, -1.55

Tableau 03. Données expérimentales du cluster tétramérique.

La cristallisation du mésitylcuivre dans une solution de toluène à la température $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a conduit à un cluster tétramérique avec le système cristallin Orthorhombique, le groupe d'espace $P2_12_12_1$, et les dimensions de maille $a=11.7579(4)$, $b=11.7580(4)$, $c=32.067(1)\text{ \AA}$, $V=4433.2(3)\text{ \AA}^3$ avec un $Z=4$.

III.3.3.1.1. Description de la structure :

Le cluster tétramérique, qui est constitué de quatre unités de mésitylcuivre, présente une géométrie presque planaire. Pour les quatre atomes centraux de cuivre, la valeur de l'angle dièdre $\text{Cu}_4\text{—Cu}_3\text{—Cu}_1\text{—Cu}_2$ est de $1.73(4)\text{ \AA}$ (**Figure 14**).

En outre, les longueurs de distance entre les atomes de cuivre formant le cycle central à quatre membres sont $2.411(1)$, $2.408(1)$, $2.415(1)$ et $2.414(1)\text{ \AA}$ respectivement pour $\text{Cu}_4\text{—Cu}_3$, $\text{Cu}_3\text{—Cu}_1$, $\text{Cu}_1\text{—Cu}_2$ et $\text{Cu}_2\text{—Cu}_4$, et les angles $\text{Cu}_2\text{—Cu}_4\text{—Cu}_3$, $\text{Cu}_4\text{—Cu}_3\text{—Cu}_1$, $\text{Cu}_3\text{—Cu}_1\text{—Cu}_2$ et $\text{Cu}_1\text{—Cu}_2\text{—Cu}_4$ ont respectivement les valeurs $89.92(4)$, $90.15(4)$, $89.96(4)$ et $89.92(4)$.

La maille cristalline du cluster tétramérique montre trois axes hélicoïdaux doubles dans les directions $[0, 0, 1]$, $[1, 0, 0]$ et $[0, 1, 0]$ respectivement positionnés à $(1/4, 0, z)$, $(x, 1/4, 0)$ et $(0, y, 1/4)$ avec les composantes hélicoïdales respectives $[0, 0, 1/2]$, $[1/2, 0, 0]$ et $[0, 1/2, 0]$ et les opérations de symétrie respectives $(1/2-x, -y, 1/2+z)$, $(1/2+x, 1/2-y, -z)$ et $(-x, 1/2+y, 1/2-z)$ (lignes violettes, **Figure 15**).

III.3.3.2.2. Cohésion cristalline et interactions :

Le réseau tridimensionnel du cristal est soutenu par des courtes interactions de type $\text{C}\cdots\text{H}$ avec les valeurs 2.774 , 2.809 , 2.769 , 2.716 et 2.857 \AA qui correspondent respectivement aux contacts $\text{C}_4\text{—H}_{413}$, $\text{C}_{23}\text{—H}_{413}$, $\text{C}_{24}\text{—H}_{472}$, $\text{C}_{27}\text{—H}_{472}$ et $\text{C}_{47}\text{—H}_{371}$ (lignes bleues pointillées, **Figure 16**).

En plus, il a été observé pour les molécules successives dans la direction $[1, 0, 0]$ que la distance entre deux cycles à quatre atomes est de $8.410(1)\text{ \AA}$. En revanche dans la direction $[0, 0, 1]$, les distances ont alternativement les valeurs $16.029(1)$ et $16.091(1)\text{ \AA}$ (lignes bleu, **Figure 17**).

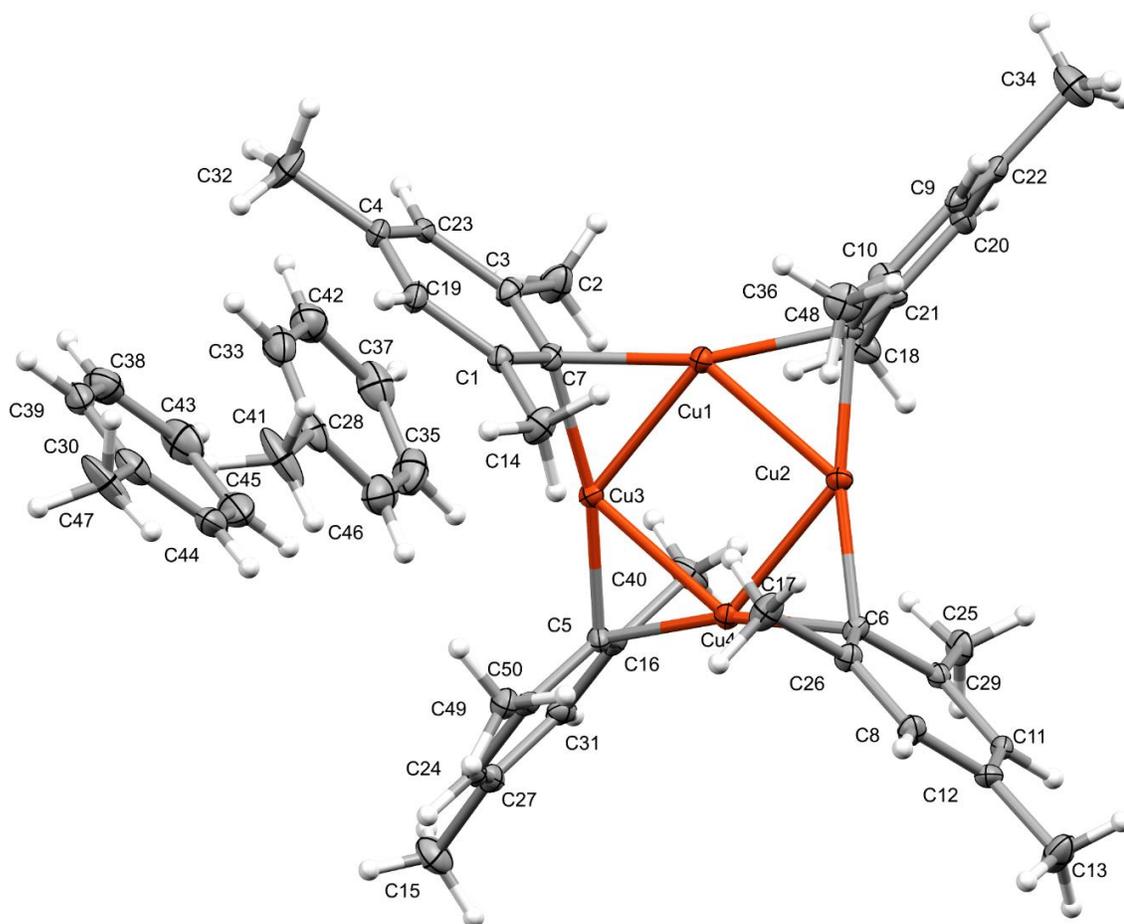


Figure 14. Structure du cluster tétramérique avec ellipsoïdes de déplacement (niveau de probabilité à 50%). H atomes sont représentés comme des sphères de rayon arbitraire.

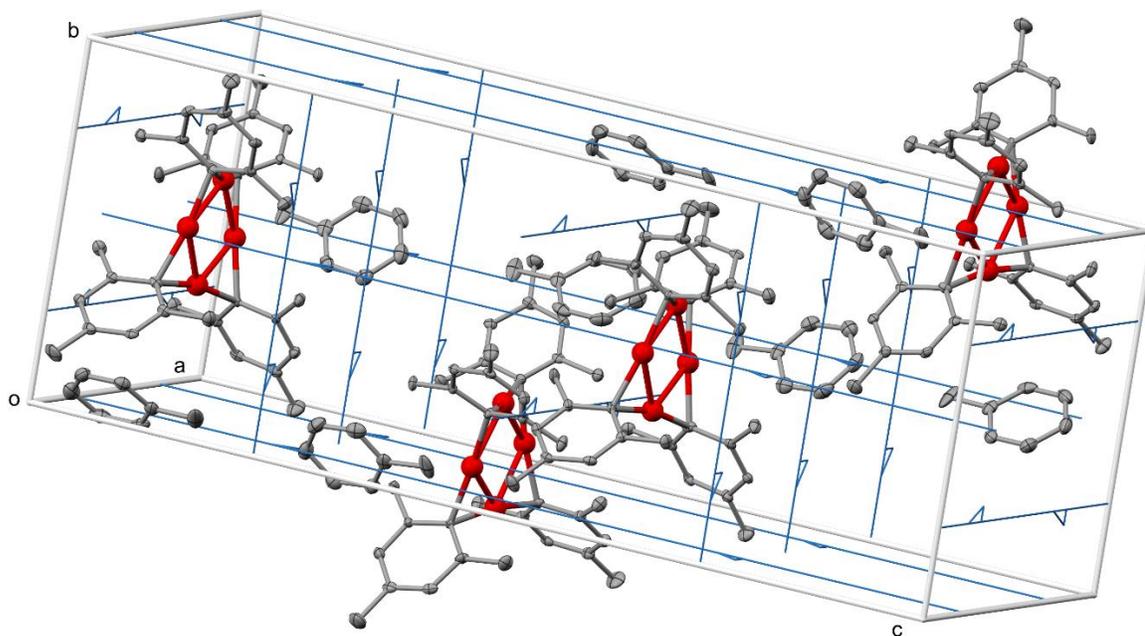


Figure 15. Vue de la maille cristalline du cluster tétramérique.

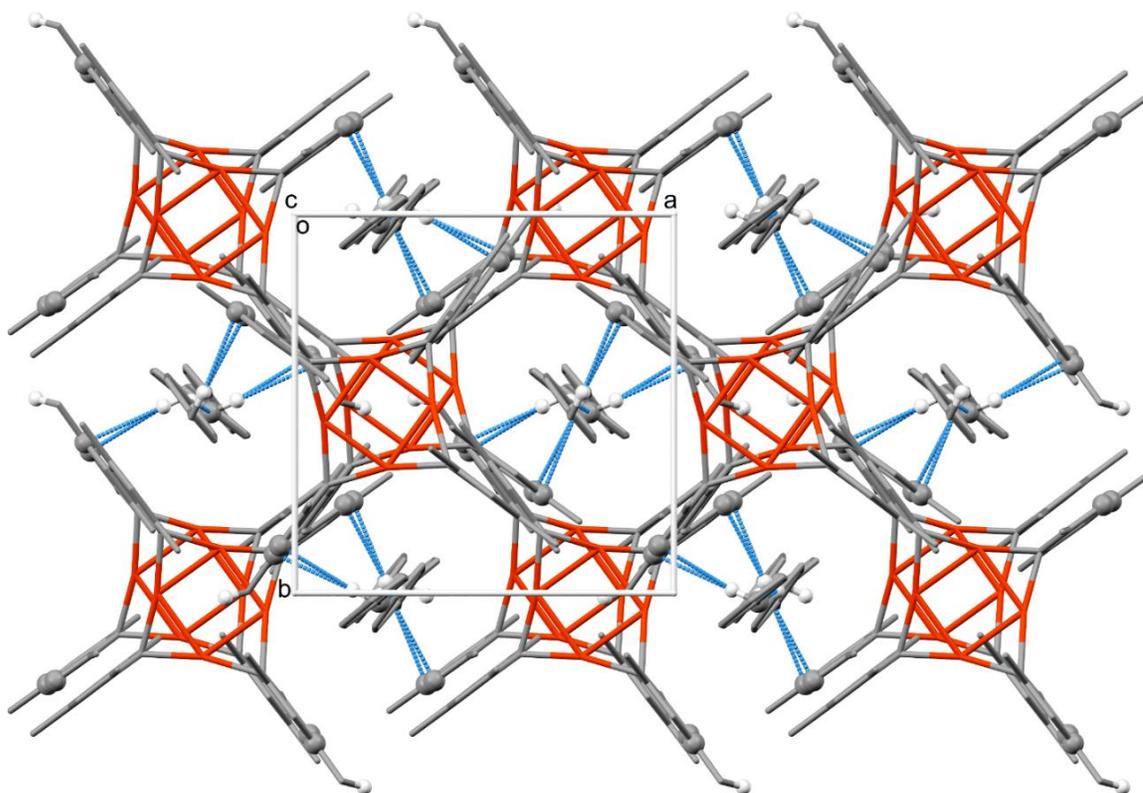


Figure 16. Vue le long de l'axe c du réseau cristallin montrant les courtes interactions C...H. Les atomes d'hydrogène non engagés ont été omis pour plus de clarté.

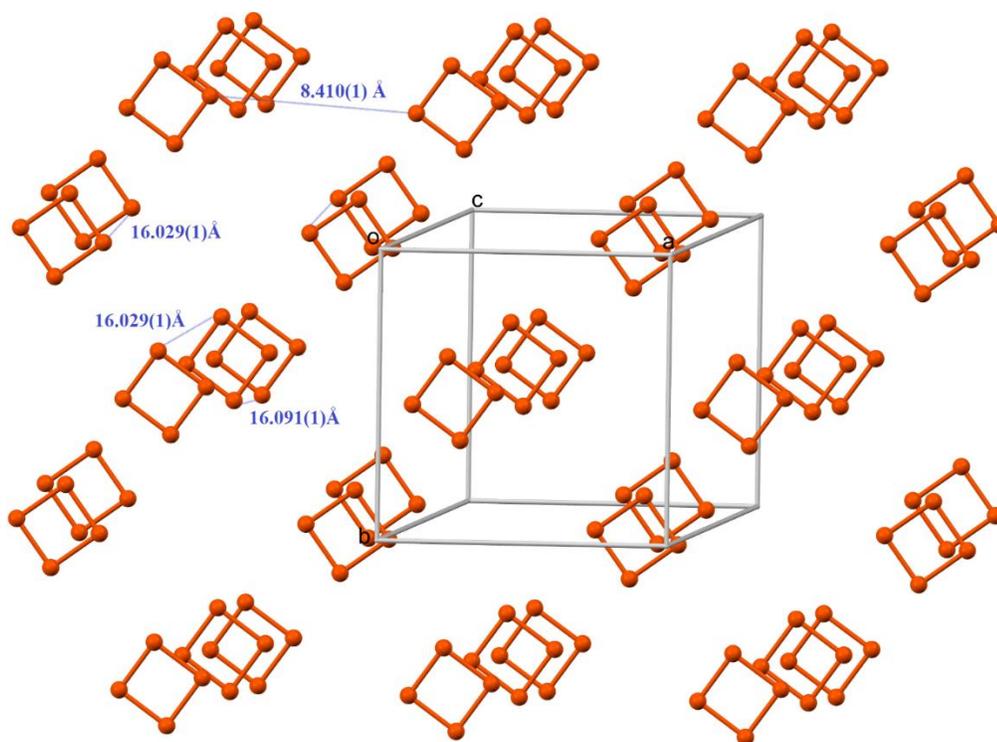


Figure 17. Vue du réseau cristallin montrant la succession des cycles à quatre. Les atomes non métalliques ont été omis pour plus de clarté.

III.4. Conclusion :

Le travail de ce chapitre a été consacré pour une étude détaillée du mésitylcuivre, un composé organométallique à base de cuivre (organocuprate) très répondu. Le mésitylcuivre a été synthétisé et caractérisé profondément par des différentes méthodes spectroscopiques.

Les deux configurations (tétramérique et pentamérique) possibles pour ce composé en phase liquide ont été identifiées et leurs valeurs caractéristiques ont été bien distingués avec une étude RMN détaillée (mono dimensionnelle et bidimensionnel).

La cristallisation du mésitylcuivre résulte qu'un seul type de configuration structurale est possible à obtenir après chaque essai, et que la température joue un rôle primordial et favorise l'obtention de cristaux de même type (soit tétramérique soit pentamérique).

L'étude des diffractions des rayons X sur monocristal a montré que le solvant (toluène) se cristallise avec le mésitylcuivre et fait partie de la structure cristalline. De plus, la cristallisation du mésitylcuivre à la température $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a conduit à un cluster pentamérique avec le système cristallin monoclinique et le groupe d'espace $P2_1/n$. Par ailleurs la cristallisation du mésitylcuivre à la température $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a conduit à un cluster tétramérique avec le système cristallin orthorhombique et le groupe d'espace $P2_12_12_1$.

Les références :

1. Chen, L.-J., Nanoscale Copper and Copper Compounds for Advanced Device Applications. *Metallurgical and Materials Transactions A* **2016**, *47* (12), 5845-5851.
2. Hordyjewska, A.; Popiołek, Ł.; Kocot, J., The many “faces” of copper in medicine and treatment. *BioMetals* **2014**, *27* (4), 611-621.
3. Lin, C. H., New Cu(TiBNx) copper alloy films for industrial applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (6), 7.
4. Sullivan, I.; Zoellner, B.; Maggard, P. A., Copper(I)-Based p-Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion. *Chem. Mat.* **2016**, *28* (17), 5999-6016.
5. Carey, F. A.; Sundberg, R. J., Reactions Involving Transition Metals. In *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis*, Springer US: Boston, MA, 2007; pp 675-782.
6. Yoshikai, N.; Nakamura, E., Mechanisms of Nucleophilic Organocopper(I) Reactions. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (4), 2339-2372.
7. Kalkan, M., Reactivity of mixed organozinc and mixed organocopper reagents: 11. Nickel-catalyzed atom-economic aryl–allyl coupling of mixed (n-alkyl)(aryl)zincs. *Applied Organometallic Chemistry* **2014**, *28* (9), 725-732.
8. Erdik, E.; Koçoğlu, M., A brief survey on the copper-catalyzed allylation of alkylzinc and Grignard reagents under Barbier conditions. *Applied Organometallic Chemistry* **2006**, *20* (4), 290-294.
9. Chernyak, D.; Gevorgyan, V., Organocopper-mediated two-component S N^{2'}-substitution cascade towards N-fused heterocycles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2012**, *47* (12), 1516-1526.
10. Hickman, A. J.; Sanford, M. S., High-valent organometallic copper and palladium in catalysis. *Nature* **2012**, *484* (7393), 177-185.
11. Fujie, T.; Murakami, M.; Yoshida, E.; Tachinami, T.; Shinkai, Y.; Fujiwara, Y.; Yamamoto, C.; Kumagai, Y.; Naka, H.; Kaji, T., Copper diethyldithiocarbamate as an activator of Nrf2 in cultured vascular endothelial cells. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2016**, *21* (2), 263-273.
12. Fujie, T.; Segawa, Y.; Yoshida, E.; Kimura, T.; Fujiwara, Y.; Yamamoto, C.; Satoh, M.; Naka, H.; Kaji, T., Induction of metallothionein isoforms by copper diethyldithiocarbamate in cultured vascular endothelial cells. *J. Toxicol. Sci.* **2016**, *41* (2), 225-232.
13. Storey, J. M. D., Edited by N. Krause: Modern organocopper chemistry. Wiley–VCH, Weinheim, Germany, 2002, 377 pp. Price UK £80. ISBN 3-527-29773-1. *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17* (3), 199-199.
14. Yang, Y.; Perry, I. B.; Lu, G.; Liu, P.; Buchwald, S. L., Copper-catalyzed asymmetric addition of olefin-derived nucleophiles to ketones. *Science* **2016**, *353* (6295), 144-150.
15. Gallop, C. W. D.; Chen, M.-T.; Navarro, O., Sonogashira Couplings Catalyzed by Collaborative (N-Heterocyclic Carbene)-Copper and -Palladium Complexes. *Organic Letters* **2014**, *16* (14), 3724-3727.
16. Ma, Y.; Na, M.; Gu, Y.; Huang, G.; Li, X.; Chen, Y., Direct arylation of imidazo[2,1-b]thiazoles and thiazoles with aryl iodides via CuCl₂/PPh₃-catalyzed C–H bond functionalization. *Applied Organometallic Chemistry* **2015**, *29* (3), 165-169.
17. Magni, M.; Giannuzzi, R.; Colombo, A.; Cipolla, M. P.; Dragonetti, C.; Caramori, S.; Carli, S.; Grisorio, R.; Suranna, G. P.; Bignozzi, C. A.; Roberto, D.; Manca, M., Tetracoordinated Bis-phenanthroline Copper-Complex Couple as Efficient Redox Mediators for Dye Solar Cells. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (11), 5245-5253.
18. Wills, K. A.; Mandujano-Ramírez, H. J.; Merino, G.; Oskam, G.; Cowper, P.; Jones, M. D.; Cameron, P. J.; Lewis, S. E., What difference does a thiophene make? Evaluation of a 4,4'-bis(thiophene)

- functionalised 2,2'-bipyridyl copper(I) complex in a dye-sensitized solar cell. *Dyes and Pigments* **2016**, *134*, 419-426.
19. Magni, M.; Biagini, P.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Valore, A., Versatile copper complexes as a convenient springboard for both dyes and redox mediators in dye sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *322*, 69-93.
 20. Tsuda, T.; Yazawa, T.; Watanabe, K.; Fujii, T.; Saegusa, T., PREPARATION OF THERMALLY STABLE AND SOLUBLE MESITYLCOPPER (I) AND ITS APPLICATION IN ORGANIC-SYNTHESIS. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (1), 192-194.
 21. Meyer, E. M.; Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C., Polynuclear aryl derivatives of Group 11 metals. Synthesis, solid state-solution structural relationship, and reactivity with phosphines. *Organometallics* **1989**, *8* (4), 1067-1079.
 22. Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C., Ring contraction in an arylcopper(I) compound promoted by a sulphur donor ligand : penta[mesitylcopper(I)] forms a tetra[mesitylcopper(I)] compound. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (20), 1156-1158.
 23. Eriksson, H.; Hakansson, M., Mesitylcopper: Tetrameric and pentameric. *Organometallics* **1997**, *16* (20), 4243-4244.
 24. Stollenz, M.; Meyer, F., Mesitylcopper - A Powerful Tool in Synthetic Chemistry. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 7708-7727.
 25. Kose, E.; Atac, A.; Karabacak, M.; Nagabalasubramanian, P. B.; Asiri, A. M.; Periandy, S., FT-IR and FT-Raman, NMR and UV spectroscopic investigation and hybrid computational (HF and DFT) analysis on the molecular structure of mesitylene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, *116*, 622-634.
 26. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).
 27. Clark, R. C.; Reid, J. S., The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica Section A* **1995**, *51* (6), 887-897.
 28. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Casciarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (1), 115-119.
 29. Sheldrick, G., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71* (1), 3-8.
 30. Hubschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B., ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (6), 1281-1284.

DEUXIÈME PARTIE :

**APPLICATION DES COMPLEXES
ORGANOMÉTALIQUES EN CATALYSE**

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DES CATALYSEURS À BASE DE NANOPARTICULES DE CUIVRE

Via la chimie organométallique de surface (COMS)

IV.1. Introduction :

IV.1.1. Le cuivre et les nanoparticules de cuivre :

La nanoscience est une discipline scientifique récente en pleine croissance. Elle s'intéresse à des recherches et à des applications d'objets qui impliquent la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique (objets extrêmement petits de 1 à 100 nanomètres) et qui peuvent être utilisés dans presque tous les autres domaines scientifiques¹⁻², tels que la chimie³, la biologie⁴⁻⁵, les sciences biomédicales⁶⁻⁷, les sciences des matériaux⁸ et la conversion et le stockage d'énergie⁹.

Les nanoparticules (NPs) sont des éléments ayant les trois dimensions inférieures à 100 nanomètres. Ils ont plusieurs caractéristiques, notamment l'activité catalytique qui est largement exploitée pour des procédés chimiques employés en industrie ou en recherche académique¹⁰.

Le cuivre est l'un des matériaux les plus utilisés dans le monde. Il est un élément essentiel et joue un rôle crucial dans de nombreux systèmes biologiques¹¹⁻¹³. Il est le troisième métal le plus utilisé dans les industries après l'aluminium et le fer. La ductilité élevée de ce métal a fait de lui un outil pratique pour l'utilisation industrielle.

Parmi les composés du cuivre les plus connus, on trouve le sulfate de cuivre qui est beaucoup utilisé comme fongicide dans l'agriculture¹⁴ et comme algicide dans la purification de l'eau¹⁵. On trouve aussi la solution de Fehling¹⁶, qui est utilisée dans les essais chimiques pour la détection du sucre. Par ailleurs, les complexes de cuivre sont largement utilisés comme catalyseurs dans plusieurs réactions chimiques¹⁷⁻²⁰.

Les nanoparticules de cuivre (NPs-Cu) ont une vaste variété d'applications dans des divers domaines et peuvent être facilement synthétisées et caractérisées par différentes méthodes²¹⁻²³. Elles sont très attractives à cause de leur faible coût, de leur faible toxicité relative et de leur réactivité encourageante^{3, 24-26}. Ces dernières années, les NPs-Cu ont suscité beaucoup d'intérêt, en particulier dans le domaine de la catalyse^{10, 27} où elles peuvent remplacer les catalyseurs très coûteux actuellement utilisés (catalyseurs à base de Pd, Pt, Rh, ...).

Dans de cette partie de la thèse, les catalyseurs basés sur les nanoparticules de cuivre ont été préparés en utilisant les techniques de la chimie organométallique de surface (COMS).

IV.1.2. La chimie organométallique de surface :

La combinaison entre les avantages de la catalyse homogène et ceux de la catalyse hétérogène a conduit vers une nouvelle génération de catalyseurs impliquant l'immobilisation ou le greffage (d'une manière moléculaire précise) d'un composé organométallique ou de coordination sur une surface d'un support.

Cette approche est appelée la chimie organométallique de surface (COMS)²⁸, avec laquelle la récupération du catalyseur devient une étape simple et facile. Aussi, les composés intermédiaires insaturés sont facilement formés et stabilisés par la surface du support, qui agit comme un ligand large et rigide pour les accrocher.

Les recherches dans le domaine de la COMS ont pris de l'ampleur au cours des 20 dernières années. Elles sont stimulées par la nécessité d'améliorer les catalyseurs existants et par l'évolution des méthodes spectroscopiques et computationnelles qui permettent une caractérisation structurale très détaillée. Cela conduit au développement des catalyseurs avec une relation structure-activité²⁹ bien maîtrisée.

Les supports utilisés dans la COMS peuvent être un oxyde d'un métal ou un métal seul³⁰, comme montré dans le schéma suivant :

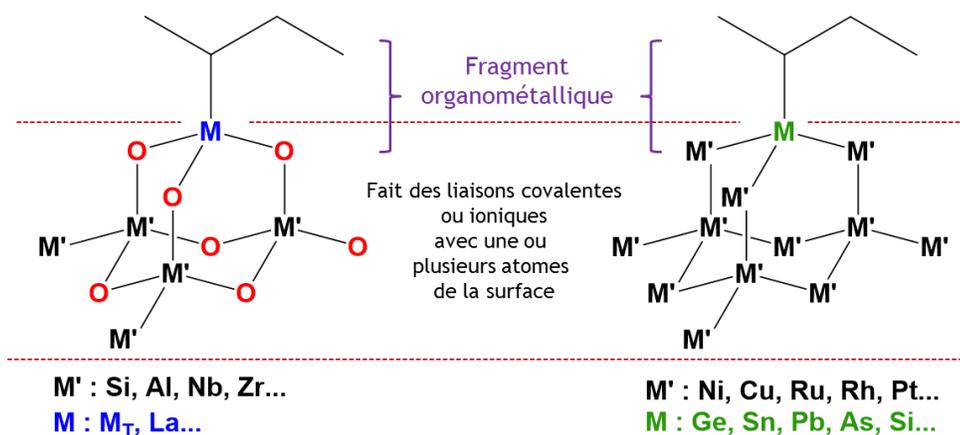


Schéma 01. Définition schématique de la surface organométallique des oxydes et des métaux.

Plusieurs méthodes de caractérisation^{29, 31-32} peuvent être utilisées dans la chimie organométallique de surface telles que : la microscopie électronique à transmission (TEM), l'analyse élémentaire, la RMN de l'état solide (SS NMR), la spectroscopie Infrarouge, etc...

Dans ce chapitre, cinq différents catalyseurs à base d'un complexe organométallique de cuivre ont été préparés et caractérisés via les techniques de la COMS.

IV.2. NANOPARTICULES DE CUIVRE SUPPORTÉES SUR LA SILICE

Via la COMS

IV.2.1. Introduction :

La silice (SiO_2) est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur terre et elle est largement utilisée comme support dans la chimie organométallique de surface³³⁻⁴⁰. C'est un matériau amorphe ayant des surfaces relativement élevées, allant de 50 à 1000 m^2/g selon la méthode de préparation.

La surface de la silice est constituée d'unités de siloxane ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) formant des cycles à différents membres et ayant une très faible réactivité. La surface présente aussi trois types de groupes hydroxyles (silanols, $\text{Si}-\text{OH}$): les groupes isolés, germinaux et vicinaux²⁹ (**Schéma 02** et **03**). Ces groupes hydroxyles sont les sites actifs où le greffage des complexes va avoir lieu.

Les silanols germinaux et isolés restent présents même après les traitements thermiques à des températures très élevées ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) et sont facilement observables par la spectroscopie IR. Les silanols vicinaux, qui sont deux sites silanols formant entre eux des liaisons hydrogène, apparaissent dans le spectre IR sous la forme d'une large bande centrée à 3650 cm^{-1} .

Le traitement de la silice à des températures supérieures à $150\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide ou sous un flux de gaz inerte entraîne une désorption de l'eau physisorbé. Aussi à partir de cette température, les silanols vicinaux commencent à se condenser pour former des ponts de siloxane, ce qui libère plus d'eau^{28, 29}.

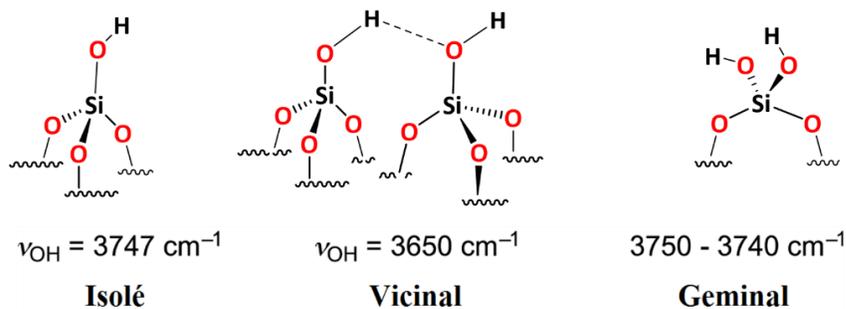


Schéma 02. Présentation des trois types de silanols.

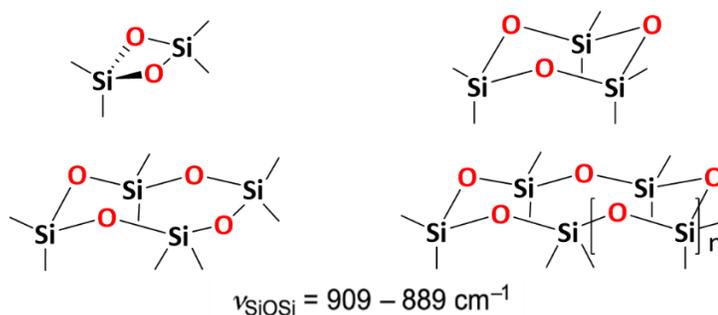


Schéma 03. Présentation des cycles siloxanes.

IV.2.1. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportées sur la silice-700 :

La préparation de ce catalyseur a été réalisée en suivant trois étapes principales :

IV.2.1.1. Préparation du support SiO₂₋₇₀₀ :

La silice non poreuse Aerosil200[®], qui est une silice pyrogénée hydrophile ayant une surface spécifique de 200 m²/g, a été utilisée comme support pour la préparation du catalyseur (Cu-SiO₂₋₇₀₀). Elle a été traitée en premier lieu à 500 °C sous un flux d'air synthétique d'un débit de 130 ml/min. Cette étape est appelée la calcination et elle a duré 20 h.

Après la calcination, la silice a été hydroxylée pour 10 min, puis déshydroxylée sous vide pour 16 h à 700 °C. Cette étape est très importante pour déterminer la concentration des O—H libres (isolés) sur la surface du support où la déshydroxylation à 700 °C a donné une concentration des hydroxyles de 0.250 mmol/g (équivalent à 0.75 OH/nm²).

IV.2.1.2. Réaction de greffage :

Le mésitylcuivre (complexe organométallique à base de cuivre, synthétisé dans la partie 1 - chapitre III), a été utilisé comme source de cuivre (I) pour la préparation du catalyseur.

La réaction de greffage du mésitylcuivre sur la silice déshydroxylée à 700 °C (SiO₂₋₇₀₀) a été effectuée dans une boîte à gants à température ambiante, en utilisant le toluène comme solvant (Schéma 04). Le produit obtenu a été ensuite lavé plusieurs fois par le toluène et le pentane, puis séché sous vide et caractérisé.

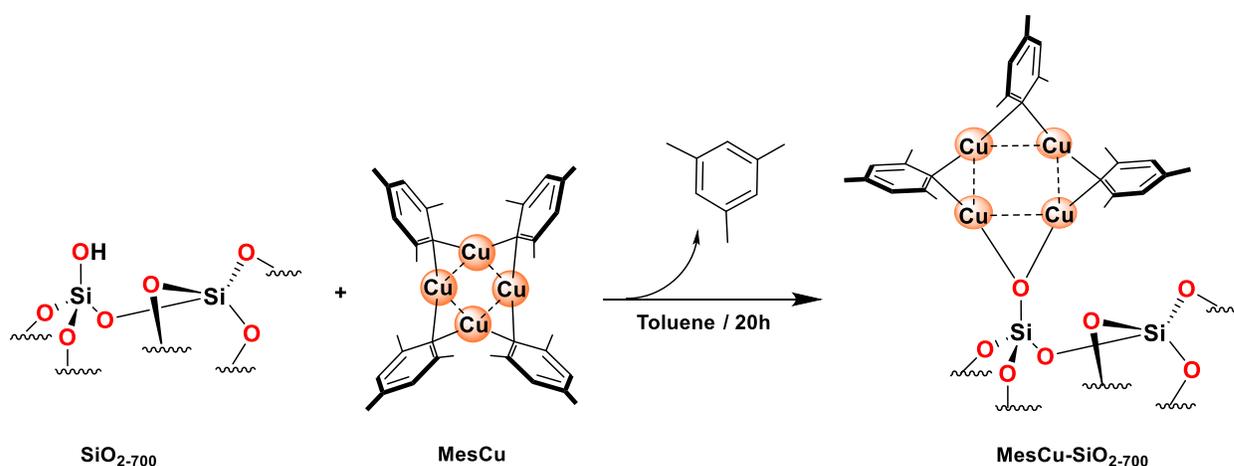


Schéma 04. Réaction de greffage du mésitylcuivre sur la silice-700.

IV.2.1.2.1. Caractérisation :

Le produit obtenu (MesCu-SiO₂₋₇₀₀) a été caractérisé par différentes techniques spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN de l'état solide et l'analyse élémentaire.

IV.2.1.2.1.a. Étude Infrarouge :

Le spectre infrarouge (**Figure 01 (a)**) montre la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{O—H})$ des silanols isolés à 3747 cm⁻¹. Après la réaction de greffage du mésitylcuivre sur la silice-700 (**Figure 01 (b)**), la bande des silanols a complètement disparu et des nouvelles bandes liées au ligand du complexe greffé sur la surface de la silice sont apparues. Ces bandes de vibrations ont été observées entre 3100 et 2850 cm⁻¹ correspondant aux $\nu(\text{C—H})$ aromatiques et aliphatiques, et entre 1620 et 1450 cm⁻¹ correspondant aux $\nu(\text{C=C})$ du cycle aromatique et aux $\delta(\text{C—H})$ des fragments méthyles.

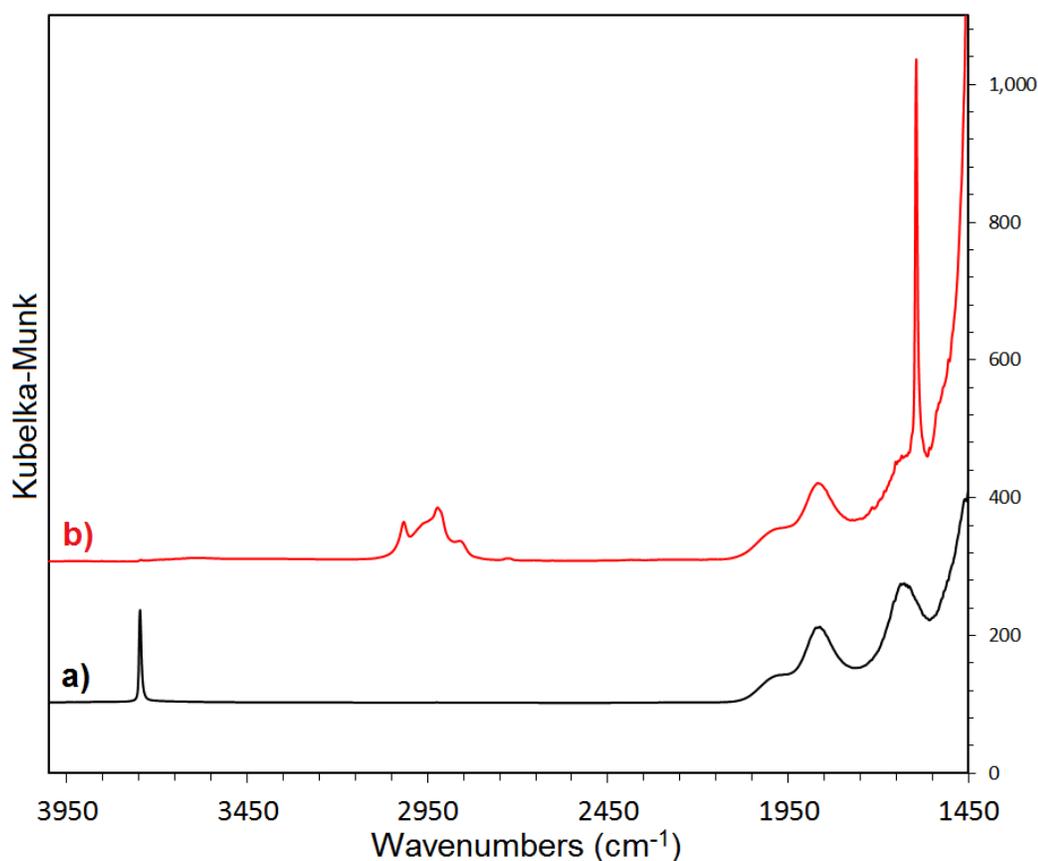


Figure 01. Spectres IR (DRIFT) du MesCu-SiO₂₋₇₀₀ :
(a) Silice-700 - avant greffage ; **(b)** Mésitylcuivre greffé sur la silice-700.

D'une manière concomitante, une émission de mésitylène peut être observée par la GC-MS. Ceci montre qu'une réaction s'est produite et qu'elle est en accord avec celle décrite dans le schéma 01.

Dans la littérature, des réactions similaires ont aussi été observées.⁴¹

En outre, aucun signal RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) n'a été observé, ce qui signifie qu'aucun Cu (II) n'a été formé lors de la réaction de greffage, et que les centres de cuivre ont conservé leur état d'oxydation Cu (I).

IV.2.1.2.1.b. Étude RMN de l'état solide :

L'étude RMN des solides a été faite à l'aide de l'appareil BRUKER 500MHz et l'échantillon a été mis dans un rotor très étanche, spécial pour ce type de mesure.

Le spectre RMN ¹H MAS du produit obtenu montre des signaux à 2.2 ppm et à 7.0 ppm qui sont respectivement attribués aux protons aliphatiques CH₃ et les protons aromatiques C—H du mésitylcuivre (**Figure 02 (a)**).

De plus, le spectre de la RMN ¹³C CP-MAS montrent des signaux à 18 ppm et à 27 ppm respectivement pour les deux o-CH₃ et p-CH₃, et des signaux aromatiques à 155, 125 et 141 ppm respectivement pour o-C, m-C et p-C (**Figure 02 (b)**).

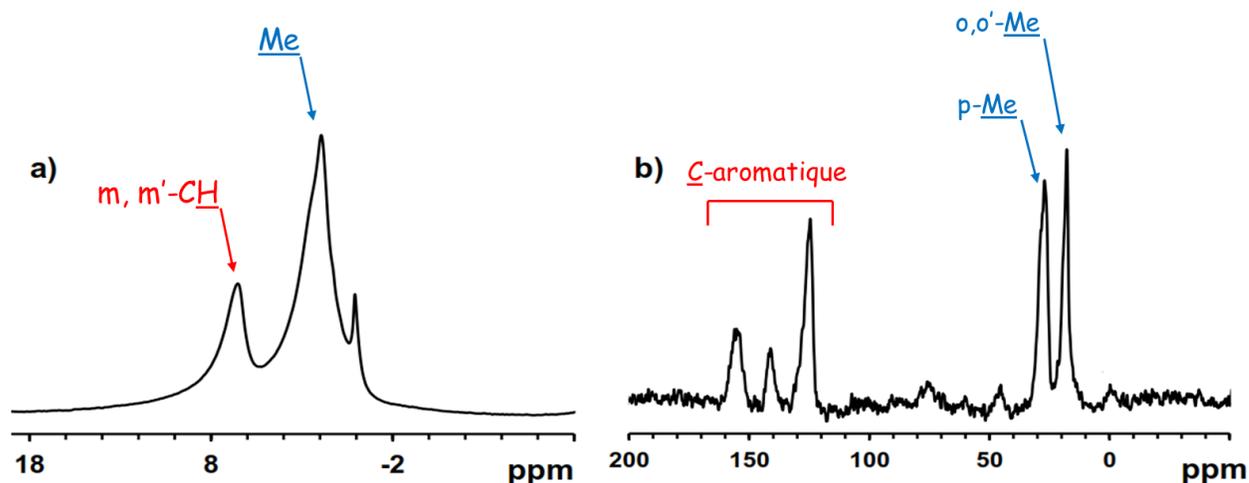


Figure 02. Spectres RMN (500 MHz) du mésitylcuivre greffé sur SiO₂₋₇₀₀ :

(a) RMN ¹H MAS; (b) RMN ¹³C CPMAS.

IV.2.1.2.1.c. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire du mésitylcuivre greffé sur SiO_{2-700} a été faite dans un milieu inerte. Les résultats indiquent les pourcentages massiques de 4.61% et 5.51% respectivement pour Cu et C (**Tableau 01**), ce qui correspond à un rapport atomique de 6.3 (C/Cu). Ce rapport est plus proche de la valeur théorique 6.75 et correspond au greffage du cluster tétramérique avec le dégagement d'une seule molécule de méthylène, comme représenté sur le schéma 04.

Élément	% en masse
Cu	4.61
C	5.51

Tableau 01. Analyse élémentaire du MesCu-SiO₂₋₇₀₀

IV.2.1.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la silice-700 :

Le traitement du complexe greffé sous un flux de mélange d'hydrogène et d'argon (H_2 , 4.5 ml/min et Ar, 15 ml/min) à 350 °C pendant 18h, a conduit à la réduction du Cu (I) en Cu (0). Ce traitement donne une poudre de couleur marron foncé représentant les nanoparticules de cuivre (0) supportées sur la silice-700 (Cu-SiO_{2-700}) (**Schéma 05**).

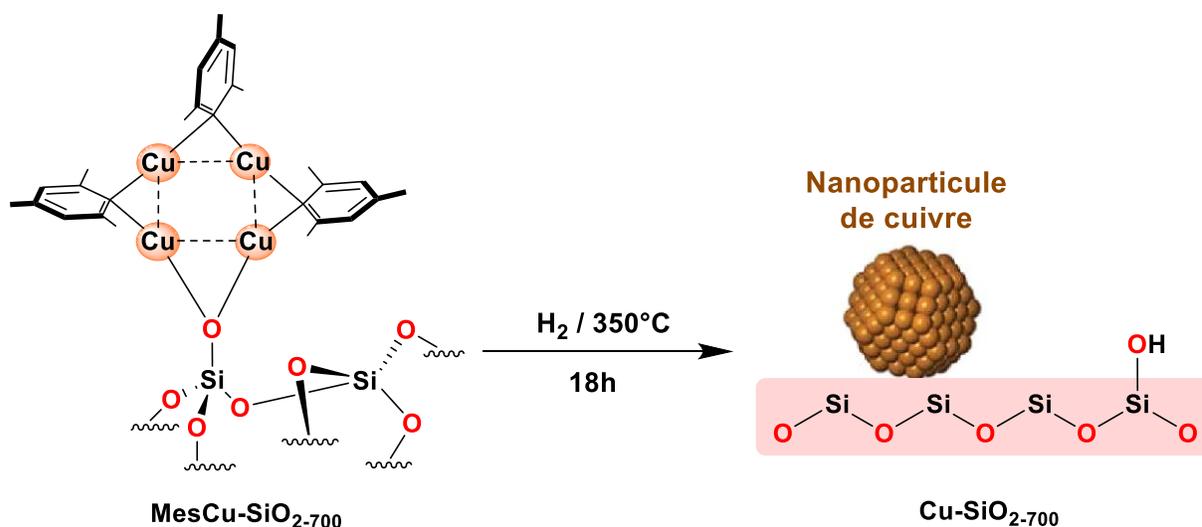


Schéma 05. Réaction de réduction du MesCu-SiO₂₋₇₀₀ en Cu-SiO₂₋₇₀₀

Lors de la réaction de réduction, le mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre reste encore peu compréhensible. Cependant, de nombreuses suggestions générales ont été proposées⁴²⁻⁴³.

IV.2.1.3.1. Caractérisation :

Le produit obtenu après la réduction (Cu-SiO_{2-700}) a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR et la MET (Microscopie Electronique à Transmission).

IV.2.1.3.1.a. Étude Infrarouge :

Dans le spectre infrarouge (**Figure 03 (c)**), on remarque comme prévue la disparition des bandes des vibrations correspondant à $\nu(\text{C-H})$ et à $\delta(\text{C-H})$, et la réapparition de la bande de Si—OH isolé à 3747 cm^{-1} .

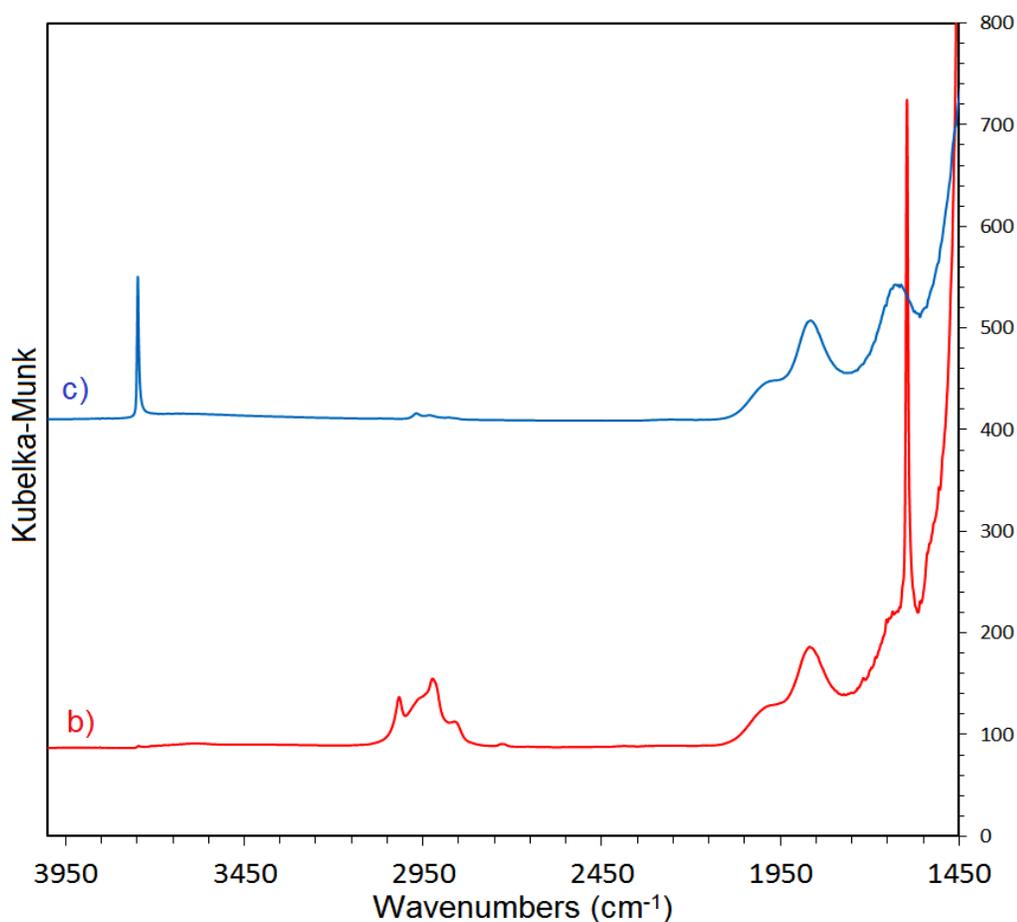


Figure 03. Spectres IR (DRIFT) du catalyseur Cu-SiO_{2-700} :
(b) Mésitylcuivre greffé sur la silice-700 ; (c) Cu-SiO_{2-700} après réduction.

IV.2.1.3.1.b. Microscopie électronique à transmission (MET) :

Après réduction sous H_2 , l'étude MET montre des nanoparticules de cuivre (NPs-Cu) entre 1 et 4 nm, avec des tailles moyennes de 2.3 nm pour le catalyseur Cu-SiO₂₋₇₀₀ (**Figure 04**).

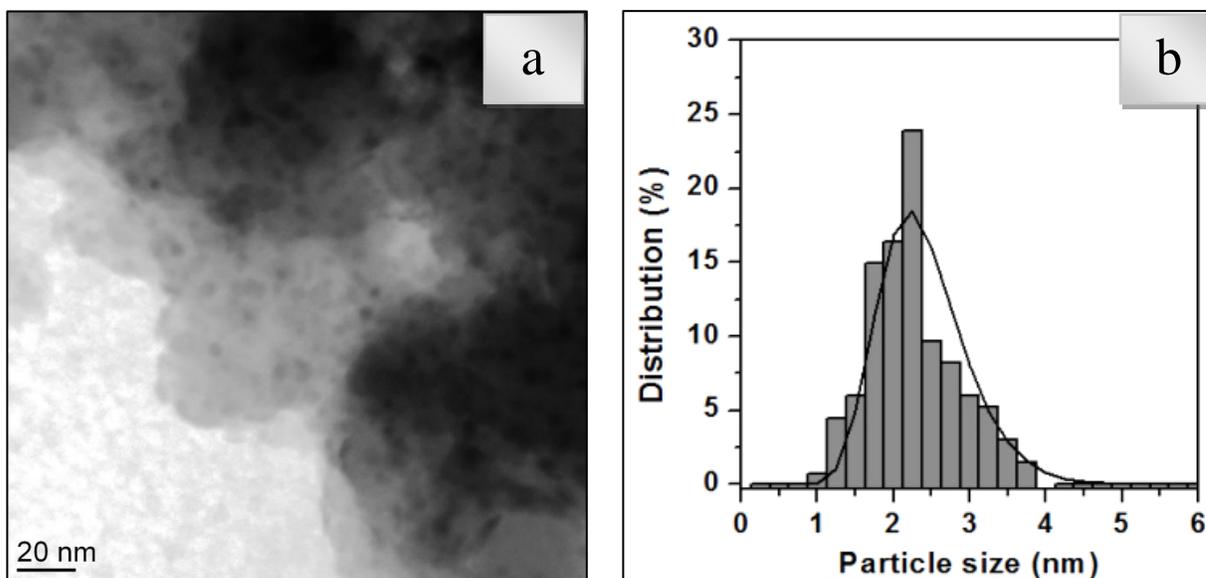


Figure 04. MET de Cu-SiO₂₋₇₀₀ : (a) images MET enregistrées à une échelle de 20 nm ; (b) diagramme de distribution des NPs de cuivre.

IV.2.2. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportés sur la silice-200 :

Ce catalyseur a été préparé en trois étapes principales :

IV.2.2.1. Préparation du support $\text{SiO}_2\text{-200}$:

La préparation du support commence par la calcination de la silice non poreuse Aerosil200® à 500 °C sous un flux d'air synthétiques d'un débit de 130 ml/min pour une durée 20h.

Après la calcination, la silice a été hydroxylée pendant 10 min puis déshydroxylée sous vide pendant 16 h à une température de 200 °C. Cette étape est décisive pour la concentration des OH libres (silanols isolés) sur la surface du support, où on a obtenu 0.830 mmol/g (équivalent à 2.5 OH/nm²) de concentration OH pour la déshydroxylation à 200 °C.

IV.2.2.2. Réaction de greffage :

La réaction de greffage du mésitylcuivre sur les silanols isolés (Si—OH) de la silice-200 ($\text{SiO}_2\text{-200}$) a été réalisée dans un milieu inerte (boîte à gants) à la température ambiante en utilisant le toluène comme solvant. Après 20 h d'agitation, le produit obtenu (**Schéma 06**) a été filtré et lavé plusieurs fois par le toluène et le pentane, puis séché sous vide et caractérisé.

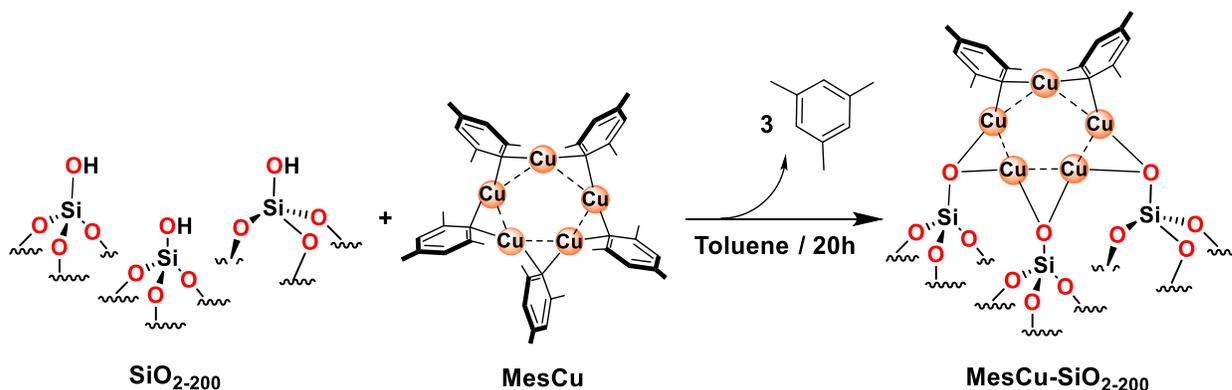


Schéma 06. Réaction de greffage du mésitylcuivre sur de la silice-200.

IV.2.2.2.1. Caractérisation :

Le mésitylcuivre greffé sur la silice-200 ($\text{MesCu-SiO}_2\text{-200}$) a été caractérisé par différentes techniques spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN de l'état solide et l'analyse élémentaire.

IV.2.2.2.1.a. Étude Infrarouge :

Le spectre infrarouge (**Figure 05**) montre l'apparition de la vibration d'élongation $\nu(\text{O—H})$ de la SiO_{2-200} à 3741 cm^{-1} pour des silanols isolés, avec une large bande à environ 3600 cm^{-1} caractérisant les silanols pontés (silanols vicinaux) (**Figure 05, (a)**). Après la réaction de greffage, la bande des silanols isolés à 3741 cm^{-1} a presque disparu et la bande des silanols pontés a augmenté en intensité et semble plus focalisée à 3624 cm^{-1} (**Figure 05, (b)**). Cela est probablement dû à une interaction des silanols résiduels de la surface avec les groupes méthyles et aromatiques du complexe greffé.

Simultanément, de nouvelles bandes des vibrations $\nu(\text{C—H})$ et $\delta(\text{C—H})$ caractérisant le ligand du complexe (mésitylcuivre) chemisorbé sur la surface sont apparues.

De plus, aucun signal RPE n'a été observé après la réaction de greffage du mésitylcuivre (I) sur SiO_{2-200} , ce qui signifie que les atomes de cuivre conservent leur état d'oxydation Cu (I).

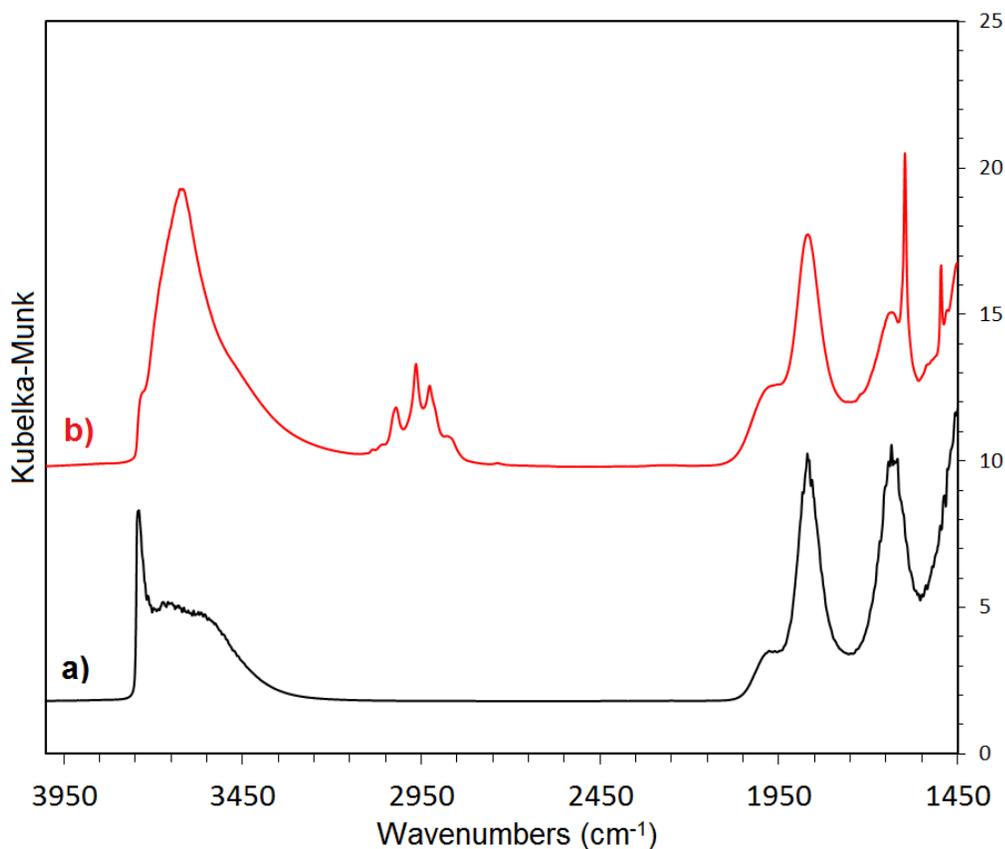


Figure 05. Spectres IR (DRIFT) du MesCu-SiO₂₋₂₀₀ :
(a) Silice-200 - avant greffage ; (b) Mésitylcuivre greffé sur la silice-200.

IV.2.2.2.1.b. Étude RMN de l'état solide :

Le spectre RMN ^1H MAS du produit obtenu présente des signaux à 2.2 ppm et à 7.1 ppm attribués à des protons C—H aliphatiques et aromatiques du ligand mésitylcuivre (**Figure 06 (a)**). De plus, le spectre RMN ^{13}C CP-MAS montre des signaux à 19 ppm et 28 ppm respectivement pour les deux groupes méthyles o-CH₃ et p-CH₃, et des signaux aromatiques à 154, 123 et 139 ppm respectivement pour les atomes o-C, m-C et p-C (**Figure 06 (b)**).

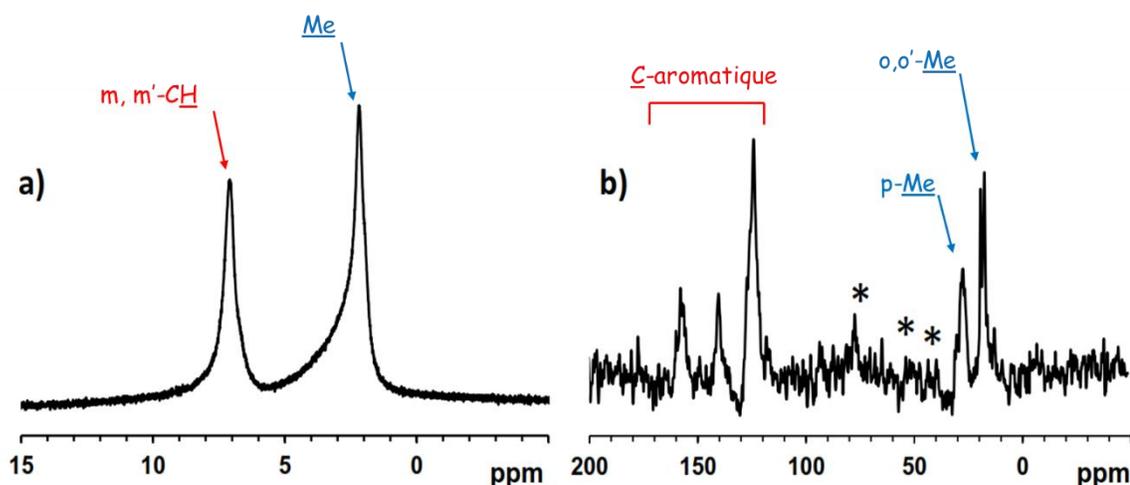


Figure 06. Spectre RMN de l'état solide (500MHz) du mésitylcuivre supporté sur SiO₂₋₂₀₀ :
(a) RMN ^1H MAS ; (b) RMN ^{13}C CP-MAS.

IV.2.2.2.1.c. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire du matériau (MesCu-SiO₂₋₂₀₀) indique les pourcentages massiques de 4.09% et 2.61% respectivement pour Cu et C, ce qui correspond à un rapport atomique de 3.4 (C/Cu). Ce rapport est plus proche de la valeur théorique 3.6 et correspond au greffage du cluster pentamérique avec le dégagement de trois molécules de mésitylènes, comme représenté sur le schéma 06.

Élément	% en masse
Cu	4.09
C	2.61

Tableau 02. Analyse élémentaire du MesCu-SiO₂₋₂₀₀.

IV.2.2.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la silice-200 :

La réduction du complexe greffé sur la silice-200 sous un flux de mélange d'hydrogène et d'argon (H_2 , 4.5 ml/min et Ar, 15 ml/min) à 350 °C pendant 18 h, a conduit à la formation des nanoparticules de cuivre (0) supportées sur la silice-200 sous forme d'une poudre de couleur marron foncé ($Cu-SiO_{2-200}$).

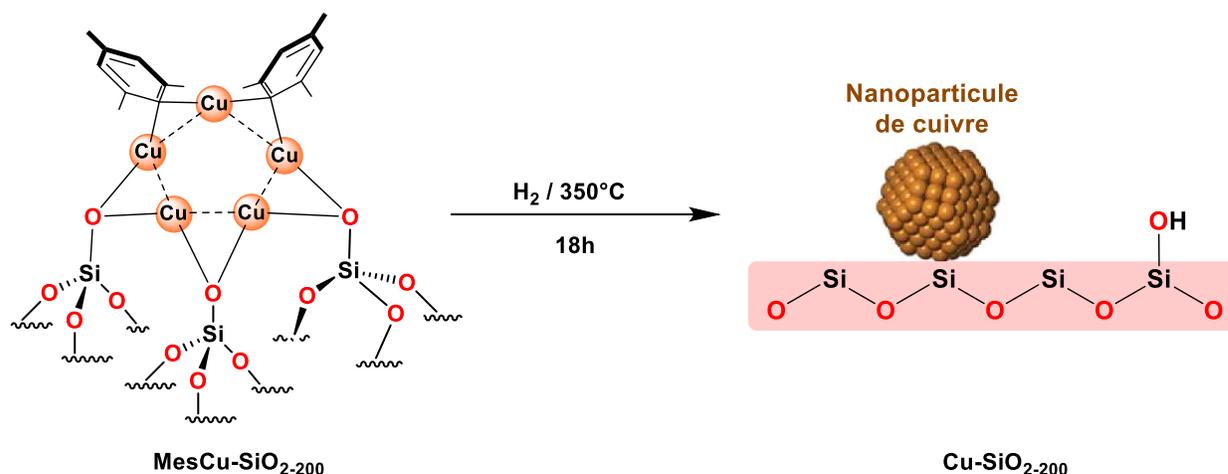


Schéma 07. Réaction de réduction du $MesCu-SiO_{2-200}$ en $Cu-SiO_{2-200}$

IV.2.2.3.1. Caractérisation :

Le produit obtenu après la réduction ($Cu-SiO_{2-200}$) a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR et la MET.

IV.2.2.3.1.a. Étude Infrarouge :

Le spectre infrarouge enregistré après la réduction du $MesCu-SiO_{2-200}$ montre, comme prévu, un épuisement des bandes $\nu(C-H)$ et $\delta(C-H)$, et cela est dû au dégagement de toutes les molécules de mésitylènes et à la formation des nanoparticules de cuivre ($Cu-SiO_{2-200}$). Le spectre montre aussi la réapparition de la bande des silanols isolés ($Si-OH$) à 3747 cm^{-1} (Figure 07 (c)).

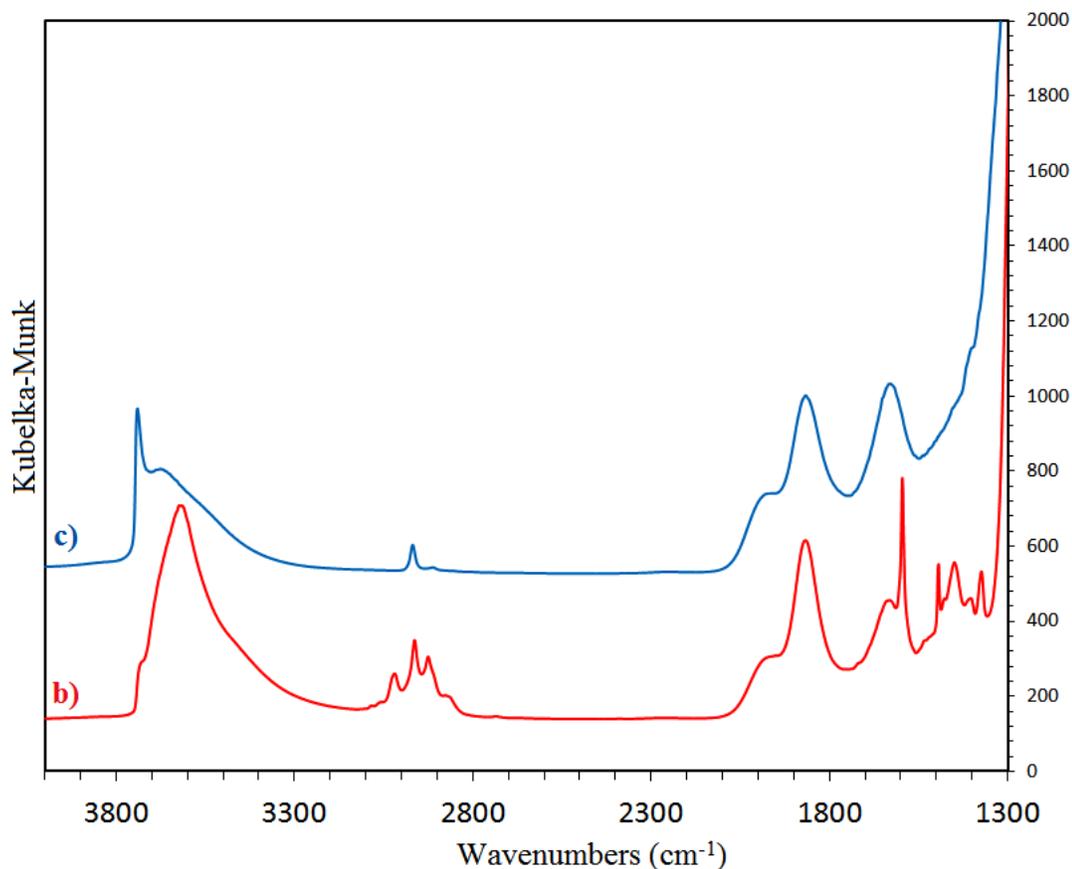


Figure 07. Spectres IR (DRIFT) du catalyseur Cu-SiO₂₋₂₀₀ :
(b) Mésitylcuivre greffé sur la silice-200 ; **(c)** Cu-SiO₂₋₂₀₀ après la réduction.

IV.2.2.3.1.b. Microscopie électronique à transmission (MET) :

Après la réduction, l'étude faite par la microscopie électronique à transmission a montré des tailles comprises entre 1 et 4 nm pour les nanoparticules de cuivre (NPs-Cu) supportées sur la silice-200, avec une taille moyenne de 1.9 nm. (**Figure 08**)

De plus, l'étude DRX sur poudre n'a montré aucun pic pouvant être attribué au cuivre métallique, et cela est dû à la faible quantité du cuivre. On peut ainsi dire que le catalyseur ne contient pas de grandes nanoparticules de cuivre (> 10 nm).

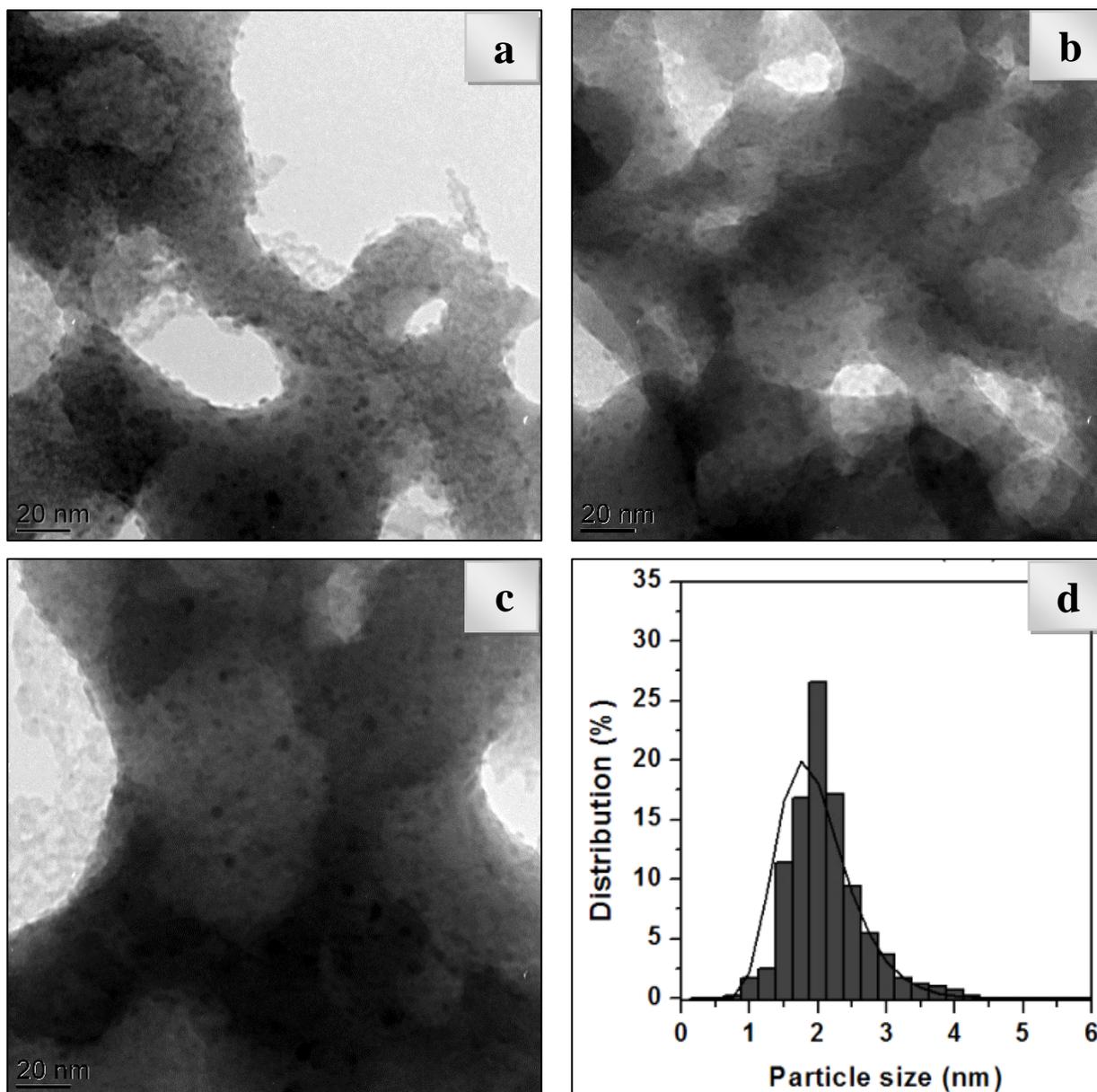


Figure 08. Étude MET du Cu-SiO₂₋₂₀₀ : (a), (b), (c) images TEM enregistrées à une échelle de 20 nm; (d) diagramme de distribution des NPs de cuivre .

IV.3. NANOPARTICULES DE CUIVRE SUPPORTÉES SUR LA CÉRINE

Via la COMS

IV.3.1. Introduction :

Le cérium est un élément de terre rare ayant les états d'oxydation (III) et (IV), et il est généralement sous forme d'oxyde (Ce_2O_3 et CeO_2). La cérine ou l'oxyde de cérium (IV), également connu sous le nom de dioxyde de cérium, est la forme la plus stable des oxydes de cérium. C'est un solide de couleur jaune pâle, et elle se cristallise suivant une structure fluorine, avec une maille cristalline cubique à faces centrées (CFC) et un groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ⁴⁴⁻⁴⁶.

Les années 2014 et 2015 ont été les années les plus proéminentes en terme du nombre de travaux publiés sur la cérine (plus de 2300 documents chaque année). Il est à noter qu'en 2015, les publications concernant les applications catalytiques représentent la moitié des travaux publiés (1301 documents). Cela montre l'intérêt de la cérine et le développement de ses applications, en particulier dans la catalyse⁴⁵.

L'application la plus connue de la cérine est l'utilisation de cette dernière dans le système des pots d'échappements catalytiques des automobiles, connus sous le nom de : catalyseurs à trois voies (TWC, Three Ways Catalysis). Le rôle de ces TWC consiste à éliminer les produits polluants après la combustion de l'essence, favorisant en même temps l'oxydation du CO en CO_2 , la transformation des hydrocarbures (HC) non brûlés en CO_2 et H_2O , et la réduction des oxydes d'azote (NO_x , $x : 1, 2, 3$) en N_2 ⁴⁷⁻⁴⁹.

La cérine a plusieurs d'autres applications telles que les piles à combustible à oxyde solide (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells) qui constituent une classe de piles propres et respectueuses pour l'environnement et donc très attrayante⁵⁰⁻⁵⁶

La surface de la cérine présente plusieurs types d'hydroxyles libres ($\text{Ce}-\text{OH}$) qui peuvent être observés par la spectroscopie infrarouge⁵⁷ (**Schéma 08**).

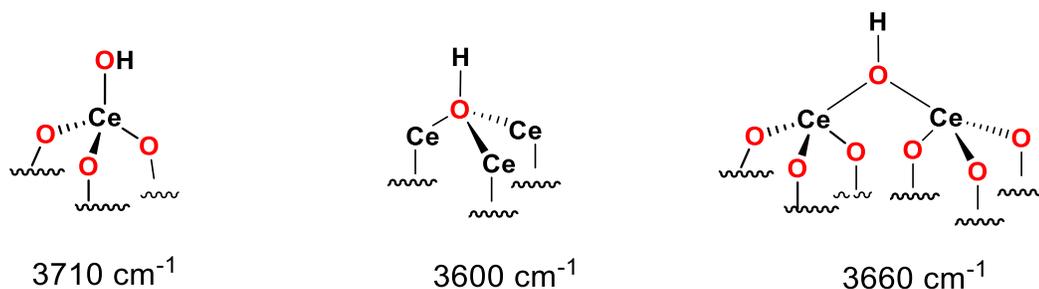


Schéma 08. Les types de $\text{Ce}-\text{OH}$ libres (isolés).

IV.3.2. Préparation du catalyseur de nanoparticules de cuivre supportés sur la cérine-200 :

Ce catalyseur a été préparé en suivant trois étapes principales :

IV.3.2.1. Préparation du support $\text{CeO}_2\text{-200}$:

La préparation du support a commencé par la calcination de la cérine (Actalys HSA5) à $600\text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux d'air synthétique d'un débit de 130 ml/min pour une durée de 20 h .

Après la calcination, la CeO_2 a été hydroxylée pendant 10 min puis déshydroxylée à $200\text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 16 h , et ensuite refroidie et stockée.

IV.3.2.2. Réaction de greffage :

Le greffage du mésitylcuivre sur l'oxyde de cérium déshydroxylé à $200\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CeO}_2\text{-200}$) a été réalisé dans une boîte à gants à température ambiante en utilisant le toluène comme solvant (Schéma 09). Le produit obtenu a été lavé plusieurs fois par le toluène et le pentane, puis séché sous vide et caractérisé.

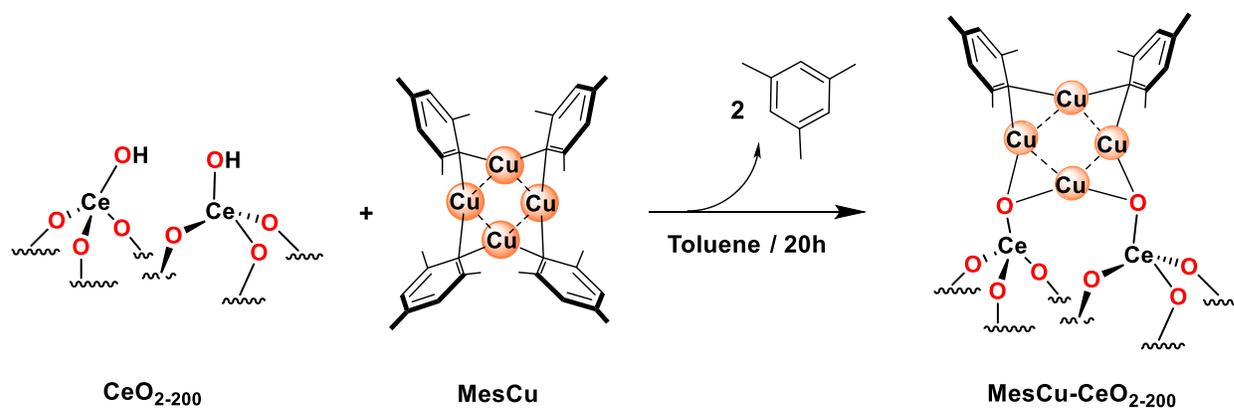


Schéma 09. Réaction du greffage du mésitylcuivre sur la cérine-200

IV.3.2.2.1. Caractérisation :

Le produit obtenu a été caractérisé par différentes techniques spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN de l'état solide, la RPE et l'analyse élémentaire.

IV.3.2.2.1.a. Étude Infrarouge :

Le spectre IR (**Figure 09 (a)**) du support avant le greffage ($\text{CeO}_2\text{-200}$) montre des bandes à 3714, 3685 et 3662 cm^{-1} attribués aux vibrations des hydroxyles libres ($\text{Ce}-\text{OH}$).

Après le greffage (**Figure 09 (b)**), les bandes des hydroxyles sont totalement disparus, en revanche une large bande a été observée entre 3400 et 3650 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation du $\text{Ce}-\text{OH}$ perturbées par le complexe greffé. En outre, de nouvelles bandes caractérisant les ligands des complexes chemisorbés sont apparues entre 3100 et 2850 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons $\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatiques et aliphatiques, et entre 1600 et 1100 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons $\delta(\text{C}-\text{H})$ des groupes méthyles.

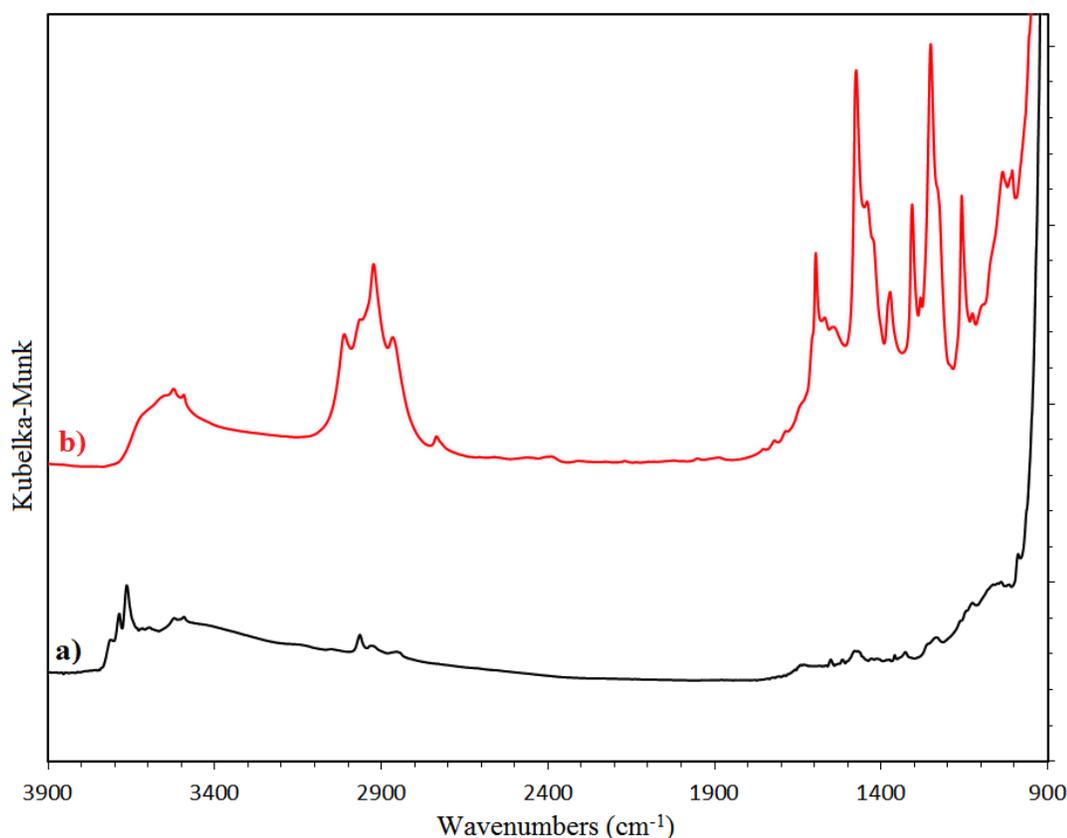


Figure 09. Spectres IR (DRIFT) du MesCu- $\text{CeO}_2\text{-200}$:
(a) La cérine-200 avant greffage ; (b) Mésitylcuivre greffé sur la cérine-200.

Par ailleurs, une émission du mésitylène a pu être observée par la GC-MS. Ceci montre qu'une réaction s'est produite et qu'elle est en accord avec celle décrite dans le schéma 01.

Dans la littérature, des réactions similaires ont aussi été observées.⁴¹

IV.3.2.2.1.b. Étude de la résonance paramagnétique électronique (RPE) :

Un signal RPE (**Figure 10**) a été observé pour le catalyseur MesCu-CeO₂₋₂₀₀, correspondant à 3.33% du Cu (II), qui a été formé par l'oxydation du Cu (I) au cours de la réaction de greffage. Ce qui signifie donc qu'environ 96.66% des atomes de cuivre ont gardé leurs états d'oxydation Cu (I).

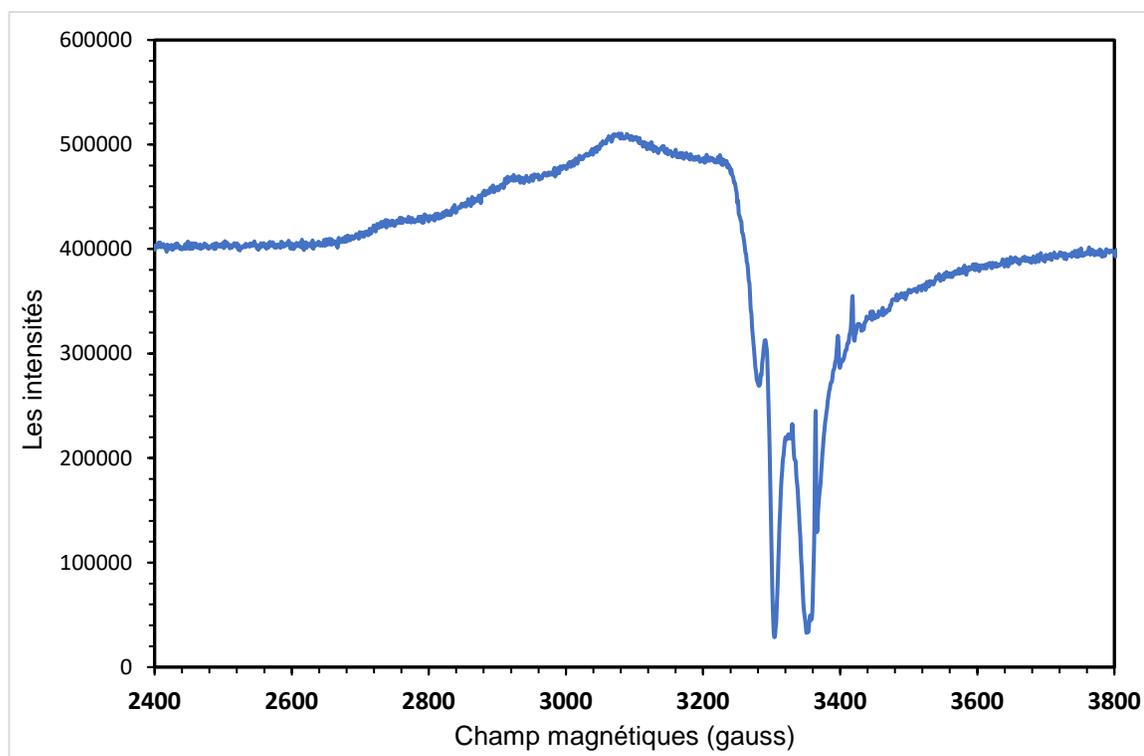


Figure 10. Spectre RPE du Mésitylcuivre greffé sur la cérine-200.

IV.3.2.2.1.c. Étude RMN de l'état solide :

Le spectre RMN ¹H MAS du produit obtenu présente des signaux à 2.90 ppm et à 7.27 ppm qui peuvent respectivement être attribués aux protons C—H aliphatiques et aromatiques du ligand mésitylcuivre (**Figure 11 (a)**). De plus, le spectre RMN ¹³C CP-MAS a montré des signaux à 18 ppm et à 29 ppm correspondant respectivement aux o-CH₃ et p-CH₃, et des signaux aromatiques à 154, 124 et 139 ppm assignés respectivement aux o-C, m-C et p-C (**Figure 11 (b)**).

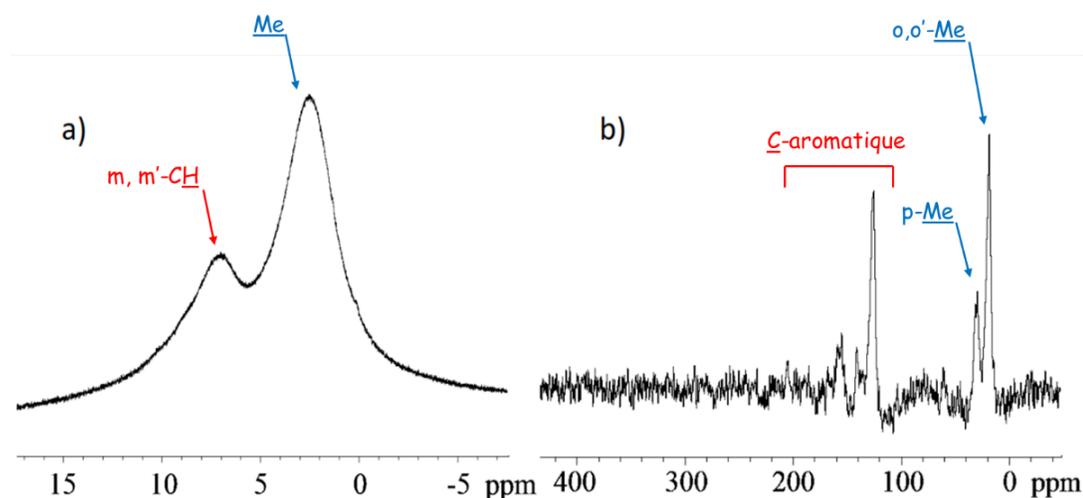


Figure 11. Caractérisation RMN (500 MHz) :
(a) Spectres RMN ^1H MAS ; (b) Spectres RMN ^{13}C CPMAS.

IV.3.2.2.1.d. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire du produit obtenu indique les pourcentages massiques de 4.38% et 3.42% respectivement pour Cu et C, ce qui correspond à un rapport atomique de 4.1 (C/Cu). Ce rapport est plus proche de la valeur théorique 4.5 et correspond au greffage du cluster tétramérique avec le dégagement de deux molécules de mésitylènes, comme représenté sur le schéma 09.

Elément	% en masse
Cu	4.38
C	3.42

Tableau 03. Analyse élémentaire du MesCu-CeO₂₋₂₀₀.

IV.3.2.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la cérine-200 :

La réduction du complexe greffé (MesCu-CeO₂₋₂₀₀) sous un flux de mélange d'hydrogène et d'argon (H₂, 4.5 ml/min et Ar, 15 ml/min) à 350 °C pendant 18 h, a conduit à la formation des nanoparticules de cuivre (0) supportées sur la cérine-200 sous forme d'une poudre de couleur noire (Cu-CeO₂₋₂₀₀). (**Schéma 10**)

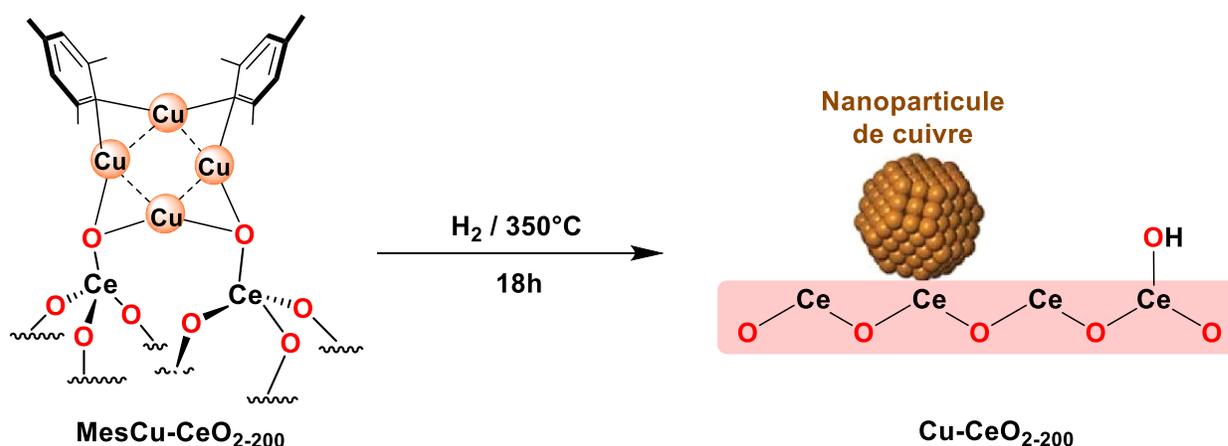


Schéma 10. Réaction de réduction du MesCu-CeO₂₋₂₀₀ en Cu-CeO₂₋₂₀₀.

IV.3.2.3.1. Caractérisation :

Le produit obtenu après la réduction (Cu-CeO₂₋₂₀₀) a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR et la MET.

IV.3.2.3.1.a. Étude Infrarouge :

Dans le spectre IR (**Figure 12**) après la réduction, on remarque la disparition des bandes $\nu(\text{C—H})$ et $\delta(\text{C—H})$, et la réapparition des pics des hydroxyles libres (Ce—OH) à 3681 et 3655 cm⁻¹ décalés respectivement de 4 et de 7 cm⁻¹ par rapport au support avant le greffage (**Tableau 04**).

Le Catalyseur : Cu-CeO ₂	Avant Greffage	Après Réduction	Décalage
Pics Cm ⁻¹	3714	/	/
	3685	3681	4
	3662	3655	7

Tableau 04. Décalages des pics Ce—OH après réduction.

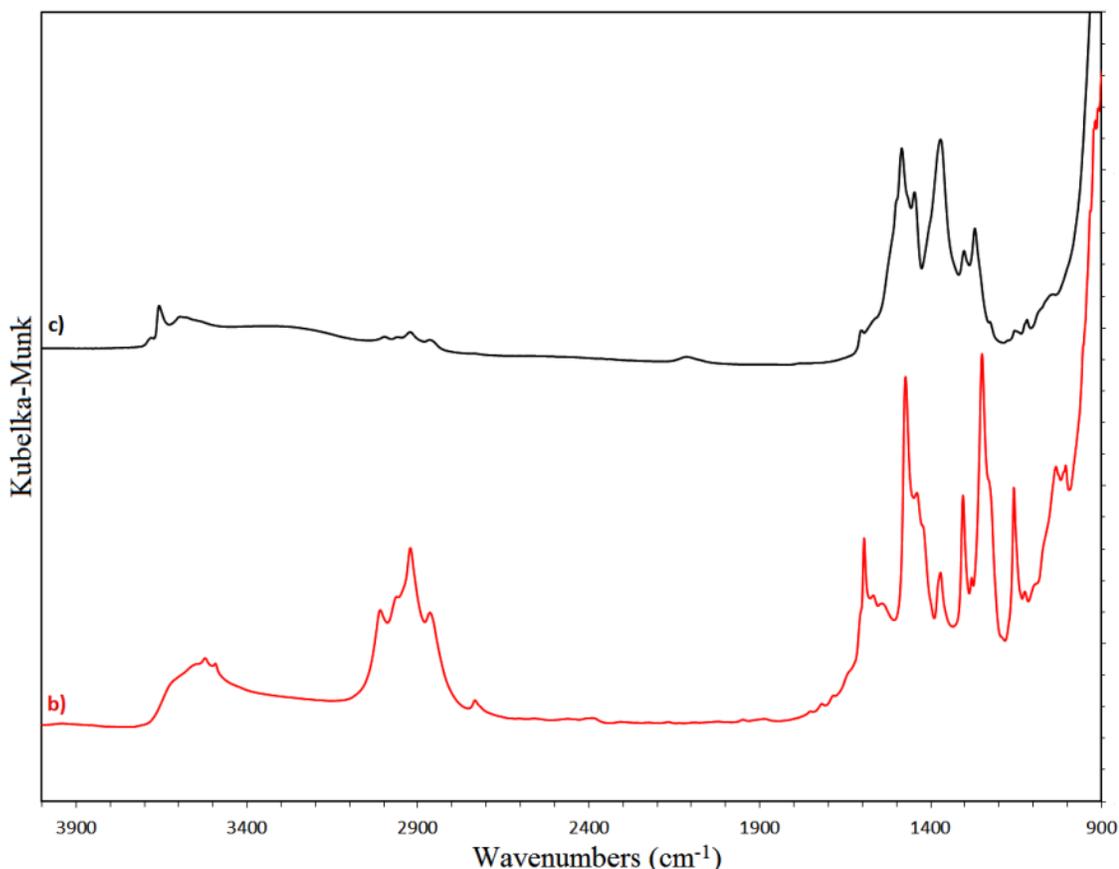


Figure 12. Spectres IR (DRIFTS) du catalyseur Cu-CeO₂₋₂₀₀ :
(b) Mésitylcuivre greffé sur Ceria-200 ; **(c)** Cu-CeO₂₋₂₀₀ après réduction.

IV.3.2.3.1.b. Étude des diffractions des rayons X sur poudre :

Le spectre DRX (**Figure 13**) a montré que deux pics de cuivre infiniment petits : à $2\theta = 42.79$ et à $2\theta = 50.90$ correspondant respectivement aux réflexions à (111) et à (200). Par ailleurs, le pic à $2\theta = 73$ (selon la littérature)⁵⁸ n'a pas été observé avec ce faible taux de cuivre (4.38% en masse). Les pics à $2\theta = 28.43, 33.45, 47.42, 56.23, 59.30, 69.40, 76.71, 79.04$ et 88.17 sont respectivement liés aux réflexions à (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) de la cérine. Le calcul basé uniquement sur les deux pics observés du Cu (0) conduit à une taille moyenne de 3.5 nm des nanoparticules de cuivre.

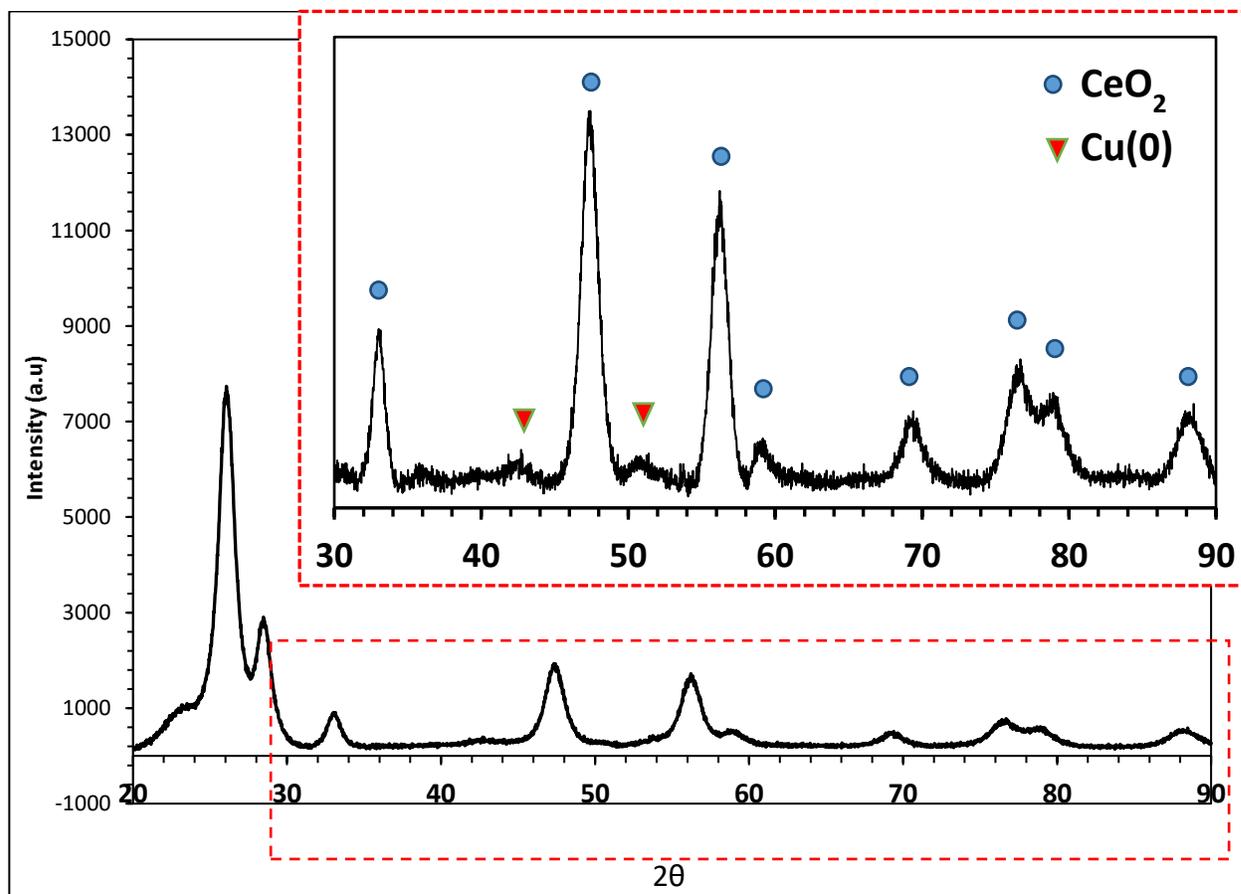


Figure 13. Spectre DRX du Cu-CeO₂₋₂₀₀ avec, agrandi entre 2θ=30 et 2θ=90.

IV.3.2.3.1.c. Étude de la microscopie électronique à transmission (MET) :

Une quantité de 10 mg de catalyseur a été mélangée avec 0.5 ml d'Acétonitrile, et une goutte de ce mélange a ensuite été posée sur le support d'échantillon et laissée bien sécher. Les images résultantes montrent une similitude de contrastes entre les NPs de cuivre et la cériine.

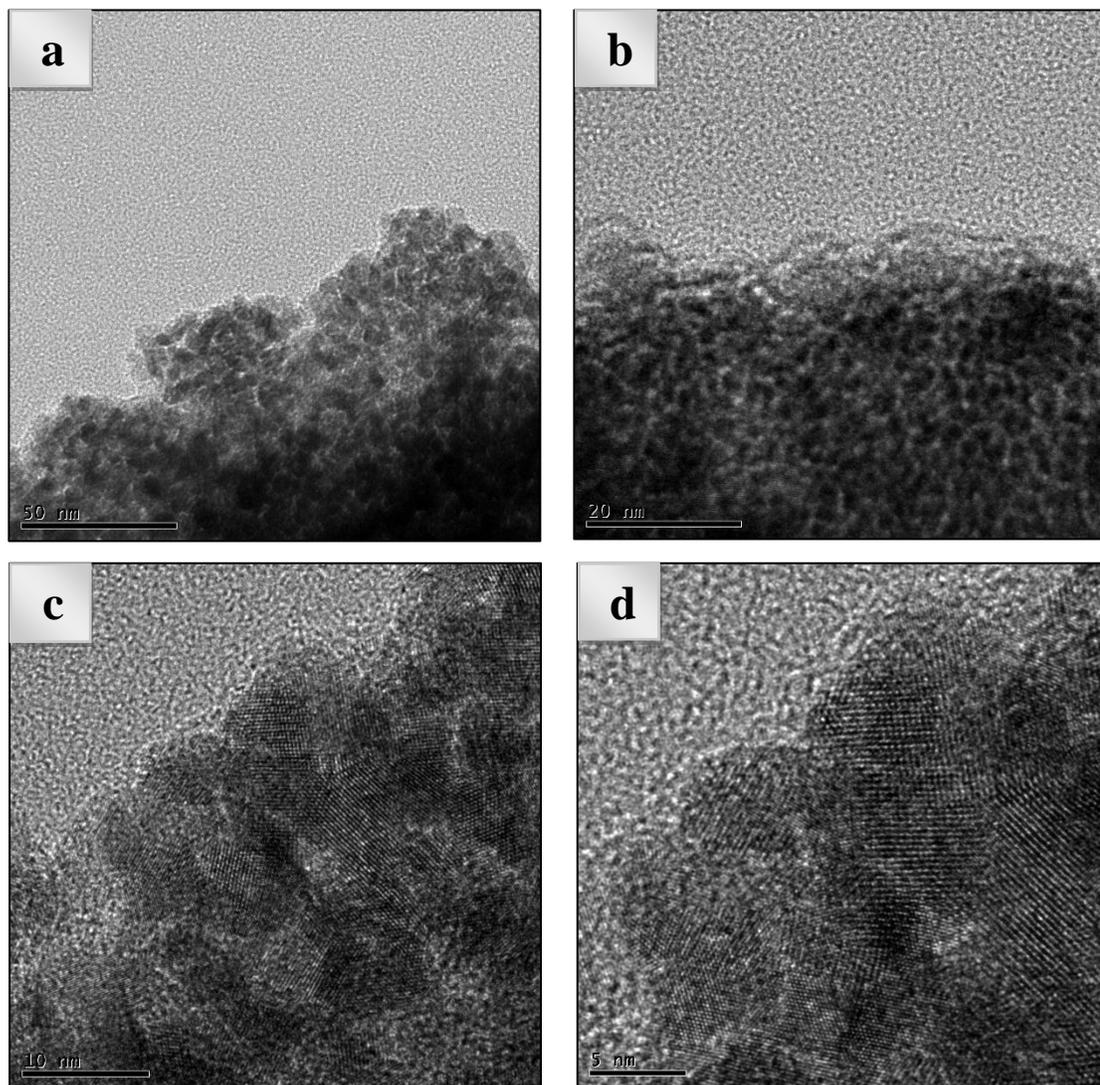


Figure 14. MET du Cu-CeO₂₋₂₀₀ :
(a) échelle de 50 nm ; (b) échelle de 20 nm ; (c) échelle de 10 nm ; (d) échelle de 5 nm.

IV.3.3. Préparation du catalyseur de NPs de cuivre supporté sur la cérine-zircone-200 :

Le catalyseur (Cu-CeO₂-ZrO₂) a été préparé en suivant trois étapes principales.

IV.3.3.1. Préparation du support CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀ :

L'oxyde de cérium-zirconium ou la cérine-zircone (CeO₂-ZrO₂), qui a été utilisée dans la préparation du catalyseur, est constituée de 57.80% en masse de CeO₂ et de 42.20% en masse de ZrO₂. Elle a été d'abord calcinée à 600 °C sous un flux d'air synthétique d'un débit de 130 ml/min pour une durée de 20 h.

Après la calcination, la CeO₂-ZrO₂ a été hydroxylée pendant une durée de 10 min puis déshydroxylée à 200 °C pendant 16 h.

IV.3.3.2. Réaction de greffage :

Le greffage du mésitylcuivre (1) sur la cérine-zircone déshydroxylée à 200 °C (CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀) a été réalisé dans une boîte à gants à la température ambiante en utilisant le toluène comme solvant (Schéma 11). Après 20 h d'agitation, le produit obtenu a été ensuite lavé plusieurs fois par le toluène et le pentane, puis séché sous vide et caractérisé.

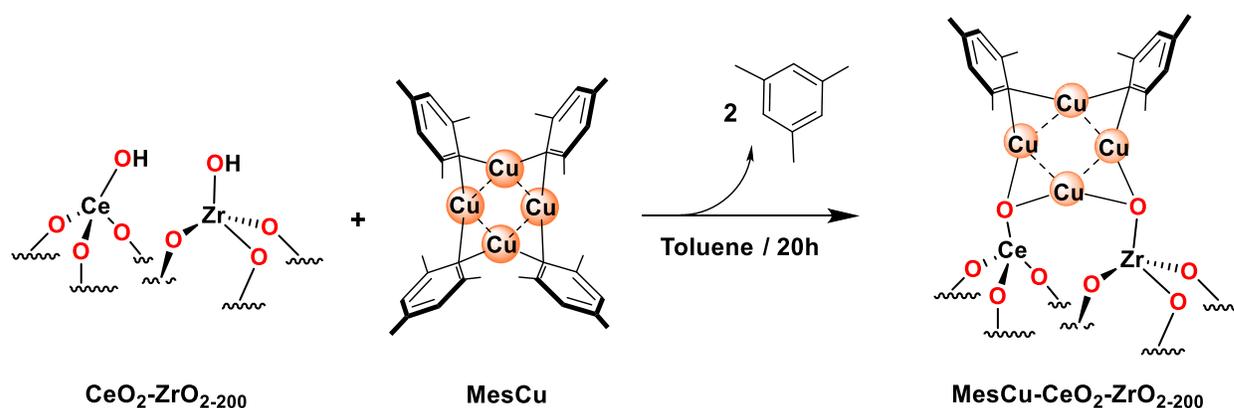


Schéma 11. Réaction de greffage du mésitylcuivre sur la cérine-zircone.

IV.3.3.2.1. Caractérisation :

Le produit obtenu (MesCu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀) a été caractérisé par différentes techniques spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN à l'état solide, la RPE et l'analyse élémentaire.

IV.3.3.2.1.a. Étude infrarouge :

Le spectre IR (**Figure 15 (a)**) du support cerine-zircone-200 avant le greffage montre que des bandes des vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des hydroxyles libres (Ce—OH et Zr—OH) ont été observées à 3710, 3685 et 3666 cm^{-1} . Ces bandes sont remarquablement plus larges que celles de la cérine pure.

Après le greffage (**Figure 15 (b)**), ces bandes ont complètement disparu, par contre une large bande a été observée entre 3500 et 3700 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation du Ce—OH et du Zr—OH (perturbés par le complexe greffé). Des ligands de complexes chemisorbés sont apparus entre 3100 et 2800 cm^{-1} correspondant aux $\nu(\text{C—H})$ aromatiques et aliphatiques et entre 1600 et 1100 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\delta(\text{C—H})$ des fragments alkyles (groupes méthyles).

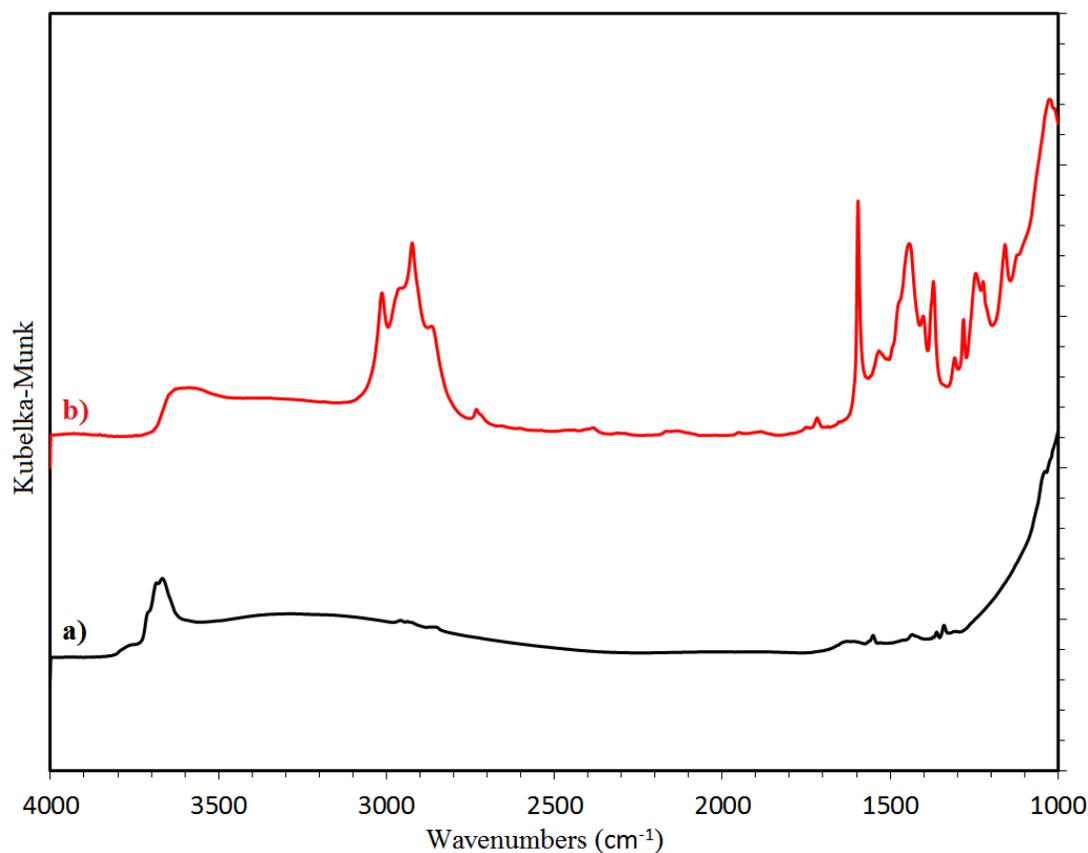


Figure 15. Spectres IR (DRIFTS) du $\text{MesCu-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-200}$:
(a) $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-200}$ avant greffage ; (b) Mésitylcuivre greffé sur la cérine-zircone.

Simultanément, une émission de mésitylène a pu être observée par la GC-MS. Ceci montre qu'une réaction s'est produite et qu'elle est en accord avec celle décrite dans le Schéma 11.

IV.3.3.2.1.b. Étude de la résonance paramagnétique électronique (RPE) :

Un signal RPE (**Figure 16**) a été observé pour le catalyseur MesCu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀, correspondant à 9.76% du Cu (II), qui a été formé par l'oxydation du Cu (I) au cours de la réaction de greffage. Ce qui signifie donc qu'environ 90.24% des atomes de cuivre ont gardé leurs états d'oxydation Cu (I).

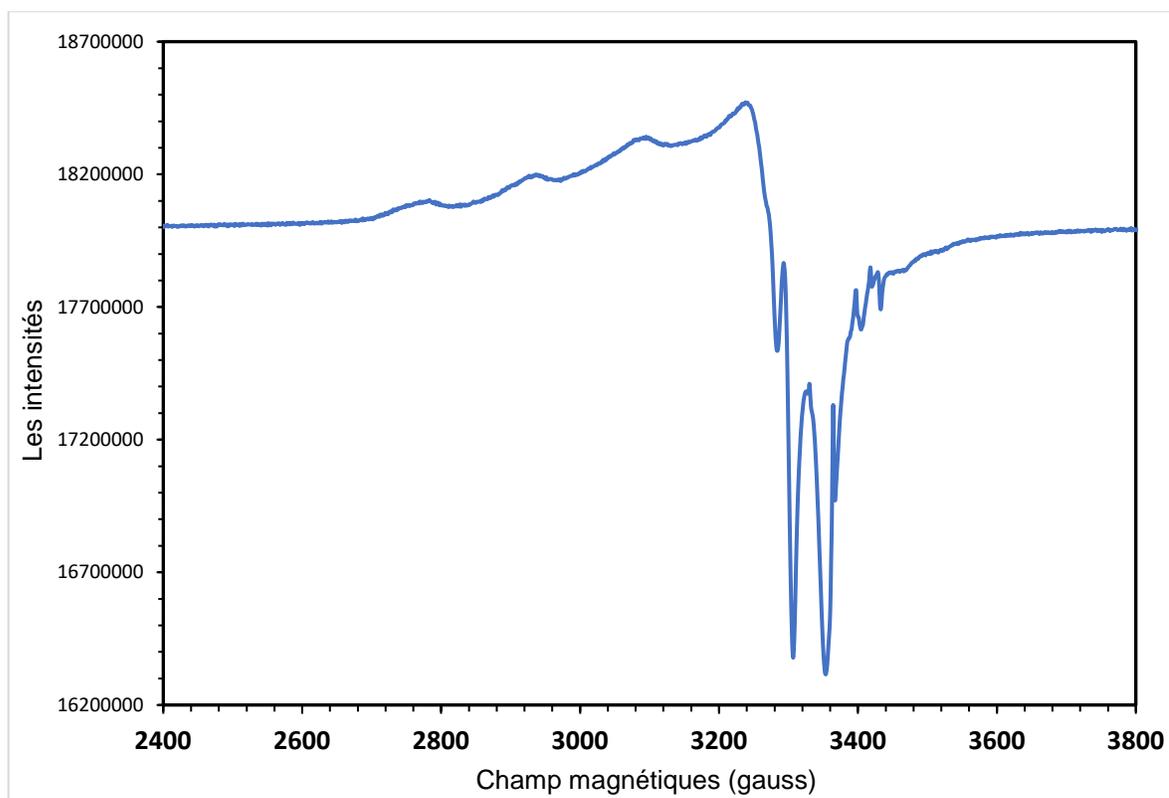


Figure 16. Spectre RPE du Mésitylcuivre greffé sur la CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀.

IV.3.3.2.1.c. Étude RMN de l'état solide :

Le spectre RMN ¹H MAS du produit obtenu (MesCu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀) montre deux larges pics à 2 ppm et à 7 ppm qui peuvent être respectivement attribués aux protons C—H aliphatiques et aromatiques du ligand mésitylcuivre (**Figure 17 (a)**). De plus, le spectre RMN ¹³C CP-MAS montre des signaux des deux méthyles o-CH₃ et p-CH₃ respectivement à 18 ppm et à 29 ppm.

On observe également des signaux à 157, 126 et 140 ppm attribués respectivement aux atomes aromatiques o-C, m-C et p-C (**Figure 17 (b)**).

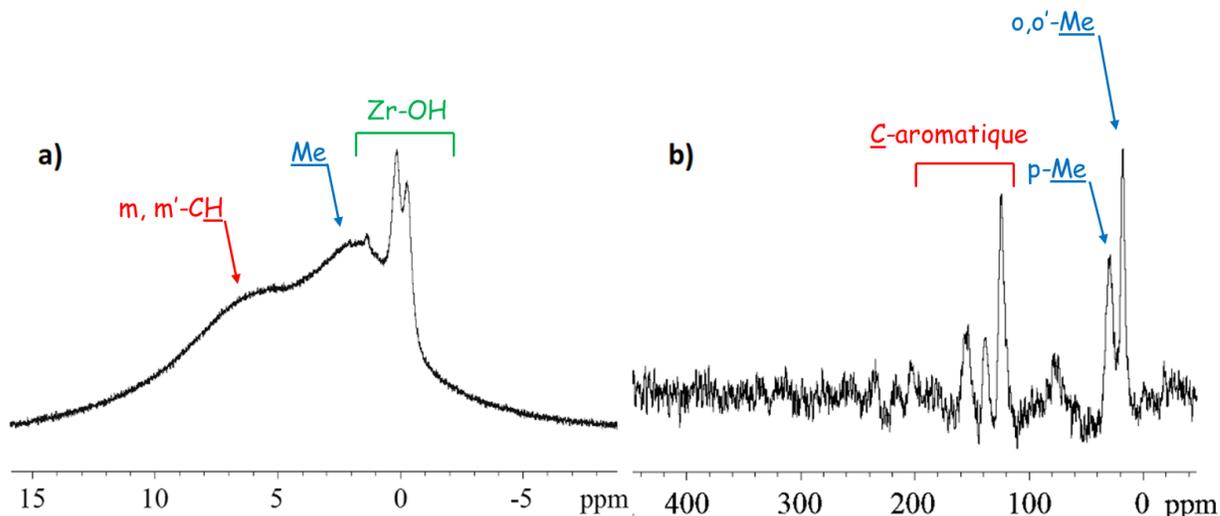


Figure 17. Spectres RMN (500 MHz) : (a) RMN ^1H MAS ; (b) RMN ^{13}C CPMAS.

IV.3.3.2.1.d. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire du produit obtenu indique des pourcentages massiques respectifs de 3.08% et 2.87% pour Cu et C, ce qui correspond à un rapport atomique de 4.93 (C/Cu). Ce rapport est plus proche de la valeur théorique 4.5 et correspond au greffage du cluster tétramérique avec le dégagement de deux molécules de mésitylène, comme représenté sur le schéma 11.

Élément	% en masse
Cu	3.08
C	2.87

Tableau 05. Analyse élémentaire du MesCu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀.

IV.3.3.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur la cérine-zircone-200 :

La réduction du complexe greffé sous un flux de mélange d'hydrogène et d'argon (H₂, 4.5 ml/min et Ar, 15 ml / min) à 350 °C pendant 18 h, conduit à la formation de nanoparticules cuivre (0) supportées sur la cerine-zircone-200 sous forme d'une poudre de couleur noire (**Schéma 12**).

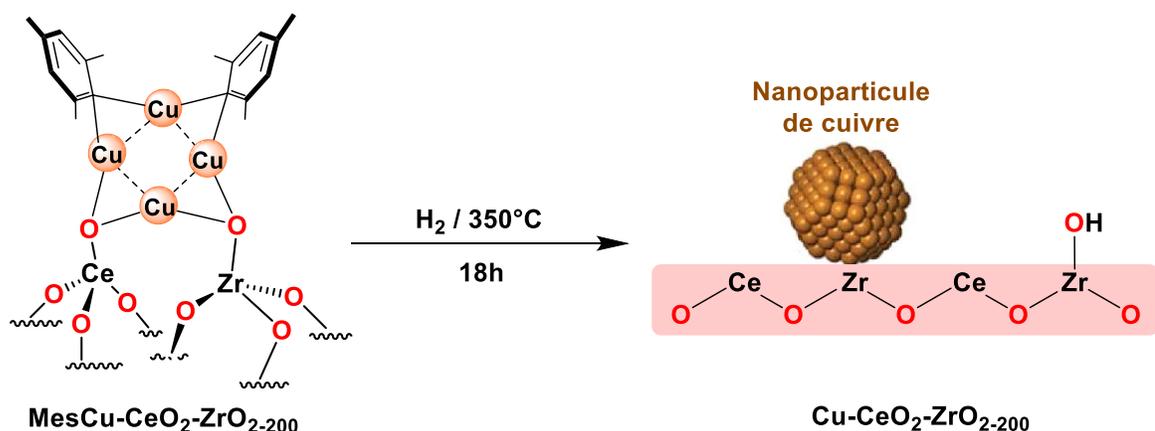


Schéma 12. Réaction de réduction du MesCu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀ en Cu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀.

IV.3.3.3.1. Caractérisation :

Le produit obtenu (Cu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀) a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR et la MET.

IV.3.3.3.1.a. Étude infrarouge :

Dans le spectre infrarouge (**Figure 18 (c)**), on remarque la disparition des bandes des liaisons $\nu(\text{C—H})$ et $\delta(\text{C—H})$ et la réapparition des pics à 3680 et à 3654 cm⁻¹ correspondant aux hydroxyles libres (Ce—OH et Zr—OH) avec les décalages respectifs 5 et 11 cm⁻¹ par rapport au support avant le greffage (**Tableau 06**).

Le Catalyseur : Cu-CeO ₂ -ZrO ₂	Avant Greffage	Après Réduction	Décalage
Pics Cm ⁻¹	3710	/	/
	3685	3680	5
	3666	3654	11

Tableau 06. Décalages des pics de Ce—OH et de Zr—OH après réduction.

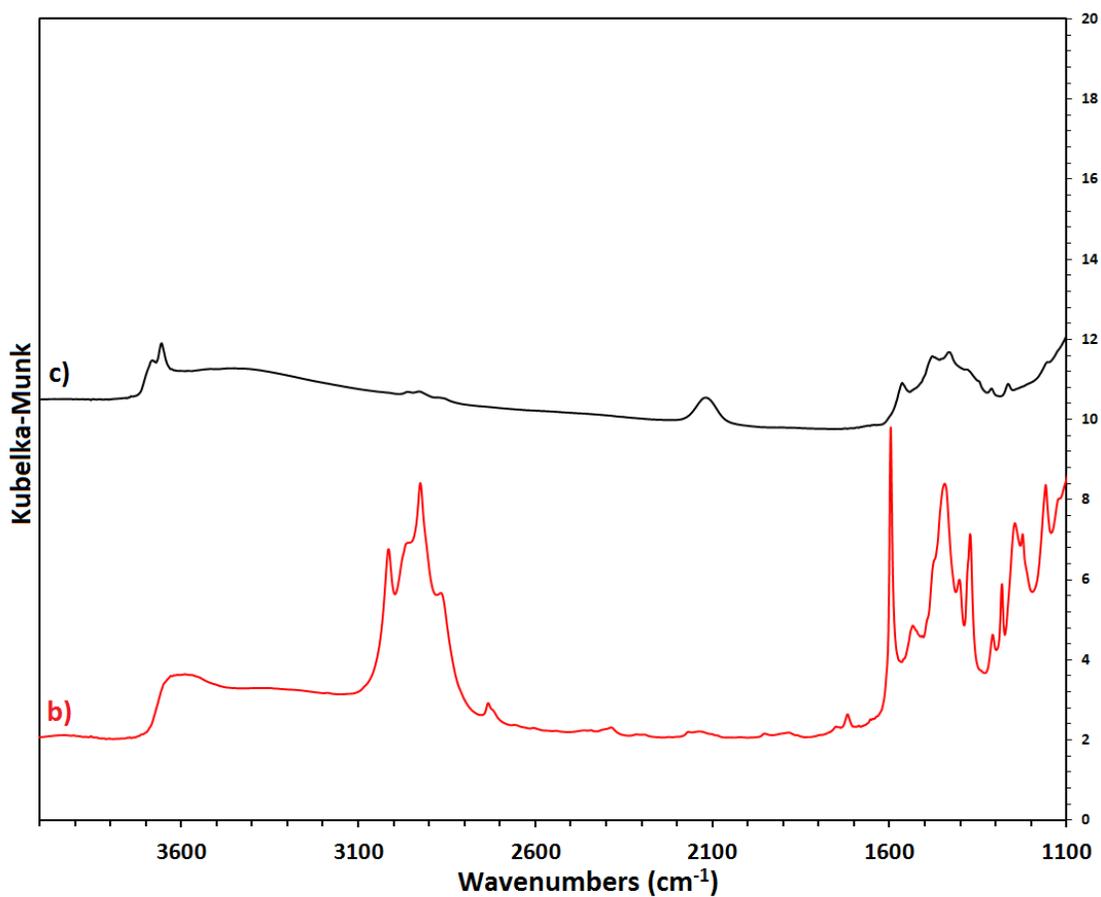


Figure 18. Spectres IR (DRIFTS) du catalyseur Cu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀ :
(b) Mésitylcuivre greffé sur CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀ ; (c) Cu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀ après réduction.

IV.4. NANOPARTICULES DE CUIVRE SUPPORTÉES SUR L'ALUMINE

Via la COMS

IV.4.1. Préparation du catalyseur des NPs de cuivre supportées sur l'alumine-200 :

Ce catalyseur a été préparé en suivant trois étapes principales :

IV.4.1.1. Préparation du support $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-200}$:

L'oxyde d'aluminium ou l'alumine (Al_2O_3) a été premièrement traitée par la calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux d'air synthétique d'un débit de 130 ml/min pour une durée de 20 h .

Après la calcination, l'alumine a été hydroxylée pour une durée de 10 min puis déshydroxylée à $200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 h .

IV.4.1.2. Réaction de greffage :

Le greffage du mésitylcuivre (I) sur l'alumine déshydroxylée à $200\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-200}$) a été réalisé dans une boîte à gants à température ambiante en utilisant le toluène comme solvant (**Schéma 13**). Après 20 h d'agitation, le produit obtenu a été ensuite lavé plusieurs fois par le toluène et le pentane, puis séché sous vide et caractérisé.

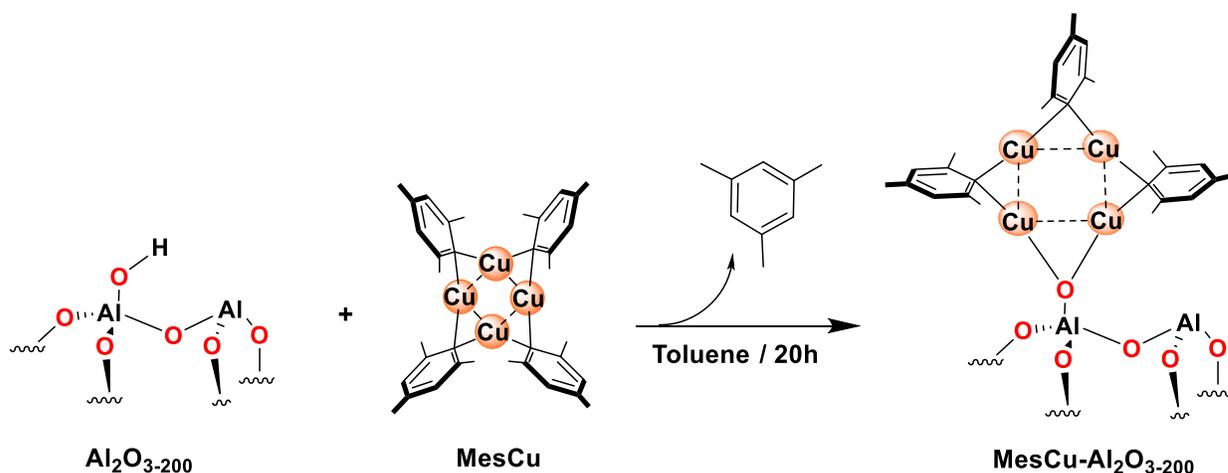


Schéma 13. Réaction du greffage du mésitylcuivre sur l'alumine-200.

IV.4.1.2.1. Caractérisation :

Le produit obtenu ($\text{MesCu-Al}_2\text{O}_3\text{-200}$) a été caractérisé par différentes techniques spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN des solide et l'analyse élémentaire.

IV.4.1.2.1.a. Étude infrarouge :

Le spectre IR (**Figure 19 (a)**) de l'alumine-200 avant le greffage montre des bandes à 3770, 3728 et 3672 cm^{-1} attribués aux vibrations des hydroxyles libres (Al—OH). Après le greffage, le spectre (**Figure 19 (b)**) montre que ces bandes ont totalement disparu, en revanche une large bande a été observée entre 3500 et 3750 cm^{-1} attribuée aux vibrations des hydroxyles libres perturbées par le complexe greffé. En outre, de nouvelles bandes caractérisant les ligands des complexes chemisorbés sont apparus entre 3100 et 2800 cm^{-1} assignés au $\nu(\text{C—H})$ aromatiques et aliphatiques, et entre 1620 et 1350 cm^{-1} assignés aux vibrations $\delta(\text{C—H})$ de fragments alkyles.

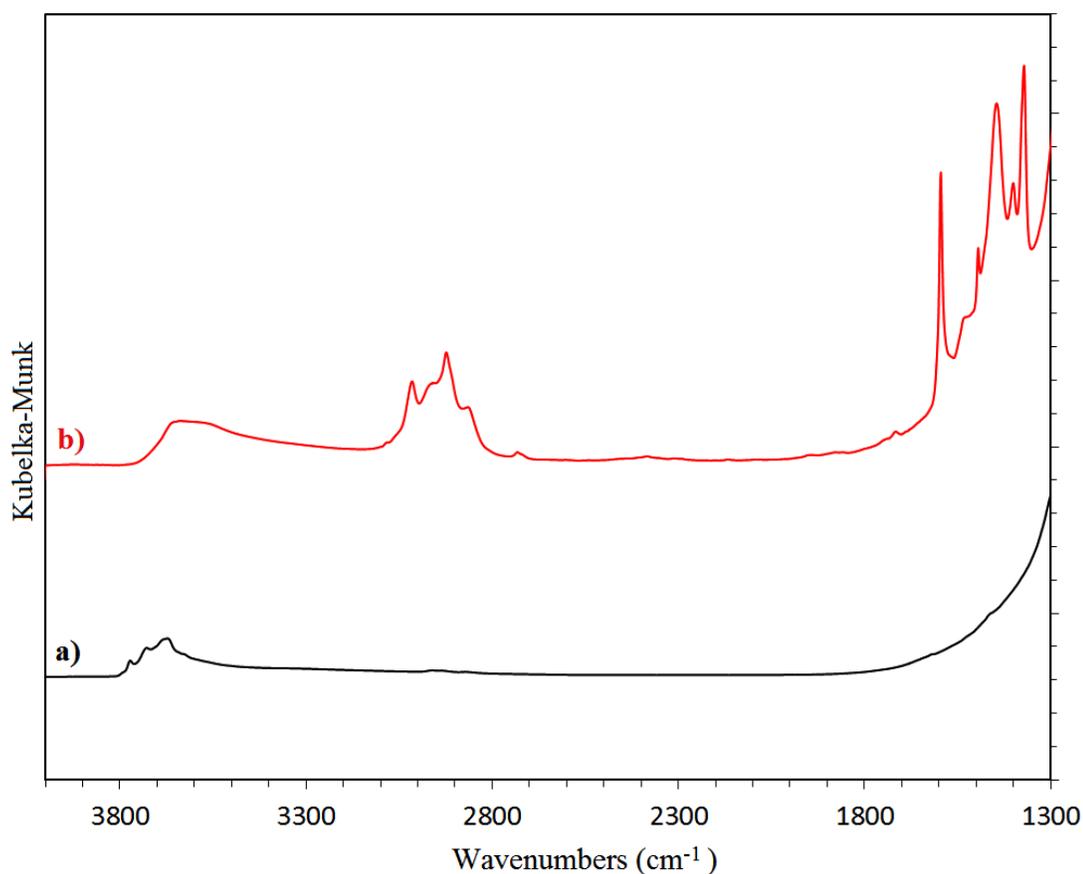


Figure 19. Spectres IR (DRIFTS) du MesCu-Al₂O₃ :
(a) Al₂O₃₋₂₀₀ avant greffage ; (b) mésitylcuivre greffé sur l'alumine.

Simultanément, une émission de mésitylène a pu être observée par la GC-MS. Ceci montre qu'une réaction s'est produite et qu'elle est en accord avec celle décrite dans le Schéma 13.

IV.4.1.2.1.b. Étude RMN des solides :

Le spectre RMN ^1H MAS du produit obtenu présente des signaux à 2.30 ppm et à 6.80 ppm qui peuvent être attribués respectivement aux protons aliphatiques CH_3 et aromatiques C—H du ligand mésitylcuivre (**Figure 20 (a)**).

En outre, le spectre RMN ^{13}C CP-MAS montre des pics à 20 ppm et à 28 ppm correspondant respectivement aux deux groupes o- CH_3 et p- CH_3 , et des pics aromatiques à 157, 127 et 142 ppm attribués respectivement aux atomes o-C, m-C et p-C (**Figure 20 (b)**).

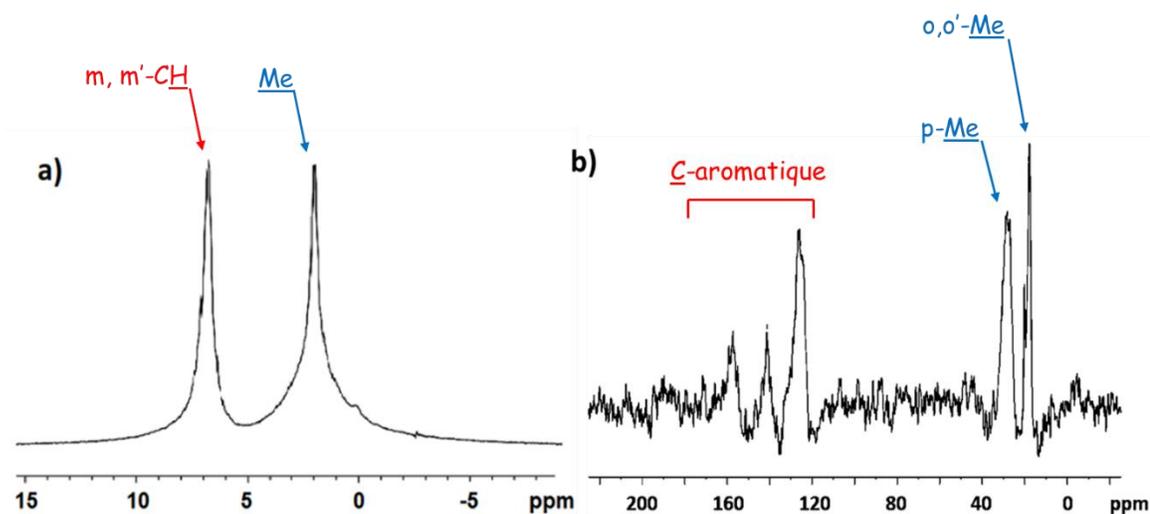


Figure 20. Spectres RMN (500 MHz) : (a) RMN ^1H MAS ; (b) RMN ^{13}C CP-MAS.

IV.4.1.2.1.c. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire du produit obtenu ($\text{MesCu-Al}_2\text{O}_3$) des pourcentages massiques respectifs de 3.53% et 4.45% pour Cu et C, ce qui correspond à un rapport atomique de 6.67 (C/Cu). Ce rapport est plus proche de la valeur théorique 6.75 et correspond au greffage du cluster tétramérique avec le dégagement d'une seule molécule de mésitylène, comme représenté sur le schéma 13.

Élément	% en masse
Cu	3.53
C	4.45

Tableau 07. Analyse élémentaire du $\text{MesCu-Al}_2\text{O}_3$.

IV.4.1.3. Formation des nanoparticules de cuivre supportées sur l'alumine-200 :

La réduction du complexe greffé est effectuée sous un flux de mélange d'hydrogène et d'argon (H_2 , 4.5 ml/min et Ar, 15 ml/min) à 350 °C pendant 18h, et a conduit à une poudre de couleur marron foncé qui représente les nanoparticules de cuivre (0) supportées sur l'alumine-200 ($Cu-Al_2O_{3-200}$) (Schéma 14).

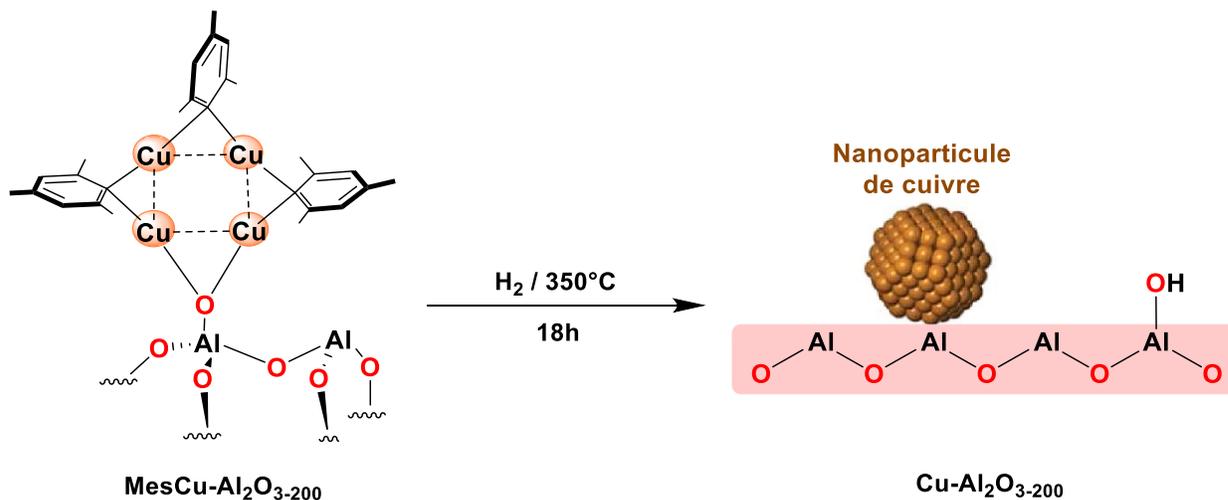


Schéma 14. Réaction de réduction du MesCu-Al₂O₃₋₂₀₀ en Cu-Al₂O₃₋₂₀₀.

IV.4.1.3.1. Caractérisation :

Le produit obtenu ($Cu-Al_2O_{3-200}$) a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR et la MET.

IV.4.1.3.1.a. Étude Infrarouge :

Dans le spectre infrarouge (**Figure 21**), on remarque la disparition des bandes $\nu(C-H)$ et $\delta(C-H)$, et la réapparition des pics à 3716 et 3654 cm^{-1} correspondant aux hydroxyles libres (Al-OH) décalés respectivement de 10 et 18 cm^{-1} par rapport au support avant le greffage (**Tableau 08**)

Le catalyseur : Cu-Al ₂ O ₃₋₂₀₀	Avant greffage	Après réduction	Décalage
Pics cm^{-1}	3770	/	/
	3728	3716	10
	3672	3654	18

Tableau 08. Décalage des pics des hydroxyles (Al-OH) après la réduction.

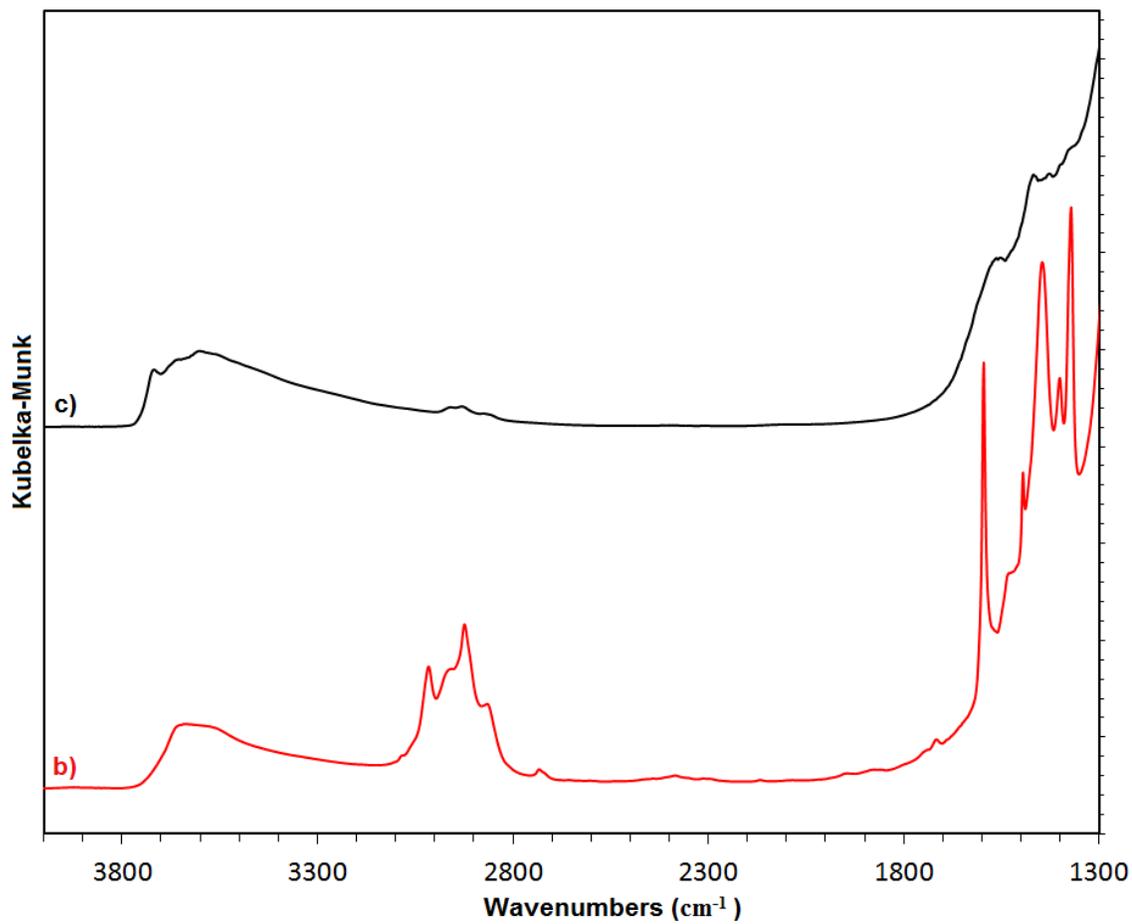


Figure 21. Spectres IR (DRIFTS) du catalyseur Cu-Al₂O₃₋₂₀₀ :
(b) Mésitylcuivre greffé sur Al₂O₃₋₂₀₀ ; (c) Cu-Al₂O₃₋₂₀₀ après réduction.

IV.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, cinq différents catalyseurs ont été synthétisés via les techniques de la chimie organométallique de surface.

Tous les catalyseurs ont été préparés en suivant trois étapes principales : la préparation du support, la réaction de greffage, et la formation des nanoparticules (la réduction). Afin de caractériser chaque produit obtenu, ces trois étapes ont été suivies par différentes méthodes spectroscopiques : l'Infrarouge, la RMN des solides, l'analyse élémentaire, les RX, la MET, etc.

Le mésitylcuivre a été utilisé comme source de cuivre pour la préparation des nanoparticules de cuivre. Les catalyseurs obtenus sont des nanoparticules de cuivre avec une taille moyenne de ~2nm, supportées sur cinq différents oxydes métalliques (supports).

Les références:

1. Bhushan, B., Introduction to Nanotechnology. In *Springer Handbook of Nanotechnology*, Bhushan, B., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 1-13.
2. Kagan, C. R.; Fernandez, L. E.; Gogotsi, Y.; Hammond, P. T.; Hersam, M. C.; Nel, A. E.; Penner, R. M.; Willson, C. G.; Weiss, P. S., Nano Day: Celebrating the Next Decade of Nanoscience and Nanotechnology. *ACS Nano* **2016**, *10* (10), 9093-9103.
3. Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G., Copper Nanoparticles in Click Chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48* (9), 2516-2528.
4. Yu, M. Y.; Wu, J.; Shi, J. J.; Farokhzad, O. C., Nanotechnology for protein delivery: Overview and perspectives. *J. Control. Release* **2016**, *240*, 24-37.
5. Gupta, A.; Bahal, R.; Gupta, M.; Glazer, P. M.; Saltzman, W. M., Nanotechnology for delivery of peptide nucleic acids (PNAs). *J. Control. Release* **2016**, *240*, 302-311.
6. Gorjikhah, F.; Davaran, S.; Salehi, R.; Bakhtiari, M.; Hasanzadeh, A.; Panahi, Y.; Emamverdy, M.; Akbarzadeh, A., Improving "lab-on-a-chip" techniques using biomedical nanotechnology: a review. *Artif. Cell. Nanomed. Biotechnol.* **2016**, *44* (7), 1609-1614.
7. Venugopal, J. R.; Ramakrishna, S., Nanotechnology: 21st century revolution in restorative healthcare. *Nanomedicine* **2016**, *11* (12), 1511-1513.
8. Hussein, A. K., Applications of nanotechnology to improve the performance of solar collectors - Recent advances and overview. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *62*, 767-792.
9. Bradley, D., Tiny solution to hydrogen storage: Nanotechnology. *Materials Today* **2011**, *14* (5), 189.
10. Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F.-X.; Asefa, T.; Huang, X.; Silva, R.; Zou, X.; Zboril, R.; Varma, R. S., Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (6), 3722-3811.
11. Zheng, K.; Dai, X.; Lu, M.; Hüser, N.; Taccardi, N.; Boccaccini, A. R., Synthesis of copper-containing bioactive glass nanoparticles using a modified Stöber method for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2017**, *150*, 159-167.
12. Tan, X.; Pang, X.; Lei, M.; Ma, M.; Guo, F.; Wang, J.; Yu, M.; Tan, F.; Li, N., An efficient dual-loaded multifunctional nanocarrier for combined photothermal and photodynamic therapy based on copper sulfide and chlorin e6. *International Journal of Pharmaceutics* **2016**, *503* (1-2), 220-228.
13. Montagner, D.; Fresch, B.; Browne, K.; Gandin, V.; Erxleben, A., A Cu(ii) complex targeting the translocator protein: in vitro and in vivo antitumor potential and mechanistic insights. *Chemical Communications* **2017**.
14. Rakitskii, V. N.; Sinitskaya, T. A., Combined effect of the fungicide based on copper sulfate and lead chloride. *Toxicology Letters* **2016**, *259*, Supplement, S160-S161.
15. Hawkins, P. R.; Griffiths, D. J., Copper as an algicide in a tropical reservoir. *Water Research* **1987**, *21* (4), 475-480.
16. Toutounji, M. R.; Van Leeuwen, M. P.; Oliver, J. D.; Shrestha, A. K.; Castignolles, P.; Gaborieau, M., Quantification of sugars in breakfast cereals using capillary electrophoresis. *Carbohydrate Research* **2015**, *408*, 134-141.
17. Goncalves-Contal, S.; Gremaud, L.; Palais, L.; Babel, L.; Alexakis, A., Copper-Catalyzed Enantioselective Conjugate Addition to alpha,beta-Unsaturated Aldehydes with Various Organometallic Reagents. *Synthesis* **2016**, *48* (19), 3301-3308.
18. Yamamoto, C.; Takamatsu, K.; Hirano, K.; Miura, M., Copper-Catalyzed Intramolecular Benzylic C-H Amination for the Synthesis of Isoindolinones. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (17), 7675-7684.

19. Lazreg, F.; Nahra, F.; Cazin, C. S. J., Copper–NHC complexes in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *293–294*, 48-79.
20. Tirsoaga, A.; Cojocaru, B.; Teodorescu, C.; Vasiliu, F.; Grecu, M. N.; Ghica, D.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H., C–N cross-coupling on supported copper catalysts: The effect of the support, oxidation state, base and solvent. *Journal of Catalysis* **2016**, *341*, 205-220.
21. Guzman, A.; Arroyo, J.; Verde, L.; Rengifo, J., Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles/Polyvinyl Chloride (Cu NPs/PVC) Nanocomposites. *Procedia Materials Science* **2015**, *9*, 298-304.
22. Sreeju, N.; Rufus, A.; Philip, D., Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *221*, 1008-1021.
23. Rajesh, K. M.; Ajitha, B.; Ashok Kumar Reddy, Y.; Suneetha, Y.; Sreedhara Reddy, P., Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. *Materials Today: Proceedings* **2016**, *3* (6), 1985-1991.
24. Anwaar, S.; Maqbool, Q.; Jabeen, N.; Nazar, M.; Abbas, F.; Nawaz, B.; Hussain, T.; Hussain, S. Z., The Effect of Green Synthesized CuO Nanoparticles on Callogenesis and Regeneration of *Oryza sativa* L. *Frontiers in Plant Science* **2016**, *7*, 1330.
25. Prasad, P. R.; Kanchi, S.; Naidoo, E. B., In-vitro evaluation of copper nanoparticles cytotoxicity on prostate cancer cell lines and their antioxidant, sensing and catalytic activity: One-pot green approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2016**, *161*, 375-382.
26. Amini, M.; Hassandoost, R.; Bagherzadeh, M.; Gautam, S.; Chae, K. H., Copper nanoparticles supported on CeO₂ as an efficient catalyst for click reactions of azides with alkynes. *Catalysis Communications* **2016**, *85*, 13-16.
27. Stucchi, M.; Bianchi, C. L.; Pirola, C.; Cerrato, G.; Morandi, S.; Argirusis, C.; Sourkouni, G.; Naldoni, A.; Capucci, V., Copper NPs decorated titania: A novel synthesis by high energy US with a study of the photocatalytic activity under visible light. *Ultrasonics Sonochemistry* **2016**, *31*, 295-301.
28. Lefebvre, F., Chapter 1 Synthesis of Well-defined Solid Catalysts by Surface Organometallic Chemistry. In *Atomically-Precise Methods for Synthesis of Solid Catalysts*, The Royal Society of Chemistry: 2015; pp 1-26.
29. Copéret, C.; Comas-Vives, A.; Conley, M. P.; Estes, D. P.; Fedorov, A.; Mougél, V.; Nagae, H.; Núñez-Zarur, F.; Zhizhko, P. A., Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (2), 323-421.
30. Pelzer, K.; Candy, J.-P.; Godard, G.; Basset, J.-M., Surface Organometallic Chemistry on Metal: Synthesis, Characterization and Application in Catalysis. In *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 553-620.
31. Barman, S.; Maity, N.; Bhatte, K.; Ould-Chikh, S.; Dachwald, O.; Haessner, C.; Saih, Y.; Abou-Hamad, E.; Llorens, I.; Hazemann, J. L.; Kohler, K.; D'Elia, V.; Basset, J. M., Single-Site VO_x Moieties Generated on Silica by Surface Organometallic Chemistry: A Way To Enhance the Catalytic Activity in the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *ACS Catal.* **2016**, *6* (9), 5908-5921.
32. Blanc, F.; Coperet, C.; Lesage, A.; Emsley, L., High resolution solid state NMR spectroscopy in surface organometallic chemistry: access to molecular understanding of active sites of well-defined heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (3), 518-526.
33. Yang, J.; Li, S.; Zhang, L.; Liu, X.; Wang, J.; Pan, X.; Li, N.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T., Hydrodeoxygenation of furans over Pd-FeO_x/SiO₂ catalyst under atmospheric pressure. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *201*, 266-277.

34. Bera, S.; Lee, J. E.; Rawal, S. B.; Lee, W. I., Size-dependent plasmonic effects of Au and Au@SiO₂ nanoparticles in photocatalytic CO₂ conversion reaction of Pt/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *199*, 55-63.
35. Corro, G.; Sánchez, N.; Pal, U.; Cebada, S.; Fierro, J. L. G., Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr⁶⁺ and Cr³⁺ moieties. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 43-52.
36. Wang, F.; Xu, L.; Shi, W., Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, *16*, 318-327.
37. Dutov, V. V.; Mamontov, G. V.; Zaikovskii, V. I.; Vodyankina, O. V., The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation. *Catalysis Today* **2016**, *278, Part 1*, 150-156.
38. Lee, M.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Chae, H.-J.; Hwang, D. W., Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol using a chromium-free Ni-Cu-SiO₂ nanocomposite catalyst. *Catalysis Communications* **2016**, *84*, 5-10.
39. Grekov, D.; Bouhoute, Y.; Szeto, K. C.; Merle, N.; De Mallmann, A.; Lefebvre, F.; Lucas, C.; Del Rosa, I.; Maron, L.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L.; Taoufik, M., Silica-Supported Tungsten Neosilyl Oxo Precatalysts: Impact of the Podality on Activity and Stability in Olefin Metathesis. *Organometallics* **2016**, *35 (13)*, 2188-2196.
40. Bouhoute, Y.; Grekov, D.; Szeto, K. C.; Merle, N.; De Mallmann, A.; Lefebvre, F.; Raffa, G.; Del Rosa, I.; Maron, L.; Gauvin, R. M.; Delevoye, L.; Taoufik, M., Accessing Realistic Models for the WO₃-SiO₂ Industrial Catalyst through the Design of Organometallic Precursors. *ACS Catal.* **2016**, *6 (1)*, 1-18.
41. Li, B.; Zhang, C.; Yang, Y.; Zhu, H.; Roesky, H. W., Synthesis and Characterization of Heterobimetallic Al–O–Cu Complexes toward Models for Heterogeneous Catalysts on Metal Oxide Surfaces. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54 (13)*, 6641-6646.
42. Barriere, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., Ligand effects on the air stability of copper nanoparticles obtained from organometallic synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22 (5)*, 2279-2285.
43. Barriere, C.; Alcaraz, G.; Margeat, O.; Fau, P.; Quoirin, J. B.; Anceau, C.; Chaudret, B., Copper nanoparticles and organometallic chemical liquid deposition (OMCLD) for substrate metallization. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18 (26)*, 3084-3086.
44. Tok, A. I. Y.; Boey, F. Y. C.; Dong, Z.; Sun, X. L., Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *190 (1-3)*, 217-222.
45. Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P., Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews* **2016**, *116 (10)*, 5987-6041.
46. Nesaraj, J. J. K. a. A. S., Synthesis of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes. *Journal of Ceramic Processing Research* **2011**, *12 (1)*, 74-79.
47. Nakatsuji, T.; Kunishige, M.; Li, J.; Hashimoto, M.; Matsuzono, Y., Effect of CeO₂ addition into Pd/Zr–Pr mixed oxide on three-way catalysis and thermal durability. *Catalysis Communications* **2013**, *35*, 88-94.
48. Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M., Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today* **1999**, *50 (2)*, 285-298.
49. M. Nazri Abu Shah , S. H. M. N., Kamariah Noor Ismail, Abdul Hadi, Overview: modification of cerium oxide in three-way catalysts. *Applied Mechanics and Materials* **2014**, *575 (Materials Engineering and Automatic Control III)*, 97-102.
50. Sariboğa, V.; Faruk Öksüzömer, M. A., Cu-CeO₂ anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *688, Part B*, 323-331.

51. Ko, M.-H.; Hwang, J.-H., Application of sonochemical processing to LSC(La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃)/SDC(Sm₂O₃-doped CeO₂) composite cathodes for solid oxide fuel cells involving CeO₂-based electrolytes. *Ceramics International* **2016**, *42* (10), 11548-11553.
52. Ji, X.; Liu, X.; Tong, X.; Luo, T.; Wu, H.; Meng, X.; Zhan, Z., Enhanced activities of nano-CeO₂- δ @430L composites by zirconium doping for hydrogen electro-oxidation in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (26), 11331-11339.
53. Yuan, W.; Zhang, J.; Shen, P. K.; Li, C. M.; Jiang, S. P., Self-assembled CeO₂ on carbon nanotubes supported Au nanoclusters as superior electrocatalysts for glycerol oxidation reaction of fuel cells. *Electrochimica Acta* **2016**, *190*, 817-828.
54. Molin, S.; Chrzan, A.; Karczewski, J.; Szymczewska, D.; Jasinski, P., THE ROLE OF THIN FUNCTIONAL LAYERS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS. *Electrochimica Acta* **2016**, *204*, 136-145.
55. Sumi, H.; Suda, E.; Mori, M., Blocking layer for prevention of current leakage for reversible solid oxide fuel cells and electrolysis cells with ceria-based electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**.
56. Kim, H. J.; Kim, M.; Neoh, K. C.; Han, G. D.; Bae, K.; Shin, J. M.; Kim, G.-T.; Shim, J. H., Slurry spin coating of thin film yttria stabilized zirconia/gadolinia doped ceria bi-layer electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **2016**, *327*, 401-407.
57. Zaki, M. I.; Hussein, G. A. M.; Mansour, S. A. A.; El-Ammawy, H. A., Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, *51* (2), 209-220.
58. Li, Y.; Cai, Y.; Xing, X.; Chen, N.; Deng, D.; Wang, Y., Catalytic activity for CO oxidation of Cu-CeO₂ composite nanoparticles synthesized by a hydrothermal method. *Analytical Methods* **2015**, *7* (7), 3238-3245.

CHAPITRE V

APPLICATIONS CATALYTIQUES

V.1. Introduction :

La catalyse fait partie des douze principes de la chimie verte et est considérée comme l'une des clés majeures du développement durable¹⁻³. La catalyse a aussi une importance primordiale dans l'industrie chimique en raison de sa participation directe dans la production de 80% de produits chimiques industriels⁴⁻⁵. Un catalyseur, par définition, est une substance qui accélère une réaction chimique sans qu'elle soit partie du produit final, cela en formant des liaisons avec les molécules réactives et en donnant un produit qui se détache du catalyseur laissé inchangé de telle sorte qu'il soit disponible pour la réaction suivante.

La réaction catalytique peut donc être décrite comme un événement cyclique dans lequel le catalyseur participe puis sort tout en gardant sa forme originale à la fin du cycle.⁶

Les catalyseurs existent sous plusieurs formes allant de la taille atomique et moléculaire aux grandes structures telles que les zéolites et les enzymes. En outre, ils peuvent être utilisés dans divers environnements (liquide, gaz, solide). La catalyse selon ses applications est divisée en trois branches principales⁷ : homogène⁸, hétérogène⁹⁻¹⁰ et biocatalyse¹¹⁻¹⁴.

En catalyse homogène¹⁵, le catalyseur et les réactifs sont présents dans la même phase, soit dans une phase gazeuse ou plus couramment dans une phase liquide. L'industrie utilise une multitude de catalyseurs homogènes dans toutes sortes de réactions afin de produire une large gamme de produits chimiques très intéressants, comme la synthèse de l'acide acétique (**Schéma 01**).

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques (biocatalyse) qui facilitent la majorité des réactions qui se produisent dans les systèmes biologiques. Ils ont un rôle très important dans la chimie moléculaire des êtres vivants, comme la fabrication des protéines et de l'ADN. La biocatalyse (**Schéma 02**) est très efficace, mais aussi très complexe, rendant sa compréhension souvent difficile. En revanche, certains mécanismes sont bien connus, comme celles des cytochromes P450 (hémoprotéines : des protéines ayant de l'hème comme cofacteur)¹⁶⁻¹⁷.

Les catalyseurs hétérogènes sont indispensables dans l'industrie, en particulier la chimie fine¹⁸ et les biocarburants¹⁹⁻²⁰. Dans la catalyse hétérogène, des solides catalysent les réactions entre les molécules dans une phase gazeuse ou liquide et les réactions catalytiques se produisent à la surface du catalyseur. Pour avoir une surface catalytique maximale, les catalyseurs hétérogènes sont souvent des particules d'une taille nanométrique, supportées sur une surface inerte.

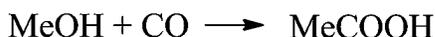
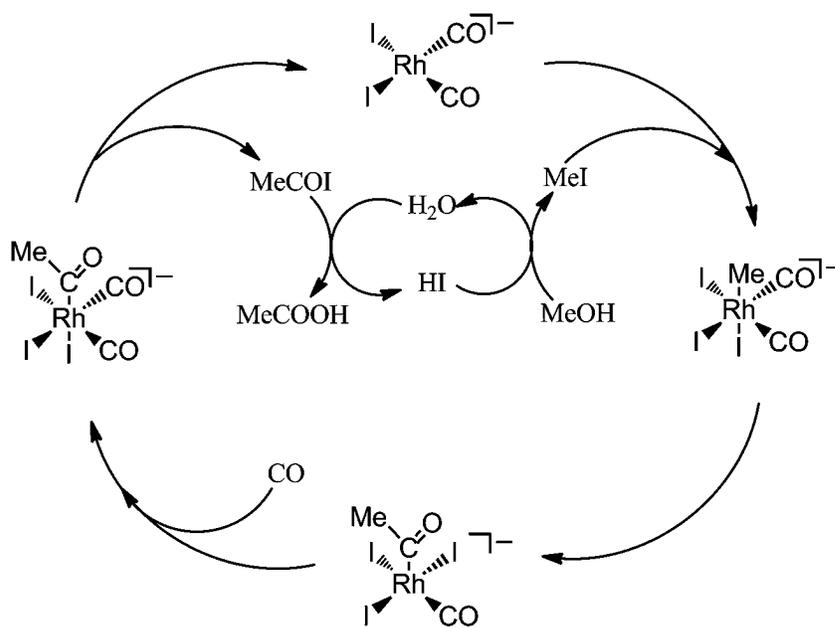


Schéma 01. Le cycle catalytique homogène (Exemple de la carbonylation du méthanol en acide acétique catalysé par un complexe de rhodium²¹).

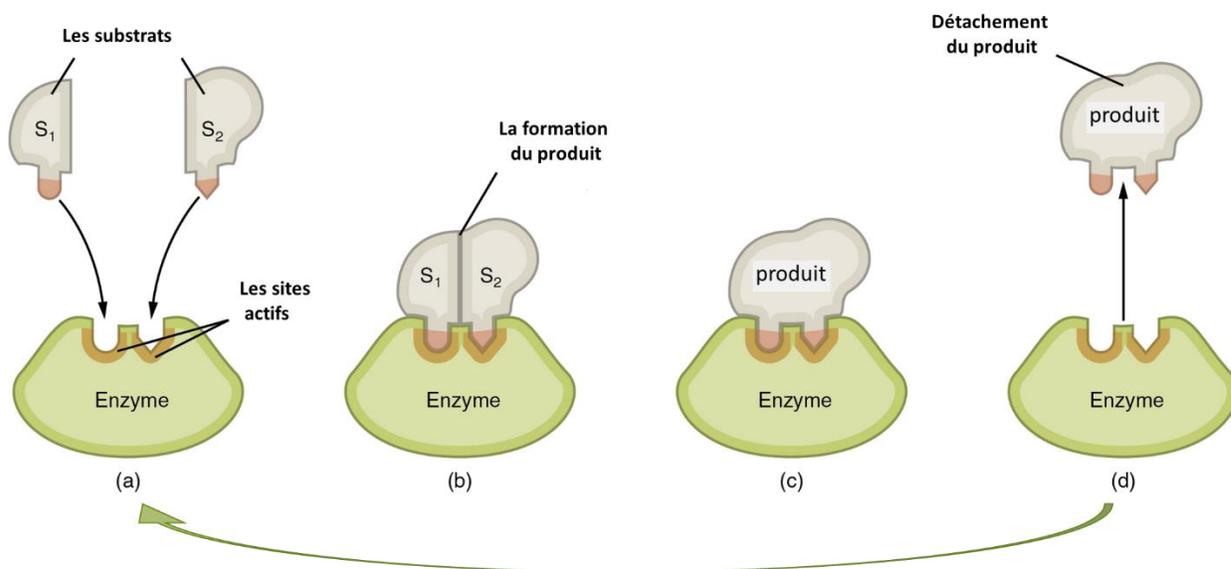


Schéma 02. Le cycle catalytique enzymatique général (<http://bit.ly/1hmRXKn>).

Dans ce chapitre, l'activité catalytique des catalyseurs hétérogènes, préparés dans le chapitre IV, a été étudiée pour l'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène en phase gazeuse, et pour l'hydrogénation des carbonates de dialkyle en phase liquide.

V.2. HYDROGÉNATION SÉLECTIVE

Cas de :

L'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutadiène

V.2.1. Introduction :

Les α -oléfines ramifiées ayant six atomes de carbone (C6) sont des intermédiaires intéressants dans l'industrie fine et pétrochimique, en particulier dans le domaine de la synthèse des parfums. Par exemple, la 2,3-diméthyl-1-butène (DMB-1) (**Schéma 03**) est utilisée dans la préparation des produits chimiques fins (comme la Tonalide, un musc synthétique), qui sont largement utilisés dans la parfumerie, les savons et les détergents²²⁻²³.

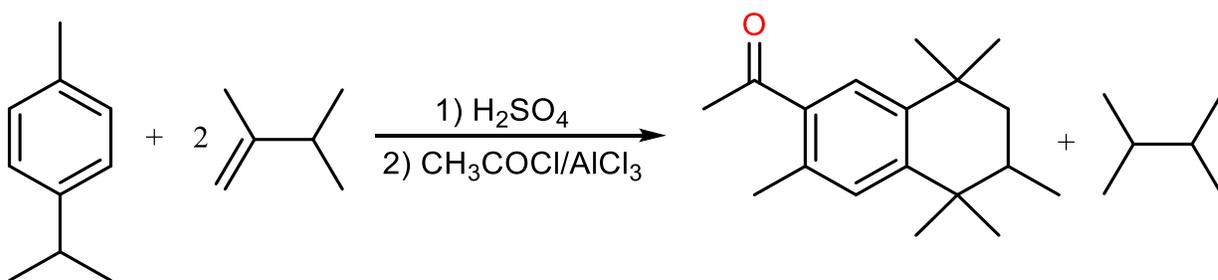


Schéma 03. Préparation de la Tonalide à partir de la 2,3-diméthyl-1-butène.

L'hydrogénation des α -oléfines conduit à des additifs d'une grande valeur pour l'essence, tels que la 2,3-diméthylbutane (DMBH) obtenu après une simple hydrogénation de la 2,3-diméthyl-1-butène (DMB-1). Cette molécule (DMBH) a un indice d'octane recherche élevé (RON = 103.5) et une pression de vapeur Reid faible (PVR)²⁴.

Les 2,3-diméthylbutènes sont fréquemment préparées par dimérisation du propylène par des catalyseurs de nickel. Parmi les méthodes de préparations les plus connues, on trouve le procédé IFP Difasol²⁵, dans lequel un sel de nickel est utilisé en présence d'une phosphine basique et volumineuse et d'un agent d'alkylation en Aluminium²⁶. Cependant, ce processus dépend du propylène, or la demande sur ce dernier et son prix ne cessent d'augmenter au cours des dernières années²⁷. Par conséquent, le développement de procédés nouveaux et moins coûteux est nécessaire et hautement souhaitable pour obtenir des 2,3-diméthylbutènes et des néohexènes directement à partir de sources facilement disponibles.

L'une des alternatives prometteuses est l'hydrogénation sélective de la molécule 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD). Cette dernière peut être facilement obtenue à partir de la déshydratation du pinacol²⁸ (**Schéma 04**).

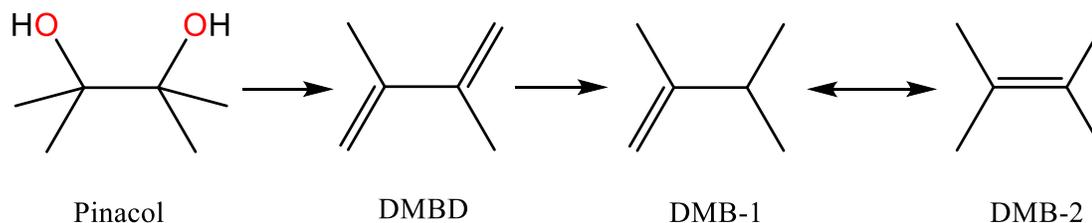


Schéma 04. Préparation de la 2,3-diméthylbutènes à partir du pinacol.

Le défi principal de cette approche est de développer des catalyseurs sélectifs pour la monohydrogénation de la DMBD en DMB-1 et d'éviter l'isomérisation de cette DMBD en DMB-2. Seules quelques études ont illustré l'hydrogénation partielle de la DMBD dans un réacteur discontinu (fermé) et en présence des catalyseurs homogènes. Cependant, les catalyseurs développés dans ces études ont montré une faible activité vis-à-vis de la formation de la DMB-1²⁹⁻³¹.

De plus, aucun exemple utilisant un catalyseur hétérogène n'a été rapporté dans la littérature. D'autre part, l'hydrogénation sélective de la 1,3-butadiène sur des nanoparticules monométalliques et bimétalliques à base de Ni, Au, Ag, Cu et Pd portées sur divers supports d'oxyde est largement étudiée.³²⁻³⁷

Intéressamment, les nanoparticules de cuivre (NPs-Cu) supportées peuvent partiellement hydrogéner les butadiènes et les dérivés alcynes en alcènes³⁸⁻⁴⁰.

Dans cette partie du travail, les catalyseurs basés sur des NPs-Cu supportées sur des oxydes métalliques (préparés dans le chapitre IV) ont été testés pour l'hydrogénation sélective de la DMBD.

V.2.2. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₇₀₀ :

La 2,3-diméthyl-1,3-butadiène a été dégazée plusieurs fois puis séchée sous zéolite pendant 20 h et puis distillée pour assurer une pureté maximale.

L'hydrogénation (**Schéma 05**) a été réalisée en utilisant un réacteur à flux continu d'un débit de 15 ml/min de H₂ (contenant 10% de 2,3-diméthyl-1,3-butadiène - tension de vapeur 100 mbar à 10 °C) et qui passe à travers le catalyseur Cu-SiO₂₋₇₀₀ (contenant 2.3 mg de cuivre). La réaction qui s'est déroulée sous pression atmosphérique a été suivie via la chromatographie en phase gazeuse (CPG) où une injection a été faite toutes les 17 minutes, et les résultats collectés sont ensuite analysés et commentés.

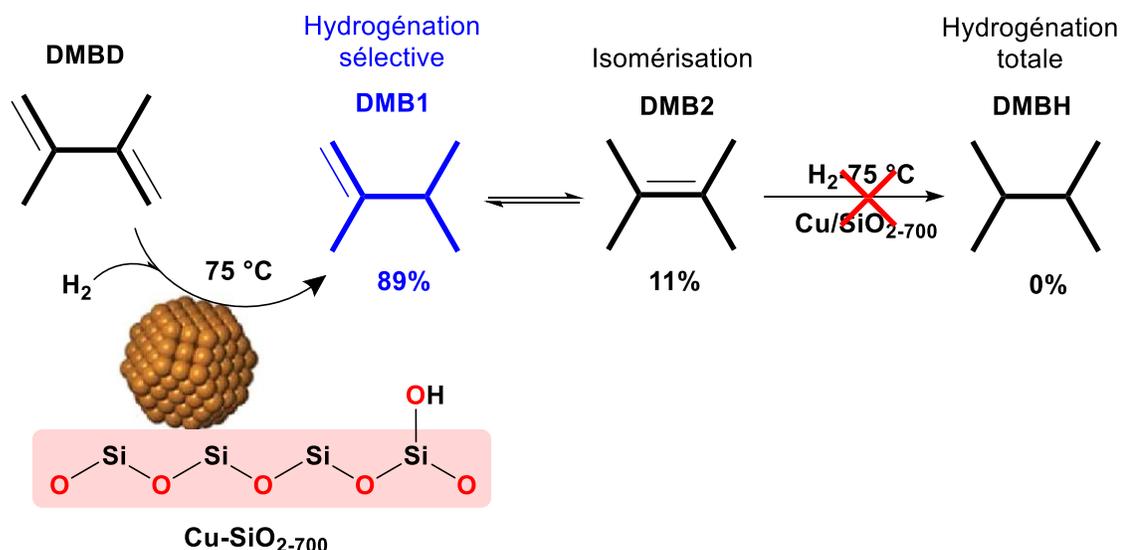


Schéma 05. L'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₇₀₀.

Les résultats montrent que la conversion de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) diminue rapidement, de 90% à 33%, au bout des trois premières heures de la réaction en vapeur, et elle continue à baisser lentement jusqu'à la stabilisation à environ 7% au bout de 20 h (**Figure 01**).

L'analyse des produits hydrogénés montre une sélectivité élevée (~89%) pour la 2,3-diméthyl-1-butène (DMB-1), tandis qu'elle représente que 11% pour la 2,3-diméthyl-2-butène (DMB-2) (**Figure 02**).

Pour l'hydrogénation totale, seules des traces de 2,3-diméthylbutane (DMBH) sont observées (~1%) en début de la réaction et qui disparaissent totalement après 2 h.

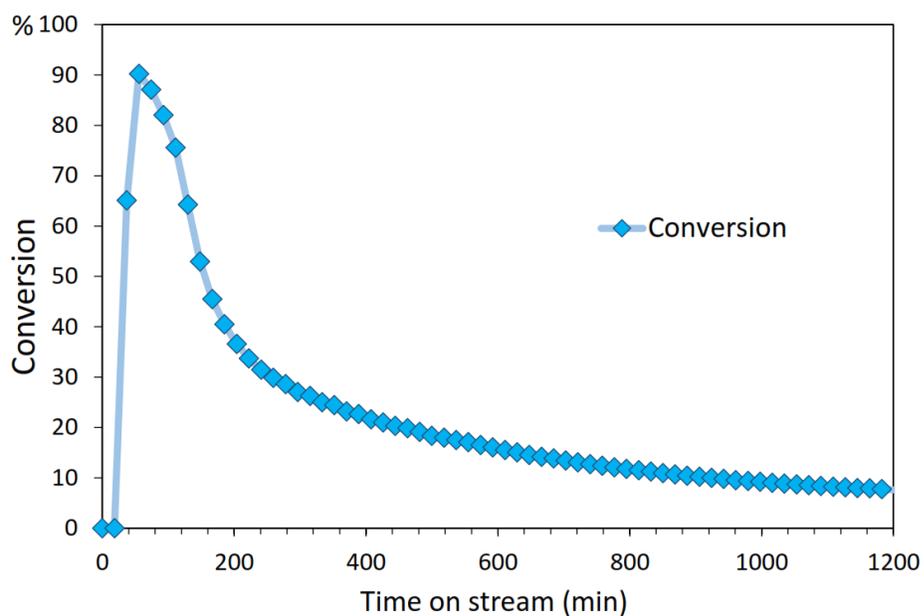


Figure 01 : Diagramme de la conversion de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₇₀₀.

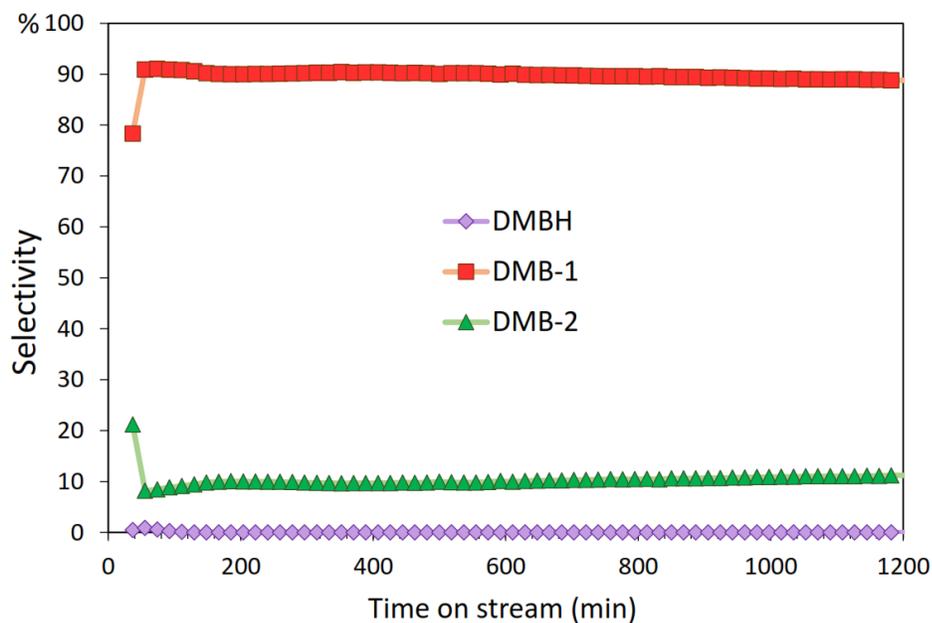


Figure 02. Diagramme des sélectivités de l'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₇₀₀.

V.2.3. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₂₀₀ :

La performance catalytique du Cu-SiO₂₋₂₀₀ a été évaluée pour l'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) dans un réacteur à flux continu et dans les mêmes conditions opératoires précédentes avec une quantité de catalyseur contenant 2.3 mg de cuivre.

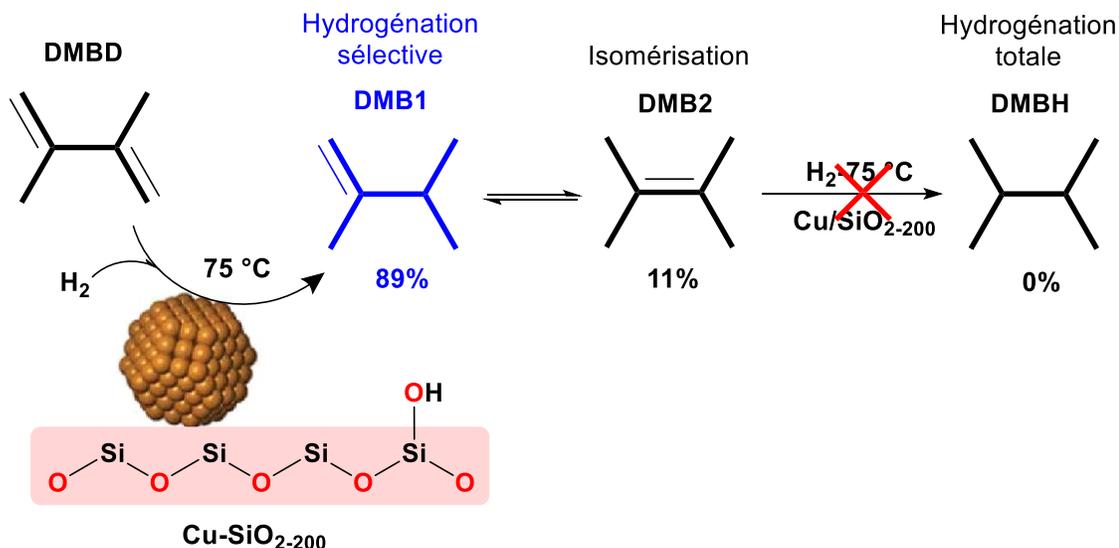


Schéma 06. L'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₂₀₀.

Les résultats collectés par la CPG montrent que la conversion de la DMBD diminue lentement de 75% jusqu'à la stabilisation vers 50% après 16 h de réaction en vapeur (**Figure 03**).

L'analyse des produits hydrogénés montre une sélectivité très élevée vis-à-vis de la DMB-1, qui augmente de 84 à 89% après 20 h de réaction en vapeur, alors que pour la DMB-2, elle diminue de 14 à 11% après 20 h de réaction (**Figure 04**).

Les résultats montrent aussi pour l'hydrogénation totale que des traces de la DMBH (~2%) ont été observées en début de réaction et qui ont lentement diminué avec le temps en vapeur, voisinant le 0% après 16 h.

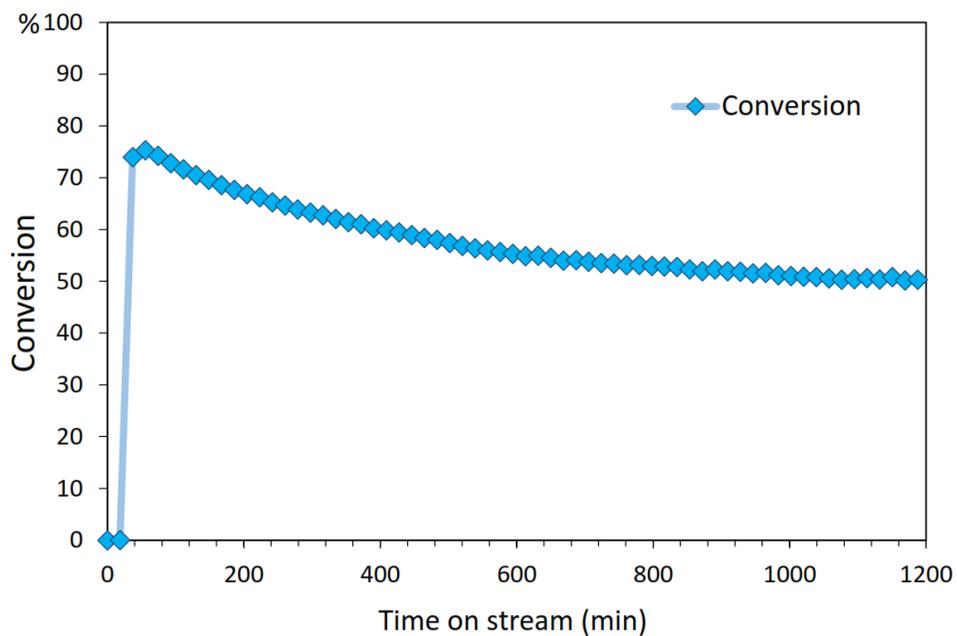


Figure 03. Diagramme de la conversion de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₂₀₀.

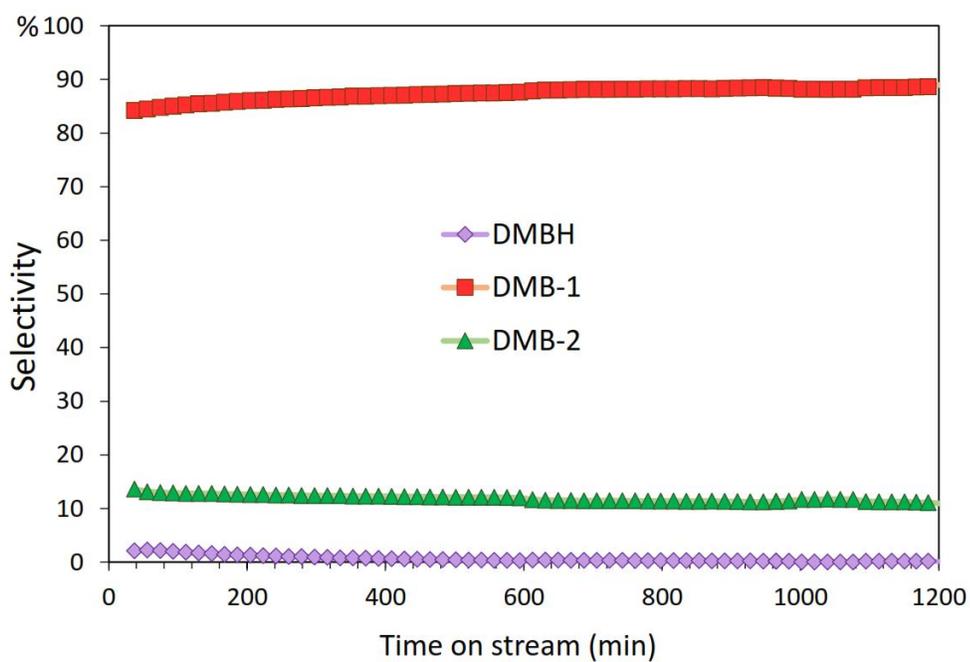


Figure 04. Diagramme des sélectivités de l'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-SiO₂₋₂₀₀.

V.2.4. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par Cu-CeO₂₋₂₀₀ :

La performance catalytique du Cu-CeO₂₋₂₀₀ a été évaluée pour l'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) dans un réacteur à flux continu dans les mêmes conditions opératoires précédentes, avec une quantité de catalyseur contenant 2.3 mg de cuivre.

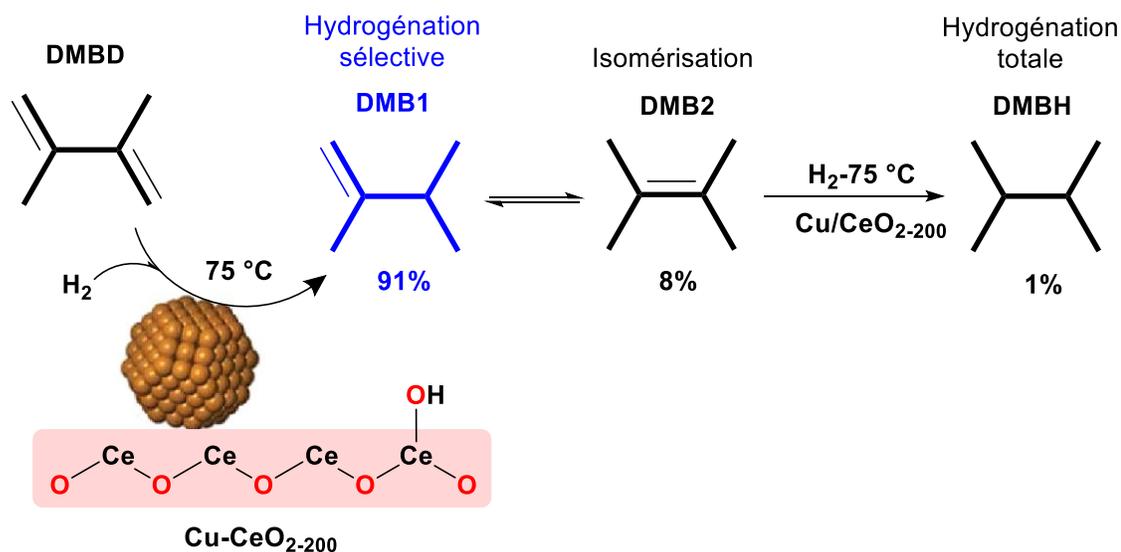


Schéma 07. L'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) par Cu-CeO₂₋₂₀₀

Les résultats de la chromatographie montrent que la conversion de la DMBD diminue de 86 à 76% avec le temps en vapeur durant les trois premières heures, puis continue à lentement diminuer de 76 à ~65% après 20 h de réaction en vapeur (**Figure 05**).

L'analyse des produits hydrogénés montre une sélectivité très élevée vers la DMB-1, qui augmente rapidement de 57 à 81% durant les trois premières heures, et qui continue à monter progressivement pour atteindre 91% après 20 h de réaction en vapeur. En revanche, pour la 2,3-diméthyl-2-butène (DMB-2), la sélectivité diminue de 16 à 10% durant les trois premières heures puis continue à baisser lentement pour se stabiliser à ~8% après 14 h de réaction (**Figure 06**).

Par ailleurs, la sélectivité vers la DMBH (hydrogénation totale) a diminué de 27 à 9% durant les trois premières heures puis continue à diminuer lentement voisinant 1% après 14 h où elle se stabilise jusqu'à la fin de la réaction (**Figure 06**).

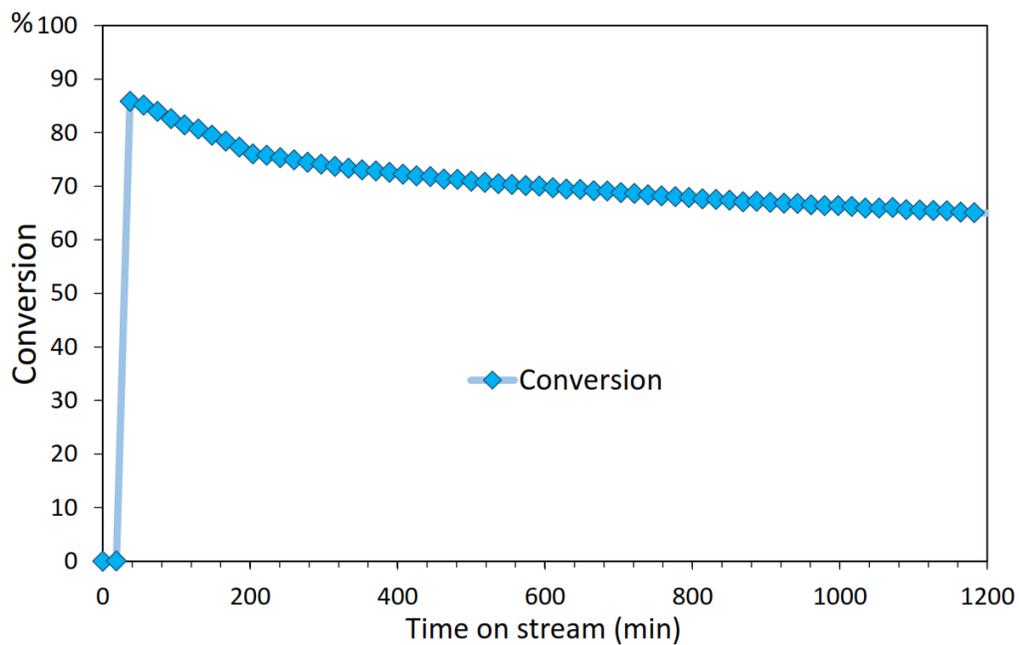


Figure 05 : Diagramme de la conversion de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-CeO₂₋₂₀₀.

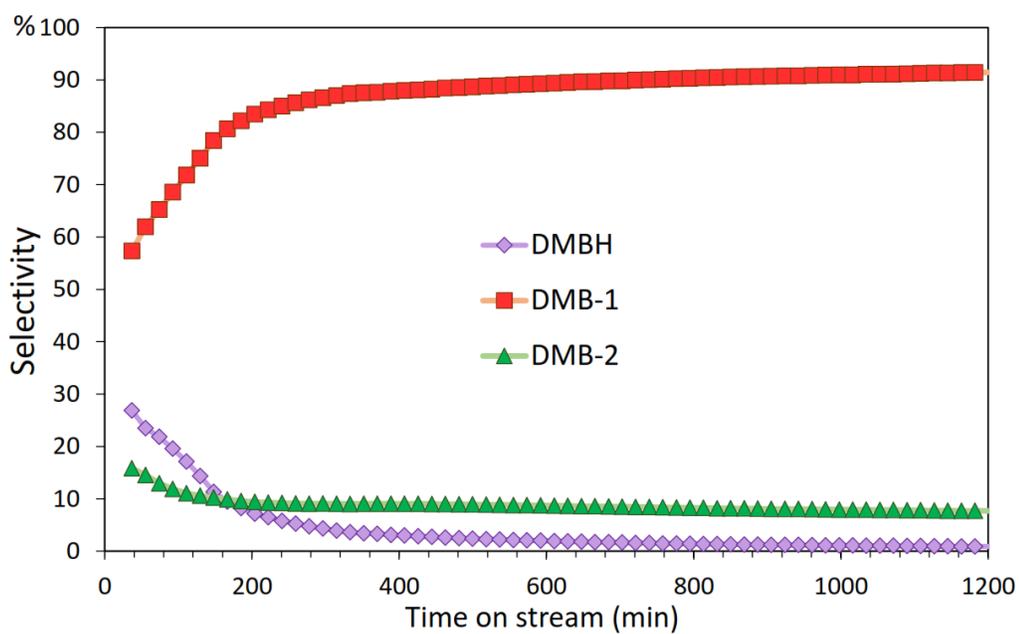


Figure 06. Diagramme des sélectivités de l'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-CeO₂₋₂₀₀.

V.2.5. Hydrogénation sélective de la 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (DMBD) par CeO₂₋₂₀₀ :

La cérine étant connue pour sa propriété redox⁴¹⁻⁴³, a été utilisée comme un catalyseur sans supporter aucun métal. Son activité catalytique a été évaluée afin de comprendre l'effet de la propriété redox sur l'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD), cela en employant les mêmes conditions opératoires précédentes, et en utilisant une quantité de 200 mg de CeO₂₋₂₀₀.

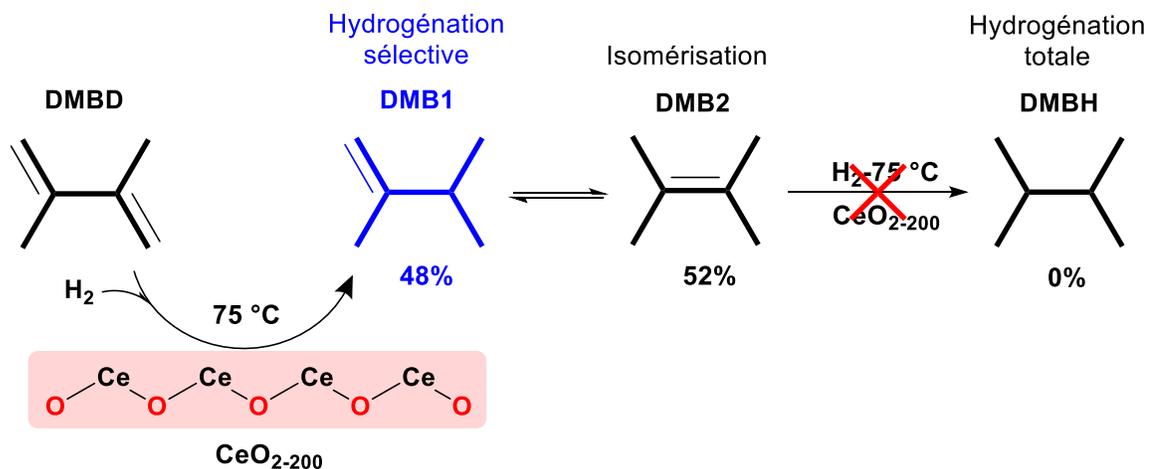


Schéma 08. L'hydrogénation sélective de la 2,3-diméthylbutadiène (DMBD) par CeO₂₋₂₀₀.

Les résultats collectés par la chromatographie (CPG) montrent que la conversion de la DMBD monte rapidement pour atteindre 64% après la première heure, puis diminue rapidement avec le temps en vapeur pour atteindre 20% après les deux heures suivantes, et continue ensuite à baisser lentement jusqu'à ~3% à la fin de réaction en vapeur (**Figure 07**).

L'analyse des produits hydrogénés montre une sélectivité faible vis-à-vis de la DMB-1 variant entre 66 et 36% durant les 20 h de réaction en vapeur, et une sélectivité pour la DMB-2 variant entre 20 et 52%. Ces valeurs indiquent que l'isomérisation de la DMB-1 en DMB-2 est facile sur la CeO₂ pure, et cela explique que la sélectivité observée avec le Cu-CeO₂ est reliée aux nanoparticules de cuivre supportées.

Par ailleurs, la sélectivité vers la DMBH (hydrogénation totale) a monté rapidement à 24% puis baissé brusquement à environ 1% durant les deux premières heures, et continue à baisser lentement jusqu'à ~0% après 4 h de réaction en vapeur. Ces valeurs indiquent que la cérine a une bonne sélectivité vis-à-vis de la DMBH contrairement à la sélectivité vers la DMB-1 et la DMB-2 (**Figure 08**).

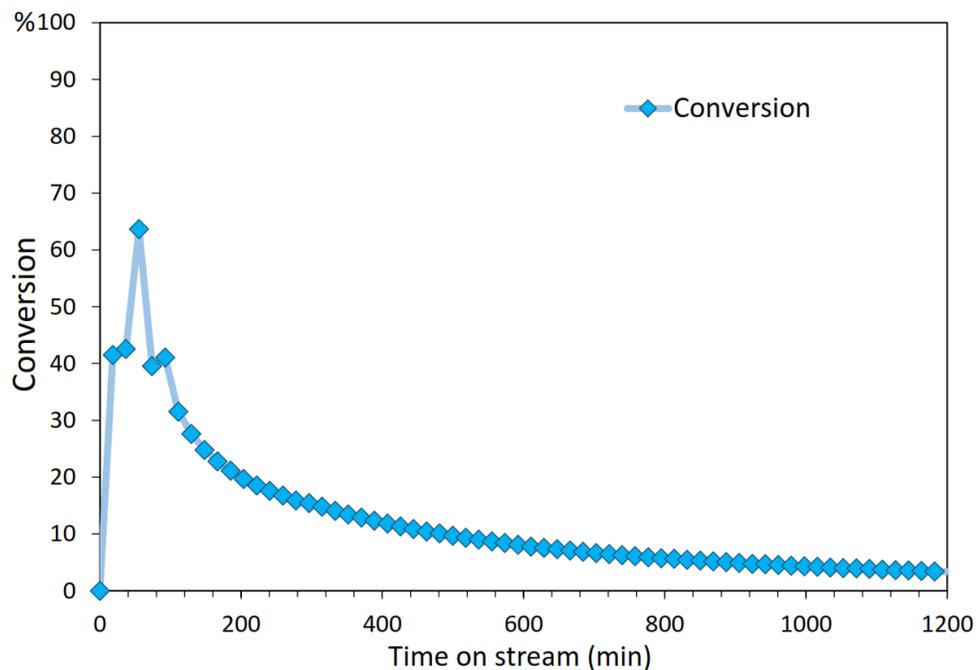


Figure 07. Diagramme de la conversion de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par CeO₂₋₂₀₀.

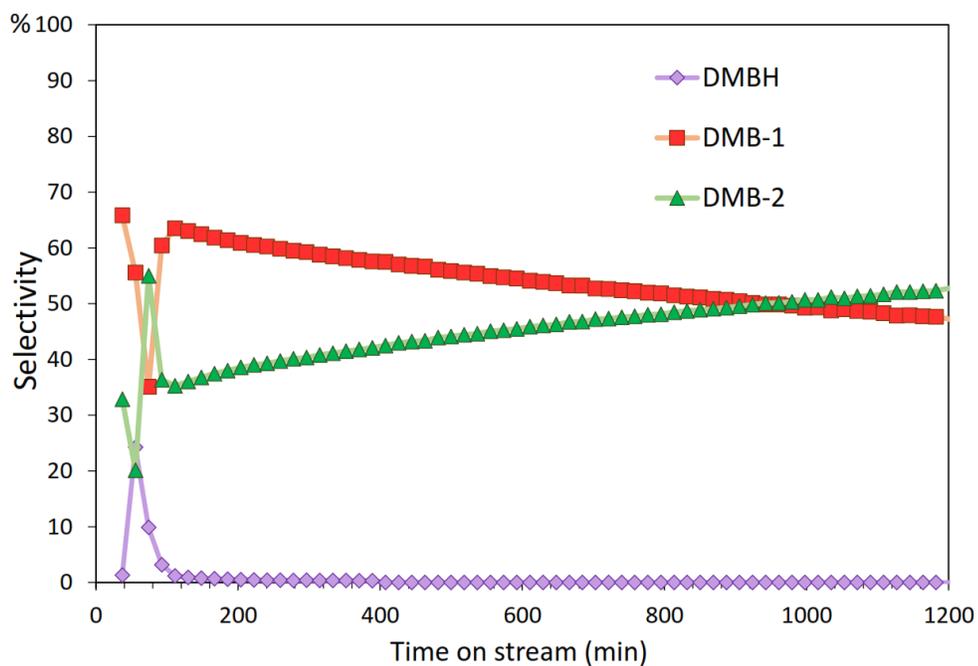


Figure 08. Diagramme des sélectivités de l'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par CeO₂₋₂₀₀.

V.3. HYDROGÉNATION DES CARBONATES

Cas des :

Carbonates de dialkyle

V.3.1. Introduction :

Le méthanol est un composé chimique essentiel dans les industries où il peut être utilisé comme un intermédiaire dans la synthèse de plusieurs produits chimiques importants tels que le formaldéhyde⁴⁴⁻⁴⁵ et l'acide acétique⁴⁶⁻⁴⁷. C'est aussi un carburant propre pour l'environnement. La synthèse du méthanol à partir du dioxyde de carbone présente non seulement un énorme intérêt économique mais aussi un intérêt environnemental très important pour la réduction des émissions de CO₂ (le gaz principal responsable de la réchauffement planétaire).

Par ailleurs, la synthèse du méthanol par hydrogénation directe du CO₂ nécessite des températures de réaction très élevées (voisinant les 250 °C), ce qui fait monter les dépenses énergétiques et limiter le rendement⁴⁸. De nouvelles stratégies ont été proposées pour des hydrogénations indirectes du CO₂ en méthanol et qui consistent à préparer des dérivés liquides du CO₂ (ex : carbonates, carbamates, formiates, etc.). Ces dérivés peuvent alors être hydrogénés plus facilement à des températures de réaction relativement basses pour donner un rendement élevé du méthanol⁴⁹.

La synthèse des carbonates de dialkyle à base d'alcools et de dioxyde de carbone⁵⁰⁻⁵¹, suivie d'une hydrogénation catalytique hétérogène, est considérée comme l'un des processus indirects les plus prometteurs pour la transformation du CO₂ en méthanol (**Figure 09**).

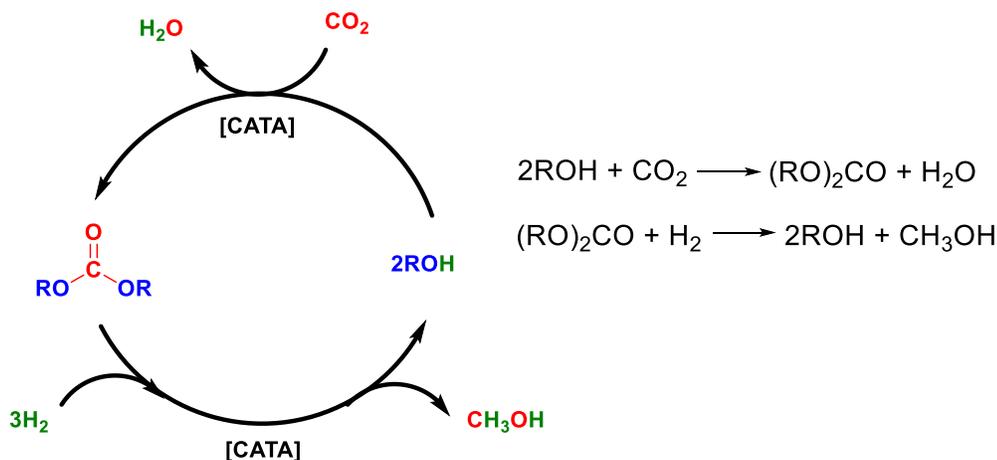


Schéma 09. L'hydrogénation indirecte du CO₂ en méthanol via l'intermédiaire des carbonates de dialkyle

Cette partie du travail est consacrée pour étudier l'hydrogénation de différents dérivés de carbonate de dialkyle par des catalyseurs préparés via la chimie organométallique de surface, qui ont été mentionnés dans le chapitre IV (Cu-SiO₂, Cu-Al₂O₃, Cu-CeO₂ et Cu-CeO₂-ZrO₂).

V.3.2. Hydrogénation catalytique du carbonate de diméthyle par différents catalyseurs :

L'hydrogénation du carbonate de diméthyle (DMC) sur les catalyseurs Cu-CeO₂, Cu-CeO₂-ZrO₂, Cu-Al₂O₃ et Cu-SiO₂ a été réalisée dans un milieu inerte, en utilisant un autoclave de 75 ml. Dans chaque réaction, 100 mg de catalyseur et 15 mmol de carbonate de diméthyle (DMC) ont été mélangés avec 6 ml de solvant (THF). Ensuite, 65 bars d'hydrogène ont été ajoutés au mélange, et la température a été augmentée progressivement (3 °C/mn) de la température ambiante jusqu'à 160 °C et maintenue ainsi pendant 20 h, ce qui a fait augmenter la pression dans le réacteur jusqu'à 80 bar. Le mélange réactionnel a été ensuite refroidi et une quantité précise de 1 mmol de dodécane a été ajoutée comme référence.

La réaction a été suivie par la chromatographie (CPG) et les résultats ont montré que les deux catalyseurs Cu-Al₂O₃ et Cu-SiO₂ ont une activité catalytique faible pour d'hydrogénation du carbonate, tandis que les deux catalyseurs Cu-CeO₂ et Cu-CeO₂-ZrO₂ ont une activité catalytique élevée. Cela peut être expliqué par un effet synergique dû aux supports de ces deux derniers catalyseurs (**Tableau 01** et **Figure 09**).

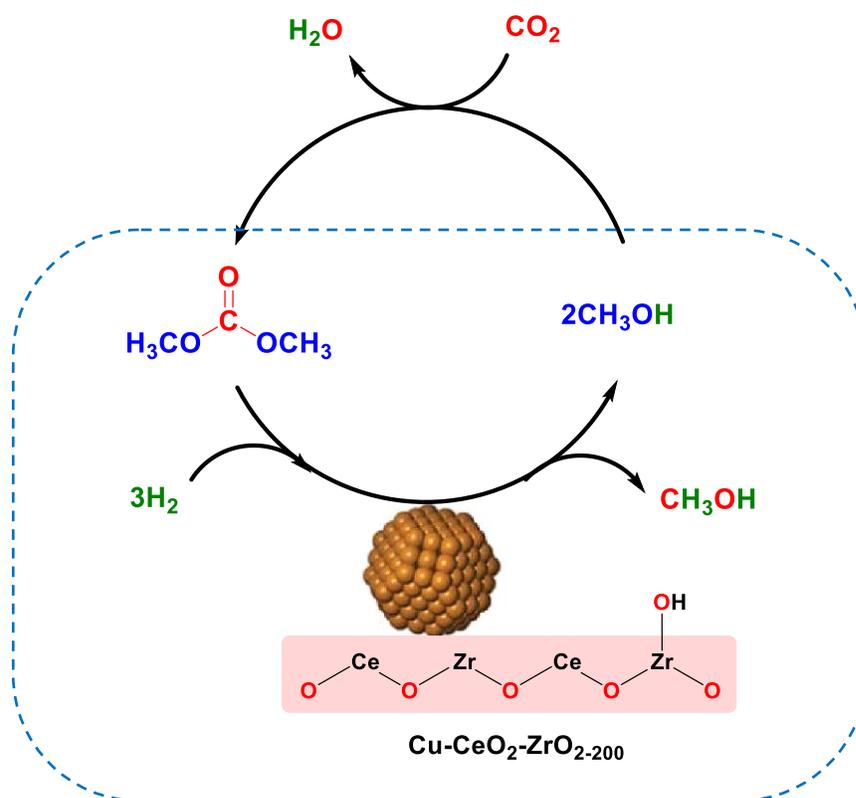


Schéma 10. Le cycle d'hydrogénation indirecte du CO₂ en méthanol par Cu-CeO₂-ZrO₂.

Les résultats de l'hydrogénation catalytique du carbonate de diméthyle sont résumés dans le tableau suivant :

NPs de cuivre supportées sur :	MeOH mmol	Rendement % MeOH	MeOH/Cu (TON)	MeOH/Cu (mmol.g _{Cu} ⁻¹)	MeOH/Cu/h (mmol.g _{Cu} ⁻¹ .h ⁻¹)
CeO₂-ZrO₂	3.93	13.1	81.0	1275	63.8
CeO₂	3.73	12.4	54.1	852.3	42.6
Al₂O₃	0.74	2.5	13.4	210.2	10.5
SiO₂	0.29	0.95	4.4	69.9	3.5

Tableau 01. L'hydrogénation du carbonate de diméthyle (DMC) par différents catalyseurs.

Les différents rapports MeOH/Cu (TON) de l'hydrogénation du DMC sur les différents catalyseurs sont représentés dans l'histogramme suivant :

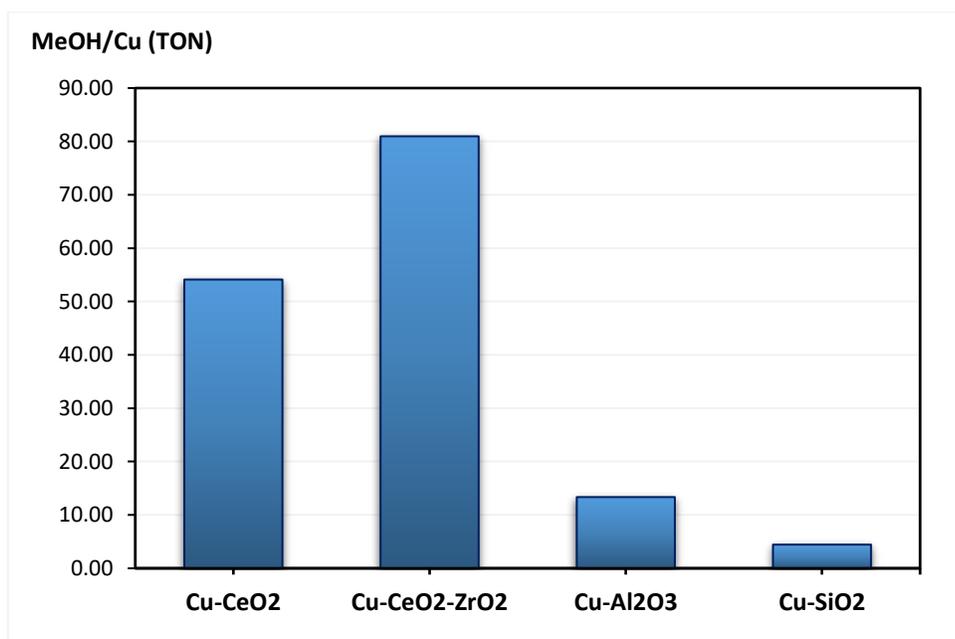


Figure 09. Histogramme de performance catalytique des différents catalyseurs vis-à-vis de l'hydrogénation du carbonate de diméthyle.

V.3.3. Hydrogénation catalytique des différents carbonates de dialkyle par Cu-CeO₂ :

Les réactions d'hydrogénation catalytique des trois différents carbonates de dialkyle (le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de bis(pentafluorophenyl) (BPFPC)) par le catalyseur Cu-CeO₂ ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales précédentes mais en utilisant deux solvants différents à chaque fois (THF et Toluène).

Les réactions ont été suivies par la chromatographie (CPG) et les résultats ont montré que le milieu réactionnel (solvant) peut jouer un rôle primordial et affecte considérablement le rendement de l'hydrogénation catalytique des carbonates de dialkyle. Il a été observé que la THF donne des rendements trois fois plus importants que la Toluène (**Tableau 02** et **Figure 10**).

De plus, le BPFPC donne des résultats beaucoup moins importants que le DEC ou le DMC, ce qui indique que la taille de l'alkyle affecte énormément le rendement à cause de l'effet stérique.

Solvants	Carbonates	ROH (mmol)	Rendement % ROH	ROH/Cu (TON)	ROH/Cu/h (mmol.g _{Cu} ⁻¹ .h ⁻¹)
THF	DEC	2.81	7.4	40.7	32.1
	DMC	3.73	12.4	54.1	42.6
	BPFPC	1.19	4.0	17.2	13.5
Toluène	DEC	0.80	2.8	11.6	9.1
	DMC	1.21	4.0	17.5	13.8
	BPFPC	0.34	1.1	4.9	3.9

Tableau 02. L'hydrogénation des différents carbonates par Cu-CeO₂.

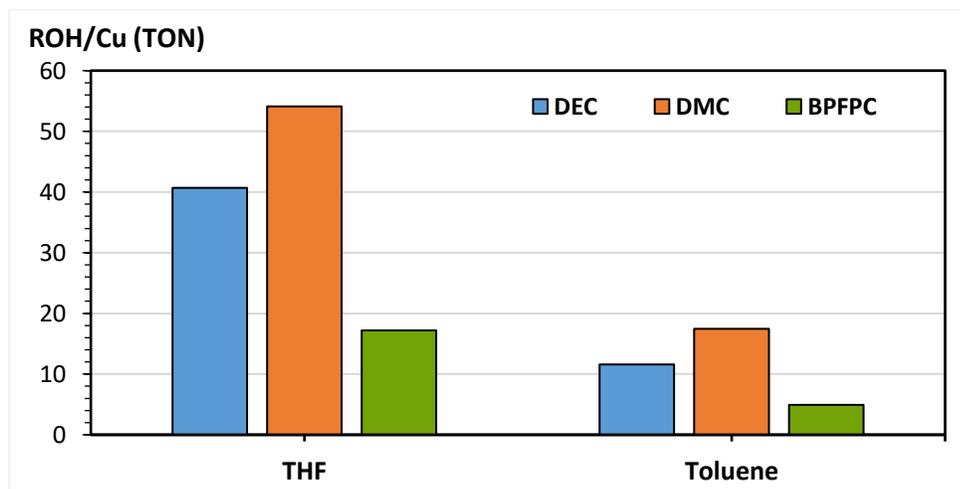


Figure 10. Histogramme de l'hydrogénation des différents carbonates dans différents solvants.

V.3.4. Stabilité des catalyseurs :

Les catalyseurs Cu-CeO₂ et Cu-CeO₂-ZrO₂ restent actifs pour une longue période (70 h) malgré une légère diminution de leur activité catalytique qui a été observée au fil du temps de la réaction de l'hydrogénation. Cette diminution de l'activité catalytique peut être expliquée par l'épuisement de la concentration en carbonate, par la consommation d'hydrogène, et aussi par le changement du milieu réactionnel dû à l'apparition des alcools qui peuvent empoisonner les sites catalytiques (**Figure 11 (a) et (b)**).

Il est connu que la diminution de l'activité catalytique est commun pour les réacteurs fermés, contrairement aux réacteurs à flux continu qui ont une activité constante au long terme.

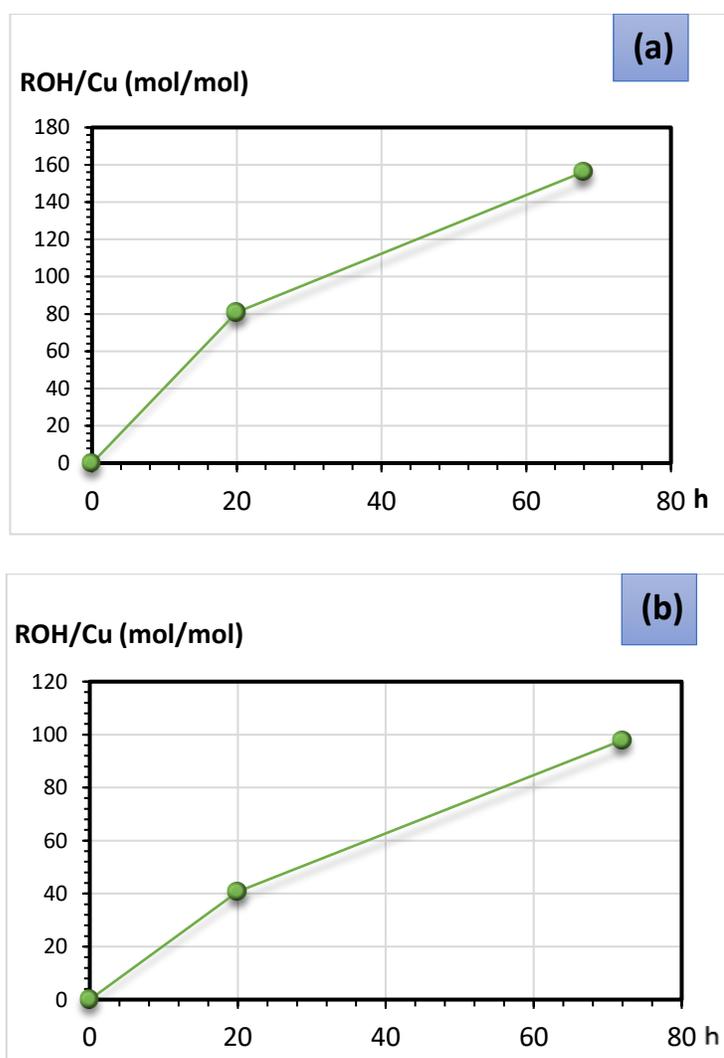


Figure 11. L'effet du temps pour l'hydrogénation de : (a) DMC par Cu-CeO₂-ZrO₂; (b) DEC par Cu-CeO₂.

V.3.5. Perspectives et applications :

Le dioxyde de carbone est le premier responsable de l'échauffement planétaire⁵²⁻⁵³, et peut engendrer des conséquences néfastes dans les prochaines années⁵⁴. L'hydrogénation catalytique du CO₂, par la méthode indirecte via la synthèse des carbonates⁵⁵⁻⁵⁸ qui sont ensuite hydrogénés⁵⁹, peut être une solution très intéressante pour la transformation du CO₂ en méthanol qui est un produit très important dans divers industries chimiques et est considéré comme la base de l'économie du futur (l'économie du méthanol)⁶⁰. Cette transformation peut aussi avoir un impact positif sur l'environnement par la réduction des émissions de CO₂ (Recyclage du CO₂).

Par ailleurs, les dérivés du méthanol peuvent être une nouvelle source qui remplace beaucoup de produits obtenus actuellement à partir de l'industrie pétrolière. En plus de l'intérêt économique du méthanol, l'impact positif sur l'environnement est énorme, notamment par l'utilisation du méthanol comme carburant pour le transport⁶¹⁻⁶² qui est l'un des principaux émetteurs de CO₂. De plus, l'hydrogénation indirecte du CO₂ peut aussi être utilisée pour stocker les énergies renouvelables comme l'énergie solaire et éolienne sous forme de liaisons chimiques⁶³⁻⁶⁴.

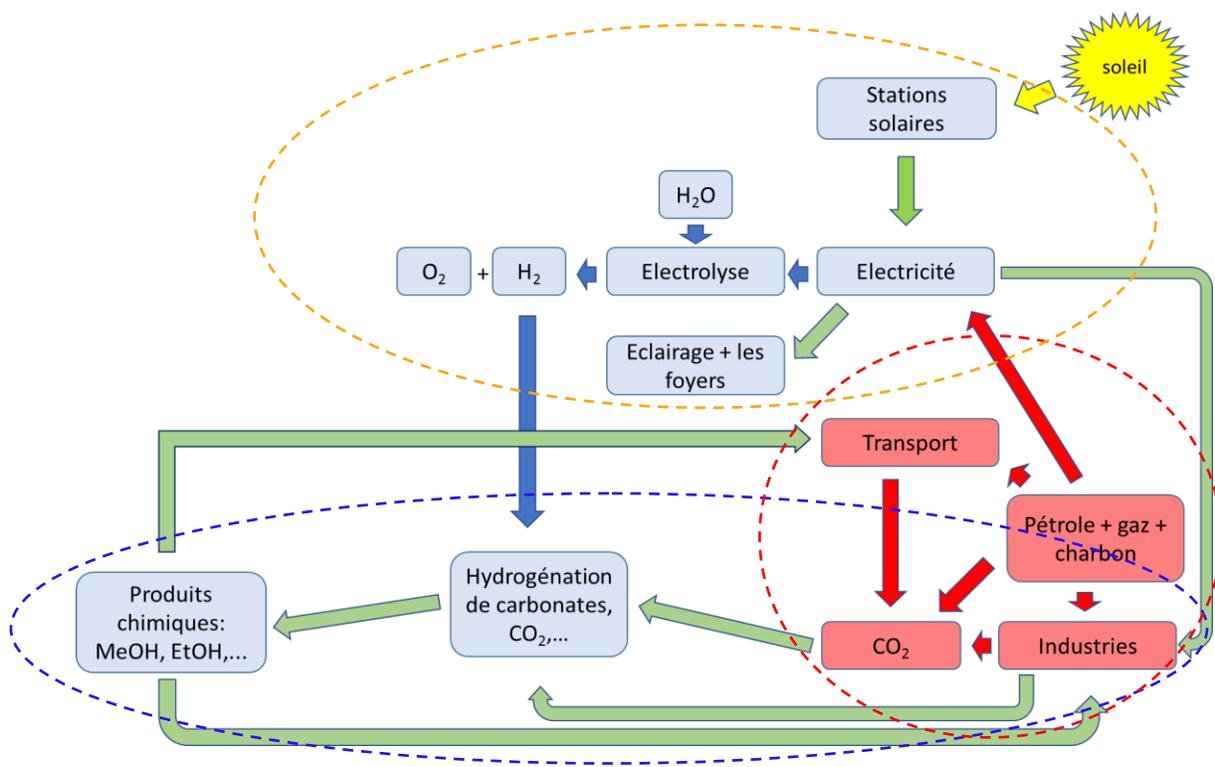


Figure 12. Plan expliquant l'importance de l'hydrogénation : (cycle bleu) hydrogénation directe et indirecte du CO₂ ; (cycle orange) solution pour soutenir l'énergie solaire ; (cycle rouge) diminution les énergies fossiles.

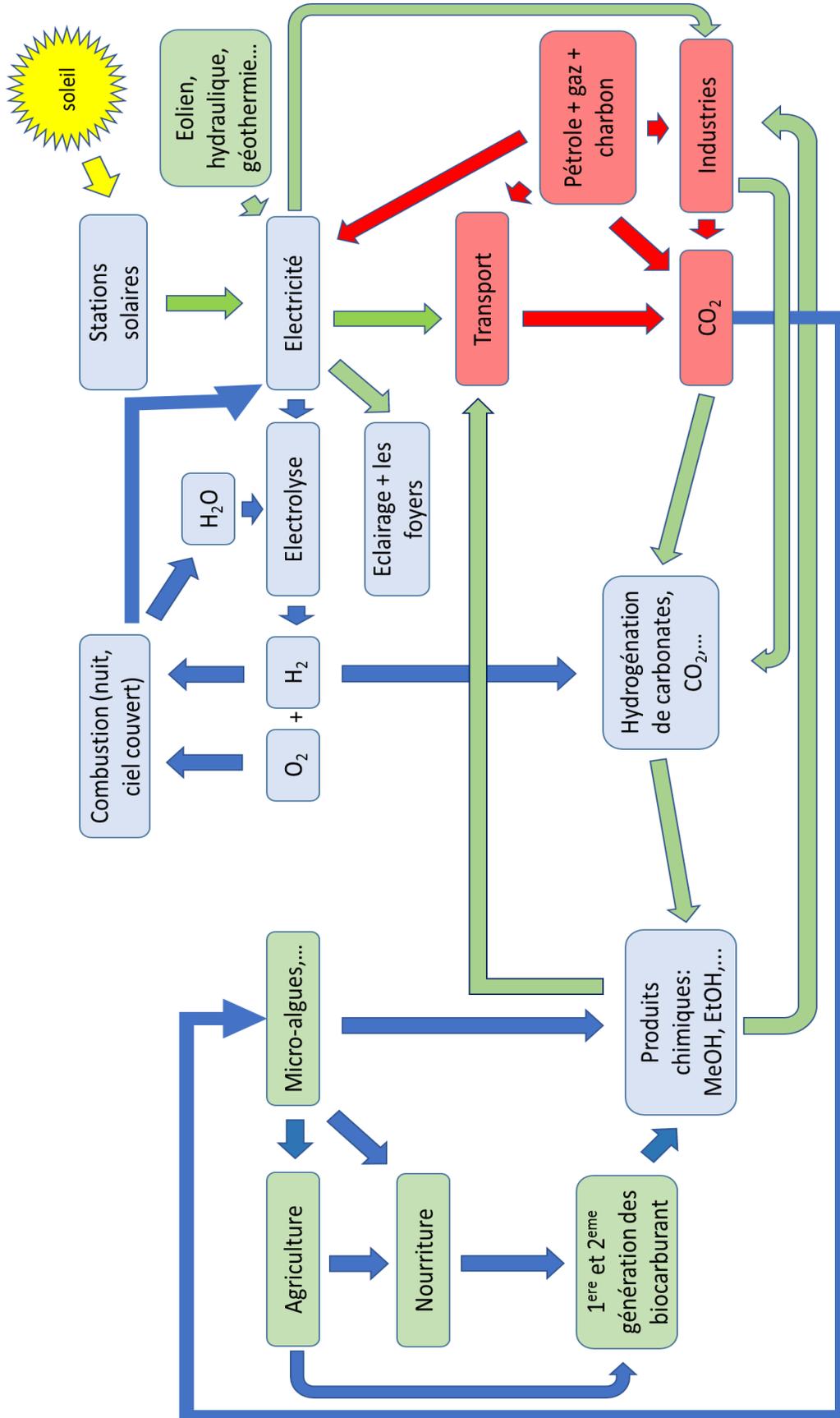


Figure 13. L'importance et l'emplacement de l'hydrogénation du CO₂ et sa relation avec les autres sources d'énergies

V.3.6. Conclusion :

L'activité catalytique des catalyseurs Cu-CeO₂, Cu-CeO₂-ZrO₂, Cu-Al₂O₃ et Cu-SiO₂ a été évaluée dans ce chapitre.

L'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) par Cu-CeO₂, Cu-SiO₂₋₂₀₀ et Cu-SiO₂₋₇₀₀ a donné une sélectivité très importante (environ 90%) vers la 2,3-diméthyl-1-butène (DMB-1) par rapport à la 2,3-diméthyl-2-butène (DMB-2) (environ 10%). En plus, l'hydrogénation totale (DMBH) a donné une sélectivité très faible (entre 0% et 1% maximum) pour le cas du Cu-CeO₂.

On note que les catalyseurs Cu-CeO₂ et Cu-SiO₂₋₂₀₀ ont donné une conversion entre moyenne et bonne pour la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD), en revanche le catalyseur Cu-SiO₂₋₇₀₀ a donné une faible conversion.

Les catalyseurs Cu-CeO₂ et Cu-CeO₂-ZrO₂ ont montré des activités catalytiques importantes vis-à-vis de l'hydrogénation du carbonate de diméthyle (DMC) en comparaison avec les catalyseurs Cu-Al₂O₃ et Cu-SiO₂. L'hydrogénation des différents carbonates de dialcyle a montré que l'effet stérique peut affecter le rendement de l'hydrogénation catalytique. Il est aussi à noter que le solvant affecte le rendement où l'utilisation de la THF (au lieu de la Toluène) peut multiplier le rendement par trois fois.

L'hydrogénation des carbonates (un dérivé du CO₂), qui conduit à la formation du méthanol, a un intérêt économique considérable (l'économie du méthanol). De plus, l'impact positif sur l'environnement est énorme où l'utilisation du méthanol recycle le CO₂ et réduit la dépendance aux énergies fossiles.

Les références:

1. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C., Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221* (1–2), 3-13.
2. Sheldon, R. A., Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (4), 1437-1451.
3. Sheldon, R. A., Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *422*, 3-12.
4. Tanabe, K.; Hölderich, W. F., Industrial application of solid acid–base catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *181* (2), 399-434.
5. Ranade, V. V.; Joshi, S. S., Chapter 1 - Catalysis and Catalytic Processes. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 1-14.
6. I. Chorkendorff, J. W. N., Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 2nd, Revised and Enlarged Edition. *WILEY* **2007**, 477 pages.
7. Murzin, D. Y.; Salmi, T., Chapter 2 - Catalysis. In *Catalytic Kinetics (Second Edition)*, Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 35-100.
8. Leeuwen, P. W. N. M. v., Introduction. Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. Springer Netherlands: Dordrecht, 2004; pp 1-28.
9. Unnikrishnan, P.; Srinivas, D., Chapter 3 - Heterogeneous Catalysis A2 - Joshi, Sunil S. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Ranade, V. V., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 41-111.
10. Schlögl, R., Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (11), 3465-3520.
11. Pitzer, J.; Steiner, K., Amides in Nature and Biocatalysis. *Journal of Biotechnology* **2016**, *235*, 32-46.
12. Sheldon, R. A., Biocatalysis and Biomass Conversion in Alternative Reaction Media. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22* (37), 12983-12998.
13. Porter, J. L.; Rusli, R. A.; Ollis, D. L., Directed Evolution of Enzymes for Industrial Biocatalysis. *ChemBioChem* **2016**, *17* (3), 197-203.
14. Ringborg, R. H.; Woodley, J. M., The application of reaction engineering to biocatalysis. *React. Chem. Eng.* **2016**, *1* (1), 10-22.
15. Chaudhari, R. V., Chapter 2 - Fundamentals of Homogeneous Catalysis A2 - Joshi, Sunil S. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Ranade, V. V., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 17-39.
16. Park, J. H.; Lee, S. H.; Cha, G. S.; Choi, D. S.; Nam, D. H.; Lee, J. H.; Lee, J. K.; Yun, C. H.; Jeong, K. J.; Park, C. B., Cofactor-Free Light-Driven Whole-Cell Cytochrome P450 Catalysis. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2015**, *54* (3), 969-973.
17. Krest, C. M.; Onderko, E. L.; Yosca, T. H.; Calixto, J. C.; Karp, R. F.; Livada, J.; Rittle, J.; Green, M. T., Reactive Intermediates in Cytochrome P450 Catalysis. *Journal of Biological Chemistry* **2013**, *288* (24), 17074-17081.
18. Bonrath, W., New Trends in (heterogeneous) Catalysis for the Fine Chemicals Industry. *Chimia* **2014**, *68* (7-8), 485-491.
19. Lee, A. F.; Wilson, K., Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *Catalysis Today* **2015**, *242*, Part A, 3-18.
20. Dimian, A. C.; Rothenberg, G., An effective modular process for biodiesel manufacturing using heterogeneous catalysis. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (15), 6097-6108.

21. Li, F.; Chen, B.; Huang, Z.; Lu, T.; Yuan, Y.; Yuan, G., Sustainable catalysts for methanol carbonylation. *Green Chemistry* **2013**, *15* (6), 1600-1607.
22. Sato, H.; Tojima, H.; Ikimi, K., Studies on nickel-containing Ziegler-type catalysts: V. Dimerization of propylene to 2,3-dimethylbutenes. Part III. 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol as a new efficient activator1. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *144* (2), 285-293.
23. Mimoun, H., Catalytic opportunities in the flavor and fragrance industry. *Chimia* **1996**, *50* (12), 620-625.
24. Hancsok, J.; Magyar, S.; Nguyen, K. V. S.; Keresztury, L.; Valkai, I., Investigation of the production of gasoline blending component free of sulfur. *Pet. Coal* **2003**, *45* (3-4), 99-104.
25. Gilbert, B.; Olivier-Bourbigou, H.; Favre, F., Chloroaluminate Ionic Liquids: from their Structural Properties to their Applications in Process Intensification. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2007**, *62* (6), 745-759.
26. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal., A* **2010**, *373* (1-2), 1-56.
27. Plotkin, J. S., The changing dynamics of olefin supply/demand. *Catal. Today* **2005**, *106* (1-4), 10-14.
28. Allen, C. F. H.; Bell, A.; Newton, L. W.; Coburn, E. R., 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene. *Org. Synth.* **1942**, *22*, 39-43.
29. Naiini, A. A.; Ali, H. M.; Brubaker, C. H., Jr., Homogeneous selective hydrogenation of dienes and styrene derivatives by use of palladium ferrocenyl amine sulfide complexes as catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1991**, *67* (1), 47-56.
30. Raythatha, R.; Pinnavaia, T. J., Hydrogenation of 1,3-butadienes with a rhodium complex-layered silicate intercalation catalyst. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218* (1), 115-22.
31. Reger, D. L.; Habib, M. M., Effect of micelles on the potassium hydridopentacyanocobaltate(II)-catalyzed hydrogenation of 2-methylbutadiene, 2,3-dimethylbutadiene and trans-1,3-pentadiene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1978**, *4* (5), 315-24.
32. Gomez, G.; Belelli, P. G.; Cabeza, G. F.; Castellani, N. J., Evaluating Pd-Ni layered catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene: A theoretical perspective. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *394*, 151-161.
33. Delannoy, L.; Thrimurthulu, G.; Reddy, P. S.; Methivier, C.; Nelayah, J.; Reddy, B. M.; Ricolleau, C.; Louis, C., Selective hydrogenation of butadiene over TiO₂ supported copper, gold and gold-copper catalysts prepared by deposition-precipitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (48), 26514-26527.
34. Kolli, N. E.; Delannoy, L.; Louis, C., Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties. *J. Catal.* **2013**, *297*, 79-92.
35. Vigne, F.; Haubrich, J.; Loffreda, D.; Sautet, P.; Delbecq, F., Highly selective hydrogenation of butadiene on Pt/Sn alloy elucidated by first-principles calculations. *J. Catal.* **2010**, *275* (1), 129-139.
36. Jugnet, Y.; Sedrati, R.; Bertolini, J. C., Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt₃Sn(111) alloys: comparison to Pt(111). *J. Catal.* **2005**, *229* (1), 252-258.
37. Kang, M.; Song, M. W.; Kim, T. W.; Kim, K. L., γ -Alumina supported Cu-Ni bimetallic catalysts: characterization and selective hydrogenation of 1,3-butadiene. *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80* (1), 63-70.
38. Koeppe, R. A.; Wehrli, J. T.; Wainwright, M. S.; Trimm, D. L.; Cant, N. W., Selective hydrogenation of C₄-alkynes over a copper on silica catalyst. *Appl. Catal., A* **1994**, *120* (1), 163-77.
39. Ossipoff, N. J.; Cant, N. W., The hydrogenation and oligomerization of propyne over an ion-exchanged copper on silica catalyst. *J. Catal.* **1994**, *148* (1), 125-33.
40. Phillipson, J. J.; Wells, P. B.; Wilson, G. R., Hydrogenation of alkadienes. III. Hydrogenation of 1,3-butadiene catalyzed by iron, cobalt, nickel, and copper. *J. Chem. Soc. A* **1969**, (9), 1351-63.

41. Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Fernández-García, M.; Wang, X. Q.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A., Comparative study on redox properties of nanosized CeO₂ and CuO/CeO₂ under CO/O₂. *Journal of Catalysis* **2006**, *240* (1), 1-7.
42. Boronat, M.; López-Ausens, T.; Corma, A., The acid–base and redox reactivity of CeO₂ nanoparticles: Influence of the Hubbard U term in DFT + U studies. *Surface Science* **2016**, *648*, 212-219.
43. Tana; Zhang, M.; Li, J.; Li, H.; Li, Y.; Shen, W., Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles. *Catalysis Today* **2009**, *148* (1–2), 179-183.
44. Gribovskii, A. G.; Ovchinnikova, E. V.; Vernikovskaya, N. V.; Andreev, D. V.; Chumachenko, V. A.; Makarshin, L. L., Microchannel reactor for intensifying oxidation of methanol to formaldehyde over Fe-Mo catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *308*, 135-141.
45. MALDONADO, C.; FIERRO, J. L. G.; BIRKE, G.; MARTINEZ, E.; REYES, P., CONVERSION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE ON TiO₂ SUPPORTED Ag NANOPARTICLES. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2010**, *55*, 506-510.
46. Qian, Q.; Zhang, J.; Cui, M.; Han, B., Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂. *Nature Communications* **2016**, *7*, 11481.
47. Maitlis, P. M.; Haynes, A.; Sunley, G. J.; Howard, M. J., Methanol carbonylation revisited: thirty years on. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1996**, (11), 2187-2196.
48. Bahruji, H.; Bowker, M.; Hutchings, G.; Dimitratos, N.; Wells, P.; Gibson, E.; Jones, W.; Brookes, C.; Morgan, D.; Lalev, G., Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 133-146.
49. Du, X.-L.; Jiang, Z.; Su, D. S.; Wang, J.-Q., Research Progress on the Indirect Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol. *ChemSusChem* **2016**, *9* (4), 322-332.
50. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Dutta, A., Energy issues in the utilization of CO₂ in the synthesis of chemicals: The case of the direct carboxylation of alcohols to dialkyl-carbonates. *Catalysis Today* **2017**, *281*, Part 2, 345-351.
51. Bhin, K. M.; Tharun, J.; Roshan, K. R.; Kim, D.-W.; Chung, Y.; Park, D.-W., Catalytic performance of zeolitic imidazolate framework ZIF-95 for the solventless synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *17*, 112-118.
52. Ozturk, F.; Keles, M.; Evrendilek, F., Quantifying rates and drivers of change in long-term sector- and country-specific trends of carbon dioxide-equivalent greenhouse gas emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 823-831.
53. Anderson, T. R.; Hawkins, E.; Jones, P. D., CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour* **2016**, *40* (3), 178-187.
54. Boehlert, B.; Strzepek, K. M.; Gebretsadik, Y.; Swanson, R.; McCluskey, A.; Neumann, J. E.; McFarland, J.; Martinich, J., Climate change impacts and greenhouse gas mitigation effects on U.S. hydropower generation. *Applied Energy* **2016**, *183*, 1511-1519.
55. Razali, N. A. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S.; Mohamed, A. R., Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (7), 4951-4964.
56. Kumar, P.; With, P.; Srivastava, V. C.; Gläser, R.; Mishra, I. M., Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2015**, *3* (4, Part A), 2943-2947.
57. Greish, A. A.; Finashina, E. D.; Tkachenko, O. P.; Shuvalova, E. V.; Kustov, L. M., Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ on the SnO₂/Al₂O₃-based catalyst. *Mendeleev Communications* **2016**, *26* (6), 497-499.

58. Kabra, S. K.; Turpeinen, E.; Keiski, R. L.; Yadav, G. D., Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A thermodynamic and experimental study. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *117*, 98-107.
59. Cui, Y.; Chen, X.; Dai, W.-L., Continuous heterogeneous hydrogenation of CO₂-derived dimethyl carbonate to methanol over a Cu-based catalyst. *RSC Advances* **2016**, *6* (73), 69530-69539.
60. Olah, G. A., After Oil and Gas: Methanol Economy. *Catalysis Letters* **2004**, *93* (1), 1-2.
61. Chen, Z.; Yao, C.; Yao, A.; Dou, Z.; Wang, B.; Wei, H.; Liu, M.; Chen, C.; Shi, J., The impact of methanol injecting position on cylinder-to-cylinder variation in a diesel methanol dual fuel engine. *Fuel* **2017**, *191*, 150-163.
62. Munjewar, S. S.; Thombre, S. B.; Mallick, R. K., Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell – Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *67*, 1087-1104.
63. Martín, M., Methodology for solar and wind energy chemical storage facilities design under uncertainty: Methanol production from CO₂ and hydrogen. *Computers & Chemical Engineering* **2016**, *92*, 43-54.
64. Räu chle, K.; Plass, L.; Wernicke, H.-J.; Bertau, M., Methanol for Renewable Energy Storage and Utilization. *Energy Technology* **2016**, *4* (1), 193-200.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans la première partie de cette thèse, la synthèse de la *3H*-1,2-benzodithiole-3-thione a été réalisée avec un rendement de 70% et sa caractérisation a été assurée par les méthodes spectroscopiques (RMN, IR). Deux différents polymorphes ont été ensuite cristallisés et étudiés par les rayons X. Par ailleurs, la réaction de la *3H*-1,2-benzodithiole-3-thione avec l'acide aurique a conduit à une condensation bimoléculaire et a produit la molécule diéthyle 2,2'-trisulfanediyldibenzoate.

On a conclu que l'étude de quelques complexes organométalliques, préparés à base de *3H*-1,2-benzodithiole-3-thione utilisée comme ligand, a résulté que les valeurs caractéristiques ont subi un décalage après la coordination avec un métal. On a mentionné l'exemple de la vibration de la liaison C=S (thiocarbonyl) qui passe de la valeur 1014 cm⁻¹ chez le ligand libre à la valeur 1004.8 cm⁻¹ chez le complexe de SnCl₄. Cette étude a aussi résulté que la complexation avec le fer carbonyle a conduit à l'ouverture du cycle à cinq et à la transformation de la liaison double (C=S) à une liaison simple (C—S).

Aussi dans cette partie, la molécule 4-5-dichloro-*3H*-1,2-dithiol-3-one a été étudiée puis utilisée pour la synthèse d'un autre dérivé (la 4-anilino-5-chloro-*3H*-1,2-dithiol-3-one) via une réaction de substitution nucléophile. Ensuite, les valeurs caractéristiques de ces deux molécules ont été comparées avec celles des 1,2-dithiole-3-thiones.

On a conclu après l'observation de ces valeurs caractéristiques que les vibrations de la liaison S—S des 1,2-dithiole-3-ones sont situées dans la même gamme que pour les 1,2-dithiole-3-thiones (entre 440 et 540 cm⁻¹). On a conclu également que les liaisons C3—S2 sont légèrement plus longues chez les 1,2-dithiole-3-ones que chez les 1,2-dithiole-3-thiones. En outre, les angles C4—C3—S2 dans toutes les molécules étudiées sont toujours inférieurs à la valeur prévue (120° pour un atome de carbone Csp²).

Aussi dans cette partie, un chapitre entier a été consacré pour une étude détaillée du mésitylcuivre, un composé organométallique à base de cuivre très utilisé. Ce composé a été synthétisé et largement caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques, notamment la RMN-2D et les RX qui ont permis l'identification précise des deux clusters du mésitylcuivre.

Dans la deuxième partie de la thèse, cinq différents catalyseurs (Cu-CeO₂, Cu-CeO₂-ZrO₂, Cu-Al₂O₃ et Cu-SiO₂₋₂₀₀ et Cu-SiO₂₋₇₀₀) ont été synthétisés via les techniques de la chimie organométallique de surface et chaque étape de synthèse a été suivie par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN des solides, l'analyse élémentaire, la DRX, la MET, la GC-MS, etc., afin de caractériser chaque produit obtenu.

Le mésitylcuivre a été utilisé comme source de cuivre pour la préparation des catalyseurs. Il a été greffé sur cinq différents supports via les techniques de la chimie organométallique de surface et la formation des nanoparticules de cuivre a été faite via une réduction à la température 350 °C. Ensuite, l'activité catalytique des catalyseurs a été évalués.

L'hydrogénation de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) sur les catalyseurs Cu-CeO₂, Cu-SiO₂₋₂₀₀ et Cu-SiO₂₋₇₀₀ a donné une sélectivité très importante (environ 90%) vis-à-vis de la 2,3-diméthyl-1-butène (DMB-1) contrairement à la 2,3-diméthyl-2-butène (DMB-2) qui a eu une sélectivité très faible (environ 10%). En plus, l'hydrogénation totale (DMBH) a donné une sélectivité quasi-nulle (entre 0 et 1% maximum). Les catalyseurs Cu-CeO₂ et Cu-SiO₂₋₂₀₀ ont donné une conversion de la 2,3-diméthylbutdiène (DMBD) entre moyenne et bonne, en revanche le catalyseur Cu-SiO₂₋₇₀₀ a donné une conversion faible.

Les catalyseurs Cu-CeO₂ et Cu-CeO₂-ZrO₂ ont montré une activité catalytique importante vis-à-vis de l'hydrogénation du carbonate de diméthyle (DMC), à l'opposé des catalyseurs Cu-Al₂O₃ et Cu-SiO₂.

On a conclu que l'effet stérique des alkyles affecte le rendement de l'hydrogénation catalytique des différents carbonates de dialkyle. De même, le solvant peut affecter considérablement le rendement, qui s'est multiplié par trois avec l'utilisation de la THF, au lieu de la Toluène.

Par ailleurs, l'hydrogénation des carbonates (un dérivé de CO₂) qui conduit à la formation du méthanol a un grand intérêt économique, car le méthanol est désigné par les économistes comme la base de l'économie du futur (l'économie du méthanol). De plus, l'hydrogénation indirecte du dioxyde de carbone via l'intermédiaire des carbonates de dialkyle peut avoir un impact très positif pour l'environnement en réduisant les émissions de CO₂ et en diminuant la dépendance aux énergies fossiles par le recyclage du CO₂ en matière première (le méthanol).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

MÉTHODES ET INSTRUMENTATION :

Dans la première partie de ce travail de thèse, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées. Les mesures RMN ^1H et RMN ^{13}C en solution ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker (400 MHz) et d'un spectromètre Bruker (300 MHz). Les mesures infrarouges ont été enregistrées par un spectromètre Nicolet iS50 FTIR et les calculs théoriques ont été réalisés en utilisant le logiciel accelrys (MS Modling).

La cristallisation lente a été employée comme technique afin d'obtenir des cristaux appropriés pour les mesures des diffractions des rayons X sur monocristal. Ces mesures ont été réalisées par un diffractomètre Gemini kappa-géométrie (Agilent Technologies UK Ltd) équipé d'un détecteur Atlas CCD, Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Dans la deuxième partie de la thèse, toutes les expériences ont été réalisées sous argon en utilisant des techniques de travail en milieu inerte comme la rampe à vide et la boîte à gants, et en utilisant des solvants soigneusement séchés et dégazés. La silice a été calcinée puis déshydroxylée pendant 16 h à deux températures différentes (200 °C et 700 °C), ce qui a conduit à deux supports différents : $\text{SiO}_2\text{-200}$ et $\text{SiO}_2\text{-700}$. Par ailleurs, la cérine, la cérine-zircone et l'alumine ont été calcinées et déshydroxylées pendant 16 h à 200 °C.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le laboratoire *Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen* en Allemagne.

Les spectres RMN des solides ont été recueillis par un spectromètre Bruker avance (500 MHz) et les spectres IR en réflexion diffuse (DRIFT) ont été enregistrés par un spectromètre Nicolet 6700-FT en utilisant une cellule équipée de fenêtres CaF_2 . De plus, les diagrammes des diffractions des rayons X en poudre (XRD) ont été réalisées sur un instrument Siemens/Bruker AXS D-500 (rayonnement Cu $\text{K}\alpha 1$ dans la géométrie réfléchissante de Bragg-Brentano).

Les observations de la microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées par le microscope Philips CM120 (tension d'accélération pouvant aller jusqu'à 120 Kv). Par ailleurs, les réactions catalytiques ont été suivies par un appareil CPG (GC) (colonne : $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 50 m x 0.32 mm x 0.25 μm) et aussi par un appareil GC-MS (colonne Agilent HP-5ms). Enfin, les mesures RPE ont été faites par le spectromètre RPE Bande X (Bruker 9.4 GHz).

PARTIE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE I :**1. Préparation de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione :**

Dans une suspension de 20 g d'acide 2,2'-dithiodibenzoïque et de 200 ml de xylène, une quantité de 20 g de pentasulfure de phosphore (P_4S_{10}) a été ajoutée. Le mélange a été chauffé à reflux pendant une heure. Après le refroidissement, le mélange a été dilué avec de l'eau distillée et puis filtré. Le résidu obtenu a été lavé avec de l'éthanol (préalablement refroidi dans la glace) et puis cristallisé dans l'heptane. Des cristaux orangés ont été obtenus : la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione, avec un rendement de 60%.

$T_{fus} = 95\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 7.53-7.57 (t, 1H) ; 7.79-7.83 (t, 1H) ; 7.94-7.97 (d, 1H) ; 8.16-8.19 (d, 1H).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 125,40 ($\underline{\text{C}}_8\text{—H}$), 126,91 ($\underline{\text{C}}_6\text{—H}$), 128,30 ($\underline{\text{C}}_9\text{—H}$), 133,80 ($\underline{\text{C}}_7\text{—H}$), 141,24 ($\underline{\text{C}}_5$), 153,75 ($\underline{\text{C}}_4$), 218,29 ($\underline{\text{C}}_3\text{=S}$).

IR (cm^{-1}) : C=S : 1014 ; S—S : 518 et 463 ; C—H : 3052, 756, 747 ; C—C et C=C aromatique : 1627, 1582, 1434, 1278 et 1242.

2. Préparation de la 4-phenyl-3H-1,2-dithiole-3-thione :

On a mélangé une quantité de 100 ml de cumène avec 1 g de soufre en présence de di-*o*-tolyguanidine (0.24 g). Le mélange a été agité à reflux pendant 48 h, puis refroidi jusqu'à $0\text{ }^\circ\text{C}$ et laissé reposer pendant 15 h. Les cristaux formés (la 4-phenyl-1,2-dithiole-3-thione) ont été séparés et recristallisés dans l'acétate d'éthyle.

$T_{fus} = 125\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 7.53-7.58 (t, 1H) 7.59 (s, 1H) ; 7.62-7.66 (t, 1H) ; 7.81-7.83 (d, 1H).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 127.66 ($m\text{-}\underline{\text{C}}\text{—H}$), 130.16 ($o\text{-}\underline{\text{C}}\text{—H}$), 132.08 ($ipso\text{-}\underline{\text{C}}$), 136.55 ($p\text{-}\underline{\text{C}}\text{—H}$), 132.89 ($\underline{\text{C}}_5$), 216.89 ($\underline{\text{C}}_3\text{=S}$).

IR (cm^{-1}) : C=S : 1019 ; S—S : 534 et 448 ; C—H : 3080, 3020, 759, 693 ; C—C et C=C aromatique : 1626, 1508, 1481, 1322, 1182 et 1242.

3. Préparation de la diéthyl 2,2'-(trisulfide-1,3-diyl)dibenzoate :

Une quantité de 90 mg de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissoute dans 10 ml d'éthanol absolu a été ajoutée à 200 mg d'acide chloraurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissouts dans 10 ml de THF. Le mélange a été agité pendant 1 heure à reflux (après quelques minutes de réaction, la couleur

orange du mélange devient plus claire). Le mélange a été ensuite refroidi à la température ambiante et le précipité formé a été filtré et cristallisé dans l'éther diéthylique.

4. Préparation de la tétrachloro bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain(IV) :

Une quantité de 0.001 mol (0.261 g) de SnCl_4 dissoute dans 20 ml de tétrachlorure de carbone (CCl_4) a été ajoutée à une quantité de 0.001 mol (0.184 g) de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissoute dans 20 ml du même solvant. Le mélange a été chauffé à reflux pendant 30 min avec agitation et un précipité jaune a été immédiatement formé. Après la filtration et le lavage de ce dernier avec du CCl_4 , le complexe a été obtenu sous forme d'une poudre jaune stable à l'air.

$T_f = 170^\circ\text{C}$

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) : 7.44-7.49 (t, 1H) ; 7.66-7.75 (t, 1H) ; 7.71-7.73 (d, 1H) ; 8.22-8.24 (d, 1H).

IR (cm^{-1}): S—S : 487.23; C=S : 1004.84; C—H : 3073.05, 1025.50 ; C—S : 760.75; C—C et C=C aromatique : 1612.78, 1577.20, 1442.38, 1431.65, 1166.37.

4. Préparation de la dichloro bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt(II) :

Une quantité de 0.001 mol (0.238 g) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissoute dans 20 ml d'acétone a été mélangée avec 0.001 mol (0.184 g) de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissout dans 20 ml du même solvant. Le mélange a été chauffé à reflux et sous agitation pendant 40 min. Après, il a été refroidi et cristallisé par l'évaporation lente du solvant et le complexe a été obtenue sous forme de cristaux de couleur marron orangé.

IR (cm^{-1}): S—Co: 225, 381; S—S: 484; C=S: 1011.9; C—H: 752.2; C—C et C=C aromatique: 1581.5, 1545.8, 1431.1.

Composition centésimale : Co = 11.74%, Cl = 14.20%, S = 38.58%, C = 33.65%, H = 01.62%.

6. Préparation de la di- μ -bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)) mercure(II) :

A une quantité de 0.184 g (0.001 mol) de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dissoute dans 15 ml d'acétone a été mélangée avec une quantité de 0.360 g (0.001 mol) de HgBr_2 anhydre dissoute dans 20 ml d'acétone. Le mélange a été agité pendant 20 h et un précipité jaune a été formé. Le mélange réactionnel a ensuite été filtré et le résidu a été lavé avec l'éther de pétrole puis séché.

Enfin, une poudre jaune orangée a été obtenue (la di- μ -bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)).

$T_f = 230\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (cm^{-1}): S—Hg: 322.1; S—S: 339.4; C—H: 766.7; C—C et C=C aromatique: 1580.6, 1537.2, 1431.1.

7. Préparation des complexes du fer carbonyle :

Complexe A :

La 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione a été mélangée avec deux équivalents molaires de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dans une solution de tétrahydrofurane (THF) et sous argon. Après 24 h d'agitation à température ambiante, la solution a été évaporée sous vide.

Le résidu a été lavé avec l'éther de pétrole, puis avec l'éther d'éthylque, et puis avec du chloroforme. Ensuite il a été lavé plusieurs fois par l'acétone à une haute température. Les composés contenus dans la solution d'acétone collectée ont été séparés par chromatographie préparative sur plaques (éluant : éther diéthylique/éther de pétrole 2:8) et le complexe A ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{19}\text{O}_{12}\text{H}_4$) a été récupéré puis cristallisé dans l'hexane. Ce complexe a été obtenu sous forme de cristaux rouges foncés avec un rendement de 60%.

IR (cm^{-1}): C—H : 3059, 757 ; C=O : 2150-1850 ; C—C et C=C du cycle aromatique : 1465, 1259, Fe—CO : 600-500.

Complexes B et C :

Une mole du complexe A a été mélangée avec deux moles de triméthylphosphite ($\text{P}(\text{OMe})_3$) dans une solution d'acétone, et le mélange est chauffé à reflux pendant 10 heures sous argon et à l'abri de la lumière.

Ensuite, le solvant a été évaporé sous vide et les complexes dans le résidu obtenu ont été séparés par une chromatographie préparative sur plaques (éluant : éther de pétrole/éther éthylque 8:1).

Le complexe B monosubstitué ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{21}\text{O}_{14}\text{PH}_{13}$) et le complexe C di-substitué ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{23}\text{O}_{16}\text{PH}_{18}$) sont récupérés après le lavage du gel de silice par l'acétone. La recristallisation de chaque complexe a été ensuite réalisée dans l'hexane.

IR (cm^{-1}) du complexe C : C—H aromatique : 3058, 786, 701 ; C—H aliphatique : 2951, 2843 ; C=O : 2150-1780 ; C—C et C=C du cycle aromatique : 1464, 1443, 1260, 1176 ; Fe—CO : 600-500 ; P—OMe : 1036.

Complexe D :

Une mole du complexe A ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{19}\text{O}_{12}\text{H}_4$) a été mélangée avec deux moles de PPh_3 (en excès) dans une solution d'acétone et le mélange est chauffé à reflux pendant 8 h sous argon et à l'abri de la lumière. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu est séparé par chromatographie préparative sur plaques (éluant : éther de pétrole/éther éthylique, 9:1). Le complexe D monosubstitué ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19}$) est récupéré après lavage du gel de silice par l'acétone, puis recristallisé dans un mélange éther /hexane (1:1).

IR (cm^{-1}) du complexe C : C—H aromatique : 3053, 745 ; C=O : 2150-1850 ; C—C et C=C du cycle aromatique : 1460, 1439, 1434, 1257 ; Fe—CO : 600-500 ; P—Ph : 1091.

PARTIE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE II :**1. Préparation de la 5-anilino-4-chloro-3H-1,2-dithiole-3-one :**

Des quantités de 0.5 g de 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one et de 0.25 g de NaHCO_3 ont été dissoutes dans 25 ml de méthanol. Ensuite, une quantité de 0.3 g d'aniline a été additionnée. Après 20 h d'agitation à la température ambiante, 40 ml d'eau distillée a été ajoutée au mélange, et le produit insoluble dans l'eau a été filtré, lavé 3 fois par l'eau distillée puis cristallisé dans l'acétate d'éthyle par l'évaporation lente. Le produit obtenu est sous forme de cristaux jaunes.

T_{fus} : 154 °C.

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) : 7.44-7.41 (t, 1H) ; 7.46-7.44 (d, 1H) ; 7.54-7.50 (t, 1H) ; 8.43 (s, 1H, N—H).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , $\delta_{\text{ppm/TMS}}$) : 125.88 (m—C—H), 128.57(p—C—H), 130.48 (o—C—H), 137.23 (ipso—C—H), 96.82 (C4—Cl), 165.46 (C5), 181.59 (C3=O).

IR (cm^{-1}): C=O: 1655; S—S: 490; C—H: 3052, 756, 692; C—C et C=C aromatique: 1529, 1462. C—Cl: 818, N—H: 3169.

IR (cm^{-1}) de 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one: C=O: 1657; S—S: 490; C—Cl: 845, C—C: 1520, C—S: 1178, 963, 771.

PARTIE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE III :**1. La préparation du mésitylcuivre :**

Une suspension de chlorure de cuivre (I) anhydre (CuCl) a été placée dans un schlenk (15 mmol + 30 ml de THF) et agitée continuellement à -30 °C (azote liquide + acétone). Une quantité de 15 mmol de bromure de mésityl-magnésium (MesMgBr) en solution a été ajoutée goutte par goutte et le mélange est agité pendant 20 h à température ambiante. Ensuite, 9.5 ml de dioxane ont été ajoutés et le mélange est agité pendant une heure puis filtré et séché sous vide. Le produit obtenu a été dissout dans 40 ml de toluène puis cristallisé à basse température. Après quelques jours, le mésitylcuivre a été obtenu sous forme de cristaux de couleur jaune pâle.

NMR ¹H (400 MHz, benzen-d₆, δppm/TMS) :

Cluster pentamérique [Cu₅Mes₅], δ 2.01 (s, 3H, *p*-Me), 2.93 (s, 3H, *o*-Me), 6.66 (s, 2H).

Cluster tétramérique [Cu₄Mes₄], δ 1.89 (s, 3H, *p*-Me), 2.92 (s, 3H, *o*-Me), 6.56 (s, 2H).

NMR ¹³C (400 MHz, benzen-d₆, δppm/TMS) :

Cluster pentamérique [Cu₅Mes₅], δ 21.08 (*p*-CH₃), 28.78 (*o*-CH₃), 126.41 (m-CH), 136.43 (ipso-C) ; 140.92 (*p*-C), 154.51 (*o*-C).

Cluster tétramérique [Cu₄Mes₄], δ 20.99 (*p*-CH₃), 29.12 (*o*-CH₃), 126.38 (m-CH), 139.32 (ipso-C) ; 140.43 (*p*-C), 152.45 (*o*-C).

IR (cm⁻¹) : C—H : 3100-2800, 1371, 1282, 1223 et 1028 ; C—C et C=C aromatique : 1595, 1443.

PARTIE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE IV :**1. La préparation du catalyseur Cu-SiO₂₋₂₀₀ :**

Calcination : Dans un réacteur de calcination, 1 g de silice Aerosil200[®] a été placé sous un flux d'air sec (air synthétique) maintenu à 130 ml/min et la température a été augmentée progressivement (3 °C/min) et maintenue à 600 °C pendant 20 h, à l'aide d'un four relié à un régulateur de température. La silice a été ensuite refroidie sous vide poussé (10⁻⁵ mbar) pendant 2 h.

Hydratation / déshydroxylation : La silice a été placée sous vide poussé (10⁻⁵ mbar) et hydratée pendant 10 min en utilisant un Rota-flux d'eau à la température ambiante. La déshydroxylation a été ensuite réalisée sous vide poussé et en chauffant la silice progressivement (1 °C/min) jusqu'à atteindre 200 °C maintenue pendant 16 h. Après, la silice traitée a été refroidie à la température ambiante sous vide et enfin stockée.

Greffage du MesCu : Une quantité de 105 mg (0.57 mmol, 4.6% en masse Cu/SiO₂₋₂₀₀) de mésitylcuivre dissoute dans 15 ml de toluène a été ajoutée à 800 mg de la silice-200 (0.830 mmol/g - 2.5 OH/nm²). Après 20 h d'agitation à température ambiante, le produit obtenu a été filtré et lavé 5 fois par 2 ml de Toluène, puis lavé 4 fois par 2 ml de pentane, et enfin séché et stocké.

Réduction du MesCu-SiO₂₋₂₀₀ : Dans un réacteur dynamique (à flux continue), le mésitylcuivre greffé sur la silice-200 a été traité sous un flux de deux gaz mélangés (H₂, 4.535 ml/min et Ar, 14.95 ml/min), et en augmentant progressivement la température (0.5 °C/min) jusqu'à 350 °C maintenue pendant 18 h. Le catalyseur a été ensuite refroidi à la température ambiante et stocké.

2. La préparation du catalyseur Cu-SiO₂₋₇₀₀ :

Calcination : Dans un réacteur de calcination, 1 g de silice Aerosil200[®] a été placé sous un flux d'air sec maintenu à 130 ml/min et la température a été progressivement augmentée (3° C/min) et maintenue à 600 °C pendant 20 h, cela en utilisant un four relié à un régulateur de température. La silice a été ensuite refroidie sous vide poussé (10⁻⁵ mbar) pendant 2 h.

Hydratation / déshydroxylation : La silice a été placée sous vide poussé (10⁻⁵ mbar) et hydratée pendant 10 min en utilisant un Rota-flux d'eau à température ambiante. Ensuite, la déshydroxylation a été réalisée sous vide poussé en chauffant la silice progressivement (1 °C/min) jusqu'à atteindre 700 °C maintenue pendant 16 h. La silice traitée a été enfin refroidie sous vide poussé à température ambiante puis stockée.

Greffage du MesCu : Une quantité de 219 mg de mésitylcuivre (1.2 mmol, 6 équivalents) dissoute dans 15 ml de toluène a été ajoutée à 800 mg de SiO₂₋₇₀₀ (0.250 mmol/g, 0.75 OH/nm²). Après 20 h d'agitation à température ambiante, le mélange a été filtré et lavé 5 fois par 2 ml de toluène, puis lavé 4 fois par 2 ml de pentane, pour éliminer l'excès du MesCu. Ensuite, le produit obtenu a été séché et stocké dans une boîte à gants.

Réduction du MesCu-SiO₂₋₇₀₀ : Dans un réacteur dynamique, le mésitylcuivre greffé sur la silice-700 a été traité sous un flux de deux gaz mélangés (H₂, 4.535 ml/min et Ar, 14.95 ml/min), et en augmentant la température progressivement (0.5 °C/min) et maintenu à 350 °C pendant 18 h. Le catalyseur a été ensuite refroidi à la température ambiante et stocké.

3. La préparation de catalyseur Cu-CeO₂-200 :

Calcination : Dans un réacteur de calcination, 3 g de cérine (Actalys HSA 5) ont été placés sous un flux continu d'air sec (130 ml/min) et la température a été progressivement augmentée (3 °C/min) jusqu'à atteindre 600 °C maintenue pendant 16 h, à l'aide d'un four relié à un régulateur de température. Le réacteur a été ensuite refroidi sous vide poussé (10⁻⁵ mbar) pendant 2 h, et la cérine a été stockée dans une boîte à gants.

Hydratation / déshydroxylation : La cérine a été placée sous vide poussé puis traitée avec de l'eau pendant 10 min. La déshydratation a été effectuée sous vide poussé en chauffant la cérine progressivement (4 °C/min) et la température a été maintenue à 200 °C pendant 16 h en utilisant un régulateur de température et un four approprié. La cérine déshydroxylée a été refroidie sous vide poussé à la température ambiante puis stockée dans la boîte à gants.

Greffage du MesCu : Une quantité de 320 mg de mésitylcuivre dissoute dans 7 ml de toluène a été ajoutée à 2 g de cérine traitée (Cu : 5.5% en masse Cu/CeO₂). Après 20 h d'agitation à la température ambiante, le mélange a été filtré et lavé 5 fois par 2 ml de toluène, puis lavé 4 fois par 2 ml de pentane et ensuite séché et stocké dans une boîte à gants.

Réduction du MesCu-CeO₂ : Dans un réacteur dynamique, le mésitylcuivre greffé sur la cerine-200 a été traité sous un flux de deux gaz mélangés (H₂, 4.535 ml/min et Ar, 14.95 ml/min), en augmentant la température progressivement (0.5 °C/min) et maintenue à 350 °C pendant 18 h. Le catalyseur a été ensuite refroidi à la température ambiante et stocké.

4. La préparation du catalyseur Cu-CeO₂-ZrO₂-200 :

Calcination : Dans un réacteur de calcination, on a placé 3 g d'oxyde de cérium-zirconium (CeO₂ 57.80% en masse, ZrO₂ 42.20% en masse) sous un flux d'air sec maintenu à 130 ml/min et la température a été augmentée progressivement à une vitesse de 3 °C/min et maintenue à 600 °C pendant 16 h. La cérine-zircone a été placée directement sous vide poussé (10⁻⁵ mbar) pendant 2 heures pour la refroidir à la température ambiante. Et enfin stockée.

Hydratation / déshydroxylation : la CeO₂-ZrO₂ a été placée sous vide poussé et traitée avec de l'eau pendant 10 min. La déshydratation a été ensuite effectuée sous vide poussé en chauffant la CeO₂-ZrO₂ progressivement (4 °C/min) jusqu'à atteindre 200 °C maintenue pendant 16 h (en

utilisant un régulateur de température et un four approprié). Après, la $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_{2-200}$ a été refroidie sous vide poussé à la température ambiante puis stockée dans une boîte à gants.

Greffage du MesCu : Une suspension de 320 mg de mésitylcuivre et de 7 ml de toluène (Cu : 5.5% en masse Cu/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) a été ajoutée à 2 g de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_{2-200}$. Après 20 h d'agitation à la température ambiante, le mélange a été filtré et lavé 5 fois par 2 ml de toluène, puis lavé 4 fois par 2 ml de pentane. Ensuite le produit obtenu a été séché et stocké dans une boîte à gants.

Réduction du MesCu-CeO₂-ZrO₂ : Dans un réacteur dynamique, le mésitylcuivre greffé sur la silice-zircone-200 a été traité sous un flux de deux gaz mélangés (H_2 , 4.535 ml/min et Ar, 14.95 ml/min) en augmentant progressivement la température (0.5 °C/min) jusqu'à 350 °C maintenue pendant 18 h. Ensuite, le catalyseur a été refroidi à la température ambiante et stocké.

5. La préparation du catalyseur Cu-Al₂O₃₋₂₀₀ :

Calcination : Dans un réacteur de calcination, 1 g d'alumine a été placé sous un flux d'air sec maintenu à 130 ml/min et en augmentant progressivement la température (3 °C/min) jusqu'à atteindre 500 °C maintenue pendant 16 h. Après, l'alumine a été refroidie sous vide poussé (10^{-5} mbar) pendant 2 h et ensuite stocké.

Hydrations / déshydroxylation : L'alumine a été placée sous vide poussé (10^{-5} mbar) et hydratée pendant 10 min en utilisant un Rota-flux d'eau à température ambiante. Ensuite, la déshydroxylation a été réalisée sous vide poussé en chauffant l'alumine progressivement (1 °C/min) et maintenue à 200 °C pendant 16 h. L'alumine-200 a été refroidie sous vide à la température ambiante et puis stockée.

Greffage du MesCu : Une suspension de 320 mg de mésitylcuivre et de 7 ml de toluène a été mélangée avec 2 g de $\text{Al}_2\text{O}_{3-200}$ (Cu : 5.5% en masse Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-200}$). Après 20 h d'agitation à température ambiante, le mélange a été filtré et lavé 5 fois par 2 ml de toluène, puis lavé 4 fois par 2 ml de pentane, et ensuite séché et stocké dans une boîte à gants.

Réduction du MesCu-Al₂O₃ : Dans un réacteur dynamique, le mésitylcuivre greffé sur l'Alumine-200 a été traité sous un flux de deux gaz mélangés (H_2 , 4.535 ml/min et Ar, 14.95 ml/min), et en augmentant la température progressivement à une vitesse de 0.5 °C/min puis maintenue à 350 °C pendant 18 h. Le catalyseur a été ensuite refroidi à la température ambiante et stocké.

PARTIE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE V :

1. Hydrogénation de la 2,3-diméthylbutadiène :

Le catalyseur, contenant 2.3 mg de Cu, a été placé dans un réacteur dynamique sous un flux d'un débit de 15 ml/min de H₂ (contenant 10% de 2.3-diméthylbutadiène – tension de vapeur 100 mbar à 10 °C). La température a été maintenue à 75 °C. Un échantillon a été automatiquement prélevé toutes les 17 minutes puis injecté dans une chromatographie en phase gazeuse (Colonne : KCl/Al₂O₃, 50 m x 0.32 mm x 0.25 µm).

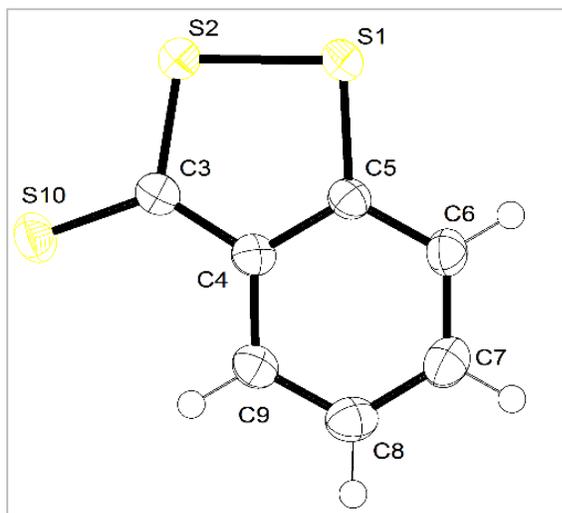
2. Hydrogénation des carbonates de dialkyle :

Dans une boîte à gants, on a placé 100 mg de catalyseur dans un autoclave de 75 ml et une quantité de 15 mmol de carbonate a été ajoutée. En plus, on additionne 6 ml de solvant. Après, 65 bars de H₂ sont introduits à la température ambiante. Le mélange a été agité continuellement en augmentant progressivement la température (3 °C/mn) jusqu'à 160 °C (maintenue pendant 20 h), ce qui a fait augmenter la pression dans le réacteur à 80 bar. L'autoclave a été ensuite refroidi jusqu'à -15 °C (glace + sel) et une quantité précise de dodécane (1 mmol) a été ajoutée comme référence.

ANNEXES

ANNEXES
Du
CHAPITRE I

Annexe 01

Le premier polymorphe de la 3*H*-1,2-benzodithiole-3-thione.Tableau 01. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope (\AA^2) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.58588 (7)	0.30591 (11)	0.64939 (6)	0.0267
S2	0.71762 (6)	0.15998 (11)	0.71004 (6)	0.0256
C3	0.7343 (3)	0.0566 (4)	0.6136 (2)	0.0236
C4	0.6570 (3)	0.1061 (4)	0.5317 (2)	0.0227
C5	0.5785 (3)	0.2235 (4)	0.5407 (2)	0.0234
C6	0.4972 (3)	0.2718 (5)	0.4651 (2)	0.0272
C7	0.4986 (3)	0.2065 (5)	0.3811 (3)	0.0310
C8	0.5770 (3)	0.0912 (5)	0.3711 (2)	0.0304
C9	0.6559 (3)	0.0407 (4)	0.4456 (2)	0.0248
S10	0.83218 (7)	-0.08475 (12)	0.62490 (6)	0.0310
H91	0.7081	-0.0376	0.4393	0.0301*
H81	0.5773	0.0501	0.3136	0.0362*
H71	0.4450	0.2388	0.3300	0.0373*
H61	0.4433	0.3466	0.4714	0.0335*

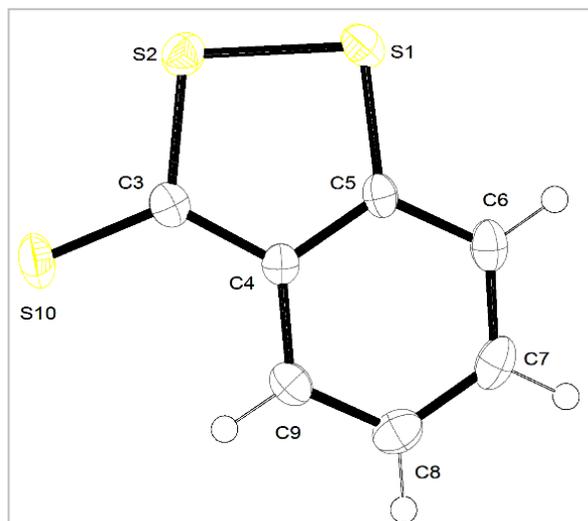
Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (\AA^2) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0287 (4)	0.0234 (4)	0.0270 (4)	0.0048 (3)	0.0053 (3)	-0.0032 (3)
S2	0.0261 (4)	0.0260 (4)	0.0238 (4)	0.0021 (3)	0.0049 (3)	-0.0008 (3)
C3	0.0255 (15)	0.0216 (14)	0.0255 (15)	-0.0018 (12)	0.0101 (12)	0.0000 (11)
C4	0.0284 (15)	0.0155 (13)	0.0247 (15)	-0.0022 (11)	0.0075 (12)	0.0000 (11)
C5	0.0273 (15)	0.0174 (14)	0.0252 (15)	-0.0007 (11)	0.0062 (12)	-0.0024 (11)
C6	0.0274 (16)	0.0236 (16)	0.0290 (16)	0.0032 (12)	0.0046 (13)	0.0017 (12)
C7	0.0323 (18)	0.0271 (17)	0.0297 (17)	-0.0013 (14)	0.0015 (13)	0.0022 (13)
C8	0.0389 (19)	0.0250 (16)	0.0273 (16)	-0.0036 (14)	0.0088 (14)	-0.0023 (13)
C9	0.0288 (16)	0.0190 (14)	0.0281 (15)	-0.0013 (12)	0.0101 (12)	-0.0008 (12)
S10	0.0310 (5)	0.0303 (5)	0.0329 (5)	0.0098 (3)	0.0105 (4)	0.0044 (3)

Tableau 03. Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$) :

<i>Distances</i>			
S1—S2	2.0644 (12)	C6—C7	1.379 (5)
S1—C5	1.751 (3)	C6—H61	0.935
S2—C3	1.731 (3)	C7—C8	1.394 (5)
C3—C4	1.440 (5)	C7—H71	0.937
C3—S10	1.653 (3)	C8—C9	1.379 (5)
C4—C5	1.401 (5)	C8—H81	0.932
C4—C9	1.401 (5)	C9—H91	0.934
C5—C6	1.401 (5)		
<i>Angles</i>			
S2—S1—C5	93.62 (12)	C5—C6—H61	120.9
S1—S2—C3	98.24 (12)	C7—C6—H61	120.6
S2—C3—C4	113.5 (2)	C6—C7—C8	121.3 (3)
S2—C3—S10	118.5 (2)	C6—C7—H71	119.2
C4—C3—S10	128.0 (3)	C8—C7—H71	119.5
C3—C4—C5	117.1 (3)	C7—C8—C9	120.4 (3)
C3—C4—C9	123.5 (3)	C7—C8—H81	120.1
C5—C4—C9	119.4 (3)	C9—C8—H81	119.5
S1—C5—C4	117.5 (2)	C4—C9—C8	119.6 (3)
S1—C5—C6	121.7 (3)	C4—C9—H91	119.7
C4—C5—C6	120.8 (3)	C8—C9—H91	120.7
C5—C6—C7	118.4 (3)		

Annexe 02



Le second polymorphe de la 3H-1,2-benzodithiole-3-thione.

Tableau 01. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotrope(\AA^2) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.3003 (2)	0.52792 (8)	0.39805 (5)	0.0270
S2	0.2657 (2)	0.54353 (8)	0.27784 (5)	0.0258
C3	0.0569 (8)	0.6841 (3)	0.26919 (19)	0.0228
C4	-0.0083 (8)	0.7372 (3)	0.34414 (18)	0.0199
C5	0.1038 (8)	0.6697 (3)	0.41121 (18)	0.0211
C6	0.0514 (9)	0.7144 (4)	0.48597 (19)	0.0271
C7	-0.1163 (9)	0.8257 (4)	0.4917 (2)	0.0303
C8	-0.2306 (9)	0.8936 (4)	0.4254 (2)	0.0302
C9	-0.1787 (8)	0.8500 (3)	0.3520 (2)	0.0238
S10	-0.0445 (3)	0.73941 (10)	0.18088 (5)	0.0327
H61	0.1275	0.6685	0.5306	0.0328*
H71	-0.1565	0.8563	0.5416	0.0356*
H81	-0.3459	0.9684	0.4305	0.0358*
H91	-0.2554	0.8942	0.3071	0.0286*

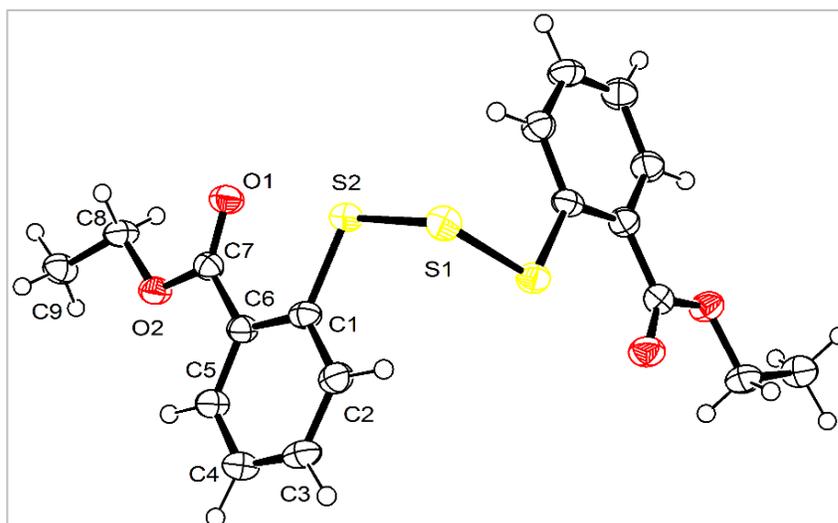
Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (\AA^2) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0281 (4)	0.0246 (4)	0.0274 (4)	0.0007 (3)	-0.0027 (3)	0.0049 (3)
S2	0.0258 (4)	0.0255 (4)	0.0256 (4)	-0.0001 (3)	0.0007 (3)	-0.0043 (3)
C3	0.0195 (14)	0.0253 (16)	0.0231 (15)	-0.0043 (13)	-0.0010 (12)	0.0012 (13)
C4	0.0195 (14)	0.0208 (15)	0.0195 (14)	-0.0047 (12)	0.0014 (11)	0.0001 (12)
C5	0.0202 (14)	0.0249 (16)	0.0178 (14)	-0.0044 (13)	-0.0003 (12)	0.0021 (12)
C6	0.0288 (17)	0.0327 (18)	0.0197 (15)	-0.0087 (15)	0.0012 (13)	0.0022 (14)
C7	0.0315 (18)	0.037 (2)	0.0236 (16)	-0.0089 (16)	0.0090 (14)	-0.0076 (15)
C8	0.0275 (17)	0.0282 (18)	0.0357 (19)	-0.0018 (15)	0.0076 (15)	-0.0047 (15)
C9	0.0204 (15)	0.0251 (17)	0.0260 (16)	-0.0030 (13)	0.0029 (13)	0.0058 (13)
S10	0.0417 (5)	0.0381 (5)	0.0175 (4)	-0.0030 (4)	-0.0016 (3)	0.0039 (4)

Tableau 03. Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$) :

<i>Distances</i>			
S1—S2	2.0637 (13)	C6—C7	1.379 (5)
S1—C5	1.738 (4)	C6—H61	0.938
S2—C3	1.726 (4)	C7—C8	1.394 (5)
C3—C4	1.453 (4)	C7—H71	0.945
C3—S10	1.645 (3)	C8—C9	1.378 (5)
C4—C5	1.400 (4)	C8—H81	0.935
C4—C9	1.403 (5)	C9—H91	0.935
C5—C6	1.404 (5)		
<i>Angles</i>			
S2—S1—C5	93.97 (11)	C5—C6—H61	120.2
S1—S2—C3	98.33 (12)	C7—C6—H61	121.4
S2—C3—C4	113.1 (2)	C6—C7—C8	121.4 (3)
S2—C3—S10	118.2 (2)	C6—C7—H71	119.5
C4—C3—S10	128.7 (3)	C8—C7—H71	119.2
C3—C4—C5	117.1 (3)	C7—C8—C9	120.2 (3)
C3—C4—C9	123.6 (3)	C7—C8—H81	120.1
C5—C4—C9	119.3 (3)	C9—C8—H81	119.7
C4—C5—S1	117.5 (2)	C4—C9—C8	119.8 (3)
C4—C5—C6	120.8 (3)	C4—C9—H91	119.0
S1—C5—C6	121.7 (3)	C8—C9—H91	121.2
C5—C6—C7	118.4 (3)		

Annexe 03



La diethyl 2,2'-trisulfanediyldibenzoate.

Tableau 01. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotope(\AA^2) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.3715 (3)	1.0334 (11)	0.67128 (17)	0.0268
C2	0.3092 (3)	1.1298 (12)	0.69705 (18)	0.0321
C3	0.2187 (3)	1.0225 (12)	0.6825 (2)	0.0339
C4	0.1900 (3)	0.8208 (14)	0.6436 (2)	0.0386
C5	0.2512 (3)	0.7263 (12)	0.61804 (19)	0.0336
C6	0.3420 (3)	0.8314 (11)	0.63087 (16)	0.0279
C7	0.4044 (3)	0.7398 (10)	0.60108 (17)	0.0263
C8	0.4233 (3)	0.4435 (13)	0.5337 (2)	0.0342
C9	0.3649 (4)	0.2518 (13)	0.4921 (2)	0.0364
S1	0.5000	1.4389 (4)	0.7500	0.0320
S2	0.48814 (8)	1.1643 (3)	0.68860 (4)	0.0297
O2	0.3662 (2)	0.5346 (8)	0.56525 (12)	0.0319
O1	0.4814 (2)	0.8383 (9)	0.60692 (12)	0.0349
H21	0.330 (4)	1.268 (13)	0.726 (2)	0.0389*
H31	0.181 (4)	1.099 (13)	0.702 (2)	0.0410*
H41	0.127 (4)	0.736 (14)	0.632 (2)	0.0459*
H51	0.229 (4)	0.568 (13)	0.589 (2)	0.0403*
H81	0.473 (4)	0.340 (13)	0.554 (2)	0.0408*
H82	0.444 (4)	0.637 (14)	0.520 (2)	0.0408*

ANNEXES

H91	0.402 (4)	0.177 (15)	0.468 (2)	0.0548*
H92	0.341 (4)	0.065 (16)	0.504 (2)	0.0551*
H93	0.314 (4)	0.370 (15)	0.471 (2)	0.0548*

Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (\AA^2) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0220 (19)	0.027 (2)	0.033 (2)	0.0025 (18)	0.0097 (17)	0.0072 (19)
C2	0.030 (2)	0.035 (3)	0.033 (2)	0.001 (2)	0.0129 (19)	0.002 (2)
C3	0.028 (2)	0.036 (3)	0.043 (3)	0.003 (2)	0.019 (2)	0.006 (2)
C4	0.025 (2)	0.051 (3)	0.041 (3)	-0.005 (2)	0.0115 (19)	0.002 (3)
C5	0.027 (2)	0.038 (3)	0.036 (2)	-0.003 (2)	0.0108 (19)	0.002 (2)
C6	0.025 (2)	0.029 (2)	0.030 (2)	-0.003 (2)	0.0088 (17)	0.002 (2)
C7	0.0258 (19)	0.023 (2)	0.029 (2)	-0.0018 (17)	0.0071 (17)	0.0015 (17)
C8	0.029 (2)	0.037 (3)	0.041 (3)	-0.004 (2)	0.017 (2)	-0.003 (2)
C9	0.033 (2)	0.035 (3)	0.041 (3)	-0.005 (2)	0.012 (2)	-0.009 (2)
S1	0.0334 (8)	0.0258 (9)	0.0365 (9)	0.0000	0.0094 (7)	0.0000
S2	0.0251 (5)	0.0321 (7)	0.0327 (6)	-0.0028 (5)	0.0098 (4)	0.0001 (5)
O2	0.0285 (15)	0.0348 (19)	0.0346 (17)	-0.0071 (15)	0.0127 (13)	-0.0075 (15)
O1	0.0261 (15)	0.042 (2)	0.0384 (17)	-0.0040 (15)	0.0120 (13)	-0.0035 (17)

Tableau 03. Paramètres géométrique (\AA , $^\circ$) :

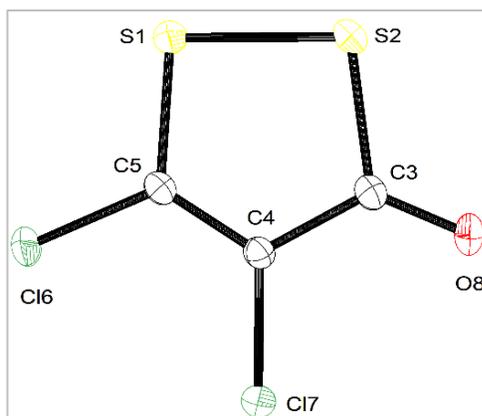
<i>Distances</i>			
C1—C2	1.394 (6)	C7—O2	1.342 (5)
C1—C6	1.395 (6)	C7—O1	1.208 (5)
C1—S2	1.782 (4)	C8—C9	1.490 (7)
C2—C3	1.390 (6)	C8—O2	1.442 (5)
C2—H21	0.98 (5)	C8—H81	0.92 (6)
C3—C4	1.364 (8)	C8—H82	1.02 (6)
C3—H31	0.95 (5)	C9—H91	1.02 (6)
C4—C5	1.373 (7)	C9—H92	0.99 (7)
C4—H41	0.99 (6)	C9—H93	0.97 (6)
C5—C6	1.393 (6)	S1—S2 ⁱ	2.0434 (17)
C5—H51	1.05 (6)	S1—S2	2.0434 (17)
C6—C7	1.467 (6)		
<i>Les angles</i>			
C2—C1—C6	119.4 (4)	C6—C7—O2	112.7 (4)
C2—C1—S2	121.4 (4)	C6—C7—O1	124.8 (4)
C6—C1—S2	119.1 (3)	O2—C7—O1	122.5 (4)

ANNEXES

C1—C2—C3	119.8 (5)	C9—C8—O2	107.2 (4)
C1—C2—H21	120 (3)	C9—C8—H81	112 (4)
C3—C2—H21	120 (3)	O2—C8—H81	108 (3)
C2—C3—C4	121.0 (4)	C9—C8—H82	112 (3)
C2—C3—H31	115 (3)	O2—C8—H82	107 (3)
C4—C3—H31	124 (3)	H81—C8—H82	111 (4)
C3—C4—C5	119.3 (5)	C8—C9—H91	111 (3)
C3—C4—H41	124 (3)	C8—C9—H92	115 (4)
C5—C4—H41	117 (3)	H91—C9—H92	104 (5)
C4—C5—C6	121.6 (5)	C8—C9—H93	110 (4)
C4—C5—H51	119 (3)	H91—C9—H93	106 (5)
C6—C5—H51	120 (3)	H92—C9—H93	110 (5)
C1—C6—C5	118.8 (4)	S2 ¹ —S1—S2	106.91 (11)
C1—C6—C7	120.7 (4)	C1—S2—S1	105.12 (16)
C5—C6—C7	120.4 (4)	C8—O2—C7	115.1 (3)

ANNEXES
Du
CHAPITRE II

Annexe 01



La 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiole-3-one.

Tableau 01. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotope (\AA^2) :

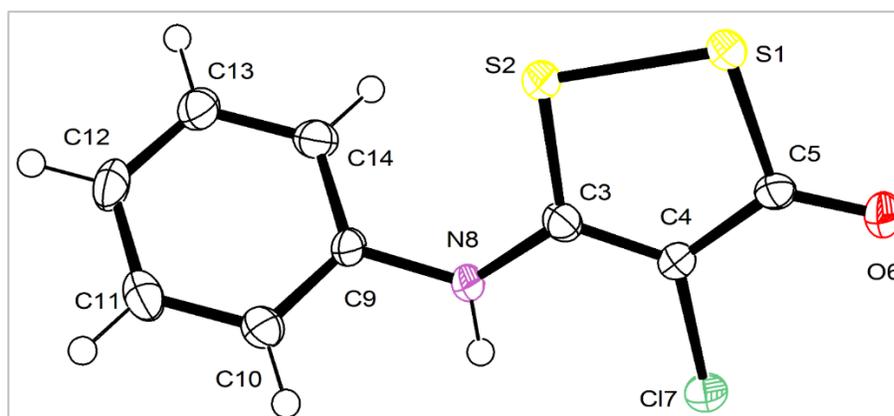
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.65286 (6)	0.53082 (7)	0.38502 (6)	0.0173
S2	0.59380 (7)	0.28367 (7)	0.33822 (7)	0.0182
C3	0.4325 (2)	0.3208 (3)	0.1897 (2)	0.0161
C4	0.4052 (2)	0.4996 (3)	0.1666 (2)	0.0145
C5	0.5024 (2)	0.6089 (3)	0.2519 (2)	0.0145
Cl6	0.48670 (7)	0.82139 (7)	0.23385 (7)	0.0207
Cl7	0.25439 (6)	0.56383 (7)	0.03087 (6)	0.0195
O8	0.3614 (2)	0.2041 (2)	0.1230 (2)	0.0232

Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (\AA^2) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0155 (3)	0.0155 (3)	0.0199 (3)	0.00018 (18)	-0.0002 (2)	-0.00018 (19)
S2	0.0196 (3)	0.0133 (3)	0.0210 (3)	0.00319 (19)	0.0008 (2)	0.00174 (19)
C3	0.0178 (10)	0.0132 (10)	0.0175 (10)	0.0016 (8)	0.0032 (8)	-0.0001 (8)
C4	0.0151 (9)	0.0133 (9)	0.0149 (10)	0.0020 (8)	0.0018 (8)	-0.0007 (8)
C5	0.0152 (9)	0.0131 (10)	0.0156 (10)	0.0022 (7)	0.0039 (8)	0.0008 (8)
Cl6	0.0220 (3)	0.0111 (3)	0.0280 (3)	-0.00152 (18)	0.0007 (2)	-0.00077 (19)
Cl7	0.0199 (3)	0.0157 (3)	0.0207 (3)	0.00089 (19)	-0.0038 (2)	0.00105 (19)
O8	0.0283 (9)	0.0126 (8)	0.0270 (9)	-0.0034 (6)	-0.0018 (7)	-0.0025 (6)

Tableau 03. Paramètres géométriques (Å, °) :

<i>Distances</i>			
S1—S2	2.0521 (8)	C3—O8	1.212 (3)
S1—C5	1.728 (2)	C4—C5	1.353 (3)
S2—C3	1.785 (2)	C4—Cl7	1.707 (2)
C3—C4	1.447 (3)	C5—Cl6	1.696 (2)
<i>Angles</i>			
S2—S1—C5	93.88 (8)	C3—C4—Cl7	118.83 (17)
S1—S2—C3	97.60 (8)	C5—C4—Cl7	122.75 (18)
S2—C3—C4	110.94 (16)	S1—C5—C4	119.11 (18)
S2—C3—O8	120.71 (17)	S1—C5—Cl6	117.45 (13)
C4—C3—O8	128.3 (2)	C4—C5—Cl6	123.43 (17)
C3—C4—C5	118.4 (2)		

Annexe 02**La 5-aniline-3H-4-chloro-2,3-dithiole-3-one.****Tableau 01.** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotope (Å²) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
S1	0.9772 (3)	0.66331 (5)	0.65293 (9)	0.0245
S2	0.8932 (3)	0.60518 (5)	0.51592 (9)	0.0236
C3	0.6605 (12)	0.6630 (2)	0.4331 (4)	0.0220
C4	0.6087 (12)	0.7208 (2)	0.4813 (4)	0.0212
C5	0.7448 (12)	0.7319 (2)	0.5925 (4)	0.0216

ANNEXES

O6	0.7259 (10)	0.78060 (16)	0.6465 (3)	0.0299
Cl7	0.3850 (3)	0.78231 (5)	0.40834 (9)	0.0294
N8	0.5500 (11)	0.64918 (18)	0.3272 (3)	0.0232
C9	0.6041 (13)	0.5905 (2)	0.2735 (3)	0.0218
C10	0.7287 (13)	0.5929 (2)	0.1738 (4)	0.0257
C11	0.7676 (13)	0.5366 (3)	0.1182 (4)	0.0288
C12	0.6940 (14)	0.4775 (2)	0.1607 (4)	0.0290
C13	0.5678 (13)	0.4752 (2)	0.2596 (4)	0.0274
C14	0.5209 (13)	0.5316 (2)	0.3163 (4)	0.0266
H101	0.7838	0.6327	0.1459	0.0308*
H111	0.8502	0.5382	0.0512	0.0351*
H121	0.7281	0.4394	0.1235	0.0353*
H131	0.5129	0.4352	0.2879	0.0330*
H141	0.4324	0.5298	0.3825	0.0320*
H81	0.458 (14)	0.6801 (12)	0.2864 (18)	0.0279*

Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (Å²) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0318 (6)	0.0215 (5)	0.0180 (5)	0.0009 (5)	-0.0023 (4)	-0.0008 (4)
S2	0.0313 (6)	0.0198 (5)	0.0184 (5)	0.0034 (4)	-0.0001 (4)	-0.0008 (4)
C3	0.025 (2)	0.023 (2)	0.0180 (19)	-0.0024 (18)	0.0046 (16)	0.0000 (16)
C4	0.027 (2)	0.0169 (19)	0.020 (2)	0.0009 (17)	0.0025 (17)	0.0003 (15)
C5	0.027 (2)	0.0182 (18)	0.0195 (19)	-0.0046 (18)	0.0039 (16)	0.0024 (15)
O6	0.043 (2)	0.0218 (16)	0.0222 (16)	0.0002 (15)	-0.0040 (15)	-0.0048 (12)
Cl7	0.0421 (7)	0.0216 (5)	0.0231 (5)	0.0071 (5)	0.0003 (5)	0.0029 (4)
N8	0.036 (2)	0.0176 (16)	0.0144 (16)	0.0023 (16)	-0.0012 (15)	-0.0022 (13)
C9	0.031 (2)	0.0161 (18)	0.0167 (19)	-0.0006 (18)	-0.0023 (16)	-0.0028 (15)
C10	0.031 (2)	0.025 (2)	0.0195 (19)	-0.0011 (19)	-0.0005 (17)	-0.0004 (17)
C11	0.030 (2)	0.036 (3)	0.020 (2)	0.003 (2)	0.0036 (17)	-0.0052 (19)
C12	0.033 (2)	0.023 (2)	0.029 (2)	0.003 (2)	-0.0006 (19)	-0.0103 (18)
C13	0.033 (2)	0.023 (2)	0.025 (2)	0.004 (2)	-0.0014 (18)	-0.0012 (18)
C14	0.032 (2)	0.024 (2)	0.022 (2)	-0.003 (2)	0.0008 (18)	0.0028 (17)

Tableau 03. Paramètres géométriques (Å, °) :

<i>Distances</i>			
S1—S2	2.0605 (15)	C9—C14	1.391 (6)
S1—C5	1.789 (5)	C10—C11	1.376 (7)
S2—C3	1.738 (5)	C10—H101	0.932
C3—C4	1.367 (6)	C11—C12	1.382 (7)
C3—N8	1.342 (5)	C11—H111	0.936
C4—C5	1.410 (6)	C12—C13	1.390 (7)
C4—C17	1.721 (4)	C12—H121	0.934
C5—O6	1.220 (5)	C13—C14	1.391 (6)
N8—C9	1.417 (5)	C13—H131	0.940
N8—H81	0.859 (19)	C14—H141	0.939
C9—C10	1.396 (6)		
<i>Angles</i>			
S2—S1—C5	96.84 (15)	C10—C9—C14	120.1 (4)
S1—S2—C3	94.51 (16)	C9—C10—C11	119.5 (5)
S2—C3—C4	116.8 (3)	C9—C10—H101	119.4
S2—C3—N8	118.9 (3)	C11—C10—H101	121.2
C4—C3—N8	124.3 (4)	C10—C11—C12	121.2 (5)
C3—C4—C5	120.5 (4)	C10—C11—H111	119.4
C3—C4—C17	121.5 (3)	C12—C11—H111	119.4
C5—C4—C17	118.0 (3)	C11—C12—C13	119.3 (4)
S1—C5—C4	111.4 (3)	C11—C12—H121	120.6
S1—C5—O6	120.2 (3)	C13—C12—H121	120.2
C4—C5—O6	128.4 (4)	C12—C13—C14	120.5 (5)
C3—N8—C9	126.2 (4)	C12—C13—H131	119.4
C3—N8—H81	116.9 (14)	C14—C13—H131	120.1
C9—N8—H81	116.6 (14)	C9—C14—C13	119.4 (4)
N8—C9—C10	118.8 (4)	C9—C14—H141	120.5
N8—C9—C14	121.0 (4)	C13—C14—H141	120.1

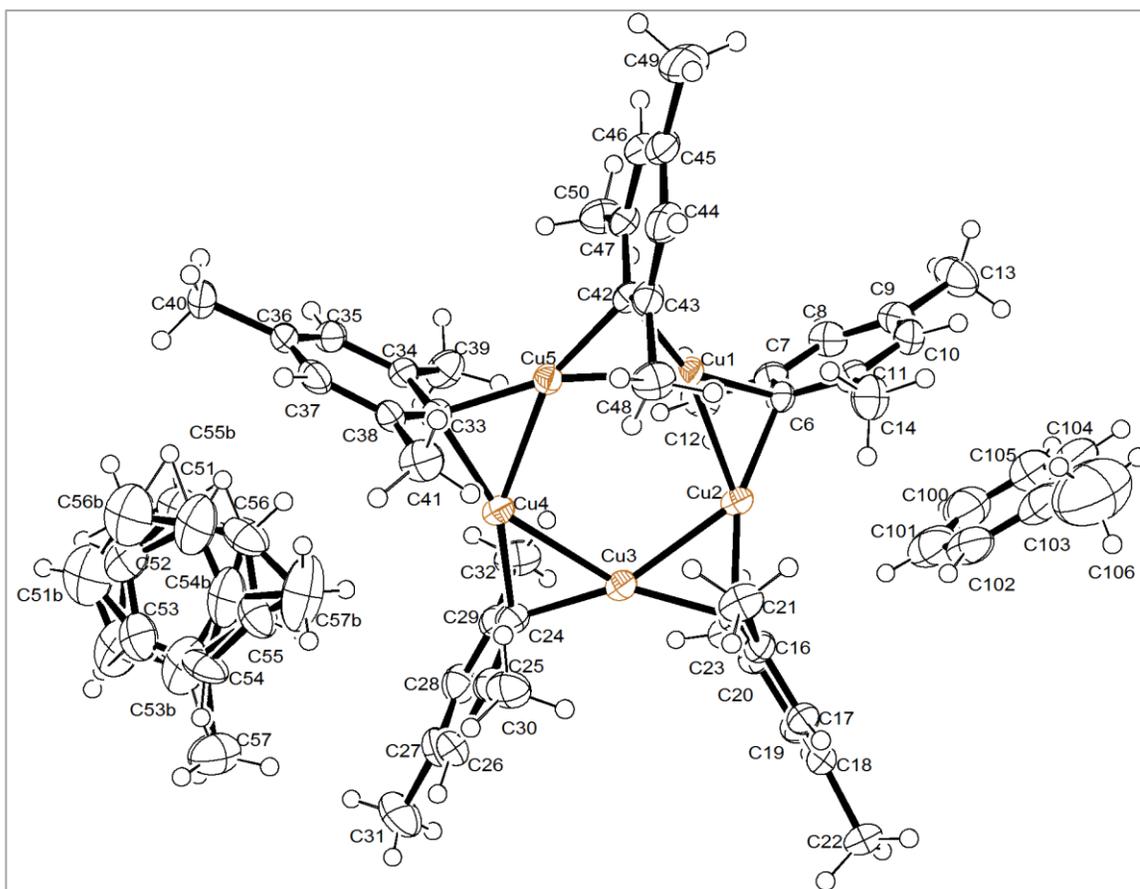
Tableau 04. Paramètres géométriques des liaisons hydrogène (Å, °) :

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C10—H101...O6 ⁱ	0.93	2.50	3.320 (7)	147 (1)
N8—H81...O6 ⁱⁱ	0.86	1.99	2.794 (7)	155 (2)

Codes de Symétrie : (i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

ANNEXES
Du
CHAPITRE III

Annexe 01



Le cluster pentamérique du mésitylcuivre.

Tableau 01. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotope (\AA^2) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cu1	0.75908 (4)	0.51505 (2)	0.74194 (2)	0.02802 (10)	
Cu2	0.76894 (4)	0.43878 (2)	0.66089 (2)	0.02776 (10)	
Cu3	0.65963 (4)	0.35117 (2)	0.69502 (2)	0.02930 (10)	
Cu4	0.55219 (4)	0.37665 (2)	0.78258 (2)	0.02907 (10)	
Cu5	0.65218 (4)	0.47502 (2)	0.82248 (2)	0.02716 (10)	
C6	0.7800 (3)	0.52862 (15)	0.65297 (15)	0.0282 (7)	
C7	0.6762 (3)	0.55585 (16)	0.61160 (17)	0.0324 (7)	
C8	0.6943 (4)	0.60421 (17)	0.57262 (18)	0.0391 (9)	
H81	0.623069	0.621933	0.545231	0.047*	
C9	0.8135 (4)	0.62728 (17)	0.57265 (18)	0.0404 (9)	

ANNEXES

C10	0.9153 (4)	0.60040 (17)	0.61216 (18)	0.0382 (8)
H10	0.997764	0.615321	0.612327	0.046*
C11	0.9006 (3)	0.55186 (16)	0.65193 (16)	0.0303 (7)
C12	0.5436 (4)	0.53253 (18)	0.6085 (2)	0.0439 (9)
H121	0.516531	0.508536	0.569495	0.066*
H122	0.486160	0.567097	0.608264	0.066*
H123	0.542213	0.506844	0.645804	0.066*
C13	0.8323 (5)	0.6801 (2)	0.5300 (2)	0.0584 (13)
H131	0.749840	0.695388	0.507755	0.088*
H132	0.880661	0.666310	0.498683	0.088*
H133	0.878587	0.712767	0.556068	0.088*
C14	1.0166 (4)	0.5246 (2)	0.6938 (2)	0.0452 (10)
H141	1.091961	0.546046	0.686687	0.068*
H142	1.022565	0.481366	0.683324	0.068*
H143	1.010814	0.528635	0.738716	0.068*
C15	0.7900 (3)	0.35169 (14)	0.64153 (15)	0.0262 (7)
C16	0.9061 (3)	0.32588 (15)	0.67128 (16)	0.0281 (7)
C17	0.9646 (3)	0.28293 (15)	0.63964 (17)	0.0302 (7)
H171	1.042645	0.265784	0.660878	0.036*
C18	0.9127 (4)	0.26434 (15)	0.57811 (18)	0.0333 (8)
C19	0.7996 (3)	0.29037 (16)	0.54750 (17)	0.0328 (8)
H191	0.763491	0.278738	0.504906	0.039*
C20	0.7379 (3)	0.33324 (15)	0.57805 (16)	0.0298 (7)
C21	0.9701 (4)	0.34368 (18)	0.73825 (18)	0.0409 (9)
H211	1.013271	0.308130	0.760404	0.061*
H212	0.906660	0.358487	0.761332	0.061*
H213	1.031845	0.375967	0.736491	0.061*
C22	0.9730 (4)	0.21451 (18)	0.5462 (2)	0.0456 (10)
H221	0.937149	0.214703	0.500272	0.068*
H222	0.956656	0.174998	0.564249	0.068*
H223	1.064325	0.221421	0.553348	0.068*
C23	0.6130 (4)	0.35825 (19)	0.54269 (19)	0.0448 (10)
H231	0.612986	0.402726	0.546824	0.067*
H232	0.544470	0.341075	0.560815	0.067*
H233	0.600347	0.347190	0.497472	0.067*
C24	0.5222 (4)	0.30588 (16)	0.72278 (17)	0.0331 (8)
C25	0.5645 (4)	0.24731 (17)	0.74668 (17)	0.0360 (8)

ANNEXES

C26	0.4906 (4)	0.19555 (17)	0.7275 (2)	0.0417 (9)
H261	0.520537	0.156749	0.743607	0.050*
C27	0.3750 (4)	0.19975 (19)	0.6857 (2)	0.0467 (10)
C28	0.3331 (4)	0.25657 (19)	0.6625 (2)	0.0425 (9)
H281	0.253722	0.259861	0.633796	0.051*
C29	0.4040 (3)	0.30901 (17)	0.68005 (18)	0.0350 (8)
C30	0.6906 (4)	0.23943 (18)	0.7904 (2)	0.0466 (10)
H301	0.707628	0.274408	0.819353	0.070*
H302	0.756319	0.236743	0.765125	0.070*
H303	0.690409	0.201989	0.815316	0.070*
C31	0.2972 (5)	0.1430 (2)	0.6643 (3)	0.0716 (16)
H311	0.279323	0.140508	0.617562	0.107*
H312	0.217540	0.145042	0.679181	0.107*
H313	0.344590	0.106781	0.682244	0.107*
C32	0.3519 (4)	0.36899 (19)	0.6508 (2)	0.0505 (11)
H321	0.274321	0.379031	0.665445	0.076*
H322	0.333233	0.365455	0.604172	0.076*
H323	0.414545	0.401255	0.663870	0.076*
C33	0.5204 (3)	0.42835 (15)	0.85381 (16)	0.0295 (7)
C34	0.4050 (3)	0.46131 (15)	0.84273 (17)	0.0293 (7)
C35	0.3407 (4)	0.47017 (17)	0.8918 (2)	0.0382 (9)
H351	0.263426	0.492171	0.883333	0.046*
C36	0.3859 (4)	0.44795 (17)	0.95249 (19)	0.0390 (9)
C37	0.4995 (4)	0.41702 (16)	0.96411 (18)	0.0387 (9)
H371	0.533112	0.402613	1.006009	0.046*
C38	0.5659 (3)	0.40646 (15)	0.91637 (17)	0.0305 (7)
C39	0.3473 (4)	0.48595 (19)	0.77748 (19)	0.0435 (9)
H391	0.276704	0.459875	0.757403	0.065*
H392	0.411254	0.486536	0.751047	0.065*
H393	0.316519	0.527451	0.781604	0.065*
C40	0.3125 (5)	0.4562 (2)	1.0046 (2)	0.0560 (13)
H401	0.371332	0.462270	1.045528	0.084*
H402	0.260978	0.419924	1.007078	0.084*
H403	0.257346	0.491946	0.995105	0.084*
C41	0.6888 (4)	0.37165 (19)	0.9330 (2)	0.0455 (10)
H411	0.717411	0.361226	0.893812	0.068*
H412	0.676043	0.334211	0.955844	0.068*

ANNEXES

H413	0.752806	0.396941	0.960271	0.068*	
C42	0.7755 (3)	0.54304 (15)	0.83142 (15)	0.0283 (7)	
C43	0.8934 (3)	0.53070 (16)	0.87172 (17)	0.0313 (7)	
C44	0.9573 (4)	0.57728 (19)	0.90983 (18)	0.0404 (9)	
H441	1.035567	0.568231	0.937653	0.048*	
C45	0.9106 (4)	0.63610 (18)	0.90846 (19)	0.0397 (9)	
C46	0.7949 (4)	0.64817 (17)	0.86950 (18)	0.0360 (8)	
H461	0.761136	0.688211	0.868449	0.043*	
C47	0.7268 (3)	0.60327 (16)	0.83188 (16)	0.0313 (7)	
C48	0.9522 (4)	0.46815 (18)	0.8741 (2)	0.0425 (9)	
H481	1.026842	0.469638	0.854839	0.064*	
H482	0.890764	0.439324	0.850431	0.064*	
H483	0.977246	0.454881	0.918636	0.064*	
C49	0.9834 (5)	0.6862 (2)	0.9482 (2)	0.0623 (14)	
H491	0.929403	0.705756	0.973900	0.093*	
H492	1.009974	0.716562	0.920031	0.093*	
H493	1.058065	0.668959	0.976429	0.093*	
C50	0.5992 (4)	0.61940 (18)	0.7921 (2)	0.0439 (9)	
H501	0.589411	0.663806	0.790359	0.066*	
H502	0.532807	0.601417	0.811194	0.066*	
H503	0.592309	0.603462	0.748718	0.066*	
C51	0.1429 (8)	0.3162 (4)	0.8950 (6)	0.054 (2)	0.711 (9)
H51	0.127457	0.354446	0.912630	0.064*	0.711 (9)
C52	0.0533 (7)	0.2695 (3)	0.8900 (3)	0.055 (2)	0.711 (9)
H52	-0.024171	0.276479	0.903150	0.066*	0.711 (9)
C53	0.0770 (8)	0.2141 (4)	0.8664 (6)	0.053 (2)	0.711 (9)
H53	0.017223	0.182057	0.864345	0.063*	0.711 (9)
C54	0.1895 (9)	0.2042 (3)	0.8450 (6)	0.052 (2)	0.711 (9)
C55	0.2764 (7)	0.2505 (3)	0.8496 (4)	0.0513 (19)	0.711 (9)
H55	0.352993	0.243651	0.835555	0.062*	0.711 (9)
C56	0.2550 (7)	0.3064 (3)	0.8739 (3)	0.053 (2)	0.711 (9)
H56	0.315675	0.338031	0.876308	0.064*	0.711 (9)
C57	0.2130 (7)	0.1413 (3)	0.8214 (4)	0.070 (2)	0.711 (9)
H57A	0.242582	0.114430	0.857998	0.105*	0.711 (9)
H57B	0.277307	0.143598	0.795301	0.105*	0.711 (9)
H57C	0.134358	0.125127	0.795698	0.105*	0.711 (9)
C51B	-0.012 (2)	0.2507 (10)	0.8934 (10)	0.083 (5)	0.289 (9)

ANNEXES

H51B	-0.093383	0.248699	0.903152	0.099*	0.289 (9)
C52B	0.041 (3)	0.2025 (12)	0.8669 (17)	0.078 (6)	0.289 (9)
H52B	-0.010063	0.167115	0.856742	0.094*	0.289 (9)
C53B	0.165 (3)	0.2006 (11)	0.8533 (17)	0.072 (6)	0.289 (9)
H53B	0.201138	0.164927	0.839292	0.087*	0.289 (9)
C54B	0.2299 (18)	0.2583 (10)	0.8631 (9)	0.067 (5)	0.289 (9)
C55B	0.177 (3)	0.3062 (11)	0.8896 (16)	0.073 (5)	0.289 (9)
H55B	0.222692	0.343338	0.897422	0.088*	0.289 (9)
C56B	0.064 (2)	0.3024 (11)	0.9048 (11)	0.086 (5)	0.289 (9)
H56B	0.033212	0.336589	0.924286	0.103*	0.289 (9)
C57B	0.3570 (18)	0.2741 (13)	0.8513 (11)	0.105 (7)	0.289 (9)
H57D	0.409959	0.237470	0.855735	0.158*	0.289 (9)
H57E	0.396476	0.304786	0.882293	0.158*	0.289 (9)
H57F	0.348259	0.290442	0.807974	0.158*	0.289 (9)
C100	0.8346 (12)	0.5103 (5)	0.4476 (6)	0.073 (3)	0.5
H100	0.753164	0.514750	0.421038	0.087*	0.5
C101	0.8640 (11)	0.4637 (5)	0.4925 (5)	0.071 (3)	0.5
H101	0.801674	0.435202	0.498953	0.085*	0.5
C102	0.9914 (10)	0.4601 (5)	0.5285 (6)	0.060 (3)	0.5
H102	1.015554	0.428673	0.559184	0.071*	0.5
C103	1.0798 (9)	0.5036 (5)	0.5178 (5)	0.066 (2)	0.5
C104	1.0543 (11)	0.5534 (6)	0.4761 (7)	0.072 (3)	0.5
H104	1.112118	0.584500	0.470540	0.086*	0.5
C105	0.9314 (10)	0.5489 (5)	0.4450 (6)	0.070 (3)	0.5
H105	0.907986	0.580126	0.414111	0.084*	0.5
C106	1.2170 (13)	0.5092 (11)	0.5525 (12)	0.158 (7)	0.5
H10A	1.263420	0.472597	0.544809	0.236*	0.5
H10B	1.220827	0.513639	0.598452	0.236*	0.5
H10C	1.255114	0.545074	0.536750	0.236*	0.5

Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (Å²) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0314 (2)	0.0305 (2)	0.0233 (2)	0.00161 (17)	0.00831 (17)	-0.00144 (16)
Cu2	0.0315 (2)	0.0270 (2)	0.0245 (2)	0.00501 (16)	0.00512 (17)	-0.00139 (16)
Cu3	0.0317 (2)	0.0296 (2)	0.0269 (2)	0.00419 (17)	0.00696 (17)	-0.00072 (16)
Cu4	0.0318 (2)	0.0286 (2)	0.0271 (2)	0.00458 (17)	0.00684 (17)	-0.00131 (16)

ANNEXES

Cu5	0.0284 (2)	0.0286 (2)	0.0255 (2)	0.00106 (16)	0.00778 (16)	0.00077 (16)
C6	0.0356 (18)	0.0293 (16)	0.0211 (15)	0.0009 (14)	0.0093 (14)	0.0018 (13)
C7	0.0355 (19)	0.0320 (18)	0.0288 (17)	0.0031 (15)	0.0043 (15)	-0.0019 (14)
C8	0.047 (2)	0.0371 (19)	0.0301 (19)	0.0042 (17)	0.0003 (17)	0.0050 (15)
C9	0.061 (3)	0.0332 (19)	0.0272 (18)	-0.0037 (18)	0.0105 (18)	0.0002 (15)
C10	0.042 (2)	0.040 (2)	0.037 (2)	-0.0060 (17)	0.0170 (17)	-0.0024 (16)
C11	0.0342 (18)	0.0341 (18)	0.0226 (16)	0.0028 (14)	0.0054 (14)	-0.0009 (13)
C12	0.035 (2)	0.040 (2)	0.052 (2)	0.0043 (17)	0.0004 (18)	0.0056 (18)
C13	0.085 (4)	0.043 (2)	0.045 (3)	-0.011 (2)	0.011 (2)	0.012 (2)
C14	0.032 (2)	0.057 (3)	0.044 (2)	0.0002 (18)	0.0046 (18)	0.0043 (19)
C15	0.0318 (17)	0.0260 (15)	0.0226 (15)	0.0047 (13)	0.0097 (13)	-0.0001 (12)
C16	0.0308 (17)	0.0298 (17)	0.0247 (16)	0.0033 (13)	0.0081 (14)	0.0003 (13)
C17	0.0282 (17)	0.0287 (16)	0.0347 (18)	0.0034 (14)	0.0084 (14)	0.0002 (14)
C18	0.0385 (19)	0.0283 (17)	0.0374 (19)	-0.0017 (15)	0.0182 (16)	-0.0032 (15)
C19	0.040 (2)	0.0329 (18)	0.0256 (17)	-0.0027 (15)	0.0060 (15)	-0.0040 (14)
C20	0.0355 (18)	0.0283 (16)	0.0251 (16)	0.0028 (14)	0.0053 (14)	0.0000 (13)
C21	0.044 (2)	0.045 (2)	0.0299 (19)	0.0097 (18)	-0.0012 (17)	-0.0033 (16)
C22	0.053 (2)	0.035 (2)	0.054 (3)	0.0049 (18)	0.024 (2)	-0.0100 (18)
C23	0.048 (2)	0.046 (2)	0.034 (2)	0.0110 (18)	-0.0051 (18)	-0.0047 (17)
C24	0.040 (2)	0.0320 (18)	0.0279 (17)	-0.0013 (15)	0.0078 (15)	-0.0057 (14)
C25	0.045 (2)	0.0350 (19)	0.0310 (19)	0.0028 (16)	0.0146 (16)	-0.0002 (15)
C26	0.053 (2)	0.0311 (19)	0.047 (2)	-0.0046 (17)	0.022 (2)	0.0048 (16)
C27	0.044 (2)	0.045 (2)	0.055 (3)	-0.0131 (19)	0.022 (2)	-0.0010 (19)
C28	0.033 (2)	0.051 (2)	0.045 (2)	-0.0064 (17)	0.0092 (17)	-0.0045 (18)
C29	0.0347 (19)	0.0371 (19)	0.0345 (19)	-0.0001 (15)	0.0102 (15)	-0.0053 (15)
C30	0.055 (3)	0.037 (2)	0.045 (2)	0.0090 (19)	0.005 (2)	0.0061 (18)
C31	0.063 (3)	0.055 (3)	0.100 (4)	-0.028 (3)	0.024 (3)	-0.003 (3)
C32	0.047 (2)	0.046 (2)	0.052 (3)	0.0104 (19)	-0.004 (2)	-0.006 (2)
C33	0.0324 (18)	0.0281 (16)	0.0291 (17)	0.0018 (14)	0.0091 (14)	-0.0004 (13)
C34	0.0284 (17)	0.0268 (16)	0.0343 (18)	-0.0017 (13)	0.0098 (14)	-0.0024 (14)
C35	0.0335 (19)	0.0342 (19)	0.051 (2)	-0.0065 (15)	0.0193 (18)	-0.0104 (17)
C36	0.052 (2)	0.0314 (18)	0.041 (2)	-0.0178 (17)	0.0274 (19)	-0.0126 (16)
C37	0.060 (3)	0.0305 (18)	0.0273 (18)	-0.0154 (17)	0.0125 (17)	0.0002 (14)
C38	0.0383 (19)	0.0250 (16)	0.0302 (17)	-0.0049 (14)	0.0116 (15)	0.0021 (13)
C39	0.041 (2)	0.050 (2)	0.039 (2)	0.0135 (18)	0.0074 (18)	0.0012 (18)
C40	0.072 (3)	0.052 (3)	0.058 (3)	-0.026 (2)	0.046 (3)	-0.018 (2)
C41	0.053 (3)	0.045 (2)	0.035 (2)	0.0084 (19)	0.0018 (19)	0.0071 (17)

ANNEXES

C42	0.0319 (17)	0.0309 (17)	0.0236 (16)	-0.0005 (14)	0.0096 (14)	-0.0031 (13)
C43	0.0310 (17)	0.0356 (18)	0.0289 (17)	-0.0009 (14)	0.0095 (14)	-0.0011 (14)
C44	0.0333 (19)	0.055 (2)	0.0322 (19)	-0.0045 (17)	0.0064 (16)	-0.0118 (17)
C45	0.039 (2)	0.045 (2)	0.039 (2)	-0.0094 (17)	0.0170 (17)	-0.0166 (17)
C46	0.043 (2)	0.0317 (18)	0.037 (2)	0.0009 (16)	0.0154 (17)	-0.0055 (15)
C47	0.0388 (19)	0.0321 (17)	0.0257 (17)	-0.0008 (15)	0.0127 (15)	-0.0038 (14)
C48	0.038 (2)	0.043 (2)	0.044 (2)	0.0059 (17)	0.0027 (18)	-0.0044 (18)
C49	0.052 (3)	0.067 (3)	0.067 (3)	-0.015 (2)	0.013 (2)	-0.038 (3)
C50	0.042 (2)	0.038 (2)	0.048 (2)	0.0091 (17)	0.0032 (19)	-0.0033 (18)
C51	0.067 (6)	0.052 (4)	0.038 (4)	-0.002 (4)	0.001 (5)	0.004 (3)
C52	0.063 (5)	0.071 (5)	0.026 (3)	0.009 (4)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
C53	0.054 (5)	0.067 (5)	0.034 (4)	-0.005 (4)	0.001 (4)	0.012 (3)
C54	0.084 (6)	0.031 (3)	0.034 (5)	-0.018 (3)	-0.004 (4)	-0.004 (3)
C55	0.053 (5)	0.054 (4)	0.044 (4)	-0.018 (3)	0.004 (3)	0.003 (3)
C56	0.067 (5)	0.042 (3)	0.043 (4)	-0.017 (3)	-0.005 (3)	0.000 (3)
C57	0.060 (5)	0.063 (5)	0.085 (6)	0.000 (4)	0.011 (4)	-0.020 (4)
C51B	0.092 (11)	0.107 (11)	0.041 (7)	0.013 (9)	-0.003 (8)	0.028 (8)
C52B	0.088 (11)	0.109 (12)	0.035 (8)	0.027 (9)	0.006 (8)	0.022 (8)
C53B	0.078 (11)	0.104 (11)	0.032 (7)	0.027 (9)	0.005 (8)	0.024 (8)
C54B	0.067 (10)	0.107 (11)	0.027 (6)	0.011 (8)	0.009 (7)	0.026 (7)
C55B	0.075 (11)	0.111 (11)	0.032 (8)	0.020 (9)	0.009 (8)	0.023 (8)
C56B	0.092 (11)	0.115 (11)	0.046 (8)	0.013 (9)	0.001 (8)	0.024 (8)
C57B	0.081 (14)	0.178 (18)	0.062 (11)	0.010 (14)	0.030 (11)	0.024 (13)
C100	0.087 (7)	0.067 (6)	0.069 (6)	0.006 (5)	0.027 (6)	-0.010 (5)
C101	0.104 (7)	0.062 (5)	0.053 (5)	0.021 (5)	0.031 (5)	0.001 (4)
C102	0.102 (8)	0.044 (5)	0.039 (5)	0.019 (5)	0.029 (5)	0.008 (4)
C103	0.073 (6)	0.069 (5)	0.065 (5)	0.008 (5)	0.032 (5)	-0.020 (5)
C104	0.072 (6)	0.071 (6)	0.079 (6)	0.011 (5)	0.031 (6)	-0.014 (6)
C105	0.072 (6)	0.065 (5)	0.079 (6)	-0.002 (5)	0.030 (5)	-0.016 (5)
C106	0.133 (14)	0.173 (16)	0.161 (15)	0.013 (13)	0.018 (13)	-0.058 (14)

Tableau 03. Paramètres géométriques (Å, °) :

<i>Les distances (Å)</i>			
Cu1—C42	1.985 (3)	C35—H351	0.9500
Cu1—C6	1.987 (3)	C36—C37	1.381 (6)
Cu1—Cu2	2.4291 (6)	C36—C40	1.508 (5)

ANNEXES

Cu1—Cu5	2.4302 (6)	C37—C38	1.384 (5)
Cu2—C15	1.979 (3)	C37—H371	0.9500
Cu2—C6	1.984 (3)	C38—C41	1.512 (5)
Cu2—Cu3	2.4464 (6)	C39—H391	0.9800
Cu3—C24	1.978 (4)	C39—H392	0.9800
Cu3—C15	1.992 (3)	C39—H393	0.9800
Cu3—Cu4	2.4652 (6)	C40—H401	0.9800
Cu4—C33	1.987 (3)	C40—H402	0.9800
Cu4—C24	1.996 (3)	C40—H403	0.9800
Cu4—Cu5	2.4857 (6)	C41—H411	0.9800
Cu5—C33	1.981 (3)	C41—H412	0.9800
Cu5—C42	1.985 (3)	C41—H413	0.9800
C6—C11	1.405 (5)	C42—C43	1.411 (5)
C6—C7	1.411 (5)	C42—C47	1.424 (5)
C7—C8	1.389 (5)	C43—C44	1.399 (5)
C7—C12	1.511 (5)	C43—C48	1.509 (5)
C8—C9	1.385 (6)	C44—C45	1.384 (6)
C8—H81	0.9500	C44—H441	0.9500
C9—C10	1.375 (6)	C45—C46	1.379 (6)
C9—C13	1.515 (5)	C45—C49	1.509 (5)
C10—C11	1.393 (5)	C46—C47	1.385 (5)
C10—H10	0.9500	C46—H461	0.9500
C11—C14	1.508 (5)	C47—C50	1.508 (5)
C12—H121	0.9800	C48—H481	0.9800
C12—H122	0.9800	C48—H482	0.9800
C12—H123	0.9800	C48—H483	0.9800
C13—H131	0.9800	C49—H491	0.9800
C13—H132	0.9800	C49—H492	0.9800
C13—H133	0.9800	C49—H493	0.9800
C14—H141	0.9800	C50—H501	0.9800
C14—H142	0.9800	C50—H502	0.9800
C14—H143	0.9800	C50—H503	0.9800
C15—C16	1.405 (5)	C51—C56	1.395 (7)
C15—C20	1.419 (5)	C51—C52	1.399 (7)
C16—C17	1.387 (5)	C51—H51	0.9500
C16—C21	1.510 (5)	C52—C53	1.362 (7)
C17—C18	1.383 (5)	C52—H52	0.9500

ANNEXES

C17—H171	0.9500	C53—C54	1.402 (7)
C18—C19	1.387 (5)	C53—H53	0.9500
C18—C22	1.507 (5)	C54—C55	1.375 (7)
C19—C20	1.392 (5)	C54—C57	1.508 (7)
C19—H191	0.9500	C55—C56	1.370 (7)
C20—C23	1.510 (5)	C55—H55	0.9500
C21—H211	0.9800	C56—H56	0.9500
C21—H212	0.9800	C57—H57A	0.9800
C21—H213	0.9800	C57—H57B	0.9800
C22—H221	0.9800	C57—H57C	0.9800
C22—H222	0.9800	C51B—C52B	1.377 (16)
C22—H223	0.9800	C51B—C56B	1.390 (16)
C23—H231	0.9800	C51B—H51B	0.9500
C23—H232	0.9800	C52B—C53B	1.434 (16)
C23—H233	0.9800	C52B—H52B	0.9500
C24—C29	1.412 (5)	C53B—C54B	1.441 (15)
C24—C25	1.423 (5)	C53B—H53B	0.9500
C25—C26	1.401 (5)	C54B—C55B	1.376 (16)
C25—C30	1.497 (6)	C54B—C57B	1.490 (15)
C26—C27	1.383 (6)	C55B—C56B	1.333 (16)
C26—H261	0.9500	C55B—H55B	0.9500
C27—C28	1.383 (6)	C56B—H56B	0.9500
C27—C31	1.521 (6)	C57B—H57D	0.9800
C28—C29	1.391 (5)	C57B—H57E	0.9800
C28—H281	0.9500	C57B—H57F	0.9800
C29—C32	1.515 (5)	C100—C105	1.357 (8)
C30—H301	0.9800	C100—C101	1.394 (8)
C30—H302	0.9800	C100—H100	0.9500
C30—H303	0.9800	C101—C102	1.437 (8)
C31—H311	0.9800	C101—H101	0.9500
C31—H312	0.9800	C102—C103	1.404 (8)
C31—H313	0.9800	C102—H102	0.9500
C32—H321	0.9800	C103—C104	1.401 (8)
C32—H322	0.9800	C103—C106	1.522 (8)
C32—H323	0.9800	C104—C105	1.362 (8)
C33—C38	1.413 (5)	C104—H104	0.9500
C33—C34	1.420 (5)	C105—H105	0.9500

ANNEXES

C34—C35	1.388 (5)	C106—H10A	0.9800
C34—C39	1.508 (5)	C106—H10B	0.9800
C35—C36	1.380 (6)	C106—H10C	0.9800
<i>Les angles (°)</i>			
C42—Cu1—C6	150.93 (14)	C34—C33—Cu5	110.4 (2)
C42—Cu1—Cu2	153.44 (10)	C38—C33—Cu4	116.9 (2)
C6—Cu1—Cu2	52.25 (10)	C34—C33—Cu4	116.6 (2)
C42—Cu1—Cu5	52.26 (10)	Cu5—C33—Cu4	77.57 (12)
C6—Cu1—Cu5	154.10 (10)	C35—C34—C33	120.4 (3)
Cu2—Cu1—Cu5	110.82 (2)	C35—C34—C39	118.3 (3)
C15—Cu2—C6	158.45 (13)	C33—C34—C39	121.3 (3)
C15—Cu2—Cu1	147.05 (9)	C36—C35—C34	121.9 (4)
C6—Cu2—Cu1	52.33 (9)	C36—C35—H351	119.1
C15—Cu2—Cu3	52.20 (9)	C34—C35—H351	119.1
C6—Cu2—Cu3	147.95 (10)	C35—C36—C37	118.2 (3)
Cu1—Cu2—Cu3	103.47 (2)	C35—C36—C40	121.1 (4)
C24—Cu3—C15	147.19 (14)	C37—C36—C40	120.7 (4)
C24—Cu3—Cu2	157.50 (11)	C36—C37—C38	121.8 (4)
C15—Cu3—Cu2	51.72 (9)	C36—C37—H371	119.1
C24—Cu3—Cu4	52.00 (10)	C38—C37—H371	119.1
C15—Cu3—Cu4	159.53 (10)	C37—C38—C33	120.8 (3)
Cu2—Cu3—Cu4	112.44 (2)	C37—C38—C41	118.4 (3)
C33—Cu4—C24	154.91 (15)	C33—C38—C41	120.9 (3)
C33—Cu4—Cu3	153.72 (10)	C34—C39—H391	109.5
C24—Cu4—Cu3	51.35 (11)	C34—C39—H392	109.5
C33—Cu4—Cu5	51.11 (10)	H391—C39—H392	109.5
C24—Cu4—Cu5	153.85 (11)	C34—C39—H393	109.5
Cu3—Cu4—Cu5	102.61 (2)	H391—C39—H393	109.5
C33—Cu5—C42	150.74 (14)	H392—C39—H393	109.5
C33—Cu5—Cu1	155.23 (10)	C36—C40—H401	109.5
C42—Cu5—Cu1	52.25 (9)	C36—C40—H402	109.5
C33—Cu5—Cu4	51.31 (10)	H401—C40—H402	109.5
C42—Cu5—Cu4	157.29 (9)	C36—C40—H403	109.5
Cu1—Cu5—Cu4	107.88 (2)	H401—C40—H403	109.5
C11—C6—C7	117.2 (3)	H402—C40—H403	109.5
C11—C6—Cu2	115.7 (2)	C38—C41—H411	109.5

ANNEXES

C7—C6—Cu2	114.9 (3)	C38—C41—H412	109.5
C11—C6—Cu1	111.0 (2)	H411—C41—H412	109.5
C7—C6—Cu1	115.6 (2)	C38—C41—H413	109.5
Cu2—C6—Cu1	75.43 (11)	H411—C41—H413	109.5
C8—C7—C6	120.6 (3)	H412—C41—H413	109.5
C8—C7—C12	118.9 (3)	C43—C42—C47	117.6 (3)
C6—C7—C12	120.6 (3)	C43—C42—Cu1	114.9 (2)
C9—C8—C7	121.7 (4)	C47—C42—Cu1	109.5 (2)
C9—C8—H81	119.1	C43—C42—Cu5	114.8 (2)
C7—C8—H81	119.1	C47—C42—Cu5	117.2 (3)
C10—C9—C8	118.1 (3)	Cu1—C42—Cu5	75.49 (12)
C10—C9—C13	120.6 (4)	C44—C43—C42	119.5 (3)
C8—C9—C13	121.3 (4)	C44—C43—C48	119.4 (3)
C9—C10—C11	121.8 (4)	C42—C43—C48	121.1 (3)
C9—C10—H10	119.1	C45—C44—C43	122.3 (4)
C11—C10—H10	119.1	C45—C44—H441	118.8
C10—C11—C6	120.7 (3)	C43—C44—H441	118.8
C10—C11—C14	118.8 (3)	C46—C45—C44	118.3 (3)
C6—C11—C14	120.5 (3)	C46—C45—C49	120.2 (4)
C7—C12—H121	109.5	C44—C45—C49	121.5 (4)
C7—C12—H122	109.5	C45—C46—C47	121.5 (3)
H121—C12—H122	109.5	C45—C46—H461	119.2
C7—C12—H123	109.5	C47—C46—H461	119.2
H121—C12—H123	109.5	C46—C47—C42	120.8 (3)
H122—C12—H123	109.5	C46—C47—C50	118.5 (3)
C9—C13—H131	109.5	C42—C47—C50	120.7 (3)
C9—C13—H132	109.5	C43—C48—H481	109.5
H131—C13—H132	109.5	C43—C48—H482	109.5
C9—C13—H133	109.5	H481—C48—H482	109.5
H131—C13—H133	109.5	C43—C48—H483	109.5
H132—C13—H133	109.5	H481—C48—H483	109.5
C11—C14—H141	109.5	H482—C48—H483	109.5
C11—C14—H142	109.5	C45—C49—H491	109.5
H141—C14—H142	109.5	C45—C49—H492	109.5
C11—C14—H143	109.5	H491—C49—H492	109.5
H141—C14—H143	109.5	C45—C49—H493	109.5
H142—C14—H143	109.5	H491—C49—H493	109.5

ANNEXES

C16—C15—C20	117.4 (3)	H492—C49—H493	109.5
C16—C15—Cu2	115.2 (2)	C47—C50—H501	109.5
C20—C15—Cu2	115.9 (2)	C47—C50—H502	109.5
C16—C15—Cu3	114.2 (2)	H501—C50—H502	109.5
C20—C15—Cu3	111.2 (2)	C47—C50—H503	109.5
Cu2—C15—Cu3	76.07 (11)	H501—C50—H503	109.5
C17—C16—C15	120.5 (3)	H502—C50—H503	109.5
C17—C16—C21	118.3 (3)	C56—C51—C52	119.8 (7)
C15—C16—C21	121.2 (3)	C56—C51—H51	120.1
C18—C17—C16	121.9 (3)	C52—C51—H51	120.1
C18—C17—H171	119.0	C53—C52—C51	120.1 (7)
C16—C17—H171	119.0	C53—C52—H52	120.0
C17—C18—C19	118.3 (3)	C51—C52—H52	120.0
C17—C18—C22	121.2 (3)	C52—C53—C54	120.2 (7)
C19—C18—C22	120.4 (3)	C52—C53—H53	119.9
C18—C19—C20	121.2 (3)	C54—C53—H53	119.9
C18—C19—H191	119.4	C55—C54—C53	119.2 (6)
C20—C19—H191	119.4	C55—C54—C57	122.7 (7)
C19—C20—C15	120.6 (3)	C53—C54—C57	118.0 (6)
C19—C20—C23	118.4 (3)	C56—C55—C54	121.5 (7)
C15—C20—C23	120.9 (3)	C56—C55—H55	119.2
C16—C21—H211	109.5	C54—C55—H55	119.2
C16—C21—H212	109.5	C55—C56—C51	119.2 (6)
H211—C21—H212	109.5	C55—C56—H56	120.4
C16—C21—H213	109.5	C51—C56—H56	120.4
H211—C21—H213	109.5	C54—C57—H57A	109.5
H212—C21—H213	109.5	C54—C57—H57B	109.5
C18—C22—H221	109.5	H57A—C57—H57B	109.5
C18—C22—H222	109.5	C54—C57—H57C	109.5
H221—C22—H222	109.5	H57A—C57—H57C	109.5
C18—C22—H223	109.5	H57B—C57—H57C	109.5
H221—C22—H223	109.5	C52B—C51B—C56B	115.0 (17)
H222—C22—H223	109.5	C52B—C51B—H51B	122.5
C20—C23—H231	109.5	C56B—C51B—H51B	122.5
C20—C23—H232	109.5	C51B—C52B—C53B	126.1 (19)
H231—C23—H232	109.5	C51B—C52B—H52B	116.9
C20—C23—H233	109.5	C53B—C52B—H52B	116.9

ANNEXES

H231—C23—H233	109.5	C52B—C53B—C54B	113.2 (17)
H232—C23—H233	109.5	C52B—C53B—H53B	123.4
C29—C24—C25	117.2 (3)	C54B—C53B—H53B	123.4
C29—C24—Cu3	114.6 (3)	C55B—C54B—C53B	120.0 (16)
C25—C24—Cu3	110.9 (3)	C55B—C54B—C57B	111.7 (18)
C29—C24—Cu4	112.5 (3)	C53B—C54B—C57B	128.2 (18)
C25—C24—Cu4	118.3 (3)	C56B—C55B—C54B	122.3 (19)
Cu3—C24—Cu4	76.66 (13)	C56B—C55B—H55B	118.8
C26—C25—C24	120.4 (4)	C54B—C55B—H55B	118.8
C26—C25—C30	118.7 (3)	C55B—C56B—C51B	122.9 (19)
C24—C25—C30	120.8 (3)	C55B—C56B—H56B	118.5
C27—C26—C25	121.4 (4)	C51B—C56B—H56B	118.5
C27—C26—H261	119.3	C54B—C57B—H57D	109.5
C25—C26—H261	119.3	C54B—C57B—H57E	109.5
C26—C27—C28	118.6 (4)	H57D—C57B—H57E	109.5
C26—C27—C31	120.7 (4)	C54B—C57B—H57F	109.5
C28—C27—C31	120.7 (4)	H57D—C57B—H57F	109.5
C27—C28—C29	121.8 (4)	H57E—C57B—H57F	109.5
C27—C28—H281	119.1	C105—C100—C101	114.7 (11)
C29—C28—H281	119.1	C105—C100—H100	122.6
C28—C29—C24	120.7 (4)	C101—C100—H100	122.6
C28—C29—C32	118.0 (4)	C100—C101—C102	117.9 (11)
C24—C29—C32	121.3 (3)	C100—C101—H101	121.1
C25—C30—H301	109.5	C102—C101—H101	121.1
C25—C30—H302	109.5	C103—C102—C101	119.0 (9)
H301—C30—H302	109.5	C103—C102—H102	120.5
C25—C30—H303	109.5	C101—C102—H102	120.5
H301—C30—H303	109.5	C104—C103—C102	125.7 (9)
H302—C30—H303	109.5	C104—C103—C106	107.0 (12)
C27—C31—H311	109.5	C102—C103—C106	127.1 (12)
C27—C31—H312	109.5	C105—C104—C103	107.4 (11)
H311—C31—H312	109.5	C105—C104—H104	126.3
C27—C31—H313	109.5	C103—C104—H104	126.3
H311—C31—H313	109.5	C100—C105—C104	135.1 (12)
H312—C31—H313	109.5	C100—C105—H105	112.4
C29—C32—H321	109.5	C104—C105—H105	112.4
C29—C32—H322	109.5	C103—C106—H10A	109.5

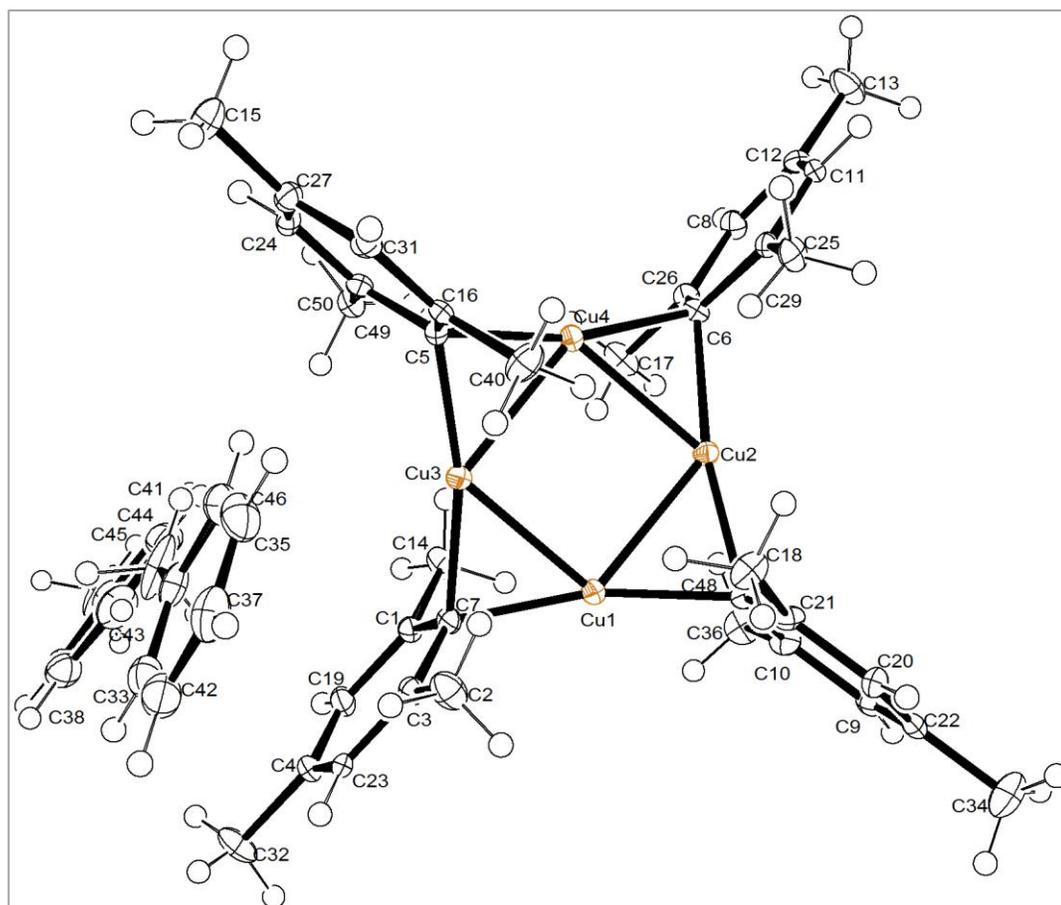
ANNEXES

H321—C32—H322	109.5	C103—C106—H10B	109.5
C29—C32—H323	109.5	H10A—C106—H10B	109.5
H321—C32—H323	109.5	C103—C106—H10C	109.5
H322—C32—H323	109.5	H10A—C106—H10C	109.5
C38—C33—C34	117.0 (3)	H10B—C106—H10C	109.5
C38—C33—Cu5	111.3 (2)		
<i>Les angles de torsion (°)</i>			
C11—C6—C7—C8	-1.0 (5)	Cu4—C33—C34—C35	144.4 (3)
Cu2—C6—C7—C8	-142.0 (3)	C38—C33—C34—C39	-179.2 (3)
Cu1—C6—C7—C8	132.9 (3)	Cu5—C33—C34—C39	52.2 (4)
C11—C6—C7—C12	178.4 (3)	Cu4—C33—C34—C39	-33.8 (4)
Cu2—C6—C7—C12	37.5 (4)	C33—C34—C35—C36	0.3 (5)
Cu1—C6—C7—C12	-47.6 (4)	C39—C34—C35—C36	178.6 (3)
C6—C7—C8—C9	0.2 (6)	C34—C35—C36—C37	1.1 (5)
C12—C7—C8—C9	-179.3 (4)	C34—C35—C36—C40	-177.9 (3)
C7—C8—C9—C10	0.8 (6)	C35—C36—C37—C38	-2.0 (5)
C7—C8—C9—C13	-179.9 (4)	C40—C36—C37—C38	177.1 (3)
C8—C9—C10—C11	-0.8 (6)	C36—C37—C38—C33	1.4 (5)
C13—C9—C10—C11	179.8 (4)	C36—C37—C38—C41	-179.4 (3)
C9—C10—C11—C6	0.0 (6)	C34—C33—C38—C37	0.1 (5)
C9—C10—C11—C14	179.8 (4)	Cu5—C33—C38—C37	128.3 (3)
C7—C6—C11—C10	1.0 (5)	Cu4—C33—C38—C37	-145.2 (3)
Cu2—C6—C11—C10	141.5 (3)	C34—C33—C38—C41	-179.1 (3)
Cu1—C6—C11—C10	-135.0 (3)	Cu5—C33—C38—C41	-50.9 (4)
C7—C6—C11—C14	-178.9 (3)	Cu4—C33—C38—C41	35.6 (4)
Cu2—C6—C11—C14	-38.3 (4)	C47—C42—C43—C44	-0.2 (5)
Cu1—C6—C11—C14	45.1 (4)	Cu1—C42—C43—C44	130.9 (3)
C20—C15—C16—C17	-1.6 (5)	Cu5—C42—C43—C44	-144.2 (3)
Cu2—C15—C16—C17	-143.4 (3)	C47—C42—C43—C48	-179.8 (3)
Cu3—C15—C16—C17	131.2 (3)	Cu1—C42—C43—C48	-48.7 (4)
C20—C15—C16—C21	178.7 (3)	Cu5—C42—C43—C48	36.2 (4)
Cu2—C15—C16—C21	36.9 (4)	C42—C43—C44—C45	-1.7 (6)
Cu3—C15—C16—C21	-48.5 (4)	C48—C43—C44—C45	177.9 (4)
C15—C16—C17—C18	0.7 (5)	C43—C44—C45—C46	2.2 (6)
C21—C16—C17—C18	-179.6 (3)	C43—C44—C45—C49	-177.7 (4)
C16—C17—C18—C19	0.8 (5)	C44—C45—C46—C47	-0.8 (6)

ANNEXES

C16—C17—C18—C22	-175.7 (3)	C49—C45—C46—C47	179.1 (4)
C17—C18—C19—C20	-1.3 (5)	C45—C46—C47—C42	-1.1 (5)
C22—C18—C19—C20	175.2 (3)	C45—C46—C47—C50	178.1 (4)
C18—C19—C20—C15	0.3 (5)	C43—C42—C47—C46	1.6 (5)
C18—C19—C20—C23	-178.1 (3)	Cu1—C42—C47—C46	-132.0 (3)
C16—C15—C20—C19	1.1 (5)	Cu5—C42—C47—C46	144.7 (3)
Cu2—C15—C20—C19	142.7 (3)	C43—C42—C47—C50	-177.6 (3)
Cu3—C15—C20—C19	-133.0 (3)	Cu1—C42—C47—C50	48.8 (4)
C16—C15—C20—C23	179.4 (3)	Cu5—C42—C47—C50	-34.5 (4)
Cu2—C15—C20—C23	-38.9 (4)	C56—C51—C52—C53	1.9 (15)
Cu3—C15—C20—C23	45.4 (4)	C51—C52—C53—C54	-2.0 (15)
C29—C24—C25—C26	0.5 (5)	C52—C53—C54—C55	1.5 (16)
Cu3—C24—C25—C26	-133.8 (3)	C52—C53—C54—C57	177.9 (10)
Cu4—C24—C25—C26	140.5 (3)	C53—C54—C55—C56	-0.7 (15)
C29—C24—C25—C30	177.8 (3)	C57—C54—C55—C56	-177.0 (9)
Cu3—C24—C25—C30	43.6 (4)	C54—C55—C56—C51	0.6 (12)
Cu4—C24—C25—C30	-42.1 (5)	C52—C51—C56—C55	-1.2 (13)
C24—C25—C26—C27	-0.6 (6)	C56B—C51B—C52B—C53B	3 (4)
C30—C25—C26—C27	-178.0 (4)	C51B—C52B—C53B—C54B	-7 (5)
C25—C26—C27—C28	0.3 (6)	C52B—C53B—C54B—C55B	7 (4)
C25—C26—C27—C31	178.7 (4)	C52B—C53B—C54B—C57B	-177 (2)
C26—C27—C28—C29	0.2 (6)	C53B—C54B—C55B—C56B	-3 (5)
C31—C27—C28—C29	-178.3 (4)	C57B—C54B—C55B—C56B	-179 (3)
C27—C28—C29—C24	-0.2 (6)	C54B—C55B—C56B—C51B	-2 (5)
C27—C28—C29—C32	178.4 (4)	C52B—C51B—C56B—C55B	2 (4)
C25—C24—C29—C28	-0.1 (5)	C105—C100—C101—C102	-2.2 (18)
Cu3—C24—C29—C28	132.5 (3)	C100—C101—C102—C103	0.8 (19)
Cu4—C24—C29—C28	-142.3 (3)	C101—C102—C103—C104	3 (3)
C25—C24—C29—C32	-178.7 (3)	C101—C102—C103—C106	177.5 (15)
Cu3—C24—C29—C32	-46.1 (4)	C102—C103—C104—C105	-4 (2)
Cu4—C24—C29—C32	39.1 (4)	C106—C103—C104—C105	-179.7 (14)
C38—C33—C34—C35	-0.9 (5)	C101—C100—C105—C104	0 (2)
Cu5—C33—C34—C35	-129.6 (3)	C103—C104—C105—C100	3 (2)

Annexe 02



Le cluster tétramérique du mésitylcuivre.

Tableau 01. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres isotropes ou équivalents de déplacement isotope (\AA^2) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.30354 (7)	0.61787 (7)	0.62419 (3)	0.0129
Cu2	0.13689 (7)	0.49794 (7)	0.62657 (3)	0.0120
Cu3	0.42311 (6)	0.45166 (6)	0.62561 (3)	0.0114
Cu4	0.25696 (6)	0.33146 (6)	0.62572 (3)	0.0118
C5	0.4147 (6)	0.2850 (6)	0.6399 (2)	0.0145
C6	0.0945 (6)	0.3387 (6)	0.6104 (2)	0.0114
C7	0.4661 (6)	0.6098 (6)	0.6086 (2)	0.0133
C9	0.0223 (5)	0.8270 (5)	0.6298 (3)	0.0157
C10	0.0878 (6)	0.7374 (6)	0.6124 (2)	0.0153
C11	-0.0711 (5)	0.2159 (5)	0.6260 (3)	0.0130

ANNEXES

C12	-0.0914 (6)	0.2008 (6)	0.5833 (2)	0.0153
C13	-0.1898 (7)	0.1285 (8)	0.5679 (3)	0.0259
C14	0.4154 (6)	0.5640 (7)	0.5328 (2)	0.0208
C15	0.6238 (7)	0.0030 (7)	0.6825 (3)	0.0264
C16	0.4299 (6)	0.2631 (6)	0.6840 (2)	0.0130
C17	0.1407 (6)	0.3803 (7)	0.5349 (2)	0.0197
C18	0.1914 (7)	0.6121 (6)	0.7170 (2)	0.0193
C19	0.5834 (6)	0.6861 (6)	0.5511 (2)	0.0175
C1	0.4909 (6)	0.6209 (6)	0.5652 (2)	0.0134
C2	0.5243 (7)	0.6611 (7)	0.6828 (2)	0.0227
C20	0.0690 (6)	0.7748 (6)	0.6990 (2)	0.0162
C3	0.5405 (6)	0.6668 (6)	0.6360 (2)	0.0147
C4	0.6527 (6)	0.7417 (6)	0.5789 (2)	0.0174
C21	0.1350 (6)	0.6856 (6)	0.6849 (2)	0.0127
C22	0.0125 (6)	0.8468 (6)	0.6715 (2)	0.0168
C34	-0.0594 (8)	0.9434 (7)	0.6874 (3)	0.0320
C8	-0.0214 (6)	0.2560 (6)	0.5544 (2)	0.0152
C23	0.6322 (5)	0.7320 (5)	0.6213 (3)	0.0150
C28	0.7756 (6)	0.4778 (6)	0.6572 (3)	0.0246
C30	0.7852 (7)	0.5241 (6)	0.4061 (3)	0.0233
C31	0.4981 (6)	0.1730 (6)	0.6968 (2)	0.0144
C24	0.5394 (5)	0.1250 (5)	0.6263 (3)	0.0146
C33	0.8356 (7)	0.5607 (7)	0.6764 (3)	0.0269
C25	0.0321 (7)	0.2974 (7)	0.6862 (2)	0.0176
C35	0.7123 (7)	0.4139 (8)	0.7249 (3)	0.0331
C36	0.0985 (7)	0.7239 (7)	0.5666 (2)	0.0219
C37	0.7732 (8)	0.4982 (8)	0.7431 (3)	0.0308
C38	0.8750 (7)	0.5839 (7)	0.4704 (2)	0.0274
C26	0.0682 (6)	0.3243 (6)	0.5681 (2)	0.0132
C39	0.8683 (6)	0.5857 (6)	0.4272 (2)	0.0217
C40	0.3756 (7)	0.3346 (7)	0.7174 (2)	0.0223
C41	0.7729 (8)	0.4637 (8)	0.6105 (3)	0.0411
C42	0.8363 (7)	0.5721 (7)	0.7191 (3)	0.0294
C48	0.1475 (5)	0.6634 (6)	0.6422 (2)	0.0103
C43	0.7977 (7)	0.5207 (7)	0.4931 (3)	0.0326
C27	0.5529 (6)	0.1027 (6)	0.6682 (2)	0.0158
C29	0.0185 (6)	0.2836 (6)	0.6401 (2)	0.0117
C44	0.7082 (7)	0.4613 (7)	0.4293 (3)	0.0276
C32	0.7505 (7)	0.8114 (8)	0.5620 (3)	0.0333
C45	0.7147 (8)	0.4595 (7)	0.4725 (3)	0.0336

ANNEXES

C46	0.7120 (7)	0.4031 (7)	0.6817 (3)	0.0302
C47	0.7778 (8)	0.5237 (8)	0.3586 (3)	0.0413
C49	0.4724 (6)	0.2148 (6)	0.6130 (2)	0.0138
C50	0.4624 (6)	0.2325 (7)	0.5660 (2)	0.0175
H91	-0.0143	0.8772	0.6101	0.0212*
H111	-0.1177	0.1791	0.6452	0.0152*
H132	-0.1772	0.1058	0.5394	0.0392*
H131	-0.2592	0.1713	0.5692	0.0393*
H133	-0.1951	0.0620	0.5852	0.0391*
H142	0.4535	0.5635	0.5067	0.0321*
H141	0.3466	0.6070	0.5302	0.0319*
H143	0.3981	0.4884	0.5409	0.0319*
H151	0.6831	-0.0126	0.6626	0.0420*
H153	0.5757	-0.0631	0.6849	0.0423*
H152	0.6560	0.0196	0.7095	0.0420*
H171	0.1802	0.3232	0.5192	0.0311*
H173	0.1951	0.4301	0.5480	0.0312*
H172	0.0940	0.4248	0.5163	0.0311*
H181	0.2597	0.5816	0.7054	0.0301*
H182	0.1421	0.5503	0.7241	0.0301*
H183	0.2087	0.6552	0.7415	0.0302*
H191	0.5966	0.6915	0.5226	0.0216*
H21	0.5964	0.6544	0.6963	0.0350*
H23	0.4773	0.5979	0.6897	0.0349*
H22	0.4884	0.7299	0.6920	0.0350*
H201	0.0630	0.7870	0.7274	0.0209*
H341	-0.0955	0.9240	0.7131	0.0492*
H343	-0.1172	0.9612	0.6674	0.0491*
H342	-0.0119	1.0083	0.6913	0.0489*
H81	-0.0344	0.2464	0.5258	0.0188*
H231	0.6777	0.7700	0.6404	0.0182*
H311	0.5058	0.1585	0.7251	0.0166*
H241	0.5761	0.0795	0.6074	0.0179*
H331	0.8789	0.6111	0.6606	0.0319*
H251	-0.0319	0.3361	0.6978	0.0284*
H253	0.0380	0.2236	0.6989	0.0282*
H252	0.0991	0.3403	0.6925	0.0280*
H351	0.6699	0.3638	0.7410	0.0422*
H371	0.7722	0.5058	0.7721	0.0390*
H381	0.9316	0.6255	0.4840	0.0340*

ANNEXES

H391	0.9204	0.6291	0.4114	0.0273*
H401	0.3477	0.2866	0.7393	0.0352*
H402	0.3127	0.3767	0.7061	0.0349*
H403	0.4297	0.3866	0.7288	0.0351*
H411	0.7272	0.3978	0.6047	0.0620*
H412	0.8485	0.4518	0.5999	0.0617*
H413	0.7400	0.5287	0.5978	0.0621*
H421	0.8785	0.6297	0.7316	0.0361*
H431	0.8012	0.5195	0.5219	0.0420*
H441	0.6510	0.4203	0.4157	0.0361*
H322	0.8082	0.8195	0.5831	0.0502*
H321	0.7226	0.8851	0.5545	0.0501*
H323	0.7829	0.7749	0.5379	0.0501*
H451	0.6630	0.4170	0.4877	0.0432*
H461	0.6697	0.3460	0.6689	0.0382*
H471	0.7149	0.4784	0.3493	0.0661*
H472	0.8471	0.4920	0.3483	0.0663*
H473	0.7685	0.5997	0.3483	0.0657*
H501	0.4841	0.1655	0.5506	0.0292*
H502	0.3862	0.2521	0.5580	0.0292*
H503	0.5117	0.2934	0.5566	0.0292*
H361	0.1047	0.6449	0.5607	0.0340*
H362	0.1643	0.7629	0.5576	0.0340*
H363	0.0323	0.7559	0.5544	0.0339*

Tableau 02. Paramètres de déplacement atomique (Å²) :

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0108 (3)	0.0120 (3)	0.0158 (4)	-0.0003 (3)	-0.0001 (4)	0.0000 (4)
Cu2	0.0123 (3)	0.0114 (3)	0.0123 (3)	-0.0003 (3)	-0.0002 (5)	-0.0018 (5)
Cu3	0.0126 (3)	0.0117 (3)	0.0100 (4)	-0.0009 (2)	0.0007 (4)	-0.0004 (4)
Cu4	0.0114 (3)	0.0135 (3)	0.0104 (3)	-0.0007 (2)	0.0000 (5)	-0.0021 (4)
C5	0.0112 (13)	0.0127 (10)	0.0195 (16)	0.0014 (14)	0.0035 (19)	0.0026 (17)
C6	0.0117 (10)	0.0119 (13)	0.0106 (14)	-0.0028 (13)	-0.0004 (16)	0.0007 (18)
C7	0.0101 (10)	0.0129 (14)	0.0169 (15)	0.0011 (13)	-0.0024 (16)	0.0041 (19)
C9	0.008 (2)	0.013 (2)	0.0260 (19)	-0.0010 (16)	-0.003 (3)	0.004 (2)
C10	0.017 (2)	0.0147 (18)	0.0148 (17)	0.0012 (18)	-0.005 (2)	0.0037 (17)
C11	0.010 (2)	0.010 (2)	0.0191 (17)	-0.0005 (16)	0.004 (2)	0.000 (3)
C12	0.014 (3)	0.010 (3)	0.0212 (19)	-0.0009 (18)	0.0004 (19)	-0.003 (2)
C13	0.021 (3)	0.031 (4)	0.026 (3)	-0.012 (3)	0.001 (2)	-0.006 (3)

ANNEXES

C14	0.018 (3)	0.026 (4)	0.018 (2)	-0.005 (2)	-0.005 (2)	0.003 (3)
C15	0.024 (4)	0.025 (4)	0.030 (3)	0.010 (3)	-0.003 (3)	0.001 (3)
C16	0.009 (3)	0.012 (2)	0.0181 (16)	-0.0037 (18)	-0.0002 (17)	-0.0010 (15)
C17	0.020 (3)	0.028 (3)	0.011 (2)	-0.009 (3)	-0.001 (2)	0.000 (3)
C18	0.028 (4)	0.020 (4)	0.010 (2)	0.006 (3)	0.000 (3)	0.001 (2)
C19	0.012 (3)	0.018 (3)	0.022 (2)	-0.0005 (19)	0.0027 (19)	0.003 (2)
C1	0.011 (2)	0.013 (3)	0.0170 (16)	0.0002 (18)	0.0001 (15)	0.0013 (17)
C2	0.021 (4)	0.029 (4)	0.0186 (18)	-0.006 (3)	0.000 (2)	-0.003 (3)
C20	0.015 (3)	0.016 (3)	0.018 (2)	0.0008 (19)	0.004 (2)	-0.0028 (19)
C3	0.0115 (17)	0.014 (2)	0.0190 (17)	-0.0003 (17)	-0.0023 (17)	0.003 (2)
C4	0.011 (3)	0.014 (3)	0.028 (2)	-0.0020 (18)	0.005 (2)	0.000 (2)
C21	0.019 (3)	0.010 (2)	0.0094 (15)	-0.0009 (18)	0.0012 (17)	-0.0006 (14)
C22	0.010 (3)	0.013 (3)	0.028 (2)	-0.0023 (18)	0.003 (2)	0.0013 (19)
C34	0.032 (5)	0.029 (4)	0.036 (4)	0.015 (3)	0.002 (4)	-0.002 (3)
C8	0.013 (3)	0.018 (3)	0.014 (2)	-0.0015 (19)	-0.0018 (19)	-0.003 (2)
C23	0.009 (2)	0.010 (3)	0.025 (2)	0.0017 (16)	0.001 (2)	-0.002 (2)
C28	0.020 (3)	0.029 (3)	0.025 (2)	0.014 (2)	-0.002 (2)	0.003 (2)
C30	0.023 (3)	0.023 (3)	0.024 (2)	0.011 (2)	-0.001 (2)	-0.004 (2)
C31	0.015 (3)	0.012 (2)	0.016 (2)	-0.0023 (17)	-0.003 (2)	-0.0023 (18)
C24	0.011 (2)	0.015 (2)	0.0182 (17)	0.0011 (16)	-0.001 (3)	-0.007 (2)
C33	0.023 (4)	0.027 (3)	0.031 (2)	0.004 (2)	0.007 (3)	0.007 (2)
C25	0.018 (3)	0.023 (4)	0.0108 (16)	-0.001 (3)	0.005 (2)	-0.001 (2)
C35	0.024 (4)	0.036 (4)	0.039 (2)	0.002 (2)	0.005 (3)	0.017 (3)
C36	0.024 (4)	0.027 (4)	0.0140 (17)	0.002 (3)	-0.008 (3)	0.003 (2)
C37	0.028 (4)	0.042 (4)	0.022 (3)	0.012 (3)	0.000 (3)	0.007 (2)
C38	0.030 (3)	0.025 (3)	0.027 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (3)
C26	0.013 (2)	0.015 (3)	0.0114 (15)	-0.0009 (19)	-0.0013 (15)	-0.0011 (17)
C39	0.019 (3)	0.019 (3)	0.026 (2)	0.003 (2)	0.006 (2)	0.001 (2)
C40	0.027 (4)	0.021 (3)	0.018 (2)	0.008 (3)	-0.004 (3)	-0.005 (3)
C41	0.037 (5)	0.060 (6)	0.027 (2)	0.037 (4)	-0.002 (3)	-0.006 (3)
C42	0.025 (4)	0.030 (3)	0.033 (3)	0.003 (2)	-0.001 (3)	-0.004 (2)
C48	0.0118 (14)	0.0110 (10)	0.0079 (14)	0.0002 (13)	-0.0005 (17)	0.0013 (15)
C43	0.043 (4)	0.035 (4)	0.020 (3)	0.009 (3)	0.010 (2)	0.000 (3)
C27	0.013 (3)	0.015 (3)	0.0204 (19)	0.0008 (19)	-0.003 (2)	-0.0031 (18)
C29	0.0113 (17)	0.012 (2)	0.0116 (15)	0.0009 (16)	0.0021 (17)	-0.0001 (19)
C44	0.020 (3)	0.017 (3)	0.046 (3)	0.003 (2)	0.000 (3)	-0.009 (3)
C32	0.024 (4)	0.030 (5)	0.046 (4)	-0.015 (3)	0.009 (3)	0.006 (4)
C45	0.035 (3)	0.021 (4)	0.045 (2)	0.001 (2)	0.017 (3)	0.006 (3)
C46	0.020 (4)	0.028 (3)	0.042 (3)	0.002 (2)	-0.006 (3)	0.002 (3)
C47	0.049 (5)	0.050 (6)	0.025 (2)	0.036 (4)	-0.003 (3)	-0.014 (3)

ANNEXES

C49	0.012 (2)	0.0108 (17)	0.0191 (17)	-0.0028 (16)	-0.001 (2)	-0.0023 (17)
C50	0.015 (4)	0.018 (4)	0.0190 (18)	-0.001 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)

Tableau 03. Paramètres géométriques (Å, °) :

<i>Distances</i>			
Cu1—Cu2	2.4153 (12)	C4—C32	1.512 (10)
Cu1—Cu3	2.4078 (11)	C21—C48	1.403 (9)
Cu1—C7	1.978 (7)	C22—C34	1.505 (10)
Cu1—C48	1.996 (6)	C34—H341	0.954
Cu2—Cu4	2.4135 (11)	C34—H343	0.958
Cu2—C6	2.006 (6)	C34—H342	0.954
Cu2—C48	2.013 (7)	C8—C26	1.396 (9)
Cu3—Cu4	2.4112 (11)	C8—H81	0.936
Cu3—C5	2.015 (7)	C23—H231	0.927
Cu3—C7	2.003 (7)	C28—C33	1.352 (11)
Cu4—C5	1.987 (7)	C28—C41	1.506 (14)
Cu4—C6	1.975 (7)	C28—C46	1.396 (11)
Cu4—C16	2.877 (7)	C30—C39	1.391 (11)
C5—C16	1.449 (10)	C30—C44	1.385 (11)
C5—C49	1.372 (10)	C30—C47	1.525 (13)
C6—C26	1.401 (9)	C31—C27	1.393 (9)
C6—C29	1.458 (9)	C31—H311	0.928
C7—C1	1.429 (10)	C24—C27	1.377 (11)
C7—C3	1.410 (9)	C24—C49	1.385 (9)
C9—C10	1.420 (9)	C24—H241	0.918
C9—C22	1.361 (11)	C33—C42	1.377 (12)
C9—H91	0.965	C33—H331	0.932
C10—C36	1.481 (10)	C25—C29	1.494 (9)
C10—C48	1.471 (9)	C25—H251	0.955
C11—C12	1.401 (10)	C25—H253	0.962
C11—C29	1.396 (9)	C25—H252	0.958
C11—H111	0.931	C35—C37	1.355 (12)
C12—C13	1.519 (10)	C35—C46	1.391 (11)
C12—C8	1.400 (9)	C35—H351	0.928
C13—H132	0.963	C36—H361	0.951
C13—H131	0.960	C36—H362	0.945
C13—H133	0.960	C36—H363	0.951
C14—C1	1.522 (10)	C37—C42	1.378 (12)
C14—H142	0.949	C37—H371	0.932

ANNEXES

C14—H141	0.957	C38—C39	1.390 (11)
C14—H143	0.949	C38—C43	1.380 (11)
C15—C27	1.509 (10)	C38—H381	0.934
C15—H151	0.963	C39—H391	0.945
C15—H153	0.964	C40—H401	0.961
C15—H152	0.963	C40—H402	0.960
C16—C31	1.391 (10)	C40—H403	0.954
C16—C40	1.503 (10)	C41—H411	0.962
C17—C26	1.516 (9)	C41—H412	0.961
C17—H171	0.959	C41—H413	0.948
C17—H173	0.964	C42—H421	0.929
C17—H172	0.964	C43—C45	1.381 (12)
C18—C21	1.497 (9)	C43—H431	0.927
C18—H181	0.956	C44—C45	1.389 (11)
C18—H182	0.957	C44—H441	0.935
C18—H183	0.958	C32—H322	0.962
C19—C1	1.405 (9)	C32—H321	0.958
C19—C4	1.375 (10)	C32—H323	0.963
C19—H191	0.926	C45—H451	0.926
C2—C3	1.512 (10)	C46—H461	0.932
C2—H21	0.956	C47—H471	0.959
C2—H23	0.952	C47—H472	0.955
C2—H22	0.960	C47—H473	0.958
C20—C21	1.379 (9)	C49—C50	1.528 (10)
C20—C22	1.392 (10)	C50—H501	0.964
C20—H201	0.925	C50—H502	0.960
C3—C23	1.404 (9)	C50—H503	0.968
C4—C23	1.386 (11)		
<i>Angles</i>			
Cu2—Cu1—Cu3	89.95 (5)	C20—C22—C9	118.5 (6)
Cu2—Cu1—C7	139.8 (2)	C20—C22—C34	120.8 (7)
Cu3—Cu1—C7	53.25 (19)	C9—C22—C34	120.6 (7)
Cu2—Cu1—C48	53.3 (2)	C22—C34—H341	111.2
Cu3—Cu1—C48	138.5 (2)	C22—C34—H343	109.6
C7—Cu1—C48	166.9 (3)	H341—C34—H343	108.4
Cu1—Cu2—Cu4	89.92 (4)	C22—C34—H342	108.6
Cu1—Cu2—C6	137.6 (2)	H341—C34—H342	109.8
Cu4—Cu2—C6	52.1 (2)	H343—C34—H342	109.2
Cu1—Cu2—C48	52.64 (18)	C12—C8—C26	120.1 (6)
Cu4—Cu2—C48	138.62 (19)	C12—C8—H81	119.8

ANNEXES

C6—Cu2—C48	169.1 (3)	C26—C8—H81	120.1
Cu1—Cu3—Cu4	90.16 (4)	C3—C23—C4	120.6 (7)
Cu1—Cu3—C5	139.9 (2)	C3—C23—H231	119.0
Cu4—Cu3—C5	52.4 (2)	C4—C23—H231	120.5
Cu1—Cu3—C7	52.3 (2)	C33—C28—C41	122.9 (8)
Cu4—Cu3—C7	138.5 (2)	C33—C28—C46	118.4 (8)
C5—Cu3—C7	167.8 (3)	C41—C28—C46	118.7 (8)
Cu2—Cu4—Cu3	89.92 (4)	C39—C30—C44	118.4 (8)
Cu2—Cu4—C5	140.1 (2)	C39—C30—C47	121.8 (8)
Cu3—Cu4—C5	53.5 (2)	C44—C30—C47	119.8 (8)
Cu2—Cu4—C6	53.28 (19)	C16—C31—C27	121.6 (6)
Cu3—Cu4—C6	139.33 (19)	C16—C31—H311	119.0
C5—Cu4—C6	166.5 (3)	C27—C31—H311	119.4
Cu2—Cu4—C16	129.26 (15)	C27—C24—C49	120.8 (6)
Cu3—Cu4—C16	65.92 (15)	C27—C24—H241	118.7
C5—Cu4—C16	27.7 (3)	C49—C24—H241	120.5
C6—Cu4—C16	149.1 (2)	C28—C33—C42	121.9 (8)
Cu3—C5—Cu4	74.1 (2)	C28—C33—H331	119.7
Cu3—C5—C16	112.9 (5)	C42—C33—H331	118.4
Cu4—C5—C16	112.8 (5)	C29—C25—H251	110.7
Cu3—C5—C49	114.7 (5)	C29—C25—H253	109.3
Cu4—C5—C49	118.9 (6)	H251—C25—H253	108.7
C16—C5—C49	116.5 (6)	C29—C25—H252	110.8
Cu2—C6—Cu4	74.6 (2)	H251—C25—H252	108.3
Cu2—C6—C26	114.7 (5)	H253—C25—H252	109.0
Cu4—C6—C26	116.7 (5)	C37—C35—C46	119.8 (8)
Cu2—C6—C29	113.5 (5)	C37—C35—H351	120.5
Cu4—C6—C29	114.3 (5)	C46—C35—H351	119.6
C26—C6—C29	116.4 (6)	C10—C36—H361	108.1
Cu3—C7—Cu1	74.4 (2)	C10—C36—H362	108.7
Cu3—C7—C1	113.7 (5)	H361—C36—H362	110.6
Cu1—C7—C1	116.0 (5)	C10—C36—H363	107.3
Cu3—C7—C3	115.4 (5)	H361—C36—H363	111.5
Cu1—C7—C3	114.8 (5)	H362—C36—H363	110.6
C1—C7—C3	116.0 (6)	C35—C37—C42	120.4 (8)
C10—C9—C22	124.0 (7)	C35—C37—H371	119.6
C10—C9—H91	116.0	C42—C37—H371	120.1
C22—C9—H91	120.0	C39—C38—C43	119.7 (8)
C9—C10—C36	121.1 (7)	C39—C38—H381	119.9
C9—C10—C48	116.2 (7)	C43—C38—H381	120.4

ANNEXES

C36—C10—C48	122.6 (6)	C17—C26—C6	120.3 (6)
C12—C11—C29	121.2 (6)	C17—C26—C8	116.9 (6)
C12—C11—H111	119.1	C6—C26—C8	122.7 (6)
C29—C11—H111	119.7	C30—C39—C38	121.1 (8)
C11—C12—C13	121.2 (6)	C30—C39—H391	118.5
C11—C12—C8	119.2 (6)	C38—C39—H391	120.4
C13—C12—C8	119.5 (7)	C16—C40—H401	109.8
C12—C13—H132	110.2	C16—C40—H402	110.4
C12—C13—H131	109.9	H401—C40—H402	108.3
H132—C13—H131	108.5	C16—C40—H403	110.4
C12—C13—H133	108.5	H401—C40—H403	108.8
H132—C13—H133	109.4	H402—C40—H403	109.1
H131—C13—H133	110.3	C28—C41—H411	107.0
C1—C14—H142	109.2	C28—C41—H412	110.4
C1—C14—H141	108.6	H411—C41—H412	109.3
H142—C14—H141	109.0	C28—C41—H413	110.3
C1—C14—H143	110.4	H411—C41—H413	109.7
H142—C14—H143	109.7	H412—C41—H413	110.2
H141—C14—H143	109.8	C37—C42—C33	119.4 (8)
C27—C15—H151	110.2	C37—C42—H421	120.5
C27—C15—H153	109.0	C33—C42—H421	120.2
H151—C15—H153	108.8	C10—C48—C21	118.4 (6)
C27—C15—H152	109.5	C10—C48—Cu2	112.3 (5)
H151—C15—H152	110.4	C21—C48—Cu2	114.6 (5)
H153—C15—H152	108.9	C10—C48—Cu1	114.2 (5)
C5—C16—Cu4	39.5 (3)	C21—C48—Cu1	115.4 (5)
C5—C16—C31	119.7 (6)	Cu2—C48—Cu1	74.1 (2)
Cu4—C16—C31	144.3 (5)	C38—C43—C45	119.7 (8)
C5—C16—C40	122.9 (6)	C38—C43—H431	120.2
Cu4—C16—C40	90.3 (4)	C45—C43—H431	120.1
C31—C16—C40	117.4 (6)	C15—C27—C31	121.0 (7)
C26—C17—H171	109.7	C15—C27—C24	120.6 (6)
C26—C17—H173	109.2	C31—C27—C24	118.4 (6)
H171—C17—H173	109.5	C25—C29—C6	122.2 (6)
C26—C17—H172	110.4	C25—C29—C11	117.6 (6)
H171—C17—H172	109.4	C6—C29—C11	120.2 (6)
H173—C17—H172	108.6	C30—C44—C45	120.5 (8)
C21—C18—H181	108.8	C30—C44—H441	119.8
C21—C18—H182	109.5	C45—C44—H441	119.7
H181—C18—H182	108.5	C4—C32—H322	109.7

ANNEXES

C21—C18—H183	110.6	C4—C32—H321	108.6
H181—C18—H183	109.8	H322—C32—H321	109.2
H182—C18—H183	109.6	C4—C32—H323	110.3
C1—C19—C4	120.5 (7)	H322—C32—H323	109.3
C1—C19—H191	119.0	H321—C32—H323	109.6
C4—C19—H191	120.5	C44—C45—C43	120.5 (8)
C14—C1—C7	120.4 (6)	C44—C45—H451	119.9
C14—C1—C19	118.1 (6)	C43—C45—H451	119.6
C7—C1—C19	121.5 (6)	C28—C46—C35	120.2 (8)
C3—C2—H21	110.1	C28—C46—H461	119.4
C3—C2—H23	109.9	C35—C46—H461	120.5
H21—C2—H23	110.1	C30—C47—H471	110.8
C3—C2—H22	109.0	C30—C47—H472	107.3
H21—C2—H22	108.5	H471—C47—H472	109.4
H23—C2—H22	109.2	C30—C47—H473	110.3
C21—C20—C22	121.7 (7)	H471—C47—H473	108.9
C21—C20—H201	118.8	H472—C47—H473	110.1
C22—C20—H201	119.5	C24—C49—C5	123.1 (7)
C2—C3—C7	121.2 (6)	C24—C49—C50	116.9 (7)
C2—C3—C23	117.0 (6)	C5—C49—C50	120.0 (6)
C7—C3—C23	121.7 (7)	C49—C50—H501	112.0
C19—C4—C23	119.7 (6)	C49—C50—H502	111.5
C19—C4—C32	118.4 (7)	H501—C50—H502	107.8
C23—C4—C32	121.9 (7)	C49—C50—H503	111.2
C18—C21—C20	117.7 (6)	H501—C50—H503	106.7
C18—C21—C48	121.1 (6)	H502—C50—H503	107.4
C20—C21—C48	121.2 (6)		
<i>Les angles de torsion (°)</i>			
C11—C6—C7—C8	-1.0 (5)	Cu4—C33—C34—C35	144.4 (3)
Cu2—C6—C7—C8	-142.0 (3)	C38—C33—C34—C39	-179.2 (3)
Cu1—C6—C7—C8	132.9 (3)	Cu5—C33—C34—C39	52.2 (4)
C11—C6—C7—C12	178.4 (3)	Cu4—C33—C34—C39	-33.8 (4)
Cu2—C6—C7—C12	37.5 (4)	C33—C34—C35—C36	0.3 (5)
Cu1—C6—C7—C12	-47.6 (4)	C39—C34—C35—C36	178.6 (3)
C6—C7—C8—C9	0.2 (6)	C34—C35—C36—C37	1.1 (5)
C12—C7—C8—C9	-179.3 (4)	C34—C35—C36—C40	-177.9 (3)
C7—C8—C9—C10	0.8 (6)	C35—C36—C37—C38	-2.0 (5)
C7—C8—C9—C13	-179.9 (4)	C40—C36—C37—C38	177.1 (3)
C8—C9—C10—C11	-0.8 (6)	C36—C37—C38—C33	1.4 (5)
C13—C9—C10—C11	179.8 (4)	C36—C37—C38—C41	-179.4 (3)

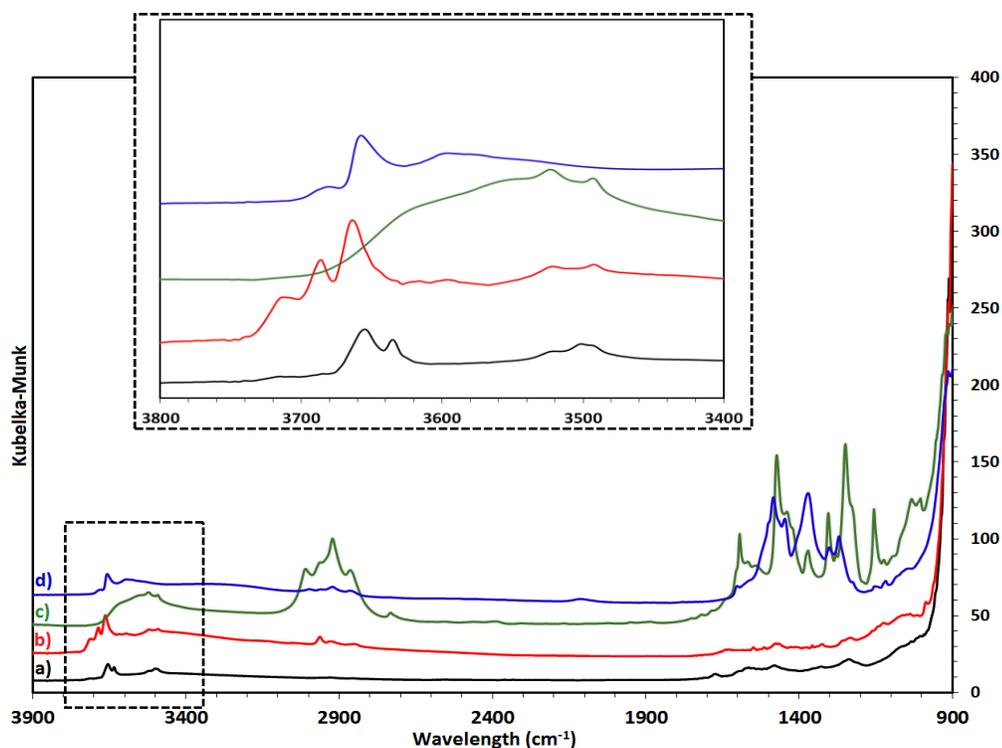
ANNEXES

C9—C10—C11—C6	0.0 (6)	C34—C33—C38—C37	0.1 (5)
C9—C10—C11—C14	179.8 (4)	Cu5—C33—C38—C37	128.3 (3)
C7—C6—C11—C10	1.0 (5)	Cu4—C33—C38—C37	-145.2 (3)
Cu2—C6—C11—C10	141.5 (3)	C34—C33—C38—C41	-179.1 (3)
Cu1—C6—C11—C10	-135.0 (3)	Cu5—C33—C38—C41	-50.9 (4)
C7—C6—C11—C14	-178.9 (3)	Cu4—C33—C38—C41	35.6 (4)
Cu2—C6—C11—C14	-38.3 (4)	C47—C42—C43—C44	-0.2 (5)
Cu1—C6—C11—C14	45.1 (4)	Cu1—C42—C43—C44	130.9 (3)
C20—C15—C16—C17	-1.6 (5)	Cu5—C42—C43—C44	-144.2 (3)
Cu2—C15—C16—C17	-143.4 (3)	C47—C42—C43—C48	-179.8 (3)
Cu3—C15—C16—C17	131.2 (3)	Cu1—C42—C43—C48	-48.7 (4)
C20—C15—C16—C21	178.7 (3)	Cu5—C42—C43—C48	36.2 (4)
Cu2—C15—C16—C21	36.9 (4)	C42—C43—C44—C45	-1.7 (6)
Cu3—C15—C16—C21	-48.5 (4)	C48—C43—C44—C45	177.9 (4)
C15—C16—C17—C18	0.7 (5)	C43—C44—C45—C46	2.2 (6)
C21—C16—C17—C18	-179.6 (3)	C43—C44—C45—C49	-177.7 (4)
C16—C17—C18—C19	0.8 (5)	C44—C45—C46—C47	-0.8 (6)
C16—C17—C18—C22	-175.7 (3)	C49—C45—C46—C47	179.1 (4)
C17—C18—C19—C20	-1.3 (5)	C45—C46—C47—C42	-1.1 (5)
C22—C18—C19—C20	175.2 (3)	C45—C46—C47—C50	178.1 (4)
C18—C19—C20—C15	0.3 (5)	C43—C42—C47—C46	1.6 (5)
C18—C19—C20—C23	-178.1 (3)	Cu1—C42—C47—C46	-132.0 (3)
C16—C15—C20—C19	1.1 (5)	Cu5—C42—C47—C46	144.7 (3)
Cu2—C15—C20—C19	142.7 (3)	C43—C42—C47—C50	-177.6 (3)
Cu3—C15—C20—C19	-133.0 (3)	Cu1—C42—C47—C50	48.8 (4)
C16—C15—C20—C23	179.4 (3)	Cu5—C42—C47—C50	-34.5 (4)
Cu2—C15—C20—C23	-38.9 (4)	C56—C51—C52—C53	1.9 (15)
Cu3—C15—C20—C23	45.4 (4)	C51—C52—C53—C54	-2.0 (15)
C29—C24—C25—C26	0.5 (5)	C52—C53—C54—C55	1.5 (16)
Cu3—C24—C25—C26	-133.8 (3)	C52—C53—C54—C57	177.9 (10)
Cu4—C24—C25—C26	140.5 (3)	C53—C54—C55—C56	-0.7 (15)
C29—C24—C25—C30	177.8 (3)	C57—C54—C55—C56	-177.0 (9)
Cu3—C24—C25—C30	43.6 (4)	C54—C55—C56—C51	0.6 (12)
Cu4—C24—C25—C30	-42.1 (5)	C52—C51—C56—C55	-1.2 (13)
C24—C25—C26—C27	-0.6 (6)	C56B—C51B—C52B—C53B	3 (4)
C30—C25—C26—C27	-178.0 (4)	C51B—C52B—C53B—C54B	-7 (5)
C25—C26—C27—C28	0.3 (6)	C52B—C53B—C54B—C55B	7 (4)
C25—C26—C27—C31	178.7 (4)	C52B—C53B—C54B—C57B	-177 (2)
C26—C27—C28—C29	0.2 (6)	C53B—C54B—C55B—C56B	-3 (5)
C31—C27—C28—C29	-178.3 (4)	C57B—C54B—C55B—C56B	-179 (3)

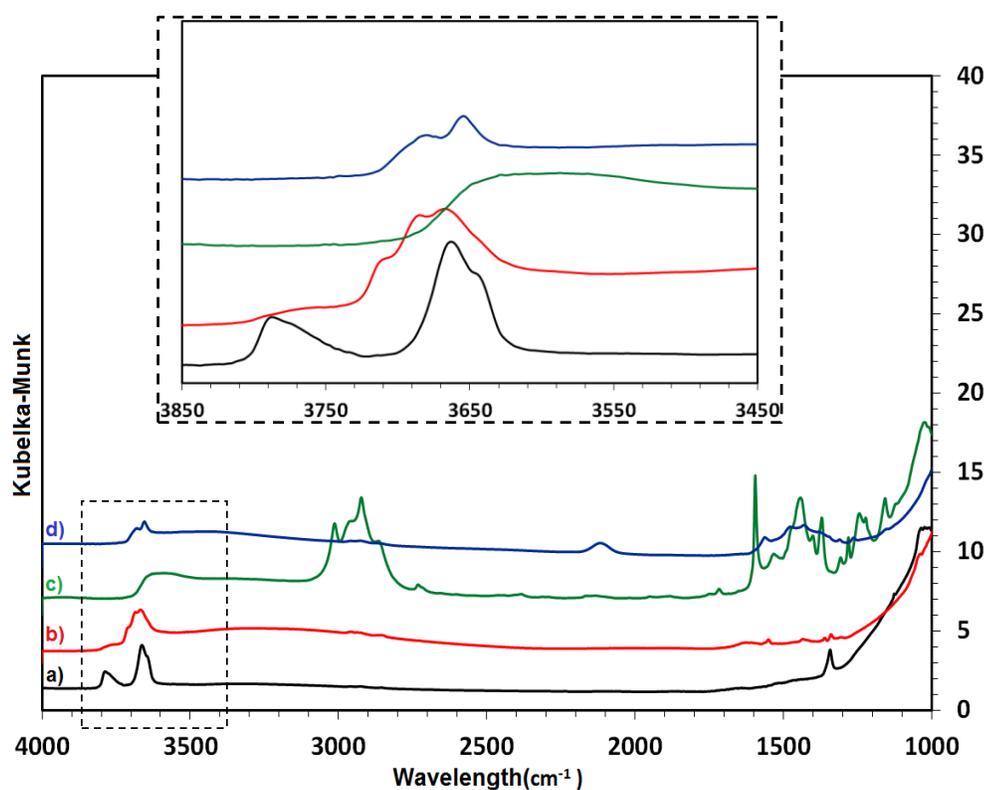
ANNEXES

C27—C28—C29—C24	-0.2 (6)	C54B—C55B—C56B—C51B	-2 (5)
C27—C28—C29—C32	178.4 (4)	C52B—C51B—C56B—C55B	2 (4)
C25—C24—C29—C28	-0.1 (5)	C105—C100—C101—C102	-2.2 (18)
Cu3—C24—C29—C28	132.5 (3)	C100—C101—C102—C103	0.8 (19)
Cu4—C24—C29—C28	-142.3 (3)	C101—C102—C103—C104	3 (3)
C25—C24—C29—C32	-178.7 (3)	C101—C102—C103—C106	177.5 (15)
Cu3—C24—C29—C32	-46.1 (4)	C102—C103—C104—C105	-4 (2)
Cu4—C24—C29—C32	39.1 (4)	C106—C103—C104—C105	-179.7 (14)
C38—C33—C34—C35	-0.9 (5)	C101—C100—C105—C104	0 (2)
Cu5—C33—C34—C35	-129.6 (3)	C103—C104—C105—C100	3 (2)

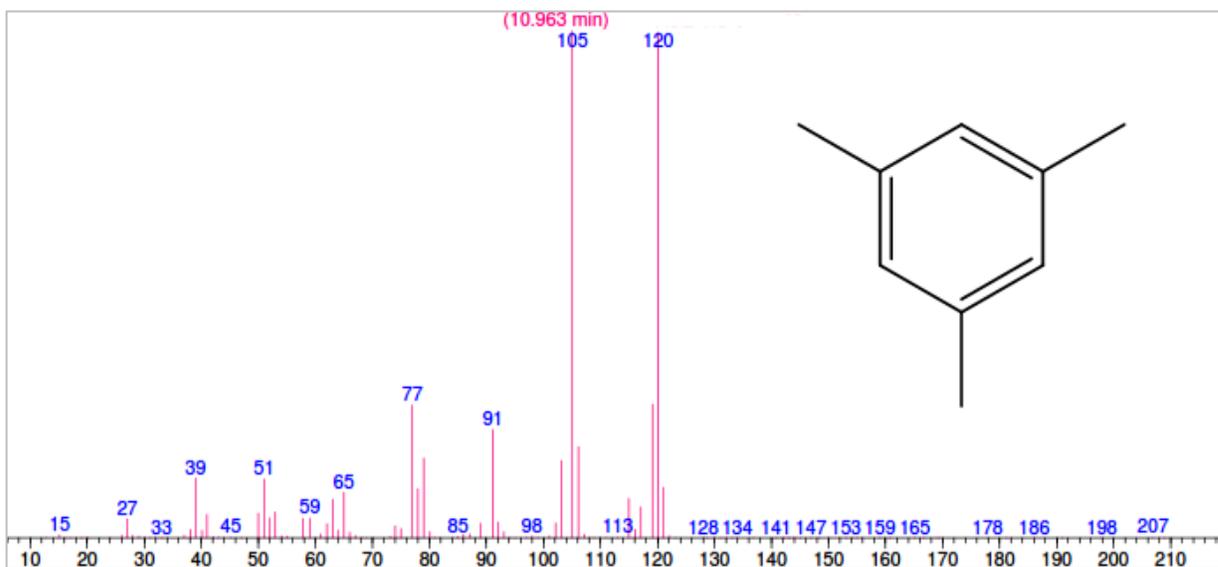
ANNEXES
Des
CHAPITRES IV et V



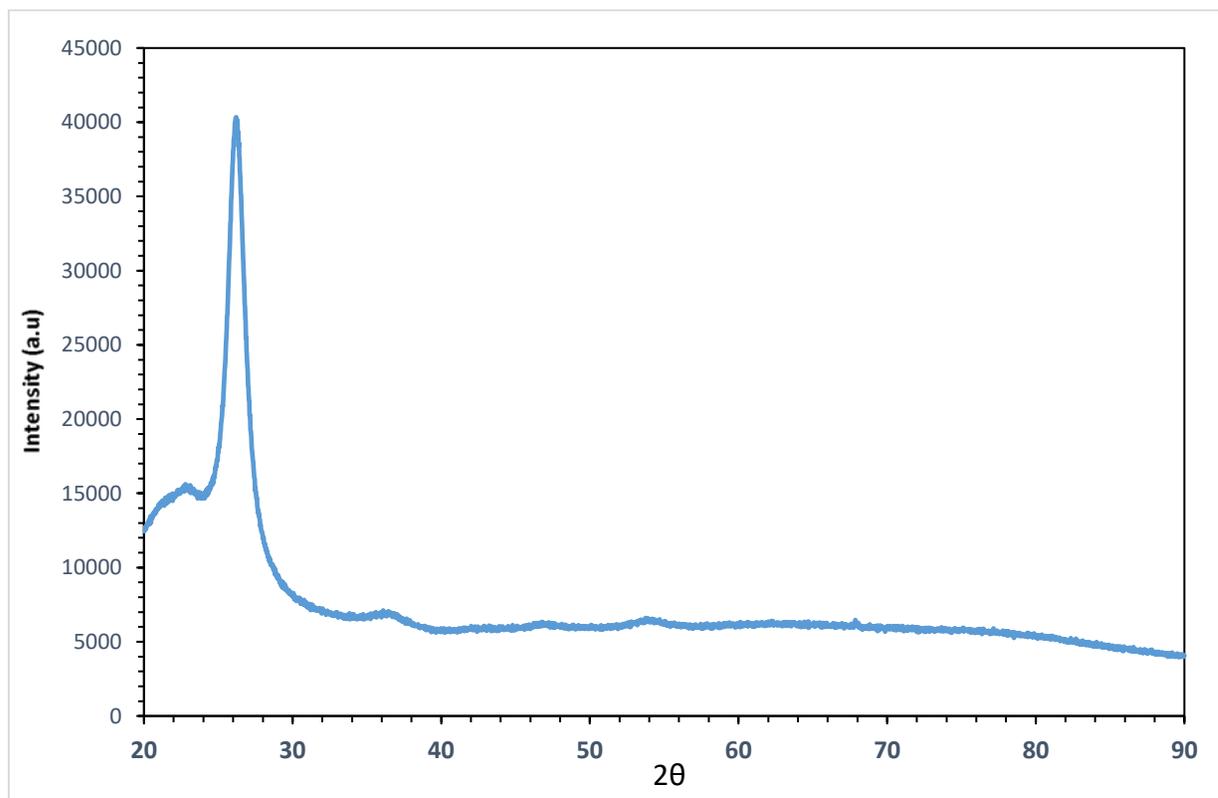
Annexe 01. Spectres IR du Cu-CeO₂ : (a) calcination du CeO₂ à 600°C ; (b) déshydroxylation du CeO₂ à 200°C ; (c) greffage du mésitylcuivre ; (d) réduction à 350°C. (Chapitre IV)



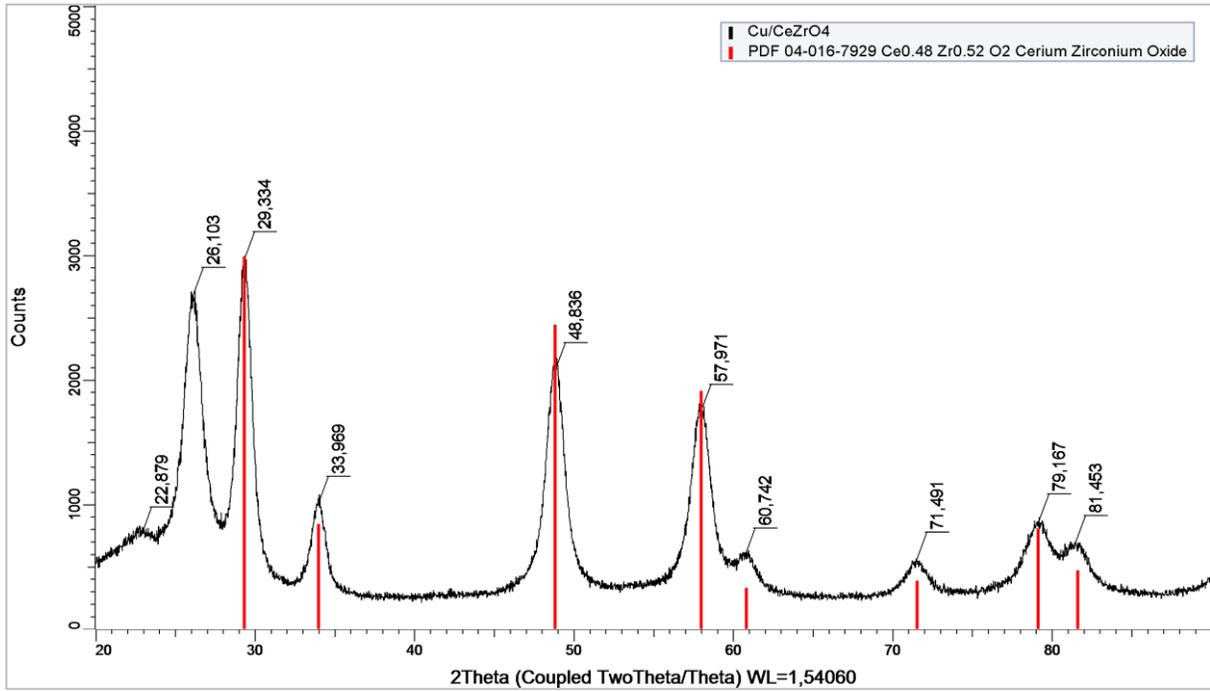
Annexe 02. Spectres IR du Cu-CeO₂-ZrO₂ : (a) calcination du CeO₂-ZrO₂ à 600°C ; (b) déshydroxylation du CeO₂-ZrO₂ à 200°C ; (c) Greffage de mésitylcuivre ; (d) réduction à 350°C. (Chapitre IV)



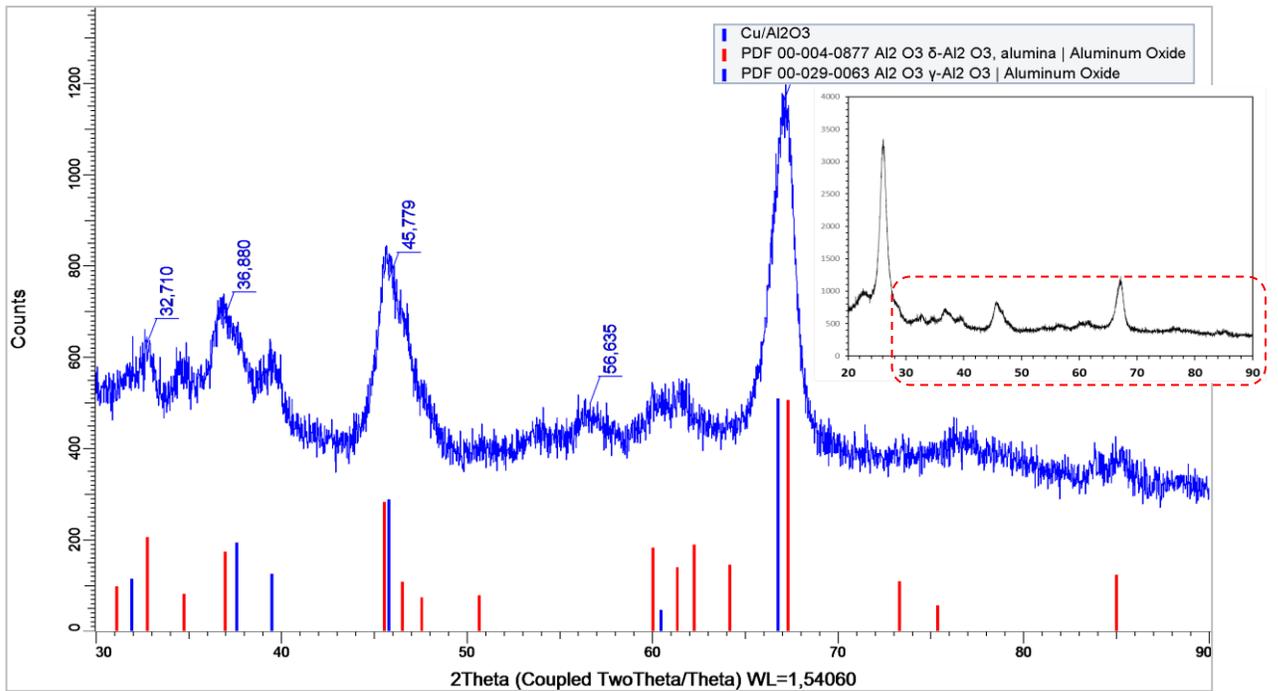
Annexe 03. Spectre de masse de dégagement du mésitylène détecté par la GC-MS après le greffage du mésitylcuivre sur les différents supports. (Chapitre IV)



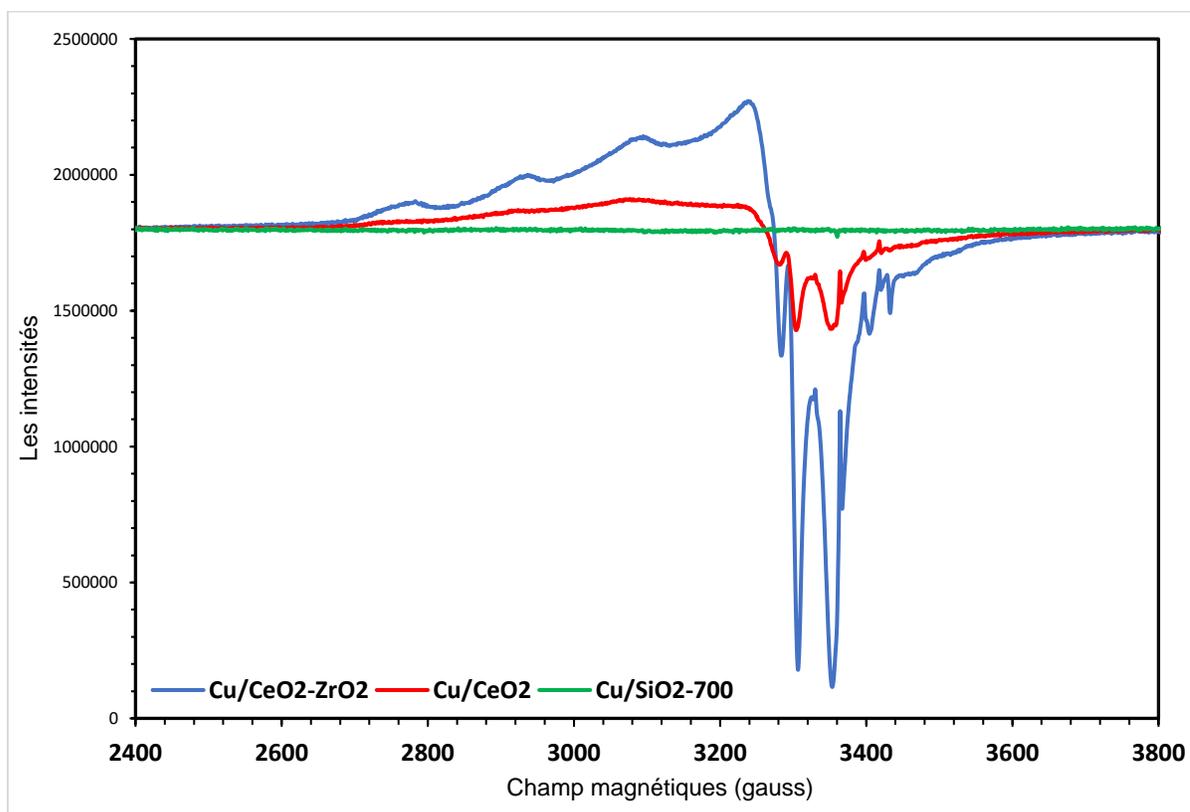
Annexe 04. Spectre des diffractions des rayons X sur poudre du Cu-SiO₂₋₂₀₀. (Chapitre IV)



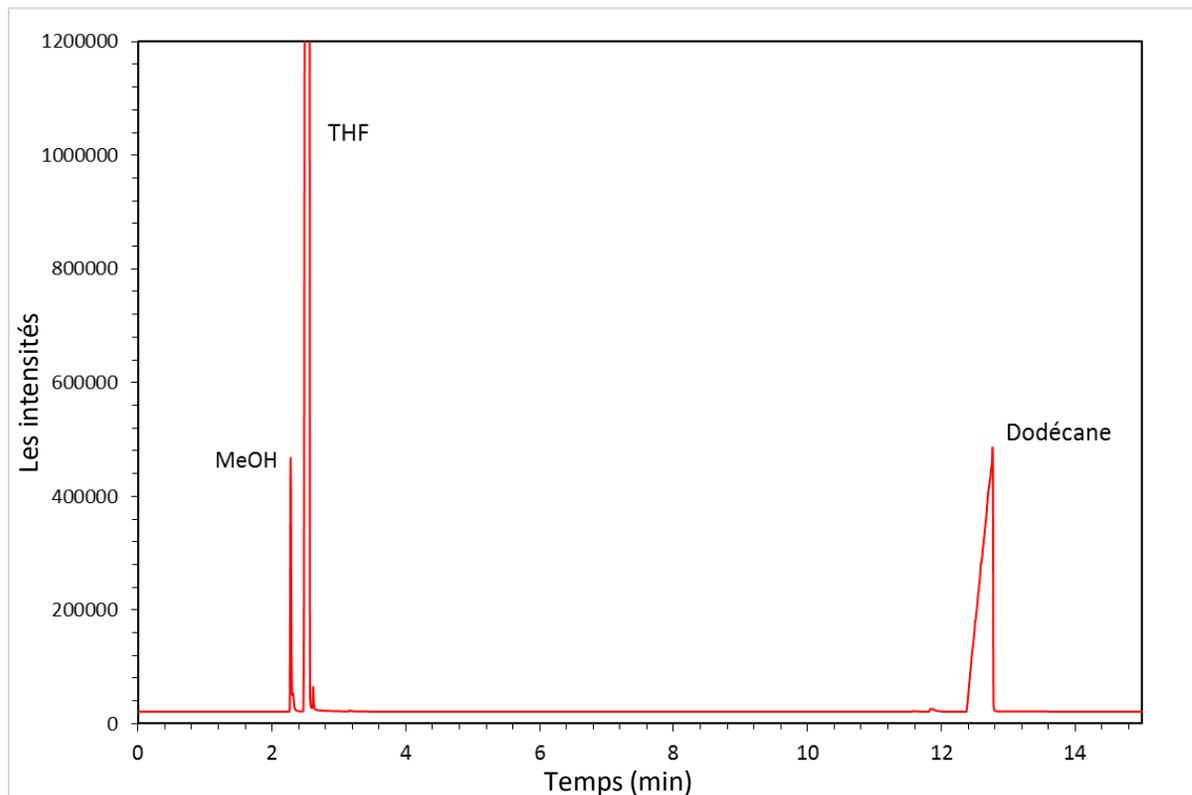
Annexe 05. Spectre des diffractions des rayons X sur poudre du Cu-CeO₂-ZrO₂₋₂₀₀. (Chapitre IV)



Annexe 06. Spectre des diffractions des rayons X sur poudre du Cu-Al₂O₃₋₅₀₀. (Chapitre IV)



Annexe 07. Spectres RPE des Cu-CeO₂, Cu-CeO₂-ZrO₂, Cu-SiO₂. (Chapitre IV)



Annexe 08. Diagramme GC de l'hydrogénation de DMC sur Cu-CeO₂-ZrO₂-200. (Chapitre V)

LISTES DES PUBLICATIONS:

- 1. Boukebbous, K.;** Merle, N.; Larabi, C.; Garron, A.; Darwich, W.; Laifa, E. A.; Szeto, K.; De Mallmann, A.; Taoufik, M., Silica supported copper nanoparticles prepared via surface organometallic chemistry: active catalysts for the selective hydrogenation of 2,3-dimethylbutadiene. *New Journal of Chemistry* **2017**, 41 (2), 427-431.
- 2. Boukebbous, K.;** Laifa, E. A.; De Mallmann, A., 3*H*-1,2-Benzodithiole-3-thione. *IUCrData* **2016**, 1 (10), x161688.
- 3. Boukebbous, K.;** Laifa, E. A.; De Mallmann, A.; Taoufik, M., A second polymorph of 3*H*-1,2-benzodithiole-3-thione. *IUCrData* **2016**, 1 (11), x161799.
- 4. Boukebbous, K.;** Laifa, E. A.; De Mallmann, A.; Taoufik, M., Diethyl 2,2'-(trisulfane-1,3-diyl)dibenzoate. *IUCrData* **2016**, 1 (11), x161708.
- 5. Boukebbous, K.;** Laifa, E. A.; De Mallmann, A.; Taoufik, M., 4,5-Dichloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one. *IUCrData* **2016**, 1 (11), x161820.
- 6. Boukebbous, K.;** Laifa, E. A.; De Mallmann, A.; Taoufik, M., 5-Anilino-4-chloro-3*H*-1,2-dithiol-3-one. *IUCrData* **2016**, 1 (11), x161736.
- 7. Khaled, B.;** EL-Adoui, L.; Fatima, K. T.; Adnan Mohamed, H. K., Study on the Tin (IV) Complex of 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione with IR, Analysis Centesimal, and theoretically. *J. Chem. Chem. Eng.* **2011**, (5), 818-823.

RÉSUMÉ :

Cette thèse, qui a été réalisée dans le cadre d'obtenir un diplôme de Doctorat en chimie organométallique, contient deux parties principales où la première partie est consacrée pour la synthèse de différents dérivés des ligands soufrés de type dithiole-thione appartenant à une famille biologiquement active. Ensuite, une étude comparative de ces ligands et leurs complexes organométalliques a été réalisée.

D'autres ligands soufrés, oxygénés, azotés et halogénés de type dithiole-one ont été étudiés et leurs principales valeurs caractéristiques ont été comparées avec celles des dithiole-thione. Aussi dans cette partie, un complexe organométallique à base de cuivre a été synthétisé et profondément caractérisé.

Différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN et la diffraction des rayons X sur monocristal ont été utilisées pour caractériser les composés préparés dans cette partie.

La deuxième partie du travail est consacrée à la synthèse des catalyseurs via les techniques de la chimie organométallique de surface et à partir d'un complexe organométallique à base d'un métal de transition abondant, et cela afin de préparer des catalyseurs actifs et non coûteux.

Le travail a conduit à cinq différents catalyseurs à base de cuivre qui ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques telles que : l'IR, la RMN de l'état solide, la RPE, la MET, la GC-MS, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur poudre.

L'activité catalytique des catalyseurs obtenus a été testée pour le diméthyle butadiène et pour des carbonates de dialkyle, et les résultats ont montré des applications potentielles très prometteuses économiquement et environnementalement.

Mots clés : Chimie organométallique, Dérivés de dithiole-thione, Chimie organométallique de surface, Activité catalytique.

ملخص :

تحتوي هذه الأطروحة، التي أجريت من أجل الحصول على شهادة دكتوراه في الكيمياء العضوية الفلزية، على جزئين أساسيين، أين خصص الجزء الأول من العمل لتركيب مشتقات مختلفة من مخالب كبريتية من نوع الدينيول-تيون المنتمية لعائلة فعالة بيولوجيا. أجريت لاحقا دراسة مقارنة بين هذه المخالب ومعقداتها العضوية الفلزية.

مخالب أخرى كبريتية وأكسجينية ونيتروجينية وهالوجينية من نوع الدينيول-اون تم دراستها ومقارنة قيمها المميزة الرئيسية مع قيم الدينيول-تيون. أيضا في هذا الجزء، معقد عضوي فلزي ذو أساس نحاسي تم تركيبه ودرسته بإسهاب.

طرق طيفية مختلفة مثل: الأشعة تحت الحمراء، الرنين المغناطيسي النووي، انكسار الأشعة السينية على أحادي البلور تم استخدامها لتعيين وتحديد المركبات التي أعدت في هذا الجزء.

الجزء الثاني من العمل خصص لتركيب محفزات مختلفة بواسطة تقنيات كيمياء السطوح العضوية الفلزية وانطلاقا من معقد عضوي فلزي يحوي على معدن انتقالي متاح بوفرة، وذلك من أجل إعداد محفزات نشيطة وغير مكلفة. أدى هذا العمل إلى الحصول على خمس محفزات مختلفة ذات أساس نحاسي والتي تم تركيبها وتحديدتها باستخدام عدة طرق طيفية مثل: الأشعة تحت الحمراء، الرنين المغناطيسي النووي للحالة الصلبة، الرنين المغناطيسي الالكتروني، المجهر الالكتروني النافذ، كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة، انكسار الأشعة السينية على المسحوق. تم لاحقا اختبار النشاط التحفيزي لمختلف المحفزات بالنسبة لبوتادين ثنائي الميثيل وللكربونات الألكيلية، والنتائج المتحصل عليها أظهرت تطبيقات واعدة جدا على المجالين الاقتصادي والبيئي.

الكلمات المفتاحية: الكيمياء العضوية الفلزية، مشتقات الدينيول-تيون، كيمياء السطوح العضوية الفلزية، النشاط التحفيزي.

ABSTRACT:

This thesis, which was carried out in the framework of obtaining a PhD degree in organometallic chemistry, contains two main parts, where the first part is devoted to the synthesis of various derivatives of sulfur ligands of the dithiole-thione type which belongs to a biologically active family. Afterward, a comparative study of these ligands with their organometallic complexes was realized.

Other sulfur oxygen, nitrogen and halogen ligands of the dithiole-one type have been studied and their main characteristic values have been compared with those of dithiole-thione. Also in this part, an organometallic complex based on copper was synthesized and deeply characterized.

Different spectroscopic methods such as: IR, NMR and X-ray diffraction on mono-crystal were used for the characterization of the compounds prepared in this part.

The second part of the work is devoted to the synthesis of catalysts via the surface organometallic chemistry techniques and from an organometallic complex based on an abundant transition metal, and that to prepare active and inexpensive catalysts.

This work has led to five different copper-based catalysts which have been synthesized and characterized by different spectroscopic methods such as: IR, solid state NMR, EPR, TEM, GC-MS, elemental analysis and diffraction of X-ray on powder.

The catalytic activity of the catalysts obtained was tested for dimethyl butadiene and for dialkyl carbonates, and the results have shown very promising applications for the economy and the environment.

Key words: Organometallic chemistry, Dithiole-thione derivatives, Surface organometallic chemistry, Catalytic activity.