



**HAL**  
open science

# Matériaux moléculaires à propriétés optique et magnétique à base de complexes métalliques polynucléaires : Thiocalixarènes/métaux de transition

Meriam Lamouchi

► **To cite this version:**

Meriam Lamouchi. Matériaux moléculaires à propriétés optique et magnétique à base de complexes métalliques polynucléaires : Thiocalixarènes/métaux de transition. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10295 . tel-00976987

**HAL Id: tel-00976987**

**<https://theses.hal.science/tel-00976987v1>**

Submitted on 10 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON**

délivrée par

**L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

et préparée en cotutelle avec

**L'UNIVERSITE DE CARTHAGE**

**ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE**

Pour l'obtention du

**DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006 / arrêté du 6 janvier 2005)

**Spécialité : CHIMIE**

soutenue publiquement le 21 décembre 2012

par

**Meriam LAMOUCI**

---

**Matériaux moléculaires à propriétés optique et  
magnétique à base de complexes métalliques  
polynucléaires :  
Thiacalixarènes/métaux de transition.**

---

**JURY:**

M. Mir Wais HOSSEINI Professeur, Université de Strasbourg	Président
M. Daniel IMBERT, Ingénieur- Chercheur, CEA	Rapporteur
M. Ahmed HEDHLI, Professeur, Ecole Supérieure des Sciences de Tunis	Rapporteur
M. Rym ABIDI, Professeur, Faculté des sciences de Bizerte	Examineur
M. Arnaud BRIOUDE, Professeur, Université Lyon 1	Directeur de thèse
M. Faouzi MEGANEM, Professeur, Université Carthage	Directeur de thèse
M. Cedric DESROCHES, Maitre de conférences, Université Lyon 1	Co-directeur de thèse

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

**M. François-Noël GILLY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles

Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie

Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Administrateur provisoire : M. le Professeur G.

KIRKORIAN

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Directeur : M. N. SIAUVE

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : Mme S. FLECK

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. C. VITON

Directeur : M. R. BERNARD

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME

DESCHAMPS



# Remerciements

*Je remercie **M. Mir Wais HOSSEINI** qui m'a fait l'honneur d'avoir présidé mon jury de thèse. Je tiens aussi à remercier **M. Daniel IMBERT**, **M. Ahmed HEDHLI** et **M. Rym ABIDI** de l'intérêt qu'ils ont apporté à mon travail en acceptant de le juger.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des multimatériaux et interfaces (LMI) de l'université Claude Bernard Lyon1 dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Carthage. Pour cela je tiens à remercier **M. Christian BRYLINSKI**, directeur de laboratoire pour m'avoir accueilli.*

*Tout d'abord, Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à **M. Faouzi MEGANEM** de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse.*

*Un remerciement particulier et une grande reconnaissance envers **M. Arnaud BRIOUDE**, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe MFN et d'avoir veillé à ce que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions. Durant ces trois années il m'a permis de mener à bien ce travail en me faisant bénéficier de ses conseils et de sa disponibilité.*

*Je sais que c'est le tour d'une personne, envers qui les mots m'échappent pour lui dire merci ! Il s'agit de mon promoteur de thèse **Cédric DESROCHES** qui a suivi de près mon travail et qui m'a guidé tout au long de ce chemin. Outre de grandes compétences scientifiques Cédric possède de grandes qualités humaines. Merci pour ton aide très précieuse et ta patience. Je suis très reconnaissante pour tout ce que tu m'as appris.*

*Encore un grand MERCI à **Erwan Jeanneau** pour ses conseils en cristallographie, son aide, sa patience et sa gentillesse.*

*Ce travail est le fruit de plusieurs collaborations. Merci à **Anne Pillonnet** et **Matteo Martini** pour les mesures de luminescence, **Daniel Imbert** pour les mesures de rendement quantiques, **Dominique Luneau** et **Ghenadie Novitchi** pour les mesures magnétiques, **Rodica Chiriac** et **Francois Toche** pour les analyses thermiques.*

*Un énorme merci à **Fernand Chassagneux**, qui a consacré énormément de temps pour m'aider à corriger mon manuscrit.*

*Merci également à **Laurence Bois** et **Mathieu Maillard**, qui ont facilité mon travail grâce à leurs aides, leurs patiences et leurs gentillesse.*

*De plus, j'adresse mes remerciements aux agents des services d'analyses RMN et SM et aux membres du centres du diffractométrie.*

*Je tiens à remercier sans réserve tous les membres de mon équipe MFN. Merci à mes, nouveaux et anciens collègues de laboratoire, Ling, Frank, Diane, Ciao et France.*

*Pour finir j'adresse un merci très personnel à **mes parents** qui ont toujours veillé de près à ma réussite scolaire et personnelle; ainsi que mes sœurs **Sabrina** et **Emna** dont je suis fière. Ce travail n'aurait pas pu se faire bien sûr sans les encouragements de ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études sans jamais cesser de croire en ma volonté de réussite.*

*Personnellement, la thèse a donc été bien plus qu'un exercice universitaire : il s'agit d'une expérience formidable de trois ans dont j'ai appris les responsabilités, la rigueur et le savoir...*

*Merci à tous.*

## ABREVIATIONS UTILISEES

<b>Abréviations</b>	<b>Significations</b>
DMF	Diméthylformamide
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle
EC	Ether-couronne
Em	Emission
ES-	Electron Spray mode négatif
ES+	Electron Spray mode positif
ET <sub>3</sub> N	Triéthylamine
Ex	Excitation
FT-IR	Infrarouge à Transformée de Fourier
Ln	Lanthanide
M	Métal
MeOH	Méthanol
P	Para
Rdt	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SM	Spectrométrie de Masse
ThiaS	Thiacalix[4]arène
ThiaSO	Sulfoxylicalix[4]arène
ThiaSO <sub>2</sub>	Sulfonylicalix[4]arène
UV	Ultra-violet

# Table des matières

Introduction Générale .....	1
-----------------------------	---

## **CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **A-LA CHIMIE DES THICALIXARENES**

<b>I-1-Généralités.....</b>	<b>4</b>
<b>I-2-Synthèses du p-tert-butylthiacalix[n]arène.....</b>	<b>4</b>
<b>I-3-Conformation et caractérisation structurale.....</b>	<b>6</b>
<b>I-4-Les dérivés thiacalix[4]arènes.....</b>	<b>7</b>
I-4-1-Fonctionnalisation de la partie haute « upper rim ».....	8
I-4-2-Fonctionnalisation des positions méta.....	8
I-4-3-Fonctionnalisation de la partie basse « lower rim ».....	9
I-4-4-Modification des ponts formés par les atomes de soufre.....	11
<b>I-5-Conclusion.....</b>	<b>12</b>

### **B-LES COMPLEXES METALLIQUES A BASE DE THICALIX[4]ARENES**

<b>I-1-Généralités.....</b>	<b>13</b>
<b>I-2-Les ligands de la famille du p-tert-butylthiacalix[4]arène.....</b>	<b>14</b>
<b>I-3- Formation d'agrégats Thiacalixarène/métaux de transitions ou lanthanides.....</b>	<b>19</b>
<b>I-4- Propriétés des agrégats Thiacalixarène/métaux.....</b>	<b>21</b>
I-4-1-Magnétisme : aimants moléculaire (SMM).....	21
I-4-2-Optique: luminescence.....	24
I-4-3-Matériaux poreux : MOSC (Metal–Organic “SuperContainers”).....	27
I-4-4-Catalyse.....	28
<b>I-5-Conclusion.....</b>	<b>29</b>
<b>Références du chapitre I.....</b>	<b>30</b>



**CHAPITRE II : ETUDE DES COMPLEXES  $Mn^{2+}/ThiaSO_2$** 

<b>II-1-Introduction.....</b>	<b>35</b>
<b>II-2-Synthèse de complexes tétranucléaires <math>Mn^{2+}/ThiaSO_2</math>.....</b>	<b>37</b>
II-2-1-Synthèse et structures.....	37
II-2-1-1-Synthèse du ligand: p-tert-butylsulfonylcalix[4]arène ( $ThiaSO_2$ ).....	37
II-2-1-2-Synthèse de l'agrégat $K\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(OH)\}$ (1).....	37
II-2-1-3-Propriétés optiques de l'agrégat (1).....	41
<b>II-3-Echange d'anion.....</b>	<b>46</b>
II-3-1-Synthèse de l'agrégat $K\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(F)\}$ (2).....	46
II-3-2-Structure de l'agrégat (2).....	47
II-3-3-Propriétés optiques de l'agrégat (2).....	50
<b>II-4-Echange de cation.....</b>	<b>53</b>
II-4-1-Première voie: Synthèse des homologues $Li^+$ , $Na^+$ et $Cs^+$ .....	53
II-4-2-Deuxième voie : Synthèse des homologues $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ et $Cs^+$ - EC.....	55
<b>II-5-Propriétés magnétiques de (1) et (2).....</b>	<b>58</b>
<b>II-6-Stabilité des agrégats (1) et (2).....</b>	<b>60</b>
<b>II-7-Conclusion.....</b>	<b>61</b>
<b>Références du chapitre II.....</b>	<b>63</b>

**CHAPITRE III: PHOTO-REACTIVITE DES COMPLEXES  $Mn^{2+}/ThiaSO_2$** 

<b>III-1-Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>III-2-Photo-réactivité des composés (1) et (2).....</b>	<b>66</b>
III-2-1-Cristaux incolores : composé (10).....	67
III-2-2-Cristaux colorés : composé (11).....	70
<b>III-3-Photo-réactivité du complexe dinucléaire <math>ThiaSO_2/Mn^{2+}</math> (10).....</b>	<b>72</b>
<b>III-4-Photo-réactivité du système <math>ThiaSO_2/Mn^{2+}</math> [1:1].....</b>	<b>76</b>
III-4-1- $ThiaSO_2/Mn^{2+}/$ Triéthylamine.....	76
III-4-2- $ThiaSO_2/Mn^{2+}$ .....	77
<b>III-5-Le rôle de l'oxygène.....</b>	<b>82</b>
<b>III-6-Dynamique moléculaire.....</b>	<b>84</b>
<b>III-7-Photo-réactivité du <math>ThiaSO_2</math>.....</b>	<b>87</b>
<b>III-8-Conclusion.....</b>	<b>91</b>
<b>Références du chapitre III.....</b>	<b>93</b>

**CHAPITRE IV: MONOFONCTIONNALISATION DU ThiaSO<sub>2</sub>**

<b>IV-1-Introduction.....</b>	<b>94</b>
<b>IV-2-Difonctionnalisation du ThiaS.....</b>	<b>94</b>
<b>IV-3-Mono-fonctionnalisation du ThiaS.....</b>	<b>96</b>
IV-3-1-Structure moléculaire de T7B.....	98
<b>IV-4-Mono-fonctionnalisation du ThiaSO<sub>2</sub>.....</b>	<b>100</b>
<b>IV-5- Complexes à base de thiacalixarène mono-fonctionnalisés.....</b>	<b>100</b>
<b>IV-6- Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>Références du chapitre IV.....</b>	<b>104</b>

**CHAPITRE V: ETUDE DES COMPLEXES Co<sup>2+</sup>/ThiaSO<sub>2</sub>**

<b>V-1-Introduction.....</b>	<b>105</b>
<b>V-2-Synthèses d'agrégats à base de ThiaSO<sub>2</sub> : {ThiaSO<sub>2</sub>/Co<sub>14</sub>}<sup>+</sup>, {ThiaSO<sub>2</sub>/Co<sub>4</sub>}<sup>-</sup>.....</b>	<b>105</b>
V-2-1-Synthèse du sel de complexe {3ThiaSO <sub>2</sub> /14Co <sup>2+</sup> } <sup>+</sup> , {2ThiaSO <sub>2</sub> /4Co <sup>2+</sup> } <sup>-</sup> (14)...	106
V-2-1-1-Cation 3(ThiaSO <sub>2</sub> )/14Co (14a).....	107
V-2-1-2-Anion 2(ThiaSO <sub>2</sub> )/4Co (14b).....	111
V-2-2-Synthèse du complexe {2ThiaSO <sub>2</sub> /4Co <sup>2+</sup> } (15).....	112
<b>V-3-Optimisation de la synthèse des composés (14) et (15).....</b>	<b>114</b>
<b>V-4-Synthèse de complexes ThiaSO<sub>2</sub>/2Co<sup>2+</sup> (16)-(20).....</b>	<b>117</b>
V-4-1-Le complexe ThiaSO <sub>2</sub> /2Co <sup>2+</sup> / bipyridine (17).....	119
V-4-2-Le complexe ThiaSO <sub>2</sub> /2Co <sup>2+</sup> / éthylène-diamine (18).....	120
<b>V-5-Propriétés magnétiques des complexes (14)-(18).....</b>	<b>122</b>
V-5-1-Propriétés magnétiques du composé (14).....	122
V-5-2-Propriétés magnétiques du composé (15).....	124
V-5-3-Propriétés magnétiques des composés (16)-(18).....	126
<b>V-6-Complexe (19).....</b>	<b>130</b>
<b>V-7-Conclusion.....</b>	<b>131</b>
<b>Références du chapitre V.....</b>	<b>132</b>
 Conclusion Générale .....	134
Partie expérimentales.....	137

<b>Annexe I. Tableau récapitulatif.....</b>	<b>155</b>
<b>Annexe II. Données cristallographiques.....</b>	<b>156</b>
<b>Annexe III. Calculs <math>k_{app}</math>.....</b>	<b>214</b>
<b>Publications principales.....</b>	<b>215.</b>

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Le mot cluster ou agrégat métallique définit un édifice moléculaire polymétallique. En chimie organométallique, un cluster doit posséder au moins une liaison métal-métal. Ce sont généralement des agrégats obtenus à partir d'halogénures métalliques ou de métaux carbonyle [1-3]. En chimie de coordination, un cluster doit aussi contenir au moins deux ions métalliques mais cette fois ci, la liaison métal métal est généralement absente. Cette définition est vague et rassemble une grande diversité de composés (métaux, structures) [4-5]. Pour synthétiser ce type de clusters, plusieurs voies peuvent être utilisées. Une des principales, inspirée de la chimie supramoléculaire [6] et appelée « molecular paneling » et consiste à assembler des briques moléculaires organiques entre plusieurs ions métalliques afin d'obtenir un composé moléculaire [7]. De nombreux travaux illustrent bien ce qui peut être obtenu par ce type d'approche. Ce concept est très séduisant mais reste limité quand il s'agit d'obtenir des agrégats « plus denses » ou généralement l'assemblage du cœur formé d'ions métalliques, est orchestré par des ligands pontants de type oxo ou hydroxo qui ont une coordination très difficile à contrôler [8]. Par exemple, la première famille de «molécule aimant» unique (Single Molecule Magnet),  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}-(H_2O)_4]$  (R = Me ou Ph) a été synthétisée par réaction entre le permanganate et un complexe de Mn(III) [9]. Le design préalable de cette molécule, de faible symétrie, était impossible à établir avant son obtention. Ainsi, par opposition à l'approche de design moléculaire, une approche, appelée «assemblage fortuit» ou « serendipitous assembly » a été définie [10]. Dans cette approche, le concept de design est totalement absent du moins initialement. Son principe est de sélectionner certains critères cruciaux pour pouvoir former, dans ce cas, un agrégat métallique polynucléaire qui constituera une base pouvant éventuellement être exploitée/modifiée si le système en laisse la possibilité.

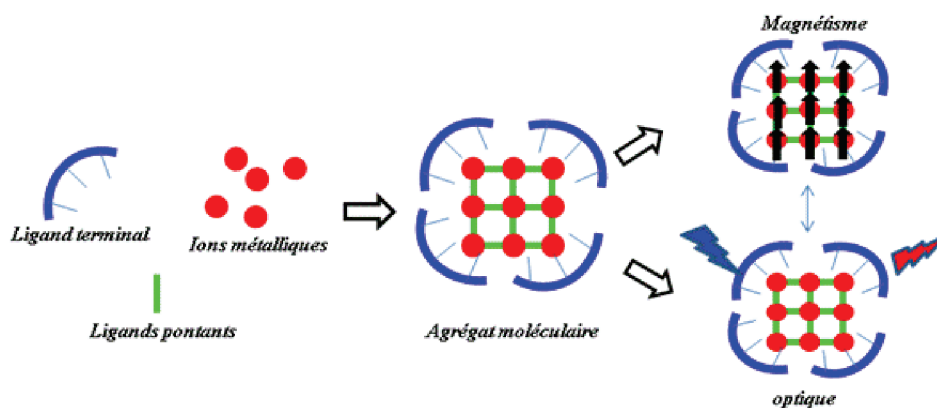
Généralement, un ligand polyfonctionnel adapté induit à l'obtention d'un complexe polynucléaire. Suivant l'affinité du métal avec le ligand, des paramètres tels que le pH, le solvant, la température, l'atmosphère, le ratio ligand/métal, la concentration...un type ou plusieurs types d'assemblages pourront être obtenus. Une grande variété de ligands multidentates est décrite dans la littérature et les ligands ont alors souvent été choisis à partir de trois critères importants :

- Être faciles d'accès. En effet, ce type de chimie nécessite beaucoup d'essais qui impliquent la consommation non négligeable de ligand.
- Être facilement modifiables. Si une famille de complexe est obtenue, il peut être intéressant de modifier légèrement le ligand afin d'améliorer les propriétés souhaitées.
- Enfin être solubles dans divers types de solvants. Le solvant peut modifier l'architecture moléculaire finale et/ou permettre d'optimiser la cristallisation de ce type de composés.

La famille des thiacalixarènes possède tous ces critères. C'est pourquoi nous l'avons sélectionnée pour l'ensemble de ce travail.

### ***But du travail***

L'objectif de notre travail est la conception et la réalisation d'agrégats moléculaires de type  $[M_x(\mu-L)_yL'_z]^n$ , où  $\mu-L$  est un ligand pontant,  $L'$  un thiacalix[4]arène,  $n$  la charge (neutre, positive ou négative) et  $M$  un ion métallique qui appartient à la série des groupes VIIB et VIII B du tableau périodique (figure 1).



**Figure 1:** Elaboration de complexe polymétallique.

Dans une approche de ce type, les choix du ligand terminal ou du métal sont capitaux et généralement mènent à des domaines d'études bien particuliers. Les travaux antérieurs de notre laboratoire sur la chimie des thiacalixarène ont orienté notre choix sur le ligand *p-tert-butylsulfonylcalix[4]arène*.

Le manganèse et le cobalt ont été sélectionnés pour leurs propriétés magnétiques et catalytiques particulières et aussi optiques dans le cas du manganèse II. Chaque composé synthétisé sera caractérisé par les méthodes physico-chimiques classiques. Les propriétés magnétiques et optiques seront étudiées.

La première partie de notre travail traitera de la synthèse et de l'étude d'une famille de complexe tétranucléaire de  $Mn^{2+}$ . Les propriétés originales de luminescence de cette famille de clusters seront examinées à l'état solide et en solution.

Dans une deuxième partie, la photo-réaction des clusters tétranucléaires de  $Mn^{2+}$ , nous permettra de mettre en évidence le premier complexe stable mononucléaire  $Mn^{3+}$ / *p-tert*-butylsulfonylcalix[4]arène.

Une troisième partie concernera la modification du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène afin de di-symétriser la couronne formée par les hydroxyles phénoliques. Une méthode originale quantitative de monofonctionnalisation des alcools phénoliques par différents groupements fonctionnels sera décrite. Plusieurs intermédiaires seront isolés et caractérisés.

Une quatrième partie sera consacrée à l'étude du système *p-tert*-butylsulfonylcalix[4]arène/ $Co^{2+}$ . Certaines propriétés magnétiques originales seront développées.

La conclusion générale rappellera les objectifs de ce travail, les résultats obtenus et les perspectives envisagées pour le poursuivre.

# **CHAPITRE I**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **A-LA CHIMIE DES THICALIXARENES**

### **I-1-Généralités**

A la fin du XIXème siècle, Baeyer synthétise un premier macrocycle formé par des unités pyrrole [11]. Depuis, la chimie des macrocycles est devenue un des piliers de la chimie supramoléculaire et s'est étoffée de nombreux composés tels que les porphyrines ou les calixarènes. Le terme calixarène a été introduit par Gutsche afin de simplifier la nomenclature de ces macrocycles formés à partir d'unités phénoliques [12]. Le préfixe « calix » provient de la forme du tétramère cyclique qui adopte dans le cas général une forme comparable à un vase ("calix" signifiant calice en grec). Le suffixe arène indique que le squelette de la molécule est constitué de noyaux aromatiques. Le nombre d'unités phénoliques est indiqué entre crochets entre calix et arène. La nature et la position des substituants R sont précisées. Le calix[n]arène original est donc formé d'un nombre [n] d'unités phénoliques reliées entre elles par des groupements méthyléniques situés en positions ortho des groupes hydroxyles.

La grande diversité des fonctionnalisations entreprises ces 30 dernières années sur ces composés a permis de révéler des propriétés aussi intéressantes que diversifiées. Pour étendre, et améliorer ces propriétés, l'idée de remplacement des ponts méthylènes par des hétéroatomes tel que N, S, et O, a intéressé beaucoup de chercheurs mais s'est heurtée à de nombreuses difficultés expérimentales [13]. C'est dans ce contexte, qu'en 1997, Myano a décrit la synthèse en une étape du *p*-tert-butylthiacalix[4]arène, premier dérivé de la famille des thiacalixarènes [14, 15].

### **I-2-Synthèses du *p*-tert-butylthiacalix[n]arène**

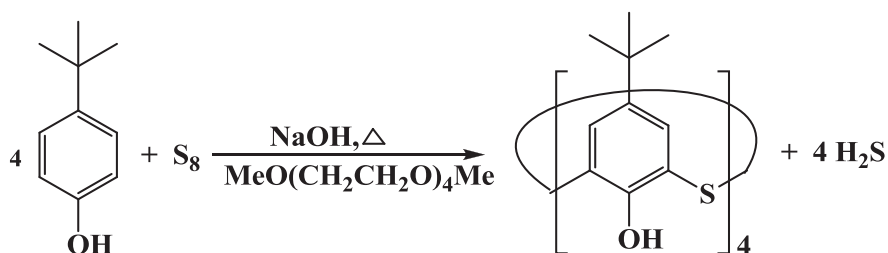
En 1969, Rawlings et ses collaborateurs préparent des oligomères d'unités phénoliques reliées par des atomes de soufre en chauffant du phénol en présence de soufre S<sub>8</sub> [16]. Ces travaux ont montré d'une part que la soude joue un rôle d'activateur en formant l'espèce phénolate qui active l'attaque électrophile du soufre S<sub>8</sub> sur le cycle aromatique en position para. D'autre part, un rapport phénol /soufre de 0,5 est indispensable pour obtenir des oligomères formés de soufre et de *p*-tert-butylphénol de manière alternée où le nombre de soufre est supérieur à 2.

Vingt ans plus tard, Hori et al. analysent par spectrométrie de masse les produits formés par réaction de *p*-nonylphénol, de soufres et d'un sel de calcium [17]. Une analyse détaillée de



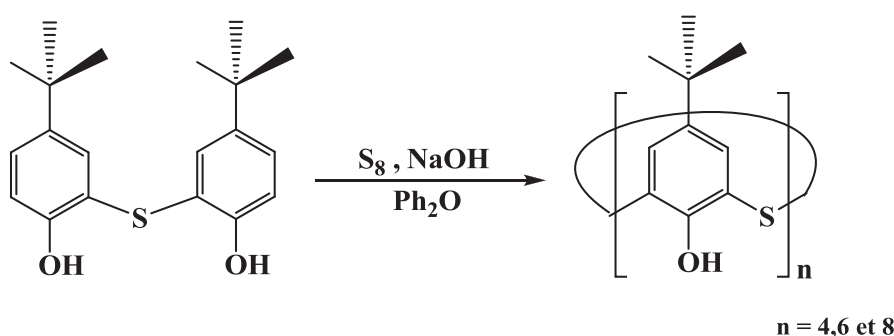
ces résultats attire l'attention du groupe de S. Myano sur la présence de composés macrocycliques [18].

En 1997, Myano décrit la synthèse en une étape du *p-tert*-butylthiacalix[4]arènes (figure I.1). La synthèse est réalisée par chauffage à 230°C d'un mélange de *p-tert*-butylphénol et de soufre S<sub>8</sub> en présence de soude et de tétraéthylèneglycoldiméthyléther [14]. Le macrocycle est obtenu avec un rendement moyen d'environ 50%. Lors de cette synthèse, des traces de *p-tert*-butylthiacalix[5] et [6] arènes sont détectées.



**Figure I.1:** Synthèse en une seule étape du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène.

Afin d'améliorer cette synthèse, Myano prépare dans un premier temps un dimère, par réaction contrôlée du *p-tert*-butylphénol avec le dichlorure de soufre, puis l'utilise dans un deuxième temps, comme produit de départ dans une cyclo-condensation en présence de soufre S<sub>8</sub> et de soude dans le diphenyléther [19] (figure I.2). Cette méthode permet d'obtenir un rendement de 83% pour le *p-tert*-butylthiacalix[4]arènes et surtout d'isoler le *p-tert*-butylthiacalix[6] et [8]arènes avec des rendements respectifs de 5,3% et 4,3%. Le faible rendement obtenu et la purification difficile des thiacalix[n]arène ou n>4, n'ont pour le moment pas permis un développement comparable à la chimie des thiacalix[4]arène.



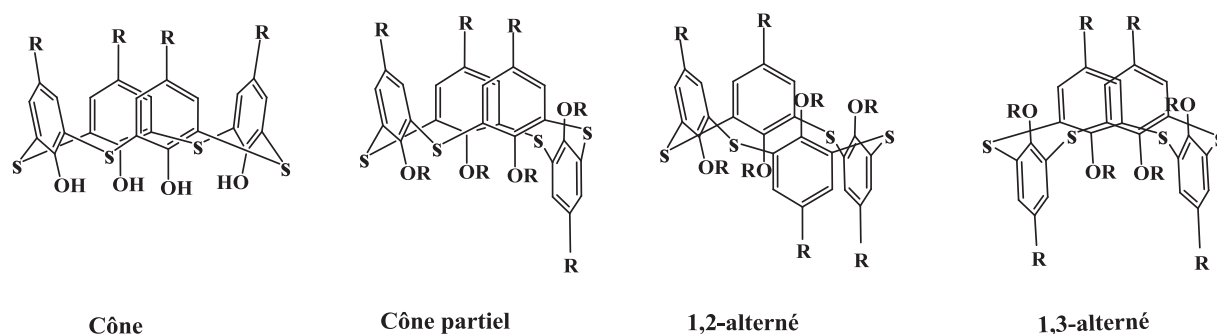
**Figure I.2:** Synthèse du *p-tert*-butylthiacalix[n]arène.

Une nouvelle approche utilisant l'activation par micro-ondes présente de belles perspectives pour la synthèse des thiacalix[n]arènes [20].

Enfin, le *p*-*tert*-butylphénol, produit de départ, peut être remplacé par différents phénol substitués en para par des groupements octyle, phényle ou encore adamantyle [21-23].

### ***1-3-Conformation et caractérisation structurale***

Les thiacalixarènes peuvent adopter quatre conformations différentes, caractérisées par les positions relatives des atomes d'oxygènes phénoliques par rapport au plan formé par les atomes de soufre (figure I.3). La stabilisation d'une conformation particulière peut être obtenue soit par la formation de liaisons hydrogènes entre les hydroxyles phénoliques soit par l'encombrement stérique généré par des groupements fonctionnels R soit enfin par la complexation des hydroxyles avec un métal.



**Figure I.3:** Les quatre principales conformations du thiacalixa[4]arènes.

A l'état solide, des analyses structurales par diffraction des rayons X sur monocristal du *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arène ont montré, dans ces conditions de cristallisation, que ce macrocycle adopte une conformation cône de symétrie  $C_{4v}$  [24]. Cette conformation est stabilisée par un réseau de liaisons hydrogène formées entre les groupements hydroxyles vicinaux.

En solution, si les substituants le permettent, le thiacalixarène peut adopter par interconversion toutes les conformations possibles. Par spectroscopie de résonance du proton, la détermination de la conformation du thiacalix[4]arène et de ses dérivés n'est pas aisée. Chez leurs homologues calixarènes, selon le nombre et la forme des signaux assignés aux protons des ponts méthylènes, il est possible de conclure sur la conformation prise par le calixarène. Mais cette méthode n'est pas applicable aux thiacalixarène : les atomes de sulfures pontants ne possèdent pas de protons. Néanmoins, la proximité des unités phénoliques peut induire à travers l'espace des interactions entre certains atomes. Ces interactions sont à l'origine de

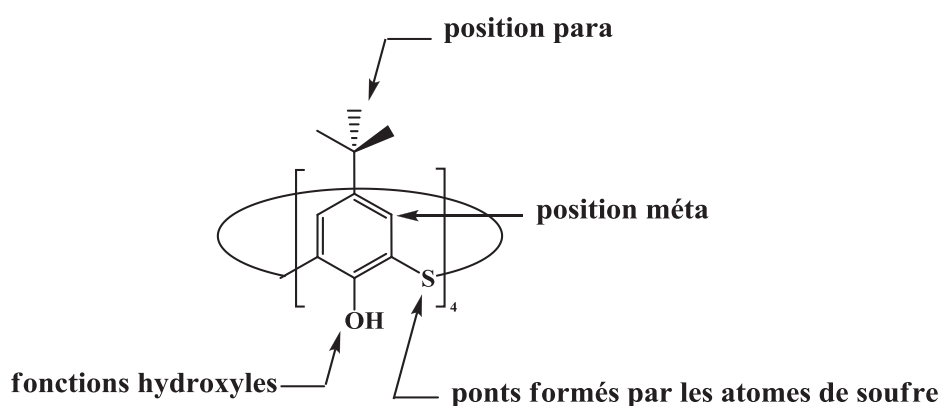
l'effet overhauser nucléaire (NOE) qui peut être détecté par une étude en résonance magnétique nucléaire. Grâce à cette technique, quelques conformations de thiacalixarènes en solution ont pu être déterminées [25, 26].

Des calculs Ab-initio et DFT effectués sur le *p-tert*-butylthiacalix[4]arène confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X pour lesquels la conformation cône est la plus stable, suivie de la conformation cône partielle, puis 1, 2 alternée et enfin 1,3 alternée. La différence d'énergie calculée entre la conformation cône et les autres est en moyenne de 25 kcal/mol. La conformation cône partielle, 1,2 alternée et 1,3 alternée ne sont différentes que de quelques kcal/mol [27, 28].

### ***I-4-Les dérivés thiacalix[4]arènes***

Le macrocycle *p-tert*-butylthiacalix[4]arène peut être modifié essentiellement de trois manières différentes : soit par l'introduction de groupements fonctionnels par réaction au niveau des groupes hydroxyles (partie basse), soit par substitution électrophile sur le noyau phénolique en position para du groupe hydroxyle (partie haute), et enfin par oxydation des ponts soufres en sulfoxyde ou sulfonyle (figure I.4). Récemment, quelques réactions ont été décrites concernant la possible fonctionnalisation du macrocycle en méta de la fonction hydroxyle phénolique [29-33].

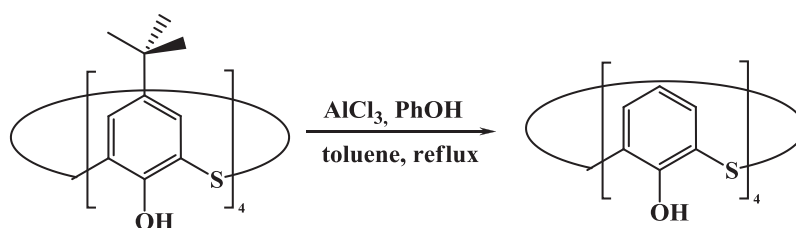
En conséquence, la multitude de fonctionnalisations envisageables couplées aux quatre conformations possibles de ce macrocycle permet la conception d'une infinité de dérivés aux propriétés aussi diverses que variées.



**Figure I.4:** Sites susceptibles d'être chimiquement modifiés sur un thiacalix[4]arène.

**I-4-1-Fonctionnalisation de la partie haute« upper rim ». [32]**

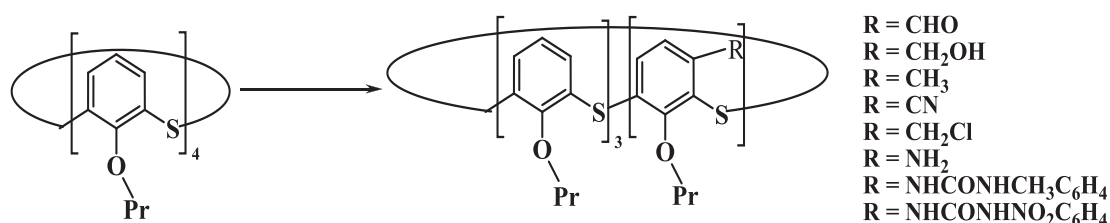
Mises à part les réactions telles que l'ipso-sulfonation ou -nitration, la fonctionnalisation sur le bord supérieur du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène nécessite plusieurs étapes. La première étape consiste à éliminer totalement ou partiellement les groupements *tert*-butyl et est réalisée par des réactions de type rétro Friedel-Craft [34] (figure I.5). La deuxième étape est une réaction de substitution électrophile sur le noyau aromatique qui permet d'introduire des groupements fonctionnels tels que nitro [35-37], sulfonates [38], bromes [39], chlores [40], amines [36] et aldéhydes [41]. Enfin, les dérivés halogénés, par exemple, peuvent être engagés dans des catalyses type Sonogashira, Suzuki...conduisant à la formation d'une liaison carbone-carbone. Dans ce cas, une étape de protection des fonctions hydroxyles est nécessaire afin d'annihiler leurs propriétés complexantes qui détruisent l'activité du catalyseur [39].



**Figure I.5:** La déterbutylation du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène.

**I-4-2-Fonctionnalisation des positions méta**

Il est possible de modifier les thiacalixarènes en position méta des groupements hydroxyles phénoliques. Les travaux réalisés à ce sujet sont limités au tétrapropoxythiacalix[4]arènes [41-45] (figure I.6).



**Figure I.6:** Mono-méta-substitution du tétrapropoxythiacalix[4]arènes.

### I-4-3-Fonctionnalisation de la partie basse « lower rim »

Les groupements hydroxyles des thiacalixarènes constituent des sites favorables pour l'introduction d'autres groupements fonctionnels. La fonctionnalisation des groupements hydroxyle peut se réaliser sélectivement ou complètement et conduit essentiellement à des produits di-substitués et tétra-substitués.

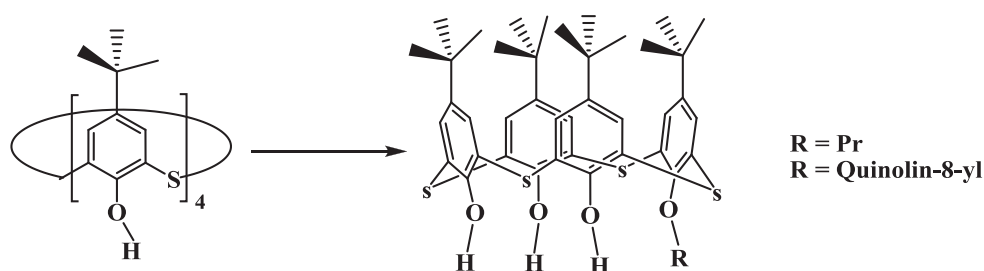
L'éthérisation est la méthode la plus générale, elle possède divers avantages:

- Elle permet d'améliorer certaines propriétés du thiacalixarène de base, telles que le pouvoir complexant ou la solubilité.
- Elle permet de contrôler la réactivité du thiacalixarène dans des synthèses multi-étapes. C'est en effet un moyen d'annuler la réactivité des fonctions hydroxyles, ou des sites lipophiles en para des hydroxyles.

La méthode la plus commune de l'éthérisation des thiacalix[4]arènes se fait en présence d'un carbonate alcalin, d'un halogénure d'alkyle (R-I, R-Br) dans un solvant polaire aprotique (acétone, acétonitrile)

#### Monofonctionnalisation

Peu de publications décrivent une méthode quantitative de monofonctionnalisation. Les thiacalixarènes monofonctionnalisés, décrits dans la littérature, sont soit porteurs d'une fonction propyle soit d'une fonction quinolin-8-yle soit d'une fonction octyle [46-48]. Les analyses par RMN  $^1\text{H}$  ont montré que les deux thiacalix[4]arènes monofonctionnalisés adoptent la conformation cône (figure I.7).



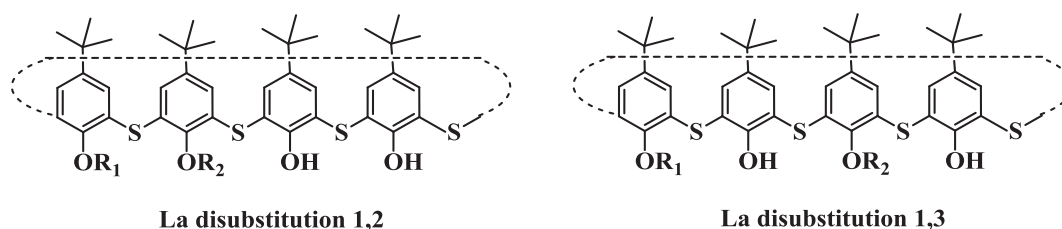
**Figure I.7:** Thiacalix[4]arène monosubstitué.

La synthèse du thiacalix[4]arène monoquinolin-8-yle et octyle a été réalisée en une étape en présence de l'agent d'alkylation, d'une base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) et d'un solvant apolaire (Toluène) : réaction d'éthérisation classique pour ce macrocycle. Pour le thiacalix[4]arène monopropyle, la synthèse est plus originale et est réalisée en plusieurs étapes : Premièrement

synthèse d'un intermédiaire disubstitué avec deux groupements phénacyle. Deuxièmement substitution d'un groupement phénacyle par un groupement propyle. Troisièmement élimination du dernier groupement phénacyle par réaction avec le benzylamine sous reflux.

### ***Di-fonctionnalisation***

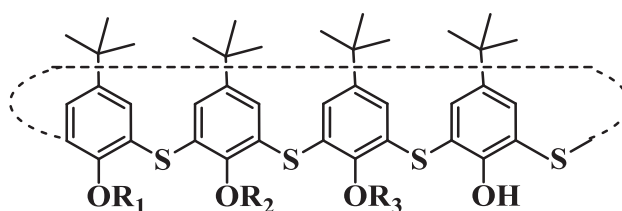
La fonctionnalisation en position 1,3 et 1,2 peut être envisagée [28-33]. La O-alkylation de deux groupements hydroxyle adjacents (1,2) (figure I.9) est généralement défavorisée par encombrement stérique. Ainsi la majeure partie des travaux décrit la fonctionnalisation des hydroxyles phénoliques en positions 1,3 (figure I.8). Ce sont généralement des synthèses de type Williamson ou les quantités de base et l'halogénure d'alkyle sont adaptées.



**Figure I.8:** Thiocalix[4]arène di-substitué.

### ***Tri-fonctionnalisation***

A notre connaissance, seule la réaction entre le *p-tert*-thiocalix[4]arène et le chlorure de dansyle 5-diméthylamino-1-naphtalène en présence d'hydrure de sodium, a permis d'obtenir un mélange de thiocalixarènes tri et de di trifonctionnalisés [49] (figure I.9).

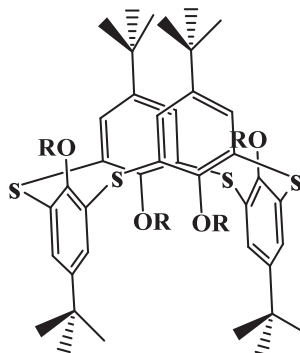


**Figure I. 9:** Thiocalix[4]arène tri-substitué.

### ***Tétra-fonctionnalisation***

Les thiocalixarènes tétra-O-substitués sont les plus décrits dans la littérature car les plus simples d'accès [28-33]. Ils sont obtenus par substitution nucléophile de type Williamson, en présence d'un excès d'halogénure d'alkyle (R-Br) et de base, dans un solvant polaire aprotique (acétone ou DMF par exemple). La base est généralement un carbonate alcalin. Le

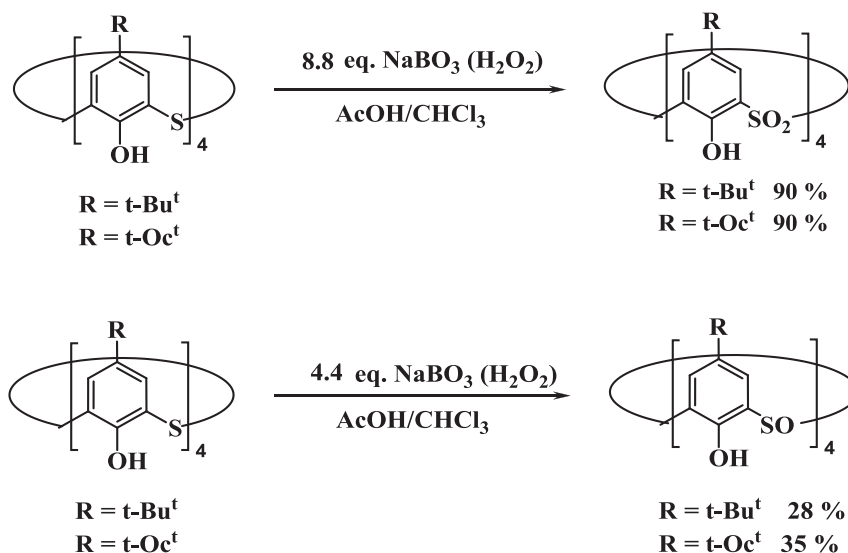
métal alcalin s'avère être crucial pour stabiliser un isomère de conformation particulière (cône, cône partiel, 1,3-alterné). Lhotak et al ont réalisé une série de tétraalkylation et ont montré que les meilleurs rendements pour les composés tétra-O-substitués sont obtenus avec le carbonate de potassium ou de césium dans l'acétone. A l'état solide, les tétraalkylthiacalix[4]arènes se présentent en conformation 1,3 alternée (figure I.10), alors qu'en solution, selon l'encombrement stérique des groupements fonctionnels présents sur la partie haute et sur la partie basse, des mélanges de conformations peuvent se former.



**Figure I. 10:** Thiacalix[4]arène tétra-substitué en conformation 1,3-alternée à l'état solide.

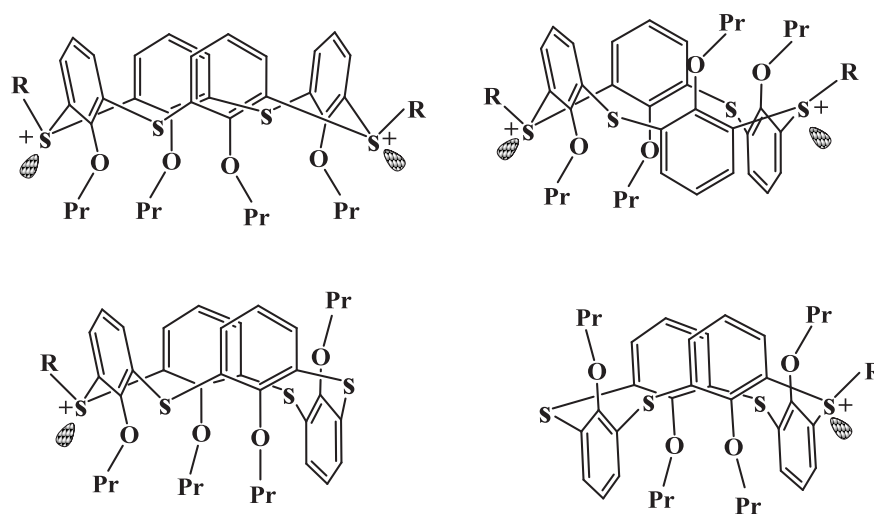
#### ***1-4-4-Modification des ponts formés par les atomes de soufre***

La possibilité d'oxyder les atomes de soufre pontants du thiacalixarènes permet d'obtenir d'autres familles de macrocyle : les sulfoxyalix[4]arène et les sulfonyalix[4]arène [50-52] (figure I.11). L'augmentation du pouvoir complexant vis à vis de certains métaux ou de molécules neutres n'est pas le seul intérêt de cette modification du thiacalix[4]arène. En effet, pour le sulfoxyalix[4]arène, la position de la liaison S=O peut être soit équatoriale, soit axiale par rapport au plan formé par les soufres. Par exemple, pour le tétrasulfoxyalix[4]arène de conformation cône, on dénombre six stéréoisomères différents. Ainsi, grâce à la régiosélectivité et la stéréosélectivité du groupement S=O, on peut construire une molécule chirale.



**Figure I.11:** Oxydation des atomes soufre.

Récemment Lhotak et al. ont réalisé la S-alkylation du thiocalix[4]arène en utilisant des agents d'alkylation tels que l'alkyltriflate ou des sels trialkyloxonium. Cette nouvelle substitution augmente la diversité de produits que l'on peut obtenir à partir de ce macrocyle [53, 54] (figure I.12).



**Figure I.12:** S-alkylation du thiocalix[4]arènes [54].

### ***I-5-Conclusion***

Les possibilités de fonctionnalisation et les différentes conformations structurales du *p-tert*-butylthiocalix[4]arène, font de ce macrocyle une molécule qui peut être considérée

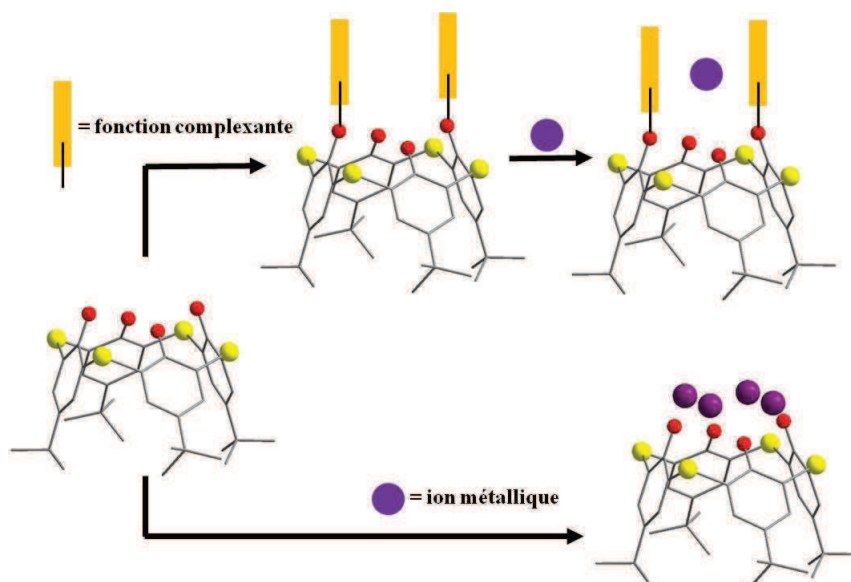


comme une base ou une plateforme moléculaire susceptible d'être modifiée à façon par multiples fonctionnalisations suivant les propriétés ciblées. De plus, sa synthèse aisée, fait de cette molécule un candidat de choix pour notre champ d'études. Par exemple, sa structure cyclique fonctionnalisée ou non, permet d'obtenir des complexes polynucléaires métalliques.

## ***B-LES COMPLEXES METALLIQUES A BASE DE THIALIX[4]ARENES***

### ***I-1-Généralités***

Il existe deux grandes approches pour préparer des complexes métalliques à base de thiacalixarènes (figure I.13). La première consiste à fonctionnaliser le thiacalixarène par des fonctions complexantes telles que bipyridyle, éther couronne...[55-60]. Dans ce cas, le macrocycle servira de plateforme susceptible d'agencer les différents ligands. La deuxième approche utilise les propriétés complexantes intrinsèques de la famille du thiacalix[4]arène [61]. L'existence d'atomes de soufre (ou de fonctions sulfoxyde ou sulfonyle) à proximité d'hydroxyles phénoliques constitue un macrocycle au nombre de sites coordinants vicinaux importants et ainsi confère à cette molécule des propriétés chélatantes importantes.



**Figure I.13:** Approches possibles pour la préparation des complexes métalliques.

Tout au long de notre travail, nous nous sommes essentiellement intéressés aux complexes formés à partir du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène oxydé ou non sans aucune pré-

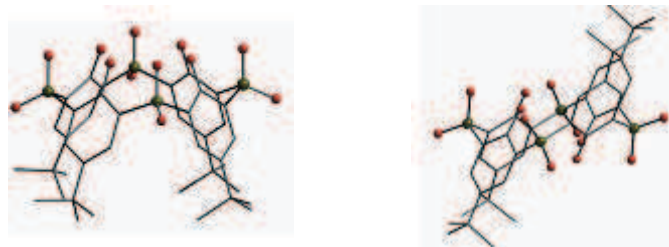
fonctionnalisation. C'est pourquoi, nous ne développerons pas l'approche consistant à fonctionnaliser le thiacalixarène par différents podands.

### ***1-2-Les ligands de la famille du p-tert-butylthiacalix[4]arène***

Miyano et al met rapidement en évidence la supériorité du pouvoir complexant du thiacalix[4]arène, sulfoxy et sulfonyle sur son homologue calix[4]arène [62]. La première structure cristallographique, résolue par diffractions des rayons X sur monocristal, d'un complexe métallique obtenu à base de thiacalixarène et de cuivre (II) démontre la complémentarité des ponts soufre des oxygènes phénoliques vicinaux dans la chélation d'ions métalliques [63].

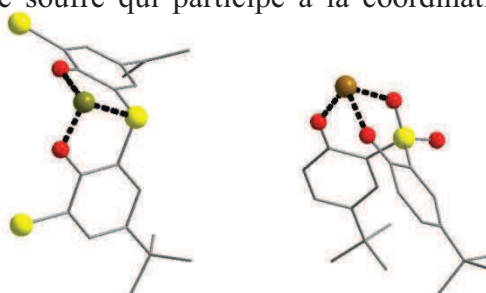
### ***Conformations, modes de coordination, et structures***

La flexibilité du thiacalixarène lui permet d'adopter quatre types de conformation pouvant s'adapter à plusieurs possibilités d'assemblage. A notre connaissance, deux conformations sont rencontrées pour les complexes thiacalixarène/métal : la conformation cône et 1,2 alternée (figure I.14).

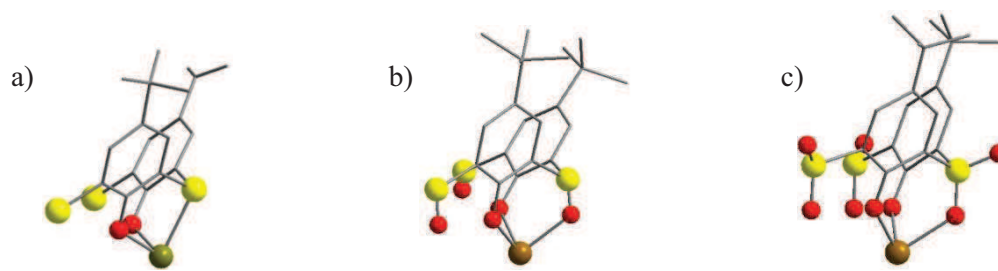


**Figure I.14:** La conformation cône et 1,2 alternée.

La coordination est réalisée par les hydroxyles phénoliques déprotonés ou non et par l'atome de soufre oxydé ou non (figure I.15). Dans le cas des sulfoxy ou sulfonylcalixarène, c'est l'oxygène lié à l'atome de soufre qui participe à la coordination de l'ion métallique (figure I.16 e I.17).



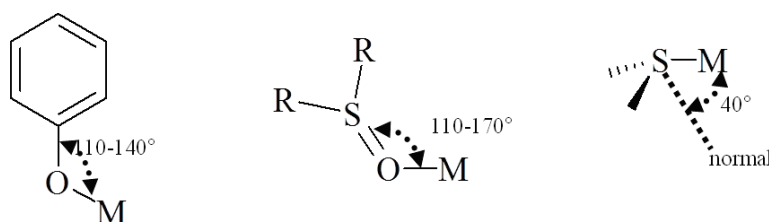
**Figure I.15:** Mode coordination du métal.



**Figure I.16:** Mode coordination du métal

- a) cas des thiacalixarènes b) cas des sulfoxycalixarènes  
c) cas des sulfonylcalixarène.

L'hydroxyle phénolique et l'atome de soufre, oxydé ou non, imposent des angles de coordination avec les métaux qui placent l'ion métallique généralement au milieu d'un triangle formé par deux hydroxyles phénoliques et un atome de soufre (figure I.17).

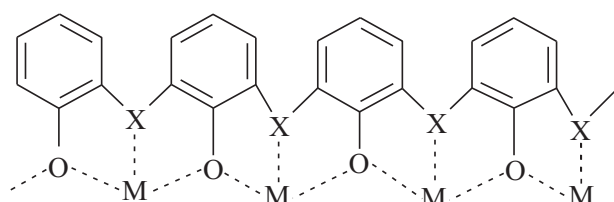


**Figure I.17:** Orientations typiques de la liaison métal-ligand  
(ligand : phénolate, sulfoxyde et thioéther) [64].

Le thiacalixarène est mutichélatant. Ses modes de coordination les plus fréquents rencontrés sont octa, hexa, penta et tridentate. Il est capable soit de s'adapter à différentes géométries autour de l'ion métallique soit d'imposer à l'ion métallique une géométrie particulière.

### **Mode octadentate**

X = SO<sub>2</sub>, SO, S

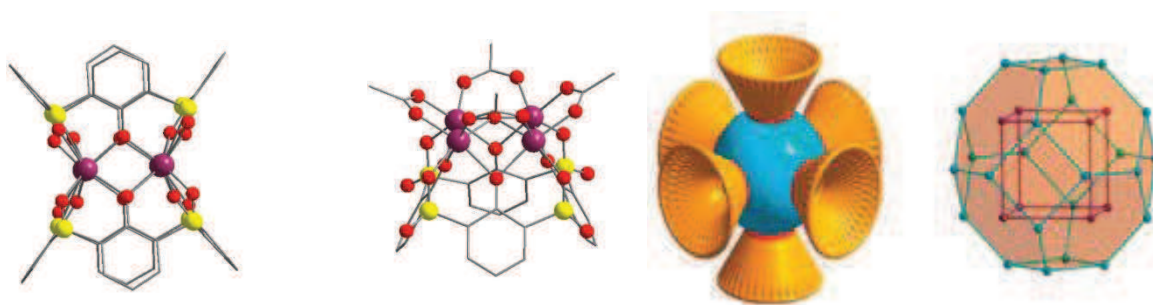


**Figure I.18:** Représentation du mode octadentate.

Chaque oxygène phénolique est  $\mu$  et chaque atome de soufre est en coordination 1 [4.22221111] (notation d'Harris [10]) (figure I.18). Ce type de complexe est rencontré uniquement avec la conformation cône et pour les métaux de transition de degré d'oxydation +II [63-67] ou de degré d'oxydation +III pour les ions lanthanides [68, 69]. Les structures peuvent être de type « sandwich ». Dans ce cas, le mode de coordination du métal est en prisme trigonal parfait, déformé ou même coiffé. Les structures peuvent aussi constituer une base formée de quatre ions métalliques, qui peut constituer [70-72] ou non [73] des faces d'un polyèdre formé de  $n$  ions métalliques (figure I.19).

### Structure type sandwich

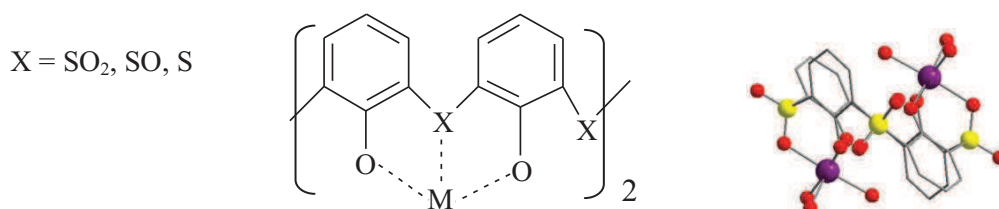
### Structure type base carrée d'ions métalliques



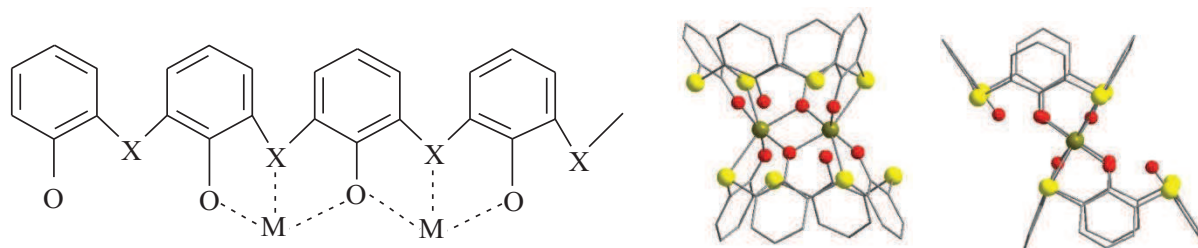
**Figure I.19:** Exemples de structures représentant le mode hexacoordiné.  
C gris, S jaune, O rouge,  $Mn^{2+}$  violet. [66, 73, 72]

### Mode hexadentate

Chaque oxygène et chaque fonction pontante est en coordination 1 [2.111111]. Ce mode de coordination est rencontré pour la conformation 1,2 alternée du macrocycle et pour des métaux au degré d'oxydation II. Dans ce cas, la sphère de coordination octaédrique du métal est complétée par d'autres types de ligand monodentate ou bidentate (figure I.20).



**Figure I.20:** Représentation et exemple de structures pour le mode hexadentate.  
C gris, S jaune, O rouge,  $Co^{2+}$  violet. [74]

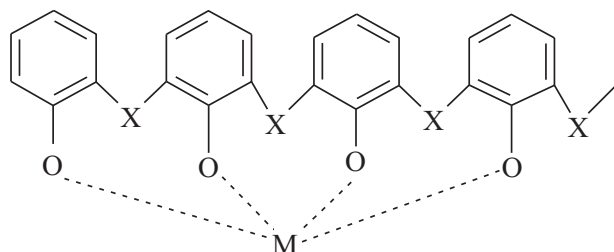
**Mode pentadentate**

**Figure I.21:** Représentation et exemple de structures pour le mode pentadentate.  
C gris, S jaune, O rouge, Fe<sup>3+</sup> violet.

Un oxygène phénolique est  $\mu$ , deux sont en coordination 1 ainsi que deux fonctions pontantes [2.21111]. Pour ce type de complexe, les métaux sont généralement au degré d'oxydation + III et en environnement octaédrique. Le thiacalixarène adopte la conformation cône. Les structures sont souvent de type sandwich décalé [75] (figure I.21).

**Mode tétradentate**

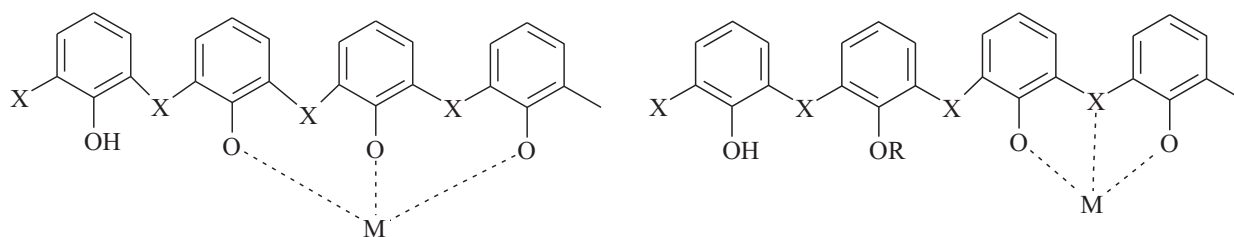
C'est un mode de chélation peu commun pour ce type de macrocycle. On le rencontre pour certains métaux alcalins (Ex : potassium), ou métaux de début de transition. L'oxygène phénolique et les fonctions pontantes sont en coordination 1 [1.1111] et le macrocycle est en conformation cône [76] (figure I.22).



**Figure I.22:** Représentation du mode tétradentate

**Mode tridentate**

Ce mode [1.111] peut être obtenu soit avec la coordination de deux hydroxyles phénoliques et d'un atome de soufre qui est le mode le plus commun, soit avec la coordination de trois hydroxyles phénoliques qui est beaucoup moins fréquent et est surtout rencontré avec des métaux de début de transition dits durs type Ti<sup>4+</sup> [77- 79] (figure I.23).



**Figure I.23:** Représentation du mode tridentate.

### ***Nucléarité et ions métalliques***

Une étude étendue a montré que le thiacalixarène et ses homologues sulfoxyalix[4]arène et sulfonylcalix[4]arène possèdent en milieu alcalin un pouvoir d'extraction excellent sur une multitude d'ions métalliques [62, 80].

-Le thiacalix[4]arène extrait certains ions métalliques classés comme acides mous ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ...)

-Le sulfonylcalix[4]arène extrait un grands nombres d'ions métalliques classés comme acides durs ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ...) excepté les alcalins.

- Le sulfoxyalix[4]arène extrait les deux classes d'ions métalliques. Il possède de plus un pouvoir complexant pour  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , et  $\text{Nb}^{5+}$  que ses deux homologues n'ont pas.

Ainsi il est possible de complexer tout type d'ions métalliques du tableau périodique grâce à cette famille de macrocycle. L'absence de sélectivité du thiacalixarène est un inconvénient si des propriétés d'extractions sont ciblées. Depuis quinze ans, une multitude de complexes a pu être isolée et confirme ces études préliminaires dont les résultats peuvent être résumés ainsi (Tableau 1):

- Possibilité de complexer l'essentiel des ions métalliques du tableau périodique.
- Possibilité de complexer différents degrés d'oxydation d'un même métal.
- Généralement, conduit à des complexes de nucléarités métalliques supérieures à 1. Les exemples de complexes Thia/ métal de stœchiométrie 1:1 sont rares.

**Tableau 1:** Ratio Ligand métal d'une grande partie des complexes à base de thiacalix[4]arène.

ions métalliques	[Ligand : métal]	Références
Li	[1:2]; [1:4]	[76, 77]
Na	[1:1]	[76]
K	[2:2]; [1:4]; [2:4]; [2:8]	[76, 81]
Rb	[4:4]	[76]
Cs	[4:3]	[76]
Ti	[1:1]; [1:2]	[77, 79]
V	[1 :1]; [2:2]	[75, 82]
Mo	[1:1]; [1:2]	[83, 84]
W	[1:1]; [1:2]	[75, 83, 84]
Mn	[2:2]; [2:4]; [1:4]	[75, 66, 73]
Fe	[2:3]; [2:4]; [4:10]	[75, 67]
Co	[1:4]; [1:2]; [2:8]; [4:10]; [2:3]; [6:32]; [4:16]; [3:12]	[70-74], [85, 90]
Rh	[1:2]; [1:4]	[86]
Ir	[1:2]; [1:4]	[86]
Ni	[1:2]; [1:4]; [2:8]; [6:32]; [3:12]; [4:6]; [2:2]	[70-75], [85, 87]
Pd	[2:2]	[75]
Cu	[1:4]; [1:2]; [2:4]	[75, 63]
Zn	[1:1]; [2:3]	[78, 88]
Ln	[2:2]; [1:3]; [4:4]; [2:3]; [2:4]; [4:8]; [12:6]	[68, 69, 89]

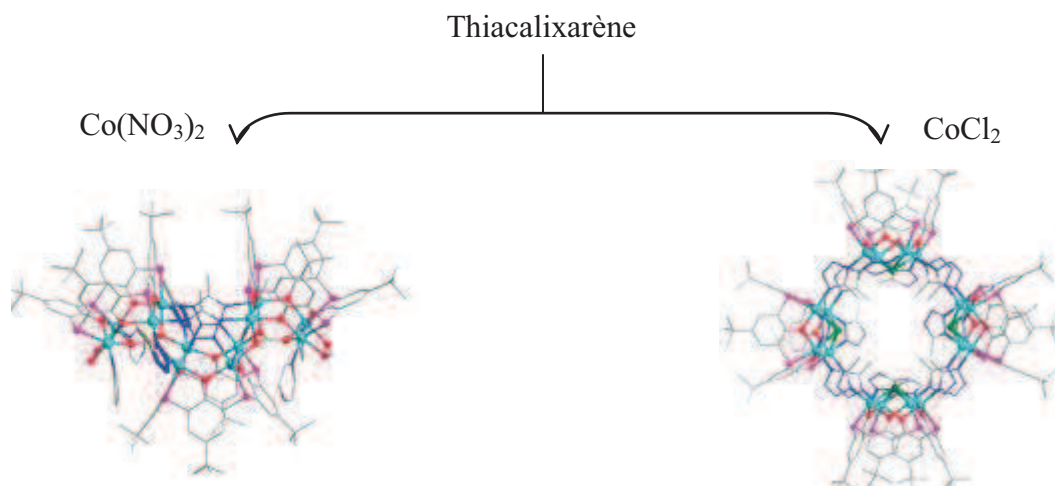
### ***I-3- Formation d'agrégats Thiacalixarène/métaux de transitions ou lanthanides***

Le protocole de base, pour obtenir un complexe polynucléaire à partir de *p-tert*-butylthiacalixarène, consiste à mettre le macrocycle en présence d'un sel métallique et d'une base, généralement aminée, dans un solvant organique. Les réactions peuvent être réalisées soit sous pression atmosphérique en chauffant ou non, soit en conditions solvothérmiques.

#### ***Sels métalliques***

L'anion du sel métallique a une importance capitale dans la formation de tels agrégats. Si l'anion est non complexant, il ne figure généralement pas dans la structure finale et il est difficile d'évaluer son influence sur l'obtention d'une structure particulière.

Si l'anion est complexant (acétate, carbonate, chlorure...), suivant les conditions, il peut compléter la sphère de coordination de certains ions métalliques de l'agrégat et servir de structurant lors de la formation de l'agrégat [67, 73, 85, 87, 91...] (figure I.24).



**Figure I.24:** Structures d'agrégats préparés à partir de nitrate et de chlorure de cobalt II [85].

Si l'anion a un caractère basique (acétate par exemple) il joue le rôle de base qui favorise la déprotonation et la solubilisation du *p-tert*-butylthiacalixarène dans une large gamme de solvants organiques.

### **Bases**

Les bases utilisées sont généralement des amines mais le fort pouvoir complexant du thiacalixarène permet, selon le métal utilisé, de travailler sans l'ajout de base [66, 67]. La présence d'un métal exalte l'acidité des quatre fonctions phénol. Par exemple, les clusters Thia/Fe(II) sont préparés sans ajout de base. Un ajout de base conduit, à l'air, à un complexe Thia/Fe(III).

### **Solvant**

Les solvants utilisés sont principalement organiques; les plus répertoriés dans la littérature, sont le chloroforme et la DMF. Dans des conditions solvothermales, un solvant comme la DMF se décompose et peut générer des anions complexants tels que l'anion carbonate, formiate ou encore la méthylamine. La solubilité du *p-tert*-butylthiacalixarène évolue fortement avec la déprotonation des alcools phénoliques.



**Conditions (Température, pression...)**

Les conditions sont de deux types :

**Conditions à pression constante :**

Cette méthode est classique et consiste à agiter le milieu réactionnel à température ambiante ou à chaud. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est trituré ou juste évaporé dans le but d'isoler un produit cristallisé. Souvent, le solvant est échangé pour obtenir de bonnes conditions de cristallisation.

**Conditions solvothermales :**

Cette méthode permet d'utiliser une autre gamme de solvant. En effet, l'utilisation de solvant alcoolique, à température ambiante, dans lequel le thiacalixarène n'est pas soluble est possible. De plus cette méthode permet, une fois les conditions trouvées, de pouvoir fournir une bonne quantité de produit cristallisé et de façon reproductible.

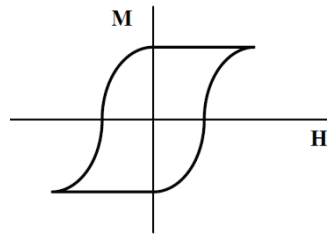
Ces deux conditions peuvent être complémentaires. Leurs résultats peuvent être identiques ou différents. Il est donc difficile de prévoir quel type de conditions est favorable ou non à la formation d'agrégats.

**I-4- Propriétés des agrégats Thiacalixarène/métaux**

Les propriétés étudiées, pour des systèmes polymétalliques à base de thiacalixarène, concernent principalement les domaines du magnétisme, de l'optique ou de la catalyse.

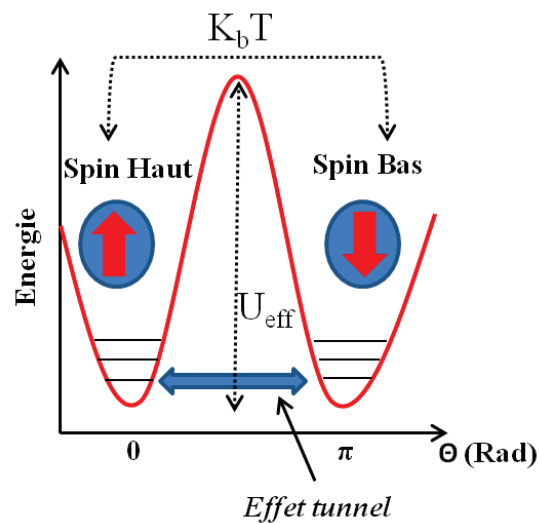
**I-4-1- Magnétisme : aimants moléculaire (SMM)**

Les agrégats métalliques peuvent adopter le comportement d'un aimant classique. Pour cela, ils doivent présenter une bistabilité magnétique en dessous d'une température appelée température de blocage de l'aimantation. Cette bistabilité se traduit par la présence d'une boucle d'hystérèse lorsqu'ils sont soumis à des cycles d'excitation magnétique croissante et décroissante, reflet des deux orientations préférentielles de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Figure I.25). Les temps de relaxation de l'aimantation peuvent être extrêmement longs (plus d'une année à des températures inférieures à 2K) avec une barrière d'anisotropie record de 100K. Une augmentation du spin total (S) (record S=40) et de l'anisotropie magnétique (D) sont des facteurs favorables dans le but d'améliorer ces propriétés. Généralement un compromis doit être trouvé car S et D sont antagonistes [92].



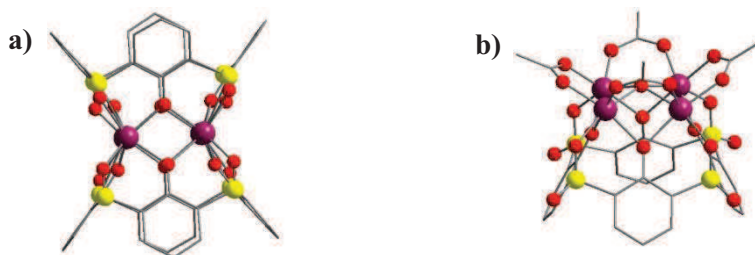
**Figure I.25:** Boucle d'hystérésis caractéristique du comportement des SMMs.

Les agrégats métalliques peuvent aussi adopter le comportement d'un aimant dit quantique. Dans ce cas, la barrière d'anisotropie est franchie par effet tunnel ce qui est un inconvénient si les propriétés d'un aimant classique sont recherchées (figure I.26).



**Figure I.26:** Puits de potentiel représentant les différents états d'énergie ms.  
représentation des deux chemins pour le retournement des spins.

Des études magnétiques ont été entreprises sur de nombreux clusters à base de thiacalixarène (constitués de 4 à 32 ions métalliques). A notre connaissance, un seul agrégat (décanucléaire de  $\text{Cu}^{2+}$ ), possédant des interactions ferromagnétiques dominantes, a été décrit dans la littérature, mais il concerne le thiacalix[6]arène [93] connu par son accessibilité difficile. La majorité des clusters à base thiacalix[4]arène a révélé des interactions antiferromagnétiques dominantes entre les différents centres métalliques de l'agrégat. Les constantes de couplage  $J$  sont généralement comprises entre  $-4\text{cm}^{-1}$  et  $-100\text{cm}^{-1}$ . L'agrégat, le plus étudié, est constitué de quatre ions métalliques (+II) formant un carré (figure I.29) [66, 67, 73].

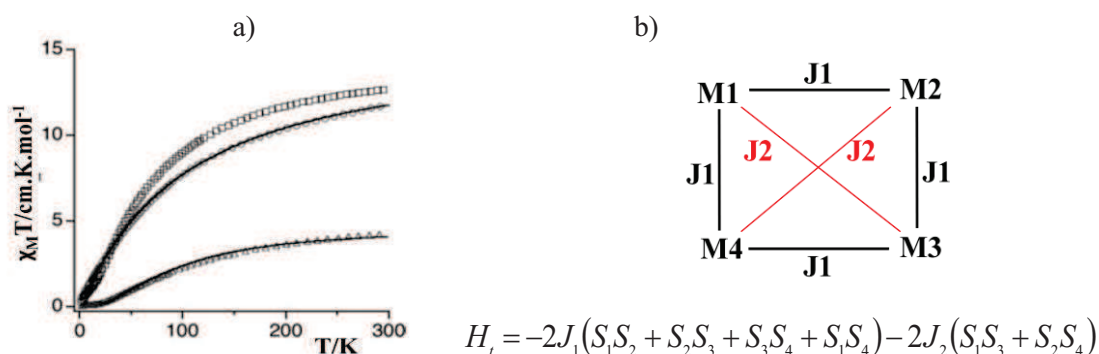


**Figure I.27:** Exemple d'agrégats constitués de quatre atomes métalliques.

Les atomes métalliques sont représentés en violet.

a)  $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  ; b)  $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ .

Dans ce type de cluster (ex: figure 27 b), pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  toutes les interactions sont antiferromagnétiques. Pour l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , les interactions  $J_1$  sont ferromagnétiques ( $J =$  constante de couplage) et les interactions  $J_2$  sont antiferromagnétiques, mais l'ensemble du cluster possède des interactions antiferromagnétiques dominantes (figure I.28).



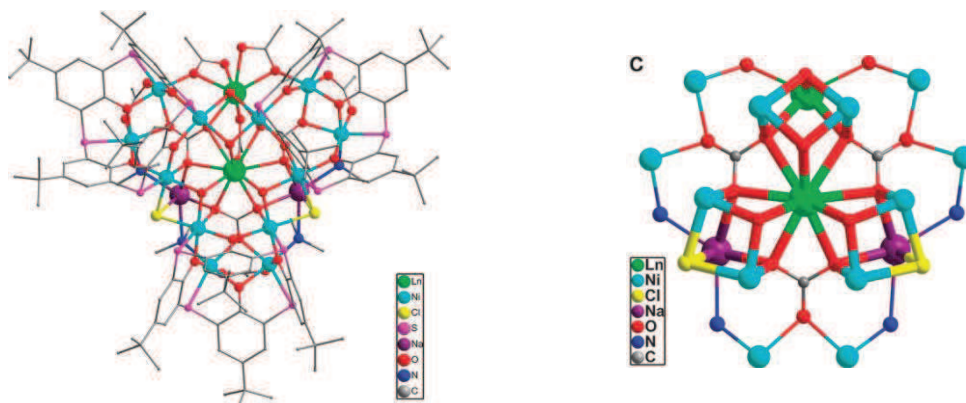
$$H_i = -2J_1(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4) - 2J_2(S_1S_3 + S_2S_4)$$

**Figure I.28:**  $\chi_M T$  en fonction de la température pour les clusters.

a) Courbes haut en bas:  $\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . b) Représentation des constantes de couplage et de l'hamiltonien utilisé pour l'affinement des courbes. [73]

Dans le champ des molécules-aimants, un grand intérêt est porté actuellement sur les complexes mixtes constitués d'un mélange d'ions métallique de transitions et de terres rares. Récemment, quelques molécules ont pu être préparées [94, 95]. Toutes ont présenté des interactions antiferromagnétiques dominantes. A notre connaissance, seuls deux agrégats obtenus avec le thiacalix[4]arène ont présenté la propriété de molécule aimant : un cluster à base de deux ions  $\text{Na}^+$ , douze ions  $\text{Ni}^{2+}$  et deux ions lanthanides  $\text{Dy}^{3+}$  entourés de trois macrocycles thiacalixarène ( $\text{Na}_2\text{Ni}^{II}_{12}\text{Ln}^{III}_2/(\text{Thia})_3$ ) [95] (figure I.29) et un cluster

tétranucléaire d'ions terres rares [69]. Dans les deux cas, les interactions sont antiferromagnétiques

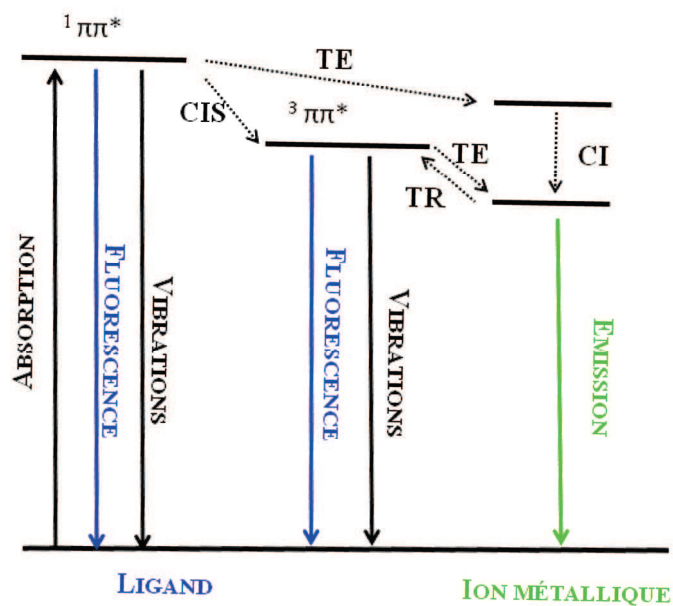


**Figure I.29:** Structure du cluster  $\text{Na}_2\text{Ni}^{\text{II}}_{12}\text{Ln}^{\text{III}}_2/(\text{Thia})_3$  [95].

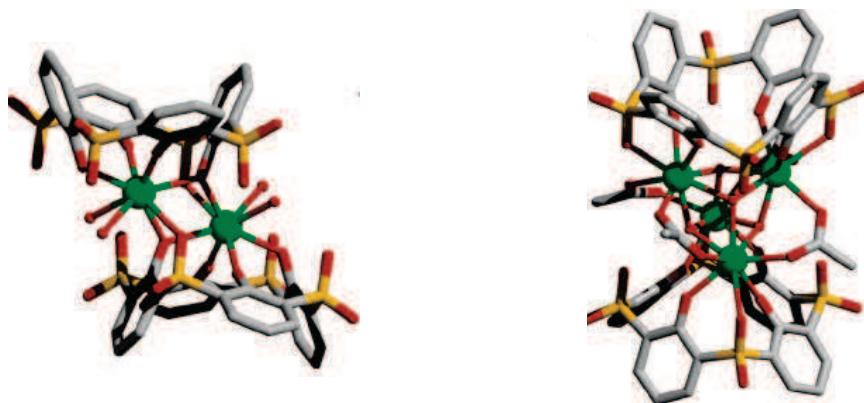
#### ***I-4-2-Optique: luminescence***

Le chromophore thiacalix[4]arène et surtout le sulfonylcalix[4]arène possèdent des propriétés d'antenne pour la luminescence supérieure à la famille des calixarènes. L'effet d'antenne est un mécanisme intramoléculaire dans les complexes qui permet à l'énergie captée par le ligand d'être transmise sur l'ion métallique coordonné et ainsi d'augmenter la luminescence de l'ion.

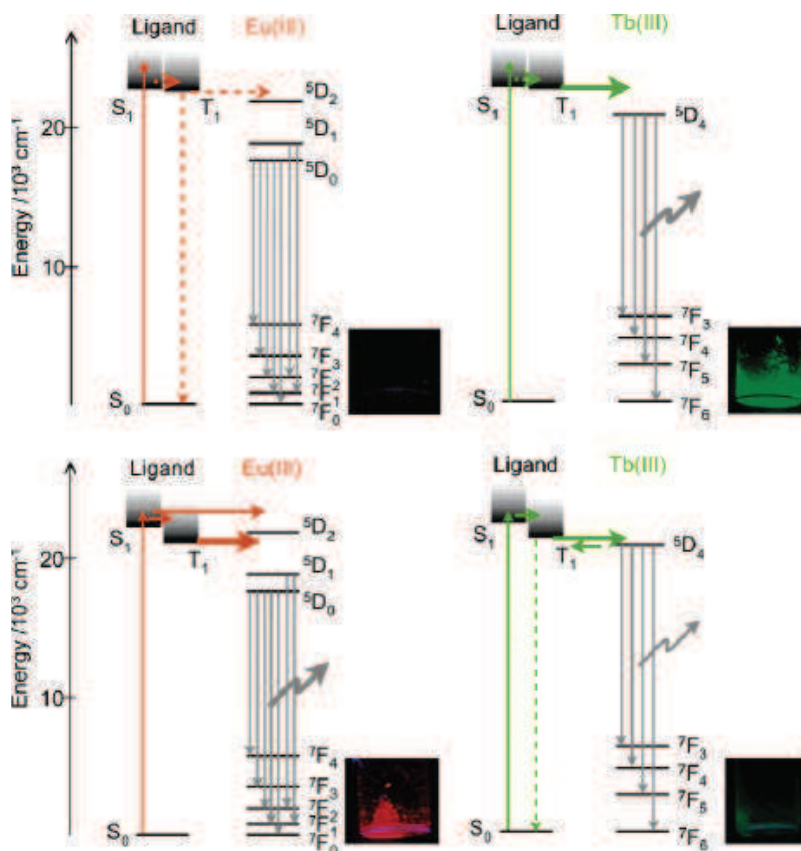
Cette supériorité est expliquée par la bonne délocalisation des électrons  $\pi$  tout autour du macrocycle conduisant à un déplacement bathochromique de la bande d'absorption  $\pi\pi^*$  [96]. Pour le thiacalix[4]arène ou le calixarène, la bande d'absorption  $\pi\pi^*$  se trouve vers 200 nm. Pour le sulfonylcalixarène, l'absorption  $\pi\pi^*$  est à 360 nm, longueur d'onde proche en énergie des niveaux d'excitation des ions lanthanides tels que le terbium ou l'euporium. Ainsi par croisement inter-système entre le ligand et l'ion terre rare, la luminescence du métal peut être exaltée (figure I.30). Iki et al. ont utilisé ces caractéristiques pour isoler différents complexes de terre rare/sulfonylcalixarène (figure I.31). Les études expérimentales et théoriques ont confirmé cette propriété et ont permis par exemple de montrer qu'une faible distorsion de la conformation du macrocycle pouvait moduler la différence d'énergie entre les états excités singulet et triplet du chromophore et ainsi modifier aussi la luminescence finale de l'agrégat [97] (figure I.32).



**Figure I.30:** Diagramme de Jablonsky des processus de transfert d'énergie dans un complexe métallique.  $1\pi\pi^*$  : état singulet ;  $3\pi\pi^*$  : état triplet ; TE : transfert d'énergie ; CIS : conversion intersystème ; TR : transfert en retour ; CI : conversion interne.



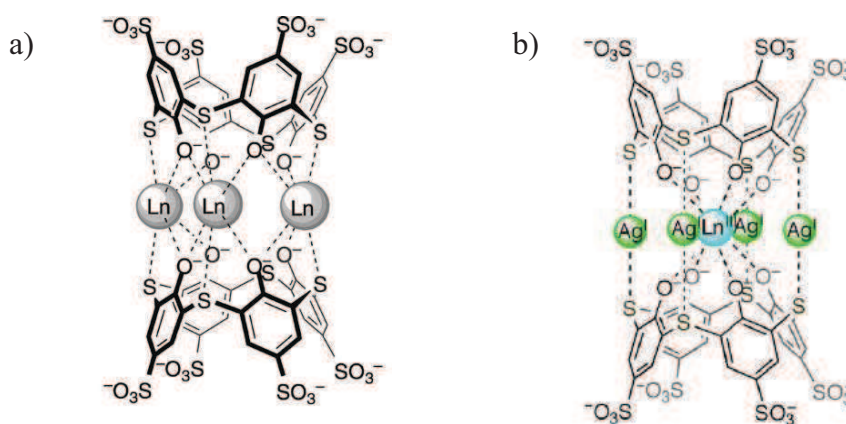
**Figure I.31:** Deux structures différentes  $\text{Ln}_2(\text{Thia})_2$  ou  $\text{Ln}_4(\text{Thia})_4$ . Ln =  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ .  
Représentation: Ln vert ; O rouge, S jaune, carbone gris.



**Figure I.32:** Diagramme d'énergie des complexes de dimère et cubane d' $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  [97].

La fonctionnalisation par des groupements sulfonate du thiacalixarène a permis à Iki et al d'étudier les propriétés de luminescence d'une multitude de système  $\text{Ln}^{3+}/\text{thia}$  en milieu aqueux. L'obtention de certains complexes avec une très bonne stabilité cinétique et une coordination de type exo, est unique pour ce type d'ions métalliques. Elle ouvre une nouvelle voie dans ce domaine, ou généralement des ligands à coordination de type endo tels que par exemple le DOTA (1,4,7,10- tétraazacyclododécane,1,4,7,10-tétraacétique acide) sont utilisés.

Une méthode originale afin d'isoler l'ion terre rare de la coordination de molécules d'eau (nocive pour la luminescence par désexcitation non radiative), consiste à utiliser l'ion argent.  $\text{Ag}^+$  est un ion mou qui préfère se coordiner avec les atomes de soufre pontants. Une cage protectrice autour de l'ion métallique est formée et la luminescence dans le proche infra-rouge de l'ion terbium est exaltée (figure 33b) [98].

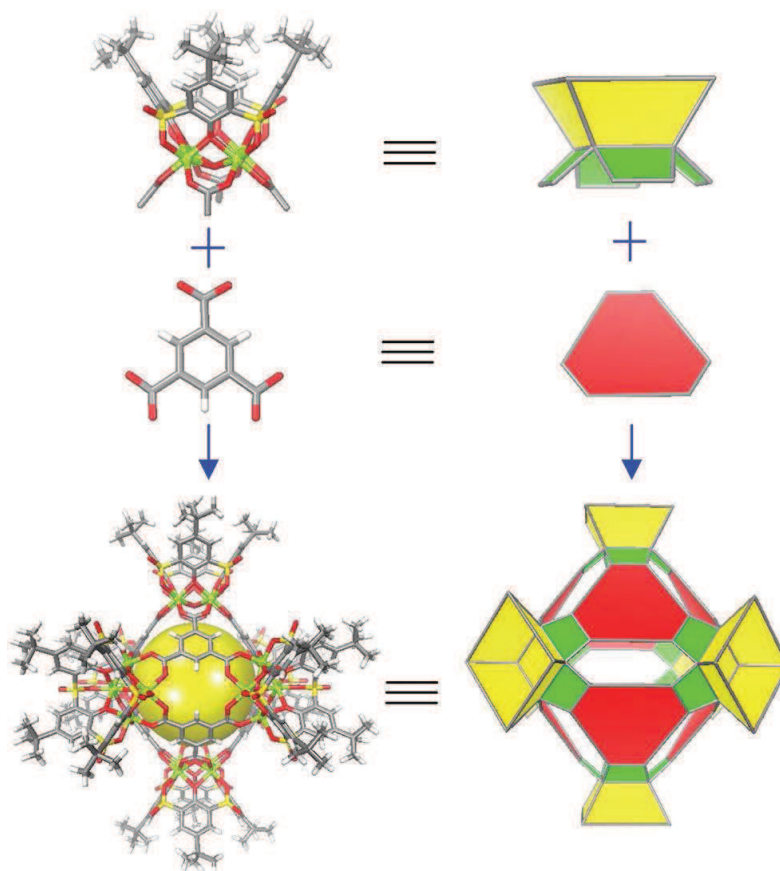


**Figure I.33:** Structure : a) complexe  $\text{Ln}_3(\text{Thia})_2$ . b) complexe  $\text{Tb}_1(\text{Thia})_2$  protégé par deux ions  $\text{Ag}^+$  coordonnés par les atomes de soufre.[98]

#### ***1-4-3-Matériaux poreux : MOSC (metal–organic “supercontainers”)***

La notion d’hôte et d’invité est bien connue chez la chimie des macrocycles. Un grand nombre d’études traite de la faculté d’un macrocycle à complexer une molécule neutre ou non à l’intérieur de la cavité formée par ses cycles aromatiques. Plus récemment, des « supercontainers » ont été formés par association de plusieurs macrocycles par divers types de liaisons : liaisons hydrogène, de van der Waals.... Plus récemment, par analogie avec la chimie des MOFs (metal organic framework), des complexes de métaux de transitions sont assemblés par des ligands organiques pour former des MOSC (metal–organic “supercontainers”).

Dans ce but, la capacité du thiacalixarène à former des complexes stables pouvant constituer les faces d’un container a été utilisée et offre à ce macrocycle un avenir certain dans ce domaine en plein essor [99, 100] (figure I.34).

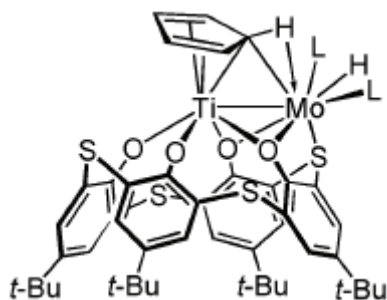


**Figure I.34:** Principe d'assemblage des complexes (p-tert-butylsulfonylcalix[4]arène) $M^{II}_4$  avec le 1,3,5-benzènetricarboxylate.  $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$  (couleur verte) [99].

#### ***I-4-4-Catalyse***

La faculté du thiacalixarène à former des complexes polynucléaires, a fortement intéressé le monde de la catalyse. En effet, les complexes bimétalliques ont souvent une réactivité différente de celles de leurs homologues homonucléaires. Généralement, une des stratégies pour former de tels complexes est d'utiliser un ligand pré-organisateur. Le thiacalixarène avec ses divers sites de coordination répond à ces critères. De nombreuses études ont été réalisées et ont permis de préparer un grand nombre de catalyseurs à base de complexes binucléaires avec par exemple du titane, molybdène, tungstène...pour des applications en synthèse organique [75, 77, 79, 82, 86] (figure I.35).





**Figure I.35:** Exemples de complexes binucléaires hétéronucléaires [79].

### ***I-5-Conclusion***

De nombreux exemples dans la littérature ont démontré la grande faculté du thiacalixarène et de ses homologues sulfonyle et sulfoxycalix[4]arène à complexer une multitude d'ions métalliques. Les propriétés multichélatantes de cette famille de macrocycle favorisent l'obtention de complexes polymétalliques. De plus, sa flexibilité structurale peut s'adapter à l'environnement du métal ou inversement lui imposer une sphère de coordination particulière. De ce fait, une grande variété d'agrégats thiacalixarène originaux a été obtenue. Selon la nature des ions métalliques utilisés ou les structures obtenues, ces clusters ont pu présenter diverses propriétés physiques dans les domaines tels que le magnétisme, l'optique et la catalyse.

## Références

- [1] Inorganic Chemistry Huheey, JE , 3rd ed. Harper and Row, New York.
- [2] Introduction to cluster chemistry by D. M. P. Mingos, David J Wales **1990**.
- [3] Metal Clusters in Chemistry" P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, eds Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] G. E. Kostakisa, A. K. Powell, Coord. Chem. Rev., 253, **2009**, 2686.
- [5] A. Muller, P. Kogerler, A.W.M. Dress, Coord. Chem. Rev., 222, **2001**,193.
- [6] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives; VCH Verlagsgesellschaft: New York, **1995**.
- [7] Makoto Fujita, Kazuhiko Umemoto, Michito Yoshizawa, Norifumi Fujita, Takahiro Kusukawa and Kumar Biradha, Chem. Commun., **2001**, 509.
- [8] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, Chem. Rev., 103, **2003**, 2579.
- [9] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, Nature, 365, **1993**, 141.
- [10] R. E. P. Winpenny, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **2002**, 1.
- [11] A. Baeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 19, **1886**, 2184.
- [12] C. D. Gutsche, Calixarenes. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. England, **1989**.
- [13] B. König, M. Hechavarria Fonseca, Eur. J. Inorg. Chem., **2000**, 2303.
- [14] H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, Tetrahedron Lett., 38, **1997**, 3971.
- [15] N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, Chem. Rev.,106(12), **2006**, 5291
- [16] A. J. Neale, P. J. S. Bain, T. J. Rawlings, Tetrahedron, 25, **1969**, 4593.
- [17] T. Hori, S. Ueda, Y. Kojima, H. Kumagai, Sekiyu Gakkai Shi, 34, **1991**, 446.
- [18] N. Iki, S. Miyano, J. Incl. Phenom., 41, **2001**, 99.
- [19] N. Kon, N. Iki , S. Miyano, Tetrahedron Lett., 43, **2002**, 2231.
- [20] M.H. Patel, P.S. Shrivastav, J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem., 63, **2009**, 379.
- [21] N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H.Takeya, S. Miyanari, T. Miyashi, S. Miyano, Tetrahedron, 56, **2000**, 1437.
- [22] P. Lhotak, T. Smejkal, I. Stibor, J. Havlicek, M.Tkadlecova, H. Petrickova, Tetrahedron Lett., 44, **2003**, 8093.

- [23] E. Shokova, V. Tafeenko, V. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, 43, **2002**, 5153.
- [24] H. Akdas, L. Bringel, E. Graf, M. W. Hosseini, G. Mislin, J. Pansanel, A. D. Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, 39, **1998**, 2311.
- [25] M. Cajan, P. Lhoták, J. Lang, H. Dvoráková, I. Stibor, J. Koca, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1922
- [26] H. Dvorakova, J. Lang, J. Vlach, J. Sykora, M. Čyajan, M. Himl, M. Pojarova, I. Stibor, P. Lhotak, *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 7157.
- [27] A. Suwattanamala, A.L. Magalhaes, J.A.N.F. Gomes, *Chem. Phys. Letters*, 385, **2004**, 368.
- [28] A. N. Novikov, Y. E. Shapiro, *J. Phys. Chem. A*, 116, **2012**, 546.
- [29] Iki, N.; Miyano, S. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 41, **2001**, 99.
- [30] M. W. Hosseini, *Calixarenes*, **2001**, 110.
- [31] Shokova, E. A.; Kovalev, V. V. *Russ. J. Org. Chem.*, 39, **2003**, 1.
- [32] Parola, S.; Desroches, C. C. *Czech. Chem. Commun.*, 69, **2004**, 966.
- [33] Lhotak, P. *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 1675.
- [34] Y. Higuchi, M. Narita, T. Niimi, N. Ogawa, *Tetrahedron*, 56, **2000**, 4659
- [35] C. Desroches, S. Parola, F. Vocanson, N. Ehlinger, P. Miele, R. Lamartine, J. Bouix, A. Eriksson, M. Lindgren, C. Lopes, *J. Mater. Chem*, 11, **2001**, 3014.
- [36] C. Desroches, S. Parola, F. Vocanson, M. Perrin, R. Lamartine, J. M. Letoffe, J. Bouix, A. Eriksson, *New. J. Chem*, 26, **2002**, 3014.
- [37] P. Lhotak, J. Moravek, I. Stibor, *Tetrahedron Lett*, 43, **2002**, 3665.
- [38] N. Iki, T. Fujimoto, S. Miyano, *Chem. Lett*, 27, **1998**, 625.
- [39] C. Desroches, C. Lopes, V. Kessler, S. Parola, *Dalton Trans.*, **2003**, 2085.
- [40] O. Kasyan, D. Swierczynski, A. Drapailo, K. Suwinska, J. Lipknowski, V. Kalchenko, *Tetrahedron Lett*, 44, **2003**, 7167.
- [41] C. Desroches, V. G. Kessler, S. Parola, *Tetrahedron Lett.*, 45, **2004**, 6329.
- [42] O. Kundrat, I. Cisarova, S. Bohm, M. Pojarova, P. Lhotak, *J. Org. Chem*, 74, **2009**, 4592.
- [43] O. Kundrat, H. Dvorakova, V. Eigner, P. Lhotak, *J. Org. Chem*, 75, **2010**, 407.
- [44] O. Kundrat, J. Kroupa, S. Bohm, J. Budka, V. Eigner, P. Lhotak, *J. Org. Chem*, 75, **2010**, 8372.

- [45] O. Kundrat, V. Eigner, P. Curinova, J. Kroupa, P. Lhotak, *Tetrahedron*, 67, **2011**, 8367.
- [46] S.E.Solovieva, E.V. Popova, A.O. Omran, A.T. Gubaidulin, *Russ. Chem. Bull.*, 60, **2001**, 486.
- [47] C.L. Zhang, Y. Jin, S.L. Gong, X.F. Zhang, Y.Y. Chen, *J. Chem. Research*, **2006**, 596.
- [48] O. Kasyan, E. R. Healey, A. Drapailo, M. Zaworotko, S. Cecillon, A. W. Coleman, V. Kalchenko, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 58, **2007**, 127.
- [49] M. Narita, Y. Higuchi, F. Hamada, H. Kumagai, *Tetrahedron Lett*, 39, **1998**, 8687.
- [50] ] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Chem. Commun*, **1998**, 1345.
- [51] N. Iki, H. Kumagai, N. Morohashi, K. Ejima, M. Hasegawa, S. Miyanari, S. Miyano, *Tetrahedron Lett*, 39, **1998**, 7559.
- [52] P. Lhotak, J. Moravek, T. Smejkal, I. Stibor, J. Sykora, *Tetrahedron Lett*, 44, **2003**, 7333.
- [53] O. Kundrat, V. Eigner, H. Dvorakova, P. Lhotak, *Organic Lett*, 13, **2011**, 4032.
- [54] O.Kundrat, H. Dvorakova, S. Böhm, V. Eigner, P. Lhotak, *J. Org. Chem.*, **2012**, 2.
- [55] M.Dudie, P. Lhotak, H. Petrickova, I. Stibor, K. Lang, J. Sykora, *Tetrahedron* 59, **2003**, 2409.
- [56] V. Lamare, J.-F. Dozol, P.Thuery, M. Nierlich, Z. Asfari, J. Vicens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1920.
- [57] V.Csokai, A. Grun, G. Parlagh, I. Bitter, *Tetrahedron Lett.*, 43, **2002**, 7627.
- [58] F. W. B. Van Leeuwen, H. Beijleveld, H. Koojiman, A. L. Spek, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, 69, **2004**, 3928.
- [59] M. N. Kozlova, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M.Wais Hosseini, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, *Chem. Commun.*, **2009**, 2514.
- [60] I. Bonnamour, H. Halouani, F. Oueslati, R. Lamartine, *C. R. Chim.*, 8, **2005**, 881.
- [61] T. Kajiwara, N. Iki, M. Yamashita, *Coord. Chem. Rev.*, 251, **2007**, 1734.
- [62] N. Iki, N. Morohashi, F. Narumi, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 71, **1998**, 1597.
- [63] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.*, **1999**, 373.
- [64] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.*, 96, **1996**, 2239.
- [65] H. Akdas, E. Graf, M.W. Hosseini, A. De Cian, A. Bilyk, B.W. Skelton, G.A. Koutsantonis, I. Murray, J.M. Harrowfield, A.H. White, *Chem. Commun.*, **2002**, 1042.

- [66] C. Desroches, G. Pilet, S.A. Borshch, S. Parola, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **44**, **2005**, 9112.
- [67] C. Desroches, G. Pilet, P. Á. Szilagyi, G. Molnar, S. A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau, *Eur. J Inorg. Chem.*, **2**, **2006**, 357.
- [68] A. Bilyk, J. W. Dunlop, R. O. Fuller, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. A. Koutsantonis, I. W. Murray, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, R. L. Stamps, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2127.
- [69] Y. Bi, X. Wang, W. Liao, X. Wang, R. Deng, H. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **48**, **2009**, 24
- [70] Y. Bi, X. Wang, W. Liao, X. Wang, R. Deng, H. Zhang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11650.
- [71] A. Gehin, S. Ferlay, J. M. Harrowfield, D. Fenske, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, **51**, **2012**, 5481.
- [72] Y. Bi, S. Duab, W. Liao, *Chem. Commun.*, **47**, **2011**, 4724.
- [73] T. Kajiwara, T. Kobashi, R. Shinagawa, T. Ito, S. Takaishi, M. Yamashita, N. Iki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1765.
- [74] T. Kajiwara, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Chem.Lett*, **2001**, 6.
- [75] A. Bilyk, J. W. Dunlop, R. O. Fuller, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. A. Koutsantonis, I. W. Murray, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, R. L. Stamps, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2106.
- [76] A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 672.
- [77] N.Morohashi, T. Hattori, K.Yokomakura, C. Kabuto, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **43**, **2002**, 7769.
- [78] T. Kajiwara, S.Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Angewandte Chemie Inter. Ed.*,**41**, **2002**, 2076.
- [79] S. Takemoto, S. Tanaka, Y. Mizobeb, M. Hidai, *Chem. Commun.* ,**2004**, 838.
- [80] N. Morohashi, N. Iki, A. Sugawara, S. Miyano, *Tetrahedron*, **57**, **2001**, 5557.
- [81] J. Zeller, U. Radius, *Inorg. Chem*, **45**, **2006**, 9487.
- [82] C. G. Werncke, C. Limberg, C. Knispel, S. Mebs, *Chem. Eur. J.*, **17**, **2011**, 12129.
- [83] E. Hoppe, C. Limberg, *Chem. Eur. J.*, **13**, **2007**, 7006.
- [84] D. Buccella, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, **2008**, 8617.

- [85] K. Xiong, F. Jiang, Y. Gai, Z. He, D. Yuan, L. Chen, K. Su, M. Hong, *Cryst. Growth Des.*, 12, **2012**, 3335.
- [86] K. Hirata, T. Suzuki, A. Noya, I. Takei, M. Hidai, *Chem. Commun.*, **2005**, 3718.
- [87] K. Xiong, F. Jiang, Y. Gai, Y. Zhou, D. Yuan, K. Su, X. Wang, M. Hong, *Inorg. Chem.*, 51, **2012**, 3283.
- [88] A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. Mislin, B. W. Skelton, C. Taylor, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 823.
- [89] T. Kajiwara, K. Katagiri, S. Takaishi, M. Yamashita, N. Iki, *Chem. Asian J.*, 1, **2006**, 349.
- [90] Y. Bi, W. Liao, G. Xu, R. Deng, M. Wang, Z. Wu, S. Gao, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, 49, **2010**, 7735.
- [91] K. Xiong, F. Jiang, Y. Gai, D. Yuan, D. Han, J. Ma, S. Zhang, M. Hong, *Chem. Eur. J.* 18, **2012**, 5536.
- [92] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [93] T. Kajiwara, N. Kon, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 11274.
- [94] Y. Bi, X. Wang, B. Wang, W. Liao, X. Wang, H. Zhang, S. Gao, D. Lia, *Dalton Trans.*, **2009**, 2250.
- [95] K. Xiong, X. Wang, F. Jiang, Y. Gai, W. Xu, K. Su, X., Li, D. Yuana, M. Hong, *Chem. Commun.*, 48, **2012**, 7456.
- [96] N. Iki, *Supramolecular Chem.*, 23, **2011**, 160.
- [97] T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, N. Iki, *Inorg. Chem.*, 45, **2006**, 4880.
- [98] N. Iki, S. oka, T. Tanaka, C. Kabuto, H. Hoshino, *Inorg. Chem.*, 51, **2012**, 1648.
- [99] F. Dai, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, **2012**, 8002.
- [100] M. Liu, W. Liao, C. Hu, S. Du, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, **2012**, 1585.

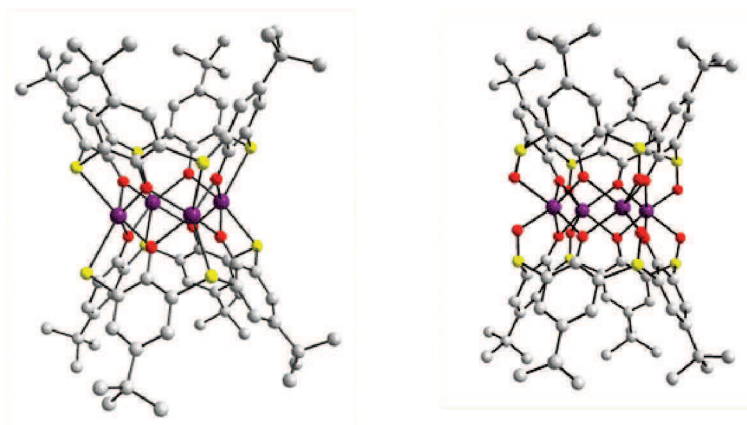
## **CHAPITRE II**

### **ETUDE DES COMPLEXES**

#### **Mn<sup>2+</sup>/ThiaSO<sub>2</sub>**

## II-1-Introduction

Depuis 2003, notre laboratoire développe, entre autres, la chimie de coordination des macrocycles et particulièrement l'élaboration de clusters moléculaires par voie solvothermale [1-4]. Cette méthode de synthèse, pour ce type de composés moléculaires, était encore très peu courante au début des années 90 [5-6] et inconnue pour le ligand thiacalixarène, au commencement des travaux entrepris par le laboratoire LMI. Plusieurs métaux de transitions ont été étudiés dont le manganèse. Cet ion possède plusieurs degrés d'oxydation (de +2 à +7) et est couramment utilisé dans ses degrés d'oxydation II, III et IV pour obtenir des agrégats polymétalliques magnétiques à haut spin se comportant comme des aimants mono-moléculaires (molécules-aimants). La réaction, du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène (ou de son homologue oxydé le *p-tert*-butylsulfoxycalix[4]arène) avec du chlorure de manganèse II en présence de pyridine dans le méthanol en condition solvothermale, a permis d'isoler deux complexes tétranucléaires de  $Mn^{2+}$  [1]. Leurs structures sont composées des quatre atomes de  $Mn^{2+}$  pris en sandwich entre deux macrocycles (figure II.1).



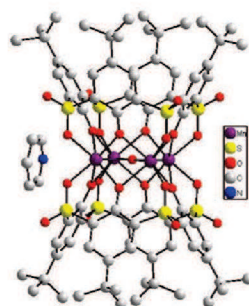
**Figure II.1:** Structures des complexes  $Mn_4(thiaS)_2$  et  $Mn_4(thiaSO)_2$   
C gris, S jaune, O rouge,  $Mn^{2+}$  violet.

Mon travail consiste à poursuivre ces études et dans un premier temps à isoler des complexes dans lesquels les ions manganèses sont à un degré d'oxydation supérieur à +2. Ainsi, le même type de réactions a été repris mais cette fois ci en remplaçant le chlorure de manganèse +2 par un mélange de manganèse +3 et +4 [7]. Aucun produit n'a pu être isolé à partir de cette réaction, même en variant de nombreux paramètres tels que la température, le type de base, le ratio Thia/Mn... Une observation nous a toutefois interpellée. A chaque ouverture de bombe (réacteur solvothermale), la solution est incolore : caractéristique qui indique que tous les ions manganèse se sont sûrement réduits en  $Mn^{2+}$ . Quel est le réducteur



dans de telles conditions ? Nous avons fait deux hypothèses : premièrement, le ThiaS ou le ThiaSO peuvent s'oxyder en ThiaSO<sub>2</sub> ; deuxièmement, l'alcool ici le méthanol peut s'oxyder en acide formique, formaldéhyde et la pyridine en pyridinium.... Pour essayer de s'affranchir de la première hypothèse, le ThiaSO<sub>2</sub> a été sélectionné. Pour sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation, mais aussi pour ses propriétés optiques, il sera le macrocycle que nous utiliserons tout au long de ce travail.

Ainsi, la réaction entre le ThiaSO<sub>2</sub> et le mélange Mn<sup>3+,4+</sup> en présence de pyridine et de méthanol, en condition solvothermale (170°C, 3 jours) a été réalisée. A l'ouverture du réacteur, la solution est incolore mais une importante quantité de cristaux incolores est isolée. Le méthanol ou la pyridine semblent donc être à l'origine de la réduction du manganèse. L'étude par diffraction des rayons X, sur les monocristaux obtenus, révèle une structure où deux ThiaSO<sub>2</sub> prennent en sandwich quatre ions manganèse. Un atome d'oxygène est localisé au centre du carré formé par les atomes de manganèse et une molécule de pyridine très fortement agitée se trouve à proximité de l'édifice (figure II.2). La couleur des cristaux ainsi que les études magnétiques prouvent que le manganèse est au degré d'oxydation +2.



**Figure II.2:** structures des complexes Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

La présence d'un atome d'oxygène au centre et dans le plan des quatre ions manganèse est intrigante. En effet, la coordination plan carré, à notre connaissance, n'est pas rare pour le groupement oxo mais inconnue et très rare, respectivement pour la molécule d'eau et le groupement hydroxo (37 résultats en coordination  $\mu_4$ , sur la base de donnée cambridge septembre 2011, mais aucun en plan carré) [8]. La charge de l'agrégat nécessite la présence d'un cation mono-chargé pour le groupement hydroxo ( $8\text{O}^-_{\text{phénolique}} + 4\text{Mn}^{2+} + 1\text{OH}^- = -1$ ) ou bichargé pour le groupement oxo ( $8\text{O}^-_{\text{phénolique}} + 4\text{Mn}^{2+} + 1\text{O}^{2-} = -2$ ). Seule la protonation de la pyridine dans la structure peut amener une charge +1.

Ce résultat avec ses interrogations constitue le point de départ de la partie qui va être développée maintenant.

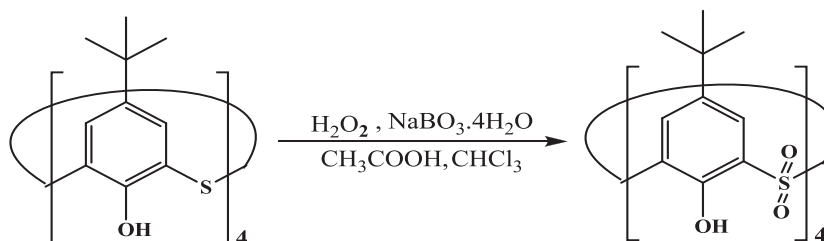
## II-2-Synthèse de complexes tétranucléaire $Mn^{2+}/ThiaSO_2$

Nous avons considéré que l'atome d'oxygène, au centre des quatre  $Mn^{2+}$ , appartient à un groupement hydroxo et que le cation neutralisant la charge négative de l'agrégat est un cation pyridinium. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons remplacé la base pyridine par l'hydroxyde de potassium afin de remplacer l'ion pyridinium par l'ion  $K^+$ . Le mélange de  $Mn^{3+,4+}$  est substitué par du  $Mn^{2+}$  qui en présence de potasse n'est pas stable et conduit généralement à du  $Mn^{4+}$ . Toutefois, dans ces conditions, le système se comporte comme un tampon électrochimique qui ramène le manganèse au degré d'oxydation +2.

### II-2-1-Synthèse et structures

#### II-2-1-1-Synthèse du ligand: *p-tert-butylsulfonylcalix[4]arène (ThiaSO<sub>2</sub>)*

La synthèse de ce macrocycle est connue et se déroule en une étape par l'oxydation du *p-tert-butylthiacalix[4]arène* en présence d'eau oxygénée, de perborate de sodium et d'acide acétique dans le chloroforme (figure II.3). Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 2 jours. Le *p-tert-butylsulfonylcalix[4]arène* est obtenu par cristallisation, précipitation après un ajout de méthanol. [9-10]

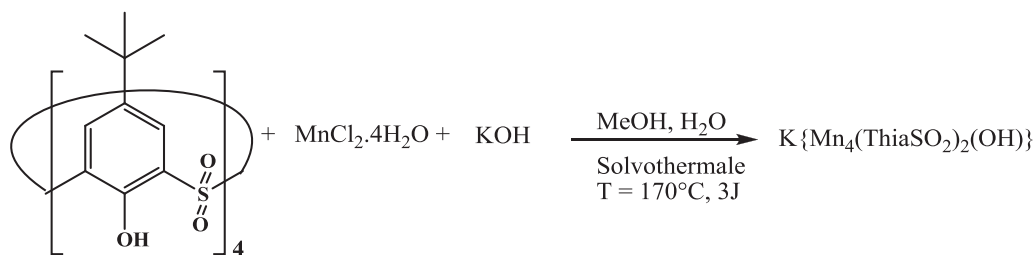


**Figure II.3:** Synthèse du ThiaSO<sub>2</sub>.

Les caractérisations classiques effectuées sur le ThiaSO<sub>2</sub> telles que la RMN du <sup>1</sup>H, la spectrométrie infra-rouge, la spectrométrie de masse, conduisent à des résultats conformes à ceux décrits dans la bibliographie.

#### II-2-1-2-Synthèse de l'agrégat $K\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(OH)\}$ (1)

Le cluster  $K\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(OH)\}$  a été obtenu par voie solvothermale, en faisant réagir du ThiaSO<sub>2</sub> et du chlorure de manganèse en présence d'hydroxyde de potassium dans un mélange méthanol / eau (10/1) (figure II.4) [11].



**Figure II.4:** Synthèse du composé **(1)**.

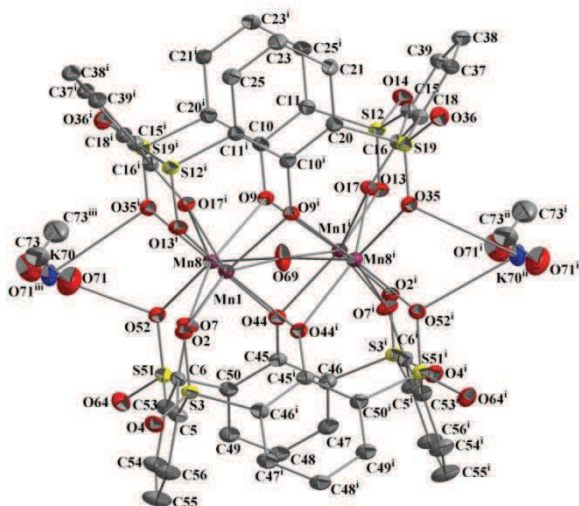
Le composé **(1)** est obtenu sous forme de monocristaux rectangulaires légèrement jaunes avec un rendement de 35%. Une faible quantité de particules de couleur marron pollue le produit final que nous assimilons à un oxyde de manganèse tel que MnO<sub>2</sub>. Le remplacement de KOH par le thiocyanate de potassium (KSCN) permet de s'affranchir de cette impureté tout en conservant le rendement. La quantité d'eau ajoutée au méthanol est optimisée afin d'obtenir une quantité et une qualité satisfaisantes de monocristaux.

Le spectre de masse (ESI mode négatif) montre un seul pic à  $m/z = 1925,1$  correspondant au composé  $\{ \text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2(\text{OH}) \}^-$  (M calc = 1925 m/z) qui prouve la présence du groupement hydroxo.

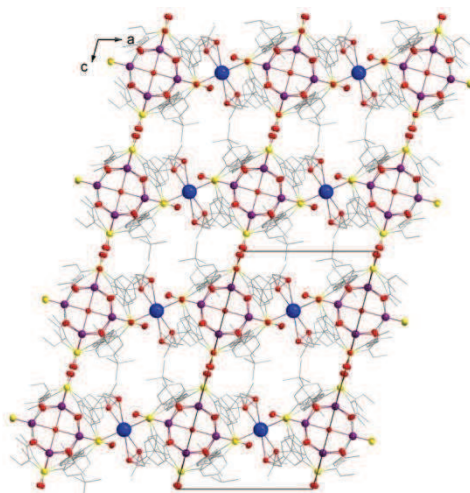
La structure moléculaire à l'état solide du composé **(1)** a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal et confirme le remplacement de l'ion pyridinium par l'ion potassium.

Le composé **(1)** cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée (R (facteur de reliabilité) = 8,3%) dans le groupe d'espace C2/c (figure II.5). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 1. Les longueurs de liaisons et les angles interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 1.

La structure moléculaire est construite à partir d'un cluster moléculaire qui est l'entité anionique  $[\text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2\text{OH}]^-$ ; cette entité est formée par quatre ions manganèse pris en sandwich entre deux macrocycles; un hydroxyde est situé au centre du carré formé par les Mn<sup>2+</sup>; la neutralité de l'ensemble de la structure est assurée par le cation K<sup>+</sup>; ce contre-anion est localisé entre deux clusters moléculaires et est complexé par les atomes d'oxygène axiaux des groupements sulfonyles et par deux molécules de méthanol; cette complexation permet de constituer des chaînes formées de l'alternance d'anions  $[\text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2\text{OH}]^-$  et de cation K<sup>+</sup> (figure II.6).



**Figure II.5:** Ortep du complexe (1) représentant les ellipsoïdes d'agitation thermique avec 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté. C gris, S jaune, O rouge, Mn violet et K bleu. Distances interatomiques sélectionnées [Å]: Mn1–O69 2,1777(6); Mn8–O69 2,1985(6); Mn1–Mn8 3,1006(8); Mn1–O2 2,147(2) < Mn–O < Mn1–O17i 2,301 (2). Transformation de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents: (i)  $-x, y, 0,5 - z$  (ii)  $1 + x, y, z$  (iii)  $-1 - x, y, 0,5 - z$ .

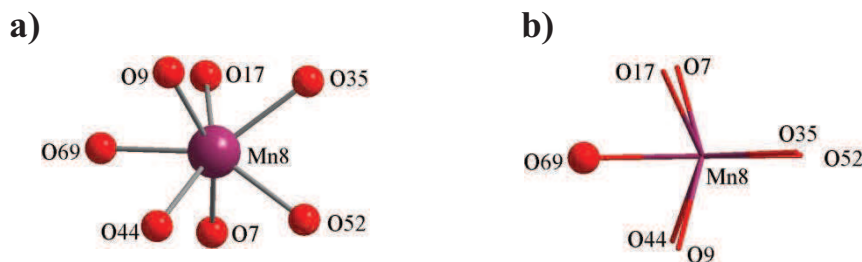


**Figure II.6:** Vue en mode compact selon l'axe c de la structure du complexe (1).

Les deux macrocycles sont en conformation cône pincé. Le rapport des distances  $(C23-C23i/ C38-C38i) = (C55-C55i/ C48-C48i) = 0,75$  caractérise bien ce pincement entre les deux hydroxyles phénoliques se trouvant face à face (exemple O7-O7i ; O44-O44i).

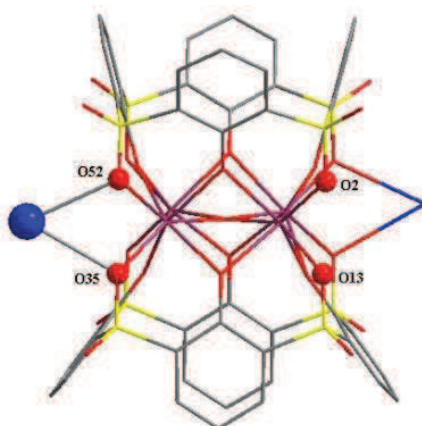
Le mode de coordination des ThiaSO<sub>2</sub> est octadentate [4.22221111]. Chaque ion  $Mn^{2+}$  est coordonné par sept atomes d'oxygènes et son mode de coordination est un prisme trigonal coiffé légèrement déformé (figure II.7). La figure II.17b qui représente la projection orthogonale de tous les atomes de la figure II.17a, sur le plan de base triangulaire formé par

les atomes O7, O44 et O52 met en évidence cette légère déformation octaédrique ; en effet, dans cette projection, les segments de droite Mn8O7 et Mn8O17 font un angle d'environ  $10^\circ$ .



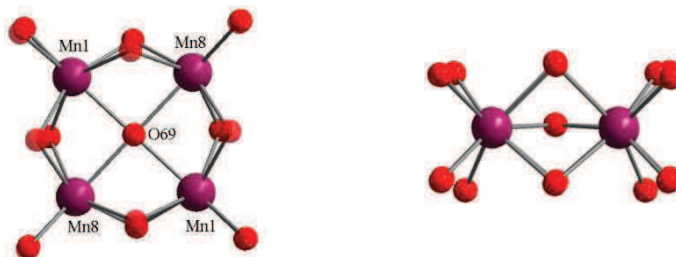
**Figure II.7:** Représentation de la coordination du manganèse (II).

Une fois de plus, le mode octadentate du macrocycle thiacalixarène démontre sa capacité à stabiliser une géométrie de type prisme trigonal autour des quatre ions métalliques de degré d'oxydation +II [1-2, 12-13]. Pour ce type de coordination, rare pour le manganèse, il est intéressant d'étudier la distance entre les deux triangles superposés qui forment le prisme trigonal. La distance entre les atomes des oxygènes phénoxo superposés est de l'ordre de  $2,9\text{\AA}$  (exemple: O9-O44 ou O17-O7), distance représentant à peu près la somme des rayons de van der Waals pour deux atomes d'oxygène ( $3,0\text{\AA}$ ). En revanche, la distance entre les atomes d'oxygènes appartenant aux groupements sulfonyle est de  $2,53$  (ex: O2-O13) et  $2,58\text{\AA}$  (O52-O35) respectivement pour les groupements sulfonyle pontants ou non (figure II.8). Ces distances inférieures d'environ  $0,40\text{\AA}$  à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygènes indiquent une forte interaction entre ces atomes qui pourrait stabiliser cette structure [15-16].



**Figure II.8:** Vue de face de la structure cristallographique du complexe (1). Représentation en boule rouge des atomes d'oxygènes axiaux, en interactions, portés par les groupements sulfonyle.

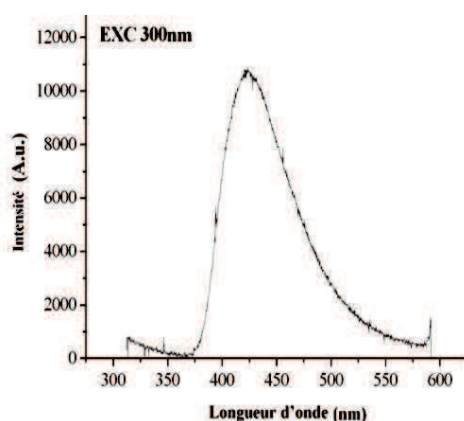
Une autre particularité de cette structure est la présence du groupement hydroxo  $\mu_4$  au centre du carré formé par les quatre atomes de Mn<sup>2+</sup>. Ce groupement possède 0 Å de déviation par rapport au plan des Mn<sup>2+</sup> (figure II.9) ce qui représente à notre connaissance le seul exemple dans la bibliographie.



**Figure II.9:** Représentation du cœur du complexe (1).

### II-2-1-3-Propriétés optiques de l'agrégat (1)

Même si le *p-tert*-butylsulfonylcalix[4]arène présente des propriétés de fluorescence (figure II.10) et d'antenne pour la luminescence de certains ions terres rares [16-17], au début de nos travaux, aucune propriété dans ce domaine était attendue avec les ions manganèse.



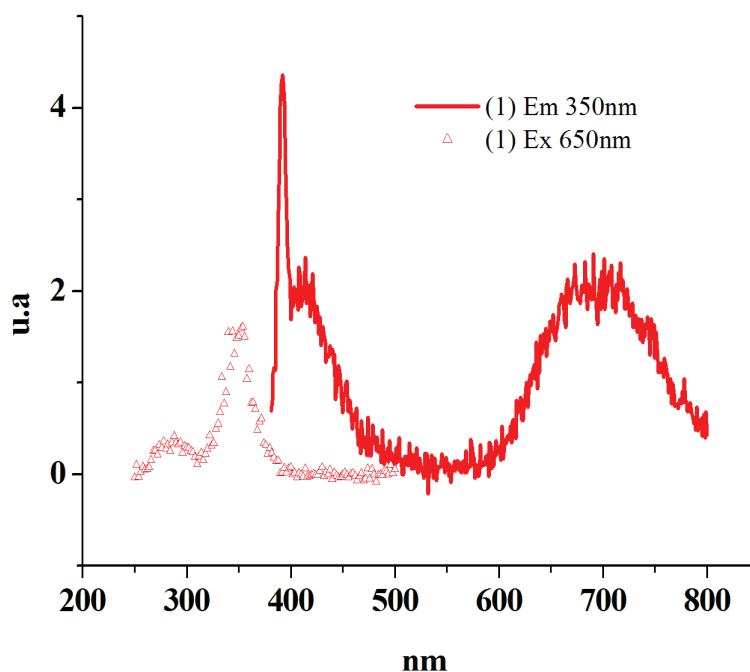
**Figure II.10:** Spectre d'émission du ThiaSO<sub>2</sub> à l'état solide (Excitation à 300 nm, bande d'émission  $\lambda_{\text{max}} = 420$  nm).

L'éclairement des cristaux du composé (1), sous le néon d'une lampe de chromatographie ( $\lambda \approx 360$  nm), a révélé une émission rose orangé inattendue. Cette expérience a été le départ de toute une étude optique sur cette famille de composés.

Dans un premier temps, des spectres d'excitation et d'émission de luminescence ont été réalisés sur le composé (1) à l'état solide et en solution.

- **Solution**

Le spectre d'émission de l'agrégat (1) en solution dans la DMF ( $3,1 \times 10^{-6} M$ ) présente deux maximums d'émission dans la partie bleue (410 nm) et rouge du spectre (690 nm). L'étude de l'émission est réalisée sur l'excitation la plus intense à 350 nm (figure II.11). Si l'expérience est réalisée avec une lampe Xénon flash ( $\mu s$ ) qui permet de supprimer les émissions dues à la fluorescence, seule la bande située à 690 nm apparaît. Ainsi la bande à 420 nm est due à un phénomène de fluorescence et celle à 690 nm à un phénomène de phosphorescence. La fluorescence pourrait correspondre au ligand  $ThiaSO_2$  libre, issu de la dissociation du complexe en solution. Des analyses de spectrométrie de masse ne révèlent aucune dissociation. Toutefois, la sensibilité de la mesure optique est souvent supérieure à celle de la spectrométrie de masse de routine. Le déplacement Stokes de cette bande de fluorescence de 50 nm ( $410 - 360 = 50$  nm) indique une certaine flexibilité du  $ThiaSO_2$  dissocié.

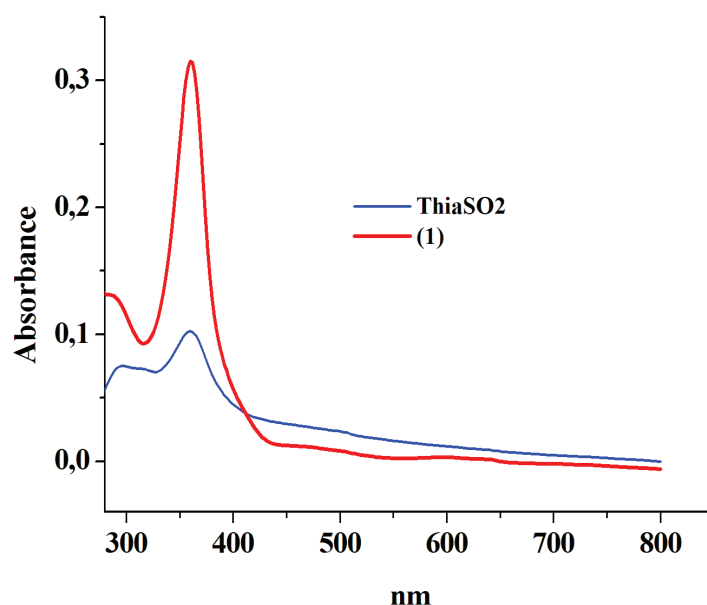


**Figure II.11:** Spectre d'émission et d'excitation en solution du composé (1) ( $3,1 \times 10^{-6} M$  dans la DMF). Température ambiante et condition aérobie. Le pic fin à 392 nm sur le spectre d'émission est attribué à la résonance Raman de la DMF.

Pour la bande à 690 nm, un déplacement Stokes de 280 nm est calculé et représente une propriété importante de cet agrégat.

Le spectre d'excitation (émission 650 nm) présente deux pics situés à 280 et 350 nm qui ont un rapport d'intensité proche de 3. Ceci est concordant avec le spectre d'absorption, où

deux bandes d'absorption se trouvent à 280 et 360 nm avec le même rapport d'intensité que celui observé pour le spectre d'excitation (environ de 3). Les deux bandes d'absorption à 280 et 360 nm sont aussi présentes sur le spectre d'absorption du ThiaSO<sub>2</sub> libre (figure II.12). La bande d'absorption à 360 nm pour le ThiaSO<sub>2</sub> libre est attribuée à une bande d'absorption  $\pi-\pi^*$  ( $\epsilon_{max}(ThiaSO_2) = 32258 M^{-1} cm^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 360 nm$ ). Pour le composé **(1)**, on retrouve cette bande d'absorption à 360 nm qui possède un coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon_{max}(1) = 100000 M^{-1} cm^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 360 nm$ ) environ trois fois supérieur à celui du ligand seul. Même si l'agrégat possède deux fois plus de ThiaSO<sub>2</sub>, l'effet de la complexation augmente l'absorption à cette longueur d'onde qui peut être considérée comme forte.

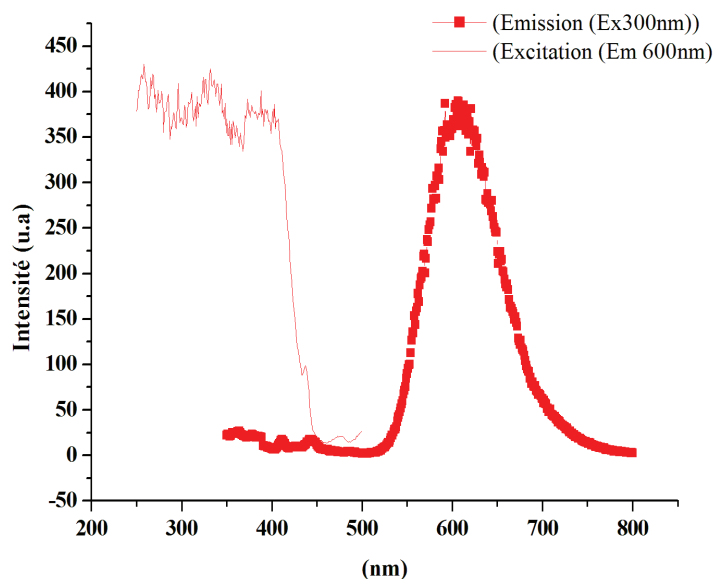


**Figure II.12:** Spectre d'absorption du composé **(1)** et du ThiaSO<sub>2</sub> dans la DMF ( $3,1 \times 10^{-6} M$ ) à température ambiante.

Le rendement quantique d'émission, de la bande à 690 nm, est relativement faible (0,0009) mais peut être compensé par l'absorption très forte du composé **(1)** à la longueur d'onde de 360 nm. Notre appareillage ne nous a pas permis de mesurer le temps de vie de ce phénomène.



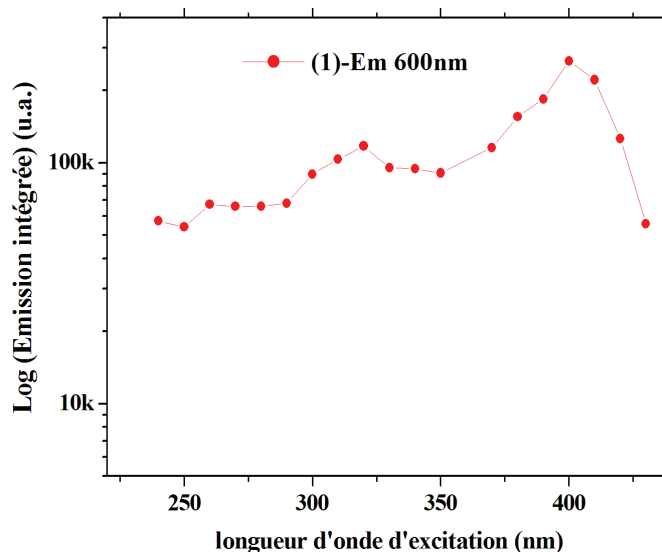
- Solide



**Figure II.13:** Spectres d'émission et d'excitation du composé **(1)** à l'état solide.  
Température ambiante et condition aérobie.

Les mesures de luminescence à l'état solide ont présenté uniquement un phénomène de phosphorescence caractérisé par une bande d'émission à 607 nm (figure II.13). La décroissance temporelle de l'intensité d'émission (de type exponentielle), donne un temps de vie  $\tau = 0,56$  ms. A l'état solide, aucune fluorescence à 420 nm n'est observée ; ceci confirme qu'en solution la bande de fluorescence à 420 nm est issue d'une dissociation de l'agrégat. La solubilisation du composé **(1)** dans un solvant polaire tel que la DMF induit un effet bathochrome de la bande d'émission par rapport à celle observée à l'état solide (environ 80 nm); ce phénomène est connu et lié, entre autre, à la modification et à la relaxation du moment dipolaire du chromophore par le solvant polaire.

Les spectres d'excitation, à l'état solide, réalisés à température ambiante et à 77K sont similaires et affichent une large bande d'excitation entre 250 nm et 400 nm pour l'émission à 600 nm. Cette bande possède trois maximums à 260, 320 et 400 nm (figure II.14). L'excitation à 400 nm est la plus efficace.



**Figure II.14:** Spectre d'excitation (Em 600 nm) du composé **(1)** à l'état solide et mesuré à 77K.

Une hypothèse expliquant cette phosphorescence peut être donnée. Le *p-tert*-butylsulfonylcalix[4]arène est connu pour avoir la propriété d'antenne pour des agrégats de types (ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/M<sub>2</sub> ou (ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/M<sub>4</sub> avec M = Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> et où le macrocycle est en conformation cône ou cône pincé. Des calculs théoriques, s'appuyant sur les spectres de luminescence et sur les structures cristallographiques ont montré que l'excitation des niveaux singulets S0 à S1 correspondant à l'absorption  $\pi\pi^*$  du macrocycle à environ 350 nm, subit une conversion interne vers le niveau triplet T1 [16]. Ce niveau T1 alimente les niveaux excités du métal qui phosphoresce. Les calculs ont montré une petite différence d'énergie entre les niveaux S1 et T1 qui dépend de la conformation du macrocycle. Pour le composé **(1)**, nous pensons que le mécanisme de phosphorescence est identique. Le mécanisme de luminescence pourrait être interprété de la façon suivante : 1- excitation entre 300 et 400 nm des orbitales  $\pi\pi^*$  du macrocycle (S0→S1), 2- conversions inter-système (S1→T1), 3- croisement inter-système (T1→orbitale du Mn<sup>2+</sup>) et enfin émission centrée sur le Mn<sup>2+</sup>. L'excitation (de 300 à 550 nm) et l'émission (de 500 à 650 nm) des niveaux <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(4G)-<sup>6</sup>A<sub>1</sub> du Mn<sup>2+</sup> se situent dans la même gamme d'énergie que pour le composé **(1)** et appuient notre hypothèse [18-21].

La luminescence du composé **(1)** était inattendue. La propriété de phosphorescence et la grande différence entre sa longueur d'onde excitatrice (350-400 nm) et émettrice (600 nm)

font de cet agrégat, un composé de choix pour des études aussi bien appliquées que fondamentales.

Nous avons souhaité améliorer les propriétés de luminescence du composé **(1)**. Ainsi, nous avons décidé d'étudier deux voies. La première consiste à échanger l'ion hydroxo situé au centre des quatre atomes de Mn<sup>2+</sup> avec un anion fluorure. En effet, il est connu qu'une fonction susceptible de vibrer, ici la liaison O-H, à proximité d'un centre émetteur, favorise la désexcitation non radiative [22-23]. La deuxième est d'étudier l'effet de la complexation du contre cation (par exemple le K<sup>+</sup>) par les fonctions sulfonyle. L'échange du cation K<sup>+</sup> est envisagé par exemple avec d'autres métaux alcalins.

### II-3-Echange d'anion

#### II-3-1-Synthèse de l'agrégat K{Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(F)} (2)

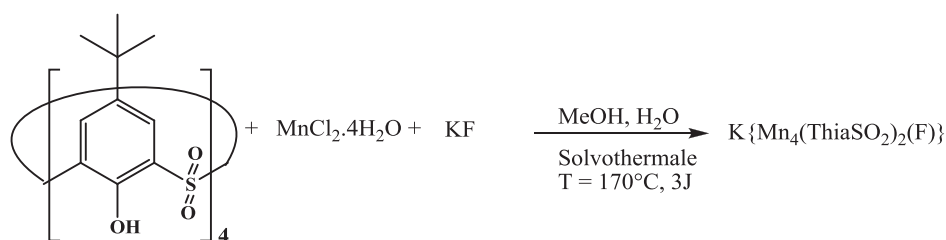


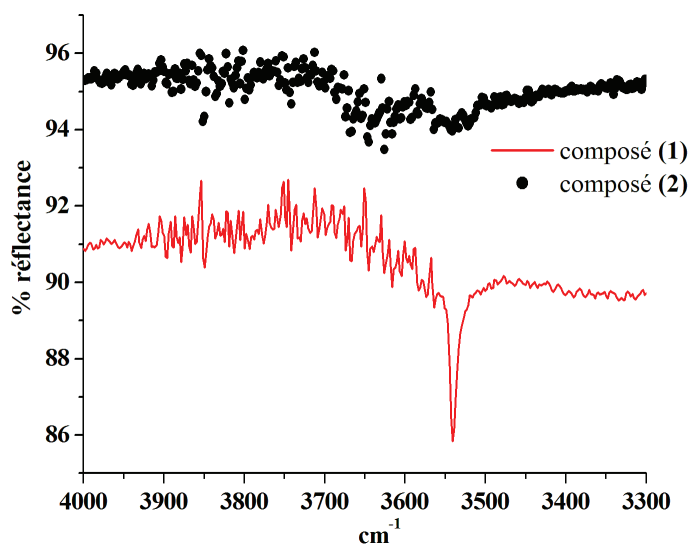
Figure II.15: Synthèse du composé **(2)**.

Le cluster K{Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(F)} a été obtenu par voie solvothermale, en faisant réagir du ThiaSO<sub>2</sub> et du chlorure de manganèse en présence de fluorure de potassium dans un mélange méthanol / eau (10/1) (figure II.15). Le composé **(2)** est obtenu sous forme de monocristaux rectangulaires légèrement jaunes avec un rendement de 40%.

Le spectre de masse (ESI mode négatif) montre un seul pic à m/z = 1927,09 correspondant au composé {Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(F)}<sup>-</sup> (M calc = 1927 m/z). Cette masse est supérieure de +2 m/z à celle du composé **(1)**. Le groupement hydroxo (M = 17 g.mol<sup>-1</sup>) a bien été remplacé par l'anion fluorure (M = 19 g.mol<sup>-1</sup>). Pour confirmer ces résultats, une analyse comparative par spectrométrie infra-rouge (ATR) entre les composés **(1)** et **(2)** a été effectuée.

Le spectre du composé **(1)** présente une fine bande à 3540 cm<sup>-1</sup> qui est assignée à la vibration de la liaison O-H du groupement μ<sub>4</sub>-OH. Cette bande est absente sur le spectre du composé **(2)** confirmant la substitution de l'anion hydroxyde par l'anion fluorure (figure II.16).

Une réaction a été réalisée en mélangeant du KOH et du KF. Une analyse du produit obtenu montre que le cluster **(2)** s'est formé préférentiellement.

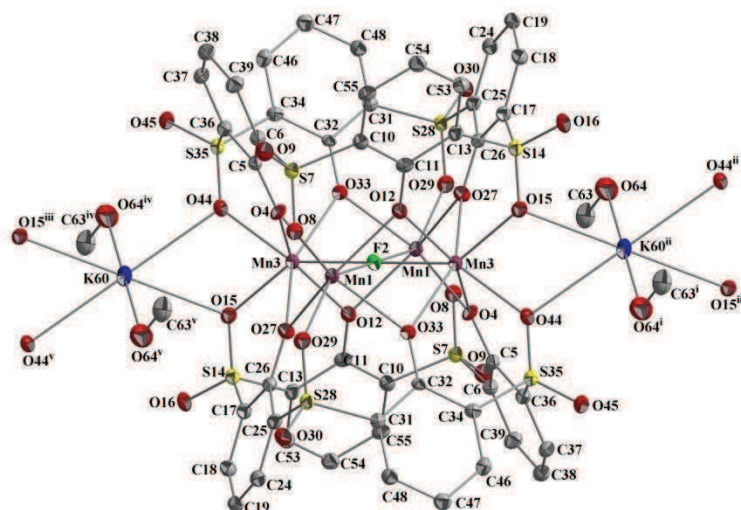


**Figure II.16:** Spectres infra-rouge entre 3300 et 4000  $cm^{-1}$  pour les composés **(1)** et **(2)**.

### *3-2-Structure de l'agrégat (2)*

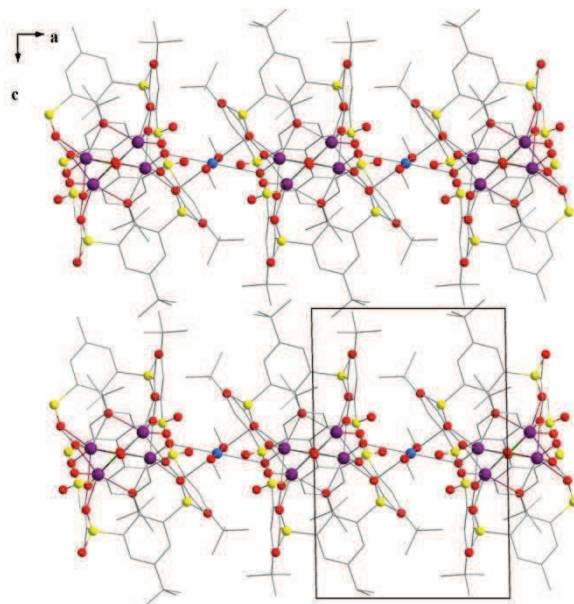
La structure moléculaire à l'état solide du composé **(2)** a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé **(2)** cristallise dans le système triclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 6,3\%$ ) dans le groupe d'espace P-1. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 2. Les longueurs de liaisons et les angles interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 2.

La structure moléculaire est l'homologue de la structure moléculaire du composé **(1)** (figure II.17). Elle est constituée d'une entité anionique  $(Mn_4(ThiaSO_2)_2F)^-$  formée par quatre ions manganèse pris en sandwich entre deux macrocycles. Un anion fluorure est situé au centre du carré formé par les  $Mn^{2+}$ . La neutralité de l'ensemble de la structure est assurée par le cation  $K^+$ . Ce contre-anion est localisé entre deux clusters moléculaires. Il est complexé par les atomes d'oxygène axiaux des groupements sulfonyle et par deux molécules de méthanol. Cette complexation permet de former des chaînes constituées de l'alternance d'anions  $(Mn_4(ThiaSO_2)_2OH)^-$  et de cation  $K^+$  (figure II.18).



**Figure II.17:** Ortep du complexe (2) représentant des ellipsoïdes d'agitation thermique avec 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté. C gris, S jaune, O rouge, Mn violet.

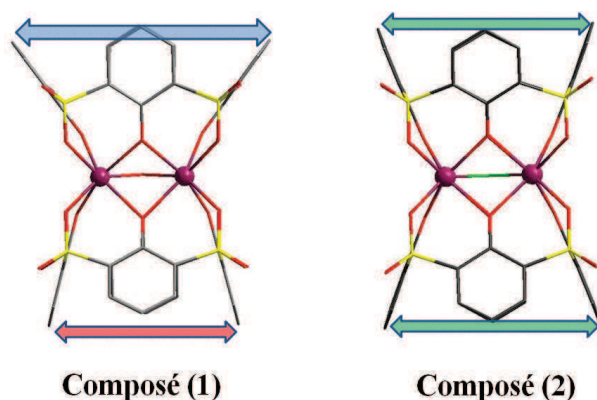
Distances interatomiques sélectionnées [Å]: Mn1-Mn3i 3,0972(7); Mn1-F2 2,2018(5); F2-Mn3 2,1732(5); Mn1-O8 2,169(2) < Mn-O < Mn1-O4 2,242 (2). Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$  (ii)  $-1+x, y, z$  (iii)  $-3-x, 1-y, 1-z$  (iiii)  $1+x, y, z$  (iiiiii)  $2-x, 1-y, 1-z$ .



**Figure II.18:** Vue en mode compact selon l'axe b de la structure du composé (2).

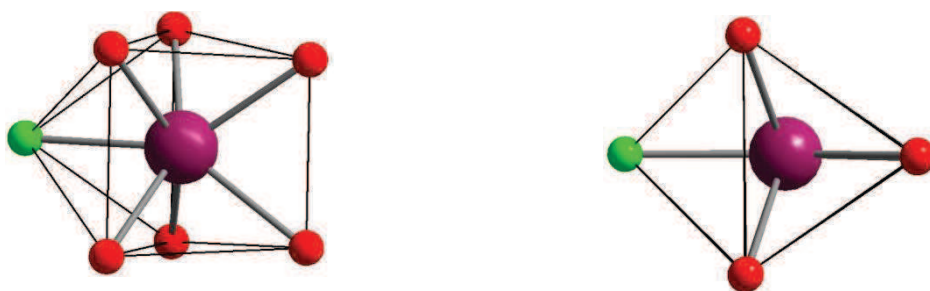
A la différence du composé (1), la position occupée par l'anion fluorure se trouve sur un centre de symétrie (figure II.19). En conséquence, les deux macrocycles de l'agrégat (2) sont

parfaitement identiques. Ils possèdent une conformation cône presque parfaite ( $C19-C38/C47-C54 = 0,92$ ).



**Figure II.19:** Comparaison des conformations des macrocycles des composés (1) et (2).

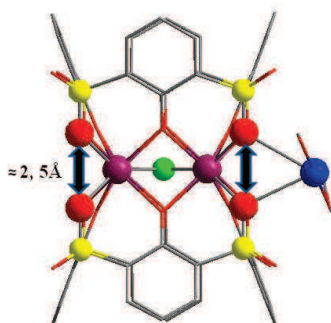
Le  $Mn^{2+}$  est en coordination sept. Six atomes d'oxygène et un atome de fluorure constituent sa sphère de coordination qui a la géométrie d'un prisme trigonal coiffé de symétrie  $C_{2v}$  (figure II.20). Ce composé représente un rare exemple aussi parfait, de ce mode de coordination pour le  $Mn^{2+}$ .



**Figure II.20:** Deux représentations de la coordination en biprisme trigonal coiffé de  $Mn^{2+}$  dans le composé (2).

L'anion fluorure se trouve en coordination  $\mu_4$  plan carré et se situe rigoureusement dans le plan des  $Mn^{2+}$  (figure II.21). La recherche de cette coordination  $\mu_4$  de  $F^-$ , dans la base de cambridge (septembre 2011), fournit 29 résultats dont juste un seul correspond à une telle absence de déviation par rapport au carré [24].

Les distances de  $2,5\text{\AA}$  entre les atomes d'oxygènes portés par les groupements sulfonyle constituant le prisme trigonal de chaque ion  $Mn^{2+}$ , sont plus courtes que pour le composé **(1)** et indiquent également une forte interaction entre ces atomes (figure II.21).

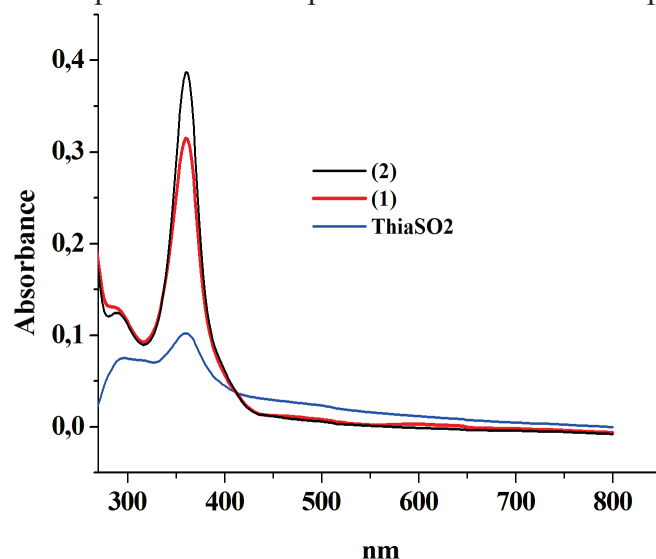


**Figure II.21:** Représentation des interactions entre les atomes d'oxygènes axiaux portés par les groupements sulfonyle et visualisation de la position rigoureuse du fluorure dans le plan des  $Mn^{2+}$ .

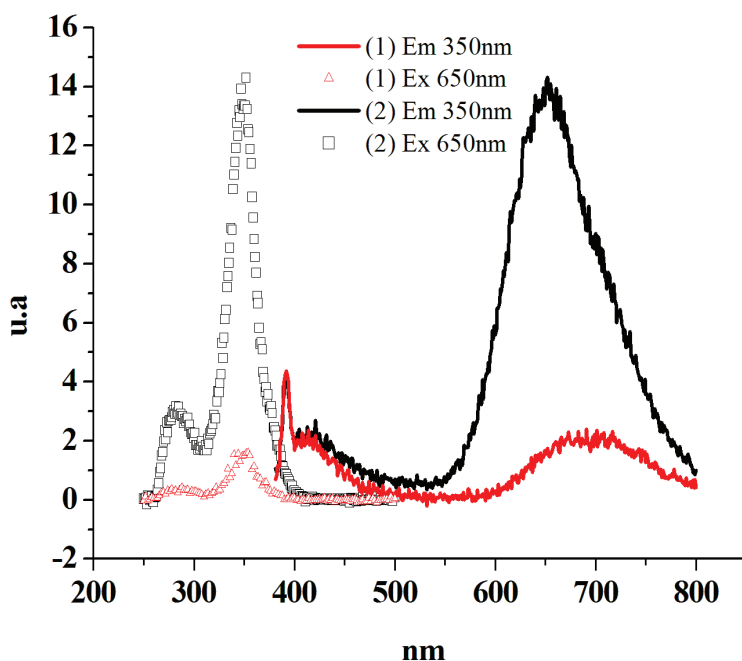
### II-3-3-Propriétés optiques de l'agrégat **(2)**

- **Solution**

Le spectre d'absorption de l'agrégat **(2)** en solution dans la DMF ( $3,1 \times 10^{-6} M$ ) présente les deux mêmes maximums observés pour le ThiaSO<sub>2</sub> et le composé **(1)** à 280 et 360 nm (figure II.22). Toutefois à 360 nm, le composé **(2)** possède le plus grand coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon_{\max}(\mathbf{2}) = 122580 M^{-1}.cm^{-1} > \epsilon_{\max}(\mathbf{1}) = 100000 M^{-1}.cm^{-1} > ThiaSO_2 = 32258 M^{-1}.cm^{-1}$ ). Cette supériorité d'absorption se retrouve dans le spectre d'émission (figure II.23).



**Figure II.22:** Spectre d'absorption du composé **(1)** et **(2)** et du ThiaSO<sub>2</sub> dans le DMF ( $3,1 \times 10^{-6} M$ ) à température ambiante.



**Figure II.23:** Spectre d'émission et d'excitation en solution du composé **(1)** et **(2)** ( $3,1 \times 10^{-6}$  M dans la DMF). Température ambiante et condition aérobie. Le pic fin à 392 nm sur le spectre d'émission est attribué à la résonance Raman de la DMF.

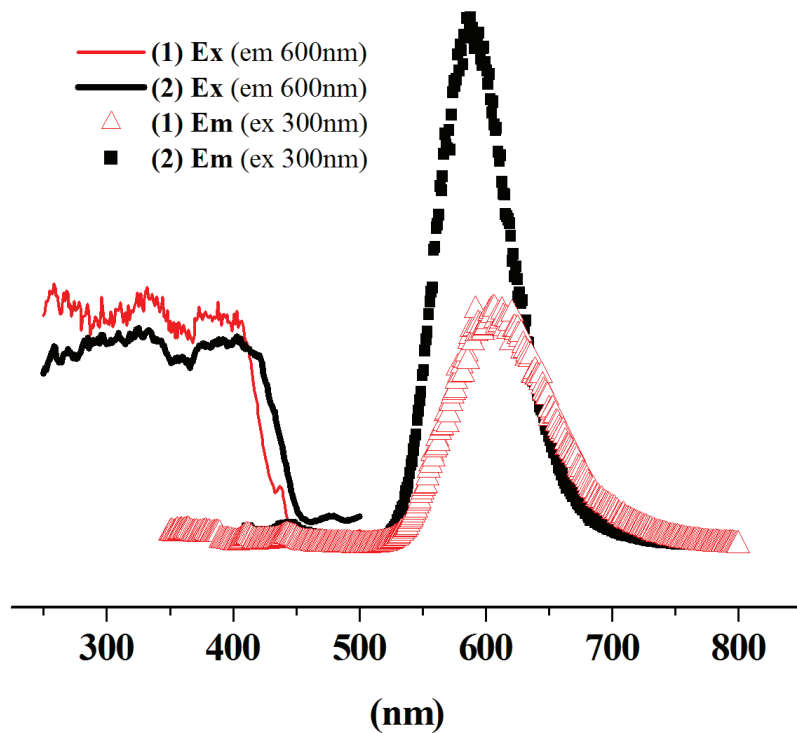
La figure II.23 présente une comparaison entre les spectres d'émission et d'excitation des composés **(1)** et **(2)**, en solution dans la DMF. Sur le spectre d'émission, la fluorescence à 420 nm est due au ligand ThiaSO<sub>2</sub> dissocié. Pour le composé **(2)**, l'émission de phosphorescence à 650 nm possède un déplacement Stokes plus faible ((**1**) = 280 nm > (**2**) = 240 nm) et une intensité beaucoup plus élevée que pour le composé **(1)**. Ceci est confirmée par le rendement quantique d'émission de la bande à 650 nm ( $\Phi(\mathbf{2}) = 0,004$ ), qui est environ quatre fois supérieur à celui de **(1)** ( $\Phi(\mathbf{1}) = 0,0009$ ). Le spectre d'excitation de **(2)** est concordant avec son spectre d'absorption et ne présente aucune différence, en longueur d'onde, avec celui du cluster **(1)**.

- **Solide**

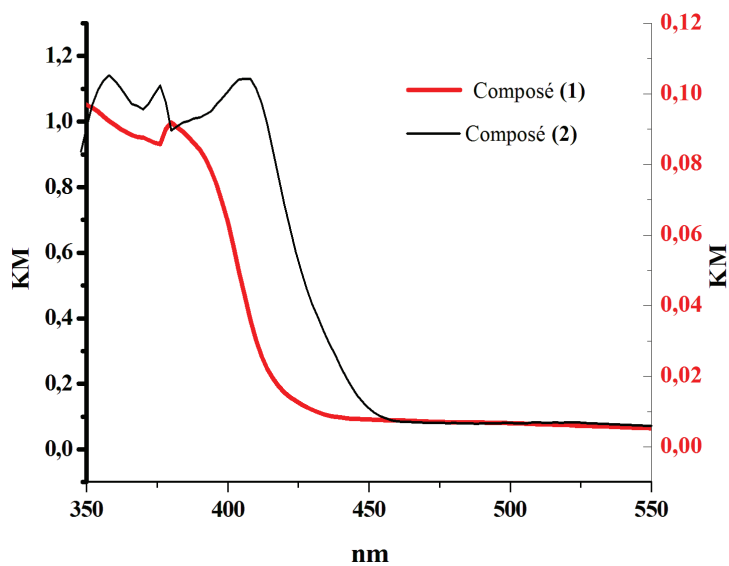
Comme pour le complexe **(1)**, les mesures de luminescence à l'état solide ont présenté, uniquement, un phénomène de phosphorescence caractérisé par une bande d'émission à 585 nm. Un léger déplacement hypsochrome est observé pour la bande de **(2)** (585 nm) par rapport à la bande d'émission de **(1)** (605 nm) (figure II.24). Le temps de vie ( $\tau = 1,5$  ms) ainsi que l'intensité d'émission sont largement supérieurs au composé **(1)** ( $\tau = 0,32$  ms) ; ceci confirme la supériorité des propriétés de phosphorescence de l'agrégat **(2)** sur son homologue.



Le spectre d'excitation présente une large bande dans pratiquement tout le domaine du proche ultra-violet jusqu'au visible. Ce spectre est concordant avec le spectre d'absorption réalisé à l'état solide (figure II.25).



**Figure II.24:** Spectres d'émission et d'excitation du composé (1) et (2) à l'état solide.  
Température ambiante et condition aérobie.



**Figure II.25:** Spectres d'absorption du composé (1) et (2) à l'état solide.  
Température ambiante.

Les spectres d'absorption pour les composés **(1)** et **(2)** montrent une large bande d'absorption entre 350 nm et 420 nm et un effet bathchrome d'environ 20 nm pour le composé **(2)** (figure II.25). Ce déplacement dans le visible est en accord avec certains travaux qui ont montré qu'un déplacement bathochrome est observé pour la bande d'absorption  $\pi-\pi^*$  du ThiaSO<sub>2</sub> en conformation cône par rapport à la conformation cône pincé [16].

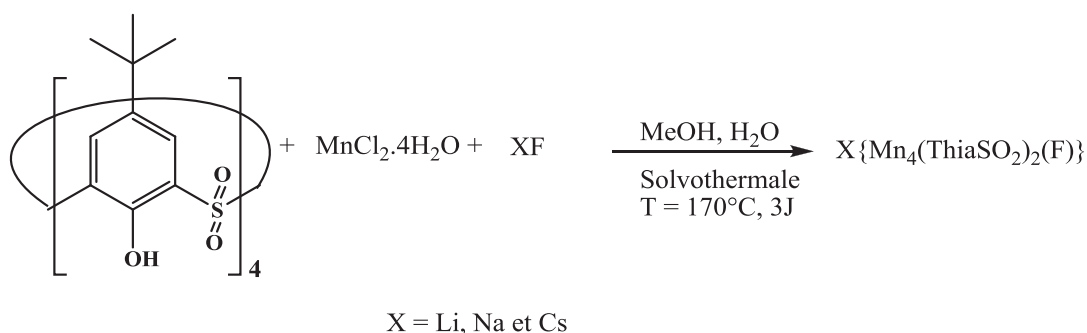
La substitution du groupement hydroxo par l'anion fluorure a permis d'améliorer certaines caractéristiques optiques telles que l'intensité et le temps de vie de l'émission de phosphorescence vers 600 nm. Cette supériorité du cluster **(2)** peut être expliquée par une réduction de la désexcitation non-radiative.

Afin d'améliorer et de mieux cerner les propriétés de luminescence de cette famille de composés, nous nous sommes intéressés à l'interaction entre les groupements sulfonyle des ThiaSO<sub>2</sub> et le cation  $K^+$ .

#### II-4-Echange de cation

Pour étudier l'influence de la complexation des groupements sulfonyle, nous avons restreint nos recherches à la modification du composé **(2)** qui présente les meilleures propriétés optiques. Deux possibilités ont été étudiées. La première concerne l'échange de l'ion potassium par d'autres alcalins tels que le lithium, sodium et césium. La seconde consiste à utiliser un ion alcalin complexé par un éther couronne adapté, afin de supprimer la complexation de l'ion alcalin par le groupement sulfonyle.

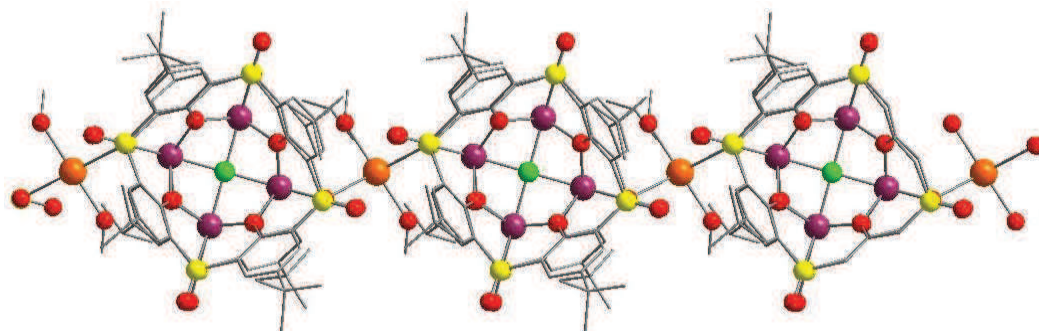
##### II-4-1-Première voie: Synthèse des homologues $Li^+$ , $Na^+$ et $Cs^+$ .



**Figure II.26:** Synthèses des composés **(3)**, **(4)** et **(5)**.

La synthèse de cette famille de clusters est identique aux synthèses précédentes. La seule différence est le remplacement du fluorure de potassium par un fluorure de lithium **(3)**, ou un fluorure de sodium **(4)** ou enfin un fluorure de césium **(5)** (figure II.26). Tous ces

produits ont été caractérisés par analyse élémentaire et par diffraction des rayons X quand les monocristaux obtenus présentaient une qualité suffisante. Sur la figure II.27, est représentée la structure moléculaire du composé (4). Comme pour le composé (2), l'ion alcalin est complexé par les groupements sulfonyle des  $\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(F)\}^-$ .



**Figure II.27 :** Structure du composé (4). Chaîne d'agrégats  $\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(F)\}^-$  relié par des ions  $Na^+$ . C en gris (mode bâton), S en jaune, Na en orange, O en rouge et Mn en violet.

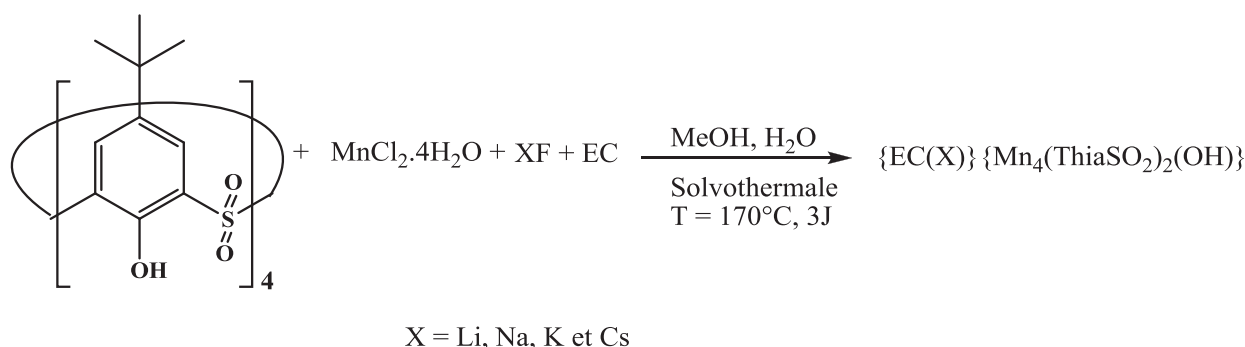
Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux du composé (4), sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 3. Les longueurs de liaisons et les angles interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 3.

Les propriétés de luminescence ont été examinées. Tous les composés présentent des bandes d'émission vers 600 nm sous une excitation de 300 à 400 nm. Les rendements quantiques (RQ), à l'état solide, ont été mesurés pour les composés (2), (3), (4) et (5) pour le maximum de la bande d'émission de chaque composé avec une excitation à 350 nm (tableau 1).

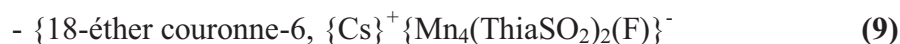
**Tableau1:** Rendements quantiques RQ des composés (2)-(5) à l'état solide.

Composés	$\lambda_{em}$ (nm)	RQ (%)
(2)	581	50,9
(3)	580	51,4
(4)	580	42,2
(5)	580	54,7

Les rendements quantiques sont similaires. L'échange de cation ne semble pas jouer un rôle important pour le phénomène de luminescence de cette famille de composés.

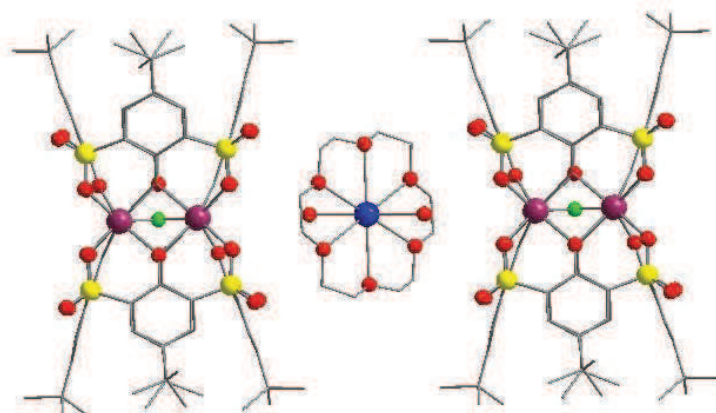
**II-4-2-Deuxième voie : Synthèse des homologues  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Cs^+$ - éther couronne**

**Figure II.28:** Synthèses des composés (6), (7), (8) et (9).

Un éther couronne, sélectionné en fonction de l'ion alcalin utilisé, est ajouté aux synthèses précédentes pour préparer les complexes suivants (figure II.28) :

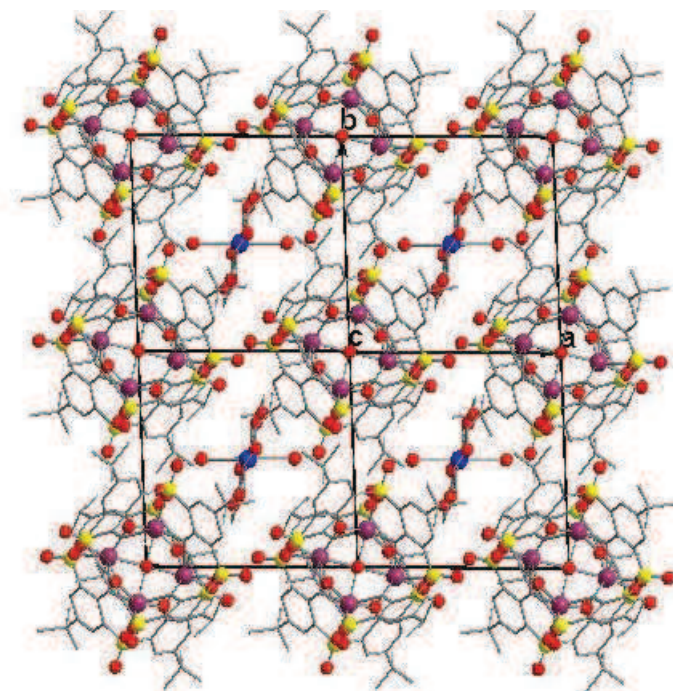


Ces complexes ont été caractérisés par analyses élémentaires, par spectrométrie infrarouge et par diffraction des rayons X quand les monocristaux étaient de qualités suffisantes. Tous les monocristaux ont présenté des qualités justes suffisantes pour obtenir une hypothèse. Leurs morphologies se présentent sous forme de plaquettes très minces, elles mêmes, constituées d'un empilement de plaquettes encore plus fines.

L'hypothèse structurale du composé (8) confirme qu'aucune interaction entre les groupements sulfonyle et l'ion potassium n'est présente. En effet, l'ion  $K^+$  est emprisonné au milieu du 18-éther couronne-6. Il est coordiné par les six atomes d'oxygène de l'éther couronne et par deux molécules d'eau (figures II.29 et II.30). L'obtention d'autre hypothèse, avec par exemple l'ion sodium et le 18-couronne-6 confirme la suppression de l'interaction ion alcalin- oxygène des groupements sulfonyle.

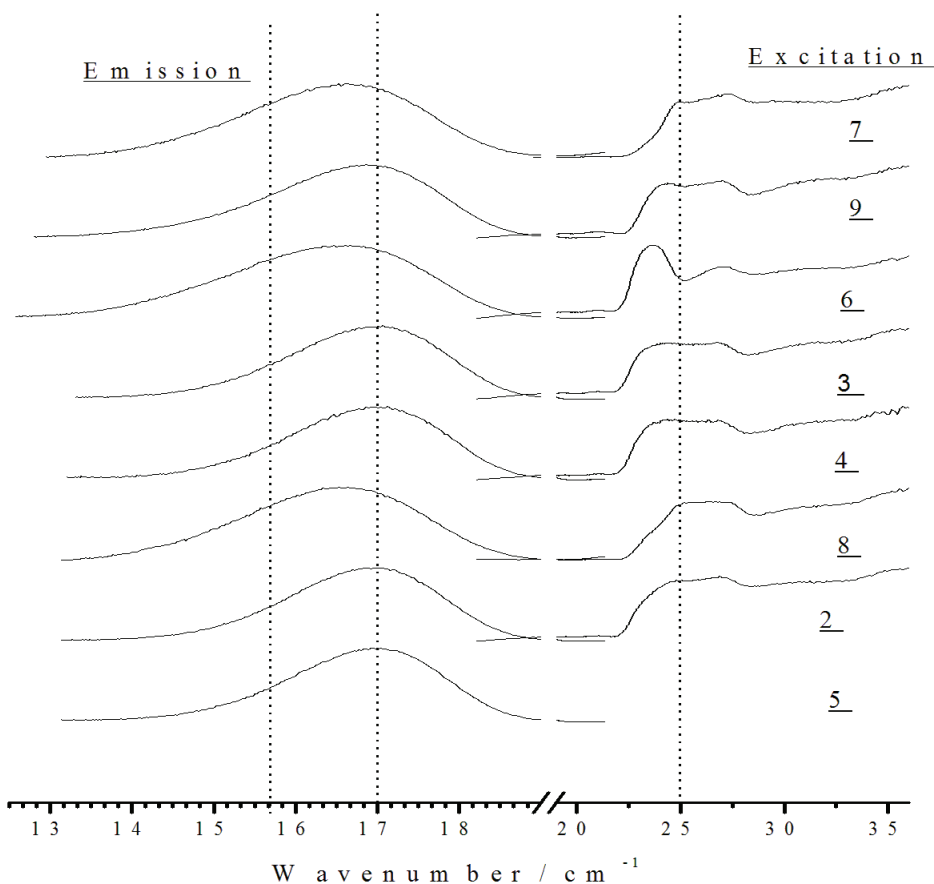


**Figure II.29:** Structure du composé (8). Deux agrégats  $\{Mn_4(ThiaSO_2)_2(F)\}^-$  et un complexe  $K^+$ -EC et eau sont représentés. C en gris (mode bâton), S en jaune, K en bleu, O en rouge et Mn en violet.



**Figure II.30:** Vue en mode compact selon l'axe c de la structure (8).

Les spectres d'excitation et d'émission à l'état solide sont similaires de ceux obtenus pour les composés (2)-(5) (figure II.31). Ils présentent une large bande d'excitation entre 300 et 400 nm et une bande d'émission vers 600 nm.



**Figure II.31:** Spectres d'émissions (350 nm) et d'excitation mesurés à l'état solide pour les composés (2)-(9). Température ambiante et condition aérobie.

**Tableau 2:** Rendements quantiques RQ des composés (2), (5)-(9) à l'état solide.

Composés	$\lambda_{an}$ (nm)	RQ (%)
(2)	581	50.9
(6)	590	5.3
(7)	589	8.0
(8)	590	1.0
(9)	584	6.8

Les rendements quantiques ont été mesurés, à l'état solide, pour les composés (6), (7), (8) et (9) pour le maximum de la bande d'émission de chaque composé avec une excitation à 350 nm (tableau 2). Ils sont tous de l'ordre de quelques pourcents. L'interaction des groupements sulfonyle avec l'ion alcalin est une caractéristique moléculaire qui a très peu d'importance en ce qui concerne les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de cette

famille de composé. En revanche, elle est cruciale en ce qui concerne le rendement quantique à l'état solide. Si on compare la série de composés (6)-(9), on observe une chute importante des rendements quantiques par rapport à la série (2)-(5). Une analyse visuelle a permis d'observer que la luminescence des agrégats (6)-(9) est très sensible à l'atmosphère. En effet, les cristaux placés soit sous vide soit sous gaz inerte, présentent une luminescence beaucoup plus intense que lorsqu'ils se trouvent en présence d'oxygène. Une hypothèse serait que pour les composés (6)-(9), un transfert d'énergie par croisement inter-système, en direction de l'état triplet de l'oxygène, est favorisé. Des études sont en cours et constituent une des perspectives de ce travail.

### II-5-Propriétés magnétiques de (1) et (2)

Le comportement magnétique des complexes (1) et (2) a été étudié par des mesures de variation thermique de la susceptibilité magnétique (figures II.32 et II.33).

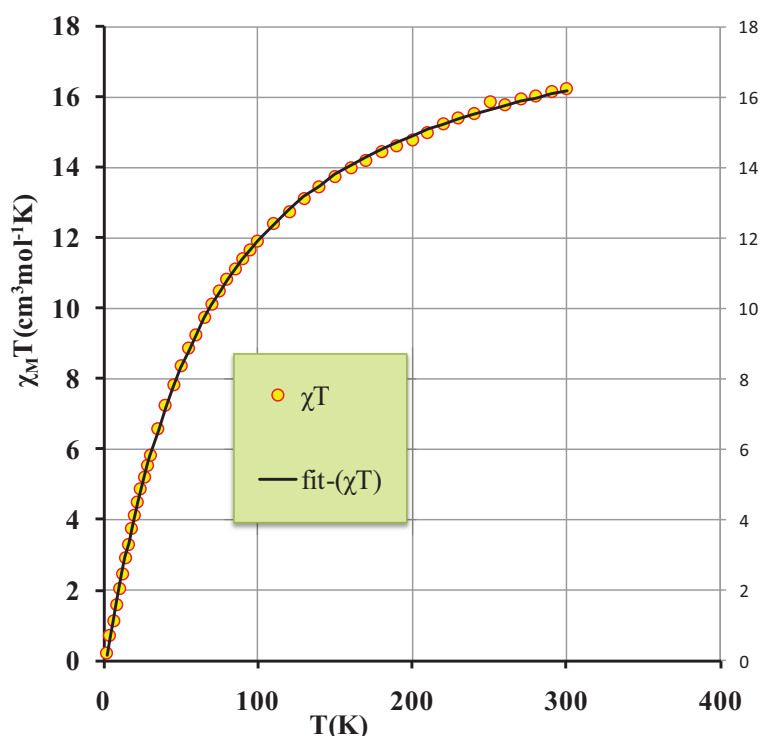
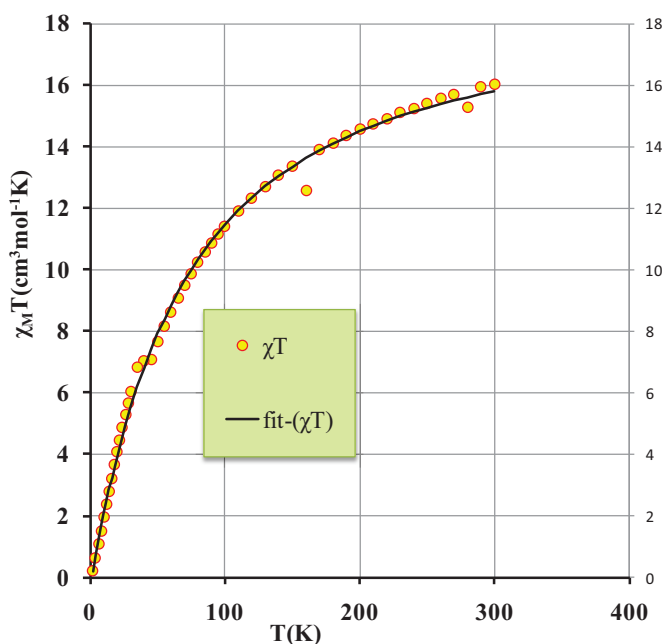


Figure II.32: Variation du produit  $\chi.T$  en fonction de la température pour le complexe (1).



**Figure II.33:** Variation du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour le complexe (2).

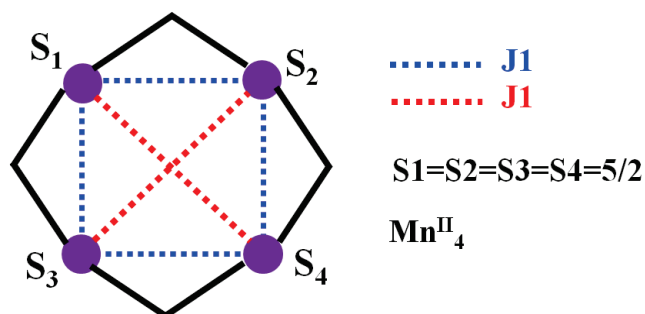
A 300K,  $\chi T$  a une valeur de 16,25 cm<sup>3</sup>. K. mol<sup>-1</sup> pour (1) et de 16,02 cm<sup>3</sup>. K. mol<sup>-1</sup> pour (2) qui est en dessous de la valeur théoriquement attendue pour quatre ions Mn(II) haut spin ( $S = 5/2$  et  $g = 2$ ,  $\chi \cdot T$  théorique est égale à 17,5). L'évolution de la susceptibilité magnétique des deux clusters est similaire. Lorsqu'on abaisse la température,  $\chi T$  décroît. Pour les deux clusters la valeur  $\chi T$  commence à diminuer avec la température pour atteindre 0,23 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> à 2 K pour (1) et 0,21 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> à 2 K pour (2). Cette variation thermique suggère que les interactions entre les spins sont de nature antiferromagnétique.

En accord avec les structures moléculaires obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal, la dépendance de la susceptibilité magnétique avec la température a pu être ajustée en utilisant des paramètres isotropes décrits par l'Hamiltonien général  $H = -JS_i S_j$ . Dans le cas de notre cluster tétranucléaire de Mn<sup>2+</sup>, l'Hamiltonien choisi pour décrire le système est le suivant :

$$H_t = -2J_1(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4) - 2J_2(S_1S_3 + S_2S_4)$$

Où  $J_1$  et  $J_2$  sont les paramètres d'échanges et  $S_i = 5/2$  est le spin des ions Mn<sup>2+</sup>.





**Figure II.34:** Description du modèle utilisé pour interpréter les comportements magnétiques des complexes (1) et (2).

Le paramètre  $J_1$  décrit l'interaction magnétique à travers le  $ThiaSO_2$  et le paramètre  $J_2$  à travers le groupe  $\mu_4-OH^-$  ou  $\mu_4-F^-$  (figure II.34). La valeur propre de l'Hamiltonien de spin est déterminée par la méthode de Kambe (couplage vectoriel) avec les couplages suivants :

$$S_{13} = S_1 + S_3, S_{24} = S_2 + S_4, S_t = S_{13} + S_{24}$$

$$E(S_t, S_{13}, S_{24}) = -J_1[S_t(S_t + 1) - S_{13}(S_{13} + 1) - S_{24}(S_{24} + 1)] - J_2[S_{13}(S_{13} + 1) + S_{24}(S_{24} + 1)]$$

L'affinement des données expérimentales de (1) et (2), utilisant cet Hamiltonien, est satisfaisant et conduit aux calculs des différents paramètres regroupés dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Paramètres magnétiques calculés de (1) et (2).

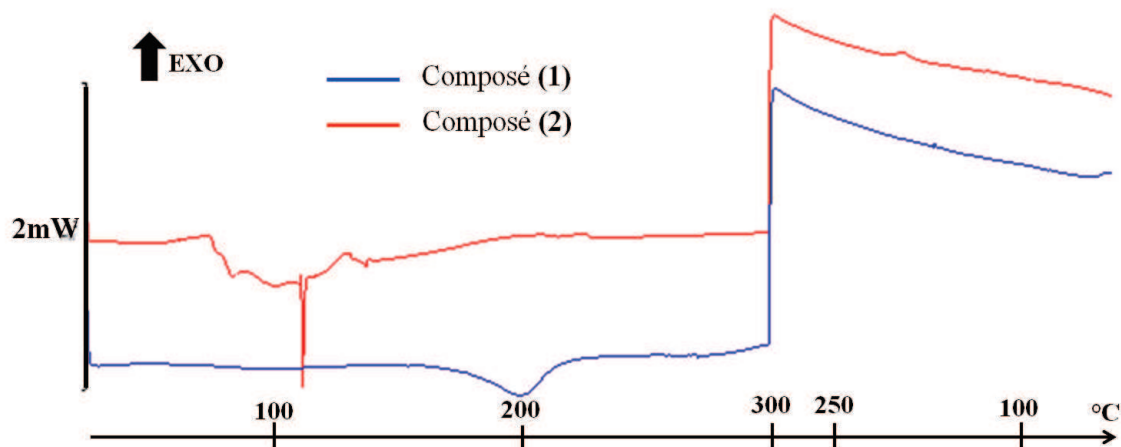
Paramètres magnétiques	(1)	(2)
$J_1(\text{cm}^{-1})$	-2,24	-2,31
$J_2(\text{cm}^{-1})$	-1,87	-2,17
g	2,096	2,084
Facteur de reliabilité R	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$

L'étude des propriétés magnétiques des composés (1) et (2) est concordante avec celles d'autres systèmes similaires décrits dans la bibliographie [1, 25].

### II-6-Stabilité des agrégats (1) et (2)

La stabilité thermique des composés (1) et (2), à l'état solide, a été étudiée par analyse thermique différentielle (figure II.35). Les deux composés ont montré une bonne stabilité

thermique. Avant d'atteindre la température de décomposition, supérieure à  $300^{\circ}C$ , les pics endothermiques présents sont attribués à des phénomènes de dé-solvatation des cristaux.



**Figure II.35:** Analyse thermique différentielle des composés (1) et (2) sous air avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}C/min$ . La courbe bleue représente le composé (1) et la courbe en rouge le composé (2).

La bonne stabilité thermique de ces composés, donne un plus grand degré de liberté pour le choix d'une méthode de mise en forme d'un matériau solide comportant ce type de complexes.

L'irradiation, par la lumière du soleil, de cette famille de composé en solution dans la DMF, nous a permis d'observer une légère coloration violette de la solution. Cette observation est le point de départ d'une étude qui est présentée dans le chapitre suivant.

## II-7-Conclusion

L'obtention de cette famille de composé a été une surprise aussi bien au niveau de leurs structures moléculaires que de leurs propriétés optiques.

Leurs structures moléculaires ont révélé une coordination en prisme trigonal coiffé pour le  $Mn^{2+}$  et une coordination plan carré pour les groupements  $\mu_4-OH^-$  ou  $\mu_4-F^-$ . Ces différents modes de coordination, bien caractérisés, font de cette famille de clusters des composés modèles pour de telles géométries.

Les propriétés de luminescence inattendues démontrent une véritable symbiose entre le p-tert-butylsulfonylcalix[4]arène et les ions  $Mn^{2+}$  qui conduit sous l'excitation d'une lumière UV à l'émission d'une lumière rouge orangé. Les propriétés de phosphorescence, initialement découvertes pour le composé **(1)**, ont pu être nettement améliorées par la synthèse du composé **(2)**, où le groupement hydroxo, situé au centre des ions  $Mn^{2+}$ , a été remplacé par un atome de fluor. Différentes synthèses, nous ont ensuite permis de mettre en évidence l'importance de certaines interactions moléculaires et notamment celle entre l'ion alcalin et les groupements sulfonyle. Cette étude constitue une base que nous souhaiterions développer.

De plus, l'excellente stabilité thermique de ces complexes augmente le choix concernant les méthodes d'élaboration d'un matériau solide constitué, entre autres, de ces composés.

## Références

- [1] C. Desroches, G. Pilet, S.A. Borshch, S. Parola, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **44**, **2005**, 9112.
- [2] C. Desroches, G. Pilet, P. Á. Szilagyí, G. Molnar, S. A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2**, **2006**, 357.
- [3] C. Aronica, G. Chastanet, E. Zueva, S. Borshch, J. Clemente-Juan, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, **2008**, 2365.
- [4] S. Petit, G. Pilet, D. Luneau, L. F. Chibotarub, L. Ungurb, *Dalton Trans.*, **2007**, 4582.
- [5] J. Salta, Y-D. Chang, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1039.
- [6] O. H S. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, **1999**, 1088.
- [7] J. B. Vincent, H. R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, **1987**, 5703.
- [8] M. Bell, A. J. Edwards, B. F. Hoskins, E. H. Kachab, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 3603.
- [9] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 373.
- [10] N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.*, **106**, **2006**, 5291.
- [11] M. Lamouchi, E. Jeanneau, A. Brioude, A. Pillonnet, M. Martini, O. Stéphan, F. Meganem, G. Novitchi, D. Luneau, C. Desroches, *Dalton Trans.*, **41**, **2012**, 2707.
- [12] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.*, **1999**, 373.
- [13] H. Akdas, E. Graf, M.W. Hosseini, A. De Cian, A. Bilyk, B.W. Skelton, G.A. Koutsantonis, I. Murray, J.M. Harrowfield, A.H. White, *Chem. Commun.*, **2002**, 1042.
- [14] D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **23**, **1977**, 1.
- [15] R. Eisenberg, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **5**, **1966**, 411.
- [16] T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, N. Iki, *Inorg. Chem.*, **45**, **2006**, 4880.
- [17] N. Iki, S. Oka, T. Tanaka, C. Kabuto, H. Hoshino, *Inorg. Chem.*, **51**, **2012**, 1648.

- [18] H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 3868.
- [19] H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, A. J. P. White and D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1999**, 1565.
- [20] W. Yongqin, Y. Yunfang and W. Kechen, *Cryst. Growth Des.*, **8**, **2008**, 2087.
- [21] D. Jingui, Z. Baishu, B. Junfeng, Z. Qiang, Z. Congyu, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, **2010**, 3172.
- [22] G. Stein and E. Wurzburg, *J. Chem. Phys.*, **62**, **1975**, 208.
- [23] W. Dew, Jr. Horrocks and D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, **1979**, 334.
- [24] D.L.Thorn, R.L. Harlow, N.Herron, *Inorg.Chem.*, **34**, **1995**, 2629.
- [25] T. Kajiwara, T. Kobashi, R. Shinagawa, T. Ito, S. Takaishi, M. Yamashita and N. Iki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1765.

## **CHAPITRE III**

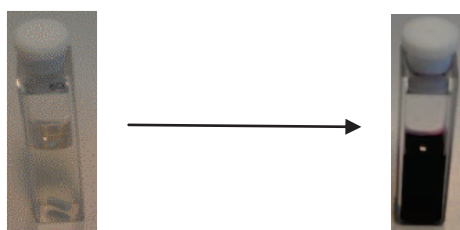
### **PHOTO-REACTIVITE DES COMPLEXES**

#### **Mn<sup>2+</sup>/ThiaSO<sub>2</sub>**

### III-1-Introduction

Une solution incolore, de complexes tétranucléaire  $Mn^{2+}/ThiaSO_2$  ((**1**) ou (**2**)) dissous dans la DMF, abandonnée derrière les vitres du laboratoire, s'est teintée d'une légère couleur rose. Cette observation est le point de départ de l'étude sur la photo-réactivité des complexes  $Mn^{2+}/p$ -*tert*-sulfonylthiacalix[4]arène.

En solution, dans la DMF et sous l'effet d'une irradiation lumineuse comprise entre 300 et 400 nm, les complexes (**1**) ou (**2**) subissent une transformation qui colore la solution, initialement incolore, en violet (figure III.1).



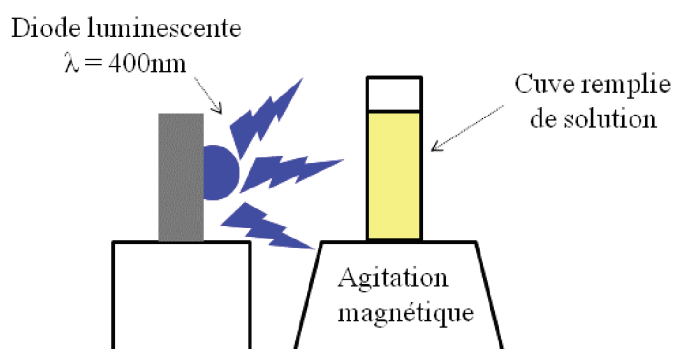
**Figure III.1:** Changement de couleur d'une solution de composé (**1**) dans la DMF sous irradiation lumineuse (400 nm) en condition aérobie.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions critiques de cette transformation. L'éclairement des cristaux à l'état solide ne conduit à aucun changement. Ainsi cette transformation nécessite le passage en solution. Les complexes (**1**) et (**2**) sont solubles dans la DMF, le DMSO et la pyridine. La transformation a lieu dans tous ces solvants. Pour simplifier notre étude, la DMF est sélectionnée pour la suite de cette étude. Des expériences réalisées sous azote montrent que l'atmosphère a une importance capitale. Pour que la transformation ait lieu, il est nécessaire d'être en présence d'oxygène. Le changement de couleur est sûrement dû à une réaction d'oxydoréduction activée par la lumière.

Ainsi, les facteurs expérimentaux critiques préliminaires sont :

- (**1**) ou (**2**) en solution dans la DMF
- Présence d'oxygène
- Lumière :  $300\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$

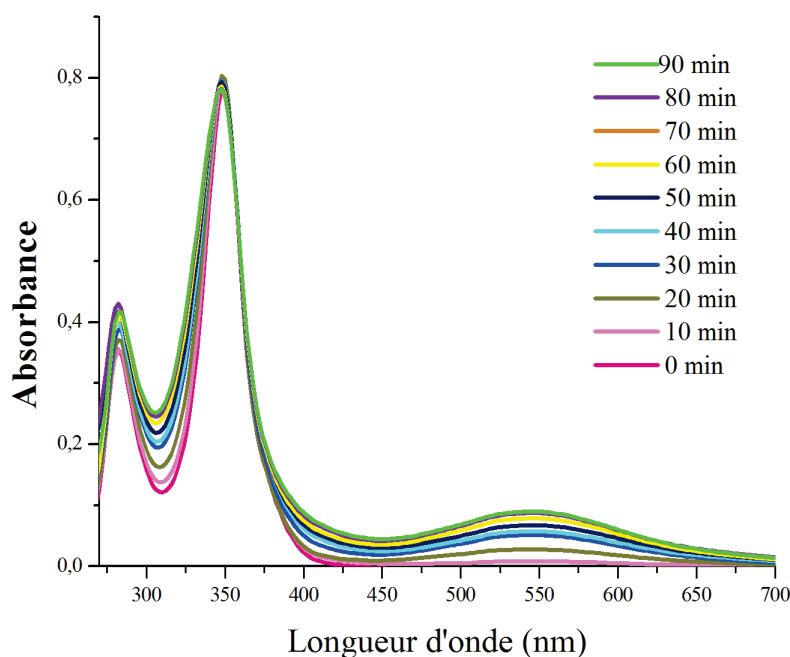
Le dispositif expérimental (figure III.2) est constitué d'une diode lumineuse émettant à 400 nm. La solution est placée dans une cuve en quartz, agitée magnétiquement et refroidie par circulation d'air.



**Figure III.2:** Dispositif expérimental de photo-réaction.

### III-2-Photo-réactivité des composés (1) et (2).

Cette réaction est suivie par spectrométrie UV-visible. Une solution de (2) ou de (1) est illuminée sous une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 400\text{ nm}$ . Des spectres sont enregistrés à différents temps de réaction (figure III.3). Nous exposons uniquement les spectres du complexe (2) car les résultats de cette étude sont identiques pour le composé (1).



**Figure III.3:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de composé (2) dans la DMF ( $1,25 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ).

Le spectre d'absorption du composé (2) avant illumination (0 min) comporte deux bandes à 280 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 64000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et 350 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 122000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont attribuées à des absorptions  $\pi\text{-}\pi^*$ . Quand le composé est illuminé une bande large à 546

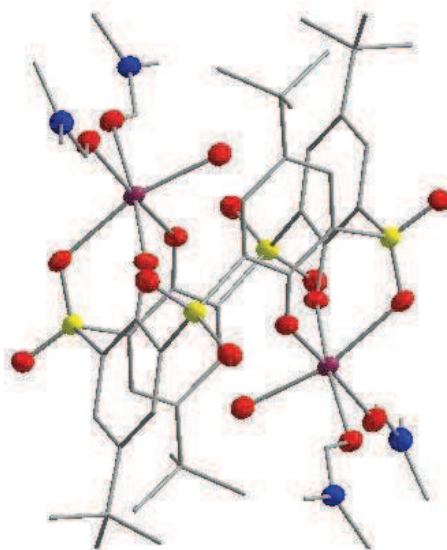


nm commence à se former et atteint une valeur limite pour une durée d'éclairement de 80 minutes. Cette absorption à 545 nm est à l'origine de la couleur violette prise par la solution. Si on considère que la totalité du complexe initial s'est transformé, cette bande possède un coefficient d'extinction molaire d'environ  $14000 M^{-1}.cm^{-1}$  et peut être attribuée à un transfert de charge entre le métal et le ligand.

Afin d'isoler un éventuel produit, une multitude d'essais a été entreprise dans l'espoir d'obtenir des monocristaux. Différentes solutions ont été illuminées avec différents temps d'éclairement et lentement évaporées. Pour les solutions qui ont subi un court temps d'illumination, des cristaux incolores ont été obtenus (composé **(10)**). Pour les solutions illuminées plus longtemps, des cristaux de couleur violette exploitables pour une analyse structurale ont été isolés (composé **(11)**).

### III-2-1-Cristaux incolores : composé **(10)**

Une analyse par diffraction des rayons X a été entreprise sur les cristaux incolores et a révélé un complexe composé d'un  $ThiaSO_2$  en conformation 1,2 alternée complexant deux ions  $Mn^{2+}$  (Mode tridentate)  $2[1.111]$  (figure III.4).



**Figure III.4:** Structure moléculaire de **(10)**.

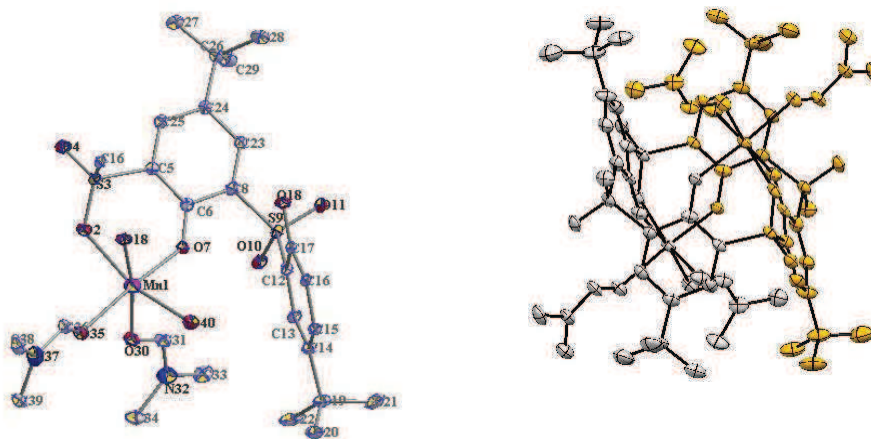
C gris, S jaune, O rouge, N bleu,  $Mn^{2+}$  violet.

Le composé **(10)** cristallise dans le système triclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 9,0\%$ ) dans le groupe d'espace P-1. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 4. Les longueurs de liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 4.

Un centre de symétrie se trouve au centre de la molécule. Les deux ions manganèse se trouvent donc exactement dans le même environnement octaédrique constitué de deux oxygènes phénoliques, d'un oxygène du groupement sulfonyle appartenant au ThiaSO<sub>2</sub> [tridentate 2(1.111)], de deux molécules de DMF et d'une molécule d'eau. Ce type de structure a déjà été décrit dans la bibliographie pour l'ion cobalt II et l'ion nickel II [1]; dans ce cas, des molécules de méthanol complètent la sphère de coordination des ions métalliques. L'ion manganèse II adopte une géométrie octaédrique déformée. La plus courte liaison Mn-O est formée avec l'oxygène du groupement phénol et la plus longue séparation est réalisée avec l'oxygène du groupement sulfonyle (tableau 1). La formation de la liaison de coordination Mn-O2 affecte légèrement la liaison S-O4. La liaison S3-O2 = 1,46 Å est légèrement plus grande que la liaison S3-O4 = 1,42 Å dont l'atome d'oxygène n'est pas engagé dans la coordination du manganèse.

**Tableau 1:** Distances Mn-O dans le complexe (10).

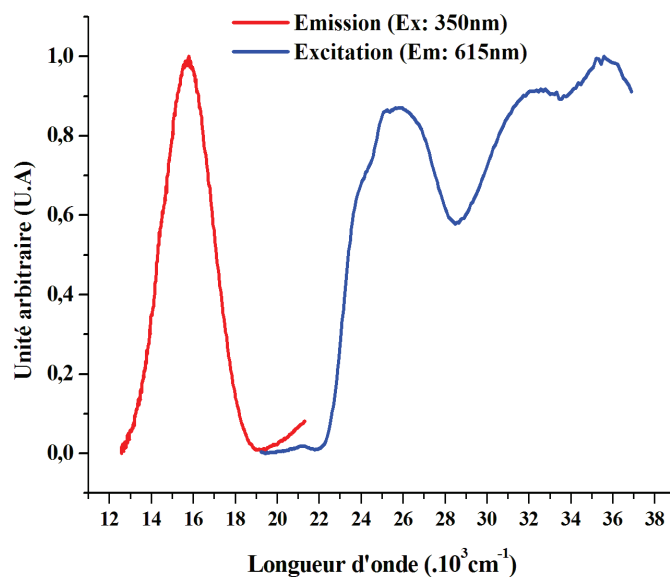
Mn1-O2 = 2,27Å	Mn1-O7 = 2,09Å	Mn1-O18 = 2,1Å
Mn1-O30 = 2,19 Å	Mn1-O35 = 2,17 Å	Mn1-O40 = 2,15 Å



**Figure III.5:** A gauche, ortep de l'unité asymétrique. A droite représentation des deux unités asymétriques (gris et jaune) formant la molécule (10).

Une caractérisation optique du composé (10) montre qu'il présente un spectre d'absorption UV-visible identique au composé (1) et (2) en solution dans la DMF. Les études de luminescence à l'état solide, montrent qu'une bande large d'émission centrée à 615 nm est

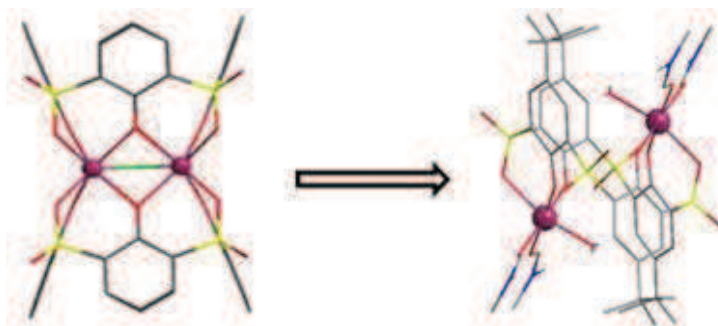
obtenue pour une plage en longueur d'onde d'excitation assez large comprise entre 370 nm ( $27000\text{ cm}^{-1}$ ) et 280 nm ( $35000\text{ cm}^{-1}$ ) (figure III.6).



**Figure III.6:** Spectre d'émission et d'excitation à l'état solide et à température ambiante du composé (10).

Le rendement quantique, à l'état solide, de l'émission (615 nm,  $\lambda_{ex} = 350\text{ nm}$ ) est de 0,31%. Cette valeur est très faible et correspond aux rendements quantiques obtenus pour les composés (6)-(9). Néanmoins, ce résultat prouve que la coordination particulière du manganèse II pour les composés (1)-(9) en prisme trigonal coiffé, n'est pas un facteur crucial pour la luminescence de ces composés.

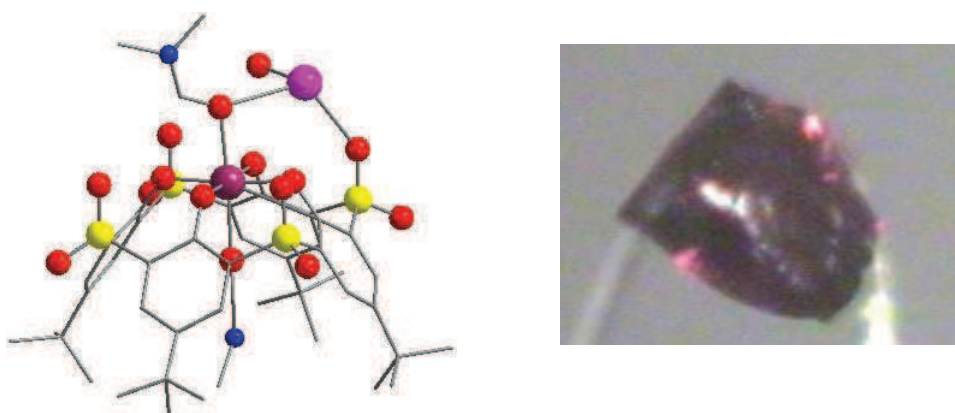
L'obtention de la structure moléculaire du composé (10) permet de montrer que sous l'effet de la lumière le composé (1) ou (2) se transforme en composé (10) (figure III.7). L'analyse par spectrométrie de masse d'une solution de (1) ou (2) dans la DMF (Chap. II) confirme que ce n'est pas la dissolution des ces composés qui induit la transformation mais bien la lumière.



**Figure III.7:** Représentation de la transformation du composé (2) en composé (10) sous illumination à 400 nm.

**III-2-2-Cristaux colorés : composé (11)**

Des monocristaux, tous sous formes de plaquettes carrées violettes, ont été obtenus (figure III.8). La structure cristalline montre la formation d'un complexe mononucléaire  $ThiaSO_2/Mn^{n+}$  où n peut être égal à 3 ou à 4. Le composé (11) cristallise dans le système triclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 11,1\%$ ) dans le groupe d'espace P-1. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 5. Les longueurs de liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 5.



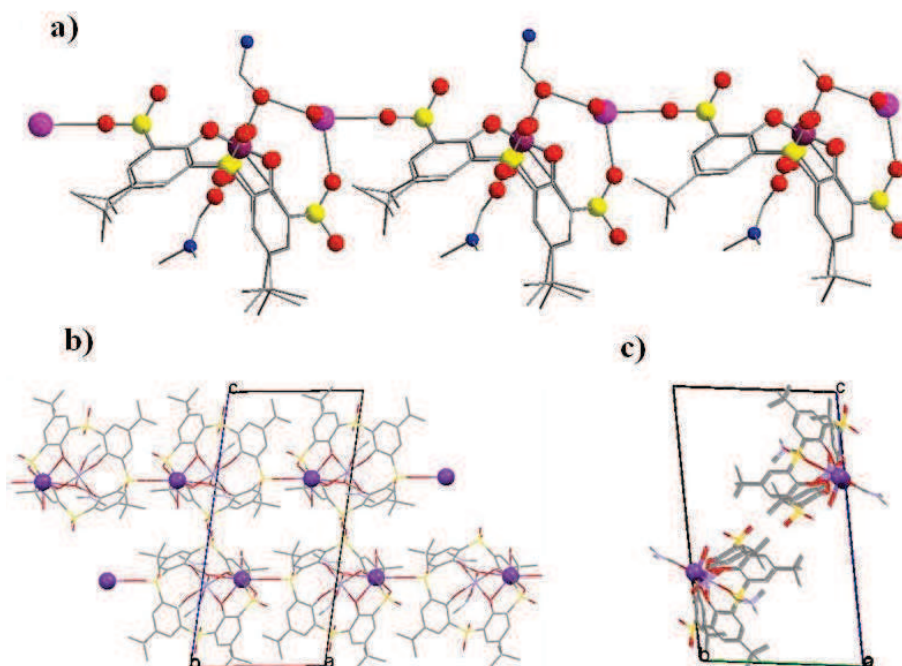
**Figure III.8:** Structure moléculaire du composé (11) et image du monocristal violet utilisé pour l'analyse de diffraction de rayons X sur monocristal.

C gris, S jaune, O rouge, N bleu, Mn violet et K rose.

L'ion manganèse se trouve au centre des quatre groupements phénoxo du ThiaSO<sub>2</sub> [1.1111]. Sa sphère de coordination octaédrique est complétée par deux molécules de DMF. D'après la distorsion de l'octaèdre selon l'un des axes d'ordre 4 (Mn1-O58 et Mn1-O63, Tab 2), il semblerait que le manganèse soit au degré d'oxydation III. En effet, la distorsion Jahn-Teller est fréquente pour les ions d<sup>4</sup> haut spin en symétrie octaédrique [2]. De plus, la présence d'un ion potassium indique que le complexe ThiaSO<sub>2</sub> est chargé négativement. L'hypothèse serait que tous les groupements phénoxyles sont déprotonés et complexent l'ion  $Mn^{3+}$ , générant une charge négative neutralisée par l'ion  $K^+$ .

L'ion  $K^+$  est en position agitée et est chélaté par deux phénoxo et un atome d'oxygène d'un groupement sulfonyle du ThiaSO<sub>2</sub>. Sa sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau, un atome d'oxygène  $\mu$ , une molécule de DMF et un oxygène d'un groupement sulfonyle d'un ThiaSO<sub>2</sub> voisin. L'exo-coordination de l'ion alcalin par les

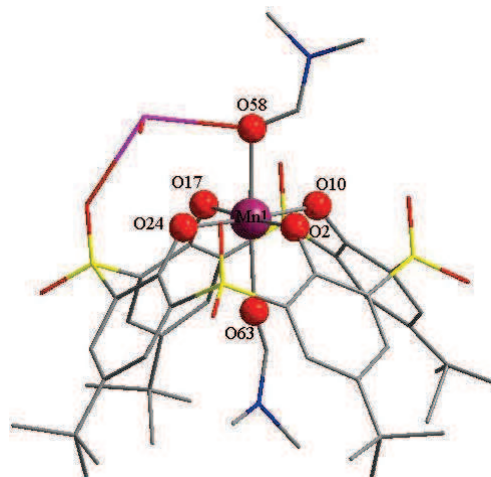
groupements sulfonyle du ThiaSO<sub>2</sub>, forme une chaîne constituée par l'alternance d'ions alcalins et de complexes ThiaSO<sub>2</sub>/manganèse (figure. III.9a)



**Figure III.9:** a) représentation des chaînes. b) vue en mode compact suivant l'axe b. c) vue en mode compact suivant l'axe a.

**Tableau 2:** Distances Mn-O et calcul du degré d'oxydation par la méthode de la liaison de valence.

Composé 11	Liaison (Å)	$Mn^{3+}$	$Mn^{2+}$
Mn1-O17	1,949	0,60000889	0,65068493
Mn1-O10	1,921	0,6471772	0,70183703
Mn1-O2	1,934	0,62483337	0,67760606
Mn1-O24	1,94	0,61478265	0,66670647
Mn1-O58	2,188	0,31450454	0,34106723
Mn1-O63	2,229	0,28151556	0,30529203
Somme S		<b>3,082822</b>	<b>3,343194</b>



La théorie des liaisons de valence, effectuées sur la distance de liaison Mn-O, indique que l'ion manganèse est au degré d'oxydation +III (Tableau 2) [3-4].

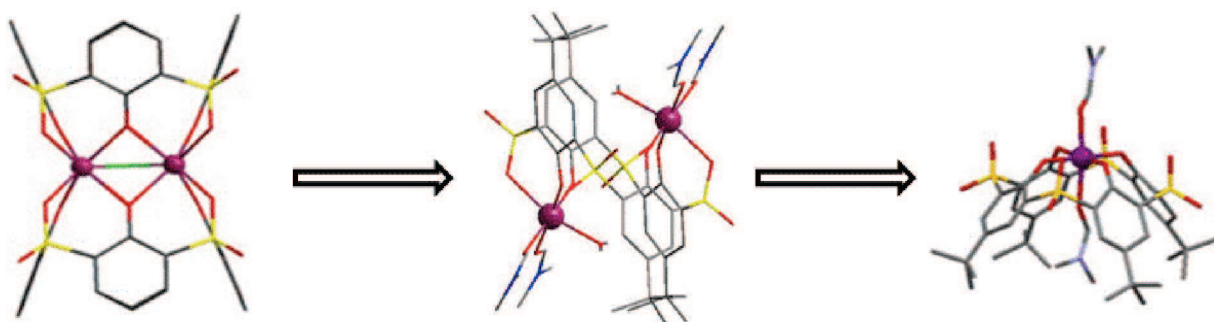
$$\text{Degré d'oxydation du métal} = S = \sum_i \exp \left\{ \frac{r_0 - r_i}{b} \right\}$$

Où S est le degré d'oxydation du centre métallique considéré, possédant i liaisons.  $r_i$  est la distance issue de l'affinement structural entre le métal et l'atome coordinant (ici les distances Mn-O), b est une constante égale à 0,37Å et  $r_0$  est un paramètre empirique caractéristique de la liaison de valence de l'ion métallique pour le degré d'oxydation considéré ( $r_{0Mn^{2+}} = 1,79\text{Å}$  et  $r_{0Mn^{3+}} = 1,76\text{Å}$ ).

Les valeurs calculées par cette méthode donnent des valeurs de 3,08 si on prend  $r_{0Mn^{3+}} = 1,76\text{Å}$  et de 3,34 pour  $r_{0Mn^{2+}} = 1,79\text{Å}$ .

Le composé (11) représente le premier exemple de complexe pour la famille des thiacalixarène, où un ion de transition (VIIB, VIIIB, IB et IIB) est placé au centre des quatre fonctions phénolates [1.1111].

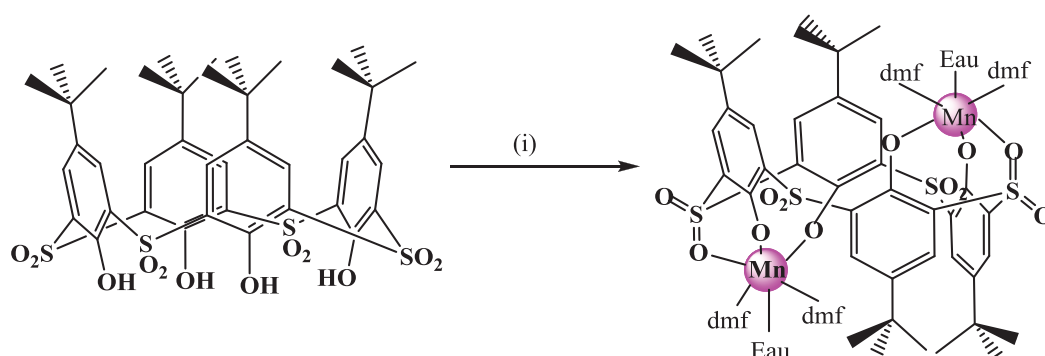
Grâce à ces résultats, une hypothèse de transformation des composés (1) ou (2) peut être formulée: l'illumination à 400 nm, du composé (1) ou (2), provoque dans un premier temps la transformation de ces complexes tétranucléaires [4.22221111] en un complexe dinucléaire 2[111]. Puis le complexe dinucléaire (10) se transforme par photo-oxydation de l'ion manganèse pour donner le composé (11) [1.1111] (figure III.10).



**Figure III.10:** Hypothèse de la transformation du composé (2) en composé (11) sous illumination à 400 nm.

**III-3-Photo-réactivité du complexe dinucléaire  $ThiaSO_2/Mn^{2+}$  (10)**

Pour confirmer l'hypothèse précédente, nous avons synthétisé directement le composé (10). La méthode de préparation utilisée est une variante de la synthèse décrite dans la bibliographie pour la synthèse des homologues de (10) à base de  $Co^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  (figure III.11) [1].

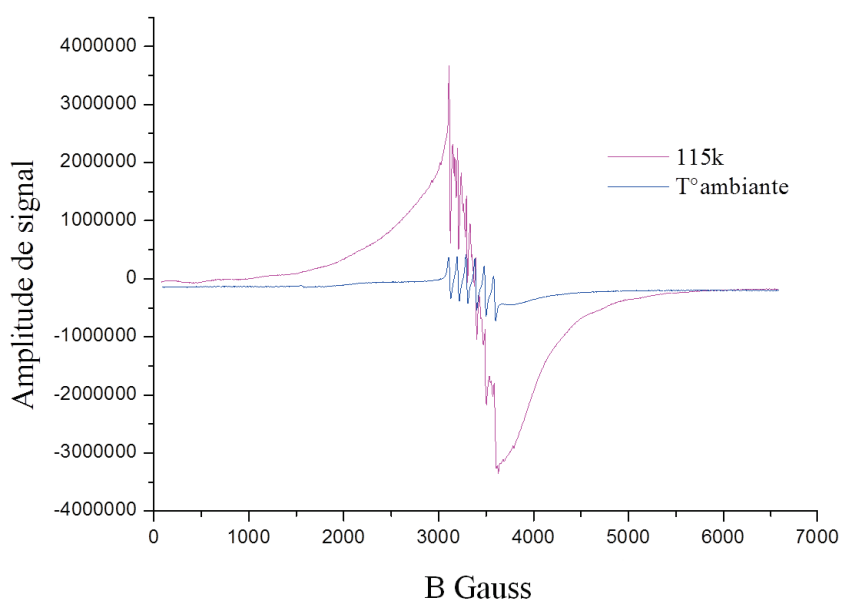


**Figure III.11:** Synthèse du complexe (10).

(i)  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Et_3N$ ,  $CHCl_3$ ,  $MeOH$ ,  $DMF$ ,  $Ar$ .

Du  $ThiaSO_2$  et du nitrate de manganèse II sont solubilisés dans le chloroforme sous atmosphère inerte (Argon) en présence d' $Et_3N$ . Le mélange est porté à reflux pendant une heure puis filtré. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est repris dans un minimum de  $DMF$ . Instantanément, une cristallisation foisonnante est amorcée pour donner une poudre polycristalline blanche qui est lavée avec du méthanol ( $Rdt = 80\%$ ). La poudre est caractérisée par spectrométrie infra-rouge, par analyse élémentaire et par résonance paramagnétique électronique (RPE).

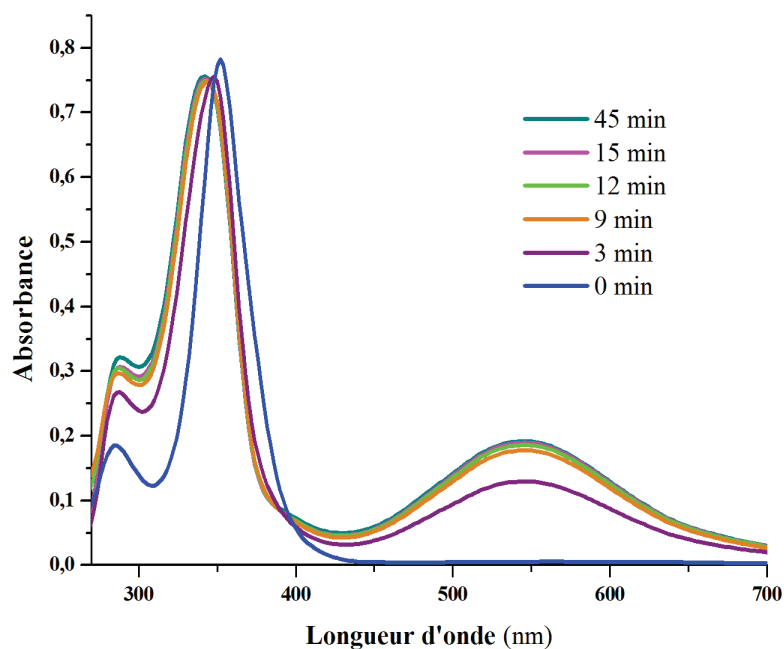
La figure III.12 présente le spectre RPE du complexe (10) en solution dans la  $DMF$  et réalisé à température ambiante et à 115 K. Il présente un signal composé de six raies centrées à  $g = 2$ , caractéristiques du  $Mn(II)$  dans un environnement octaédrique [6].



**Figure III.12:** Spectre RPE du composé **10** en solution de DMF à T° ambiante et à 115K.

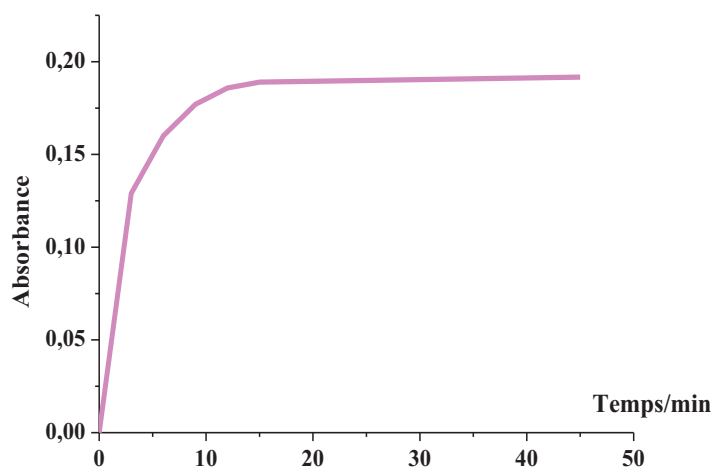
De la même manière que pour les composés **(1)** et **(2)**, un suivi par absorption UV-visible a été réalisé avec une solution de **(10)** dissous dans la DMF (figure III.13). Le composé **(10)** avant éclairage possède les deux mêmes bandes à 280 et 350 nm que **(2)**. La bande à 350 nm possède un coefficient d'extinction molaire de  $62000 M^{-1}.cm^{-1}$ , qui représente environ la moitié de celui du composé **(2)** ou **(1)**. Dès les trois premières minutes d'éclairage, ces deux bandes présentent un décalage hypsochrome et la bande attribuée à un transfert de charge à 546 nm apparaît. Si on considère qu'après 45 min d'éclairage tout le composé **(10)** a réagi, le composé violet possède un coefficient d'extinction molaire à 546 nm de  $15500 M^{-1}.mol^{-1}$ . Cette expérience confirme que lors de la transformation des complexes tétranucléaires en complexe mononucléaire **(11)**, la réaction passe bien par une étape de formation du composé **(10)**.





**Figure III.13:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de complexe **(10)** dans la DMF ( $2,5 \cdot 10^{-5} M$ ) en fonction du temps d'illumination à 400 nm.

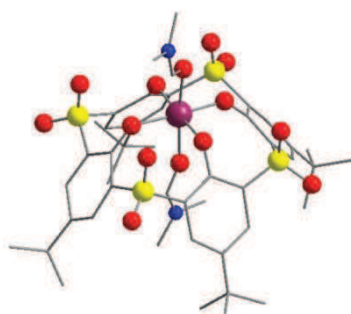
L'évolution de l'absorbance à 546 nm en fonction du temps d'irradiation ( $\lambda_{ex} = 400$  nm) suit une loi cinétique du premier ordre par rapport à la concentration de **(10)** et a permis de déterminer la valeur de la constante apparente  $k_{app}(\mathbf{10}) = 0,28 \text{ min}^{-1}$ . Les calculs de  $k_{app}$  sont détaillés en Annexe III.



**Figure III.14:** Evolution de l'absorbance ( $\lambda = 546$  nm) en fonction du temps de l'irradiation de la solution de **(10)** dans la DMF ( $2 \cdot 10^{-5} M$ ).

Pour la transformation du composé **(2)** en **(11)**, La valeur de  $k_{app}(\mathbf{2})$  a été déterminée de la même manière (premier ordre par rapport à la concentration de **(2)**); elle est égale à  $0,017 \text{ min}^{-1}$ . Ainsi on a  $k_{app}(\mathbf{1} \text{ ou } \mathbf{2}) < k_{app}(\mathbf{10})$ , ce qui semble être logique si on considère que pour obtenir le composé violet, une étape supplémentaire est nécessaire à partir des composés **(1)** ou **(2)**.

Des essais de cristallisation ont permis d'isoler des monocristaux à partir de cette réaction d'illumination de **(10)**. Néanmoins leurs qualités cristallines médiocres ont permis de proposer juste une hypothèse qui se rapproche de celle formulée pour le composé **(11)** (figure III.15).



**Figure III.15:** Hypothèse de la structure du composé violet obtenu après éclaircissement du composé **(10)**.  
C gris, S jaune, O rouge, N bleu,  $Mn^{2+}$  violet.

Pour essayer de comprendre un peu plus ce système à travers l'expérience, nous avons étudié l'illumination d'un mélange [1:1]  $ThiaSO_2:Mn^{2+}$ .

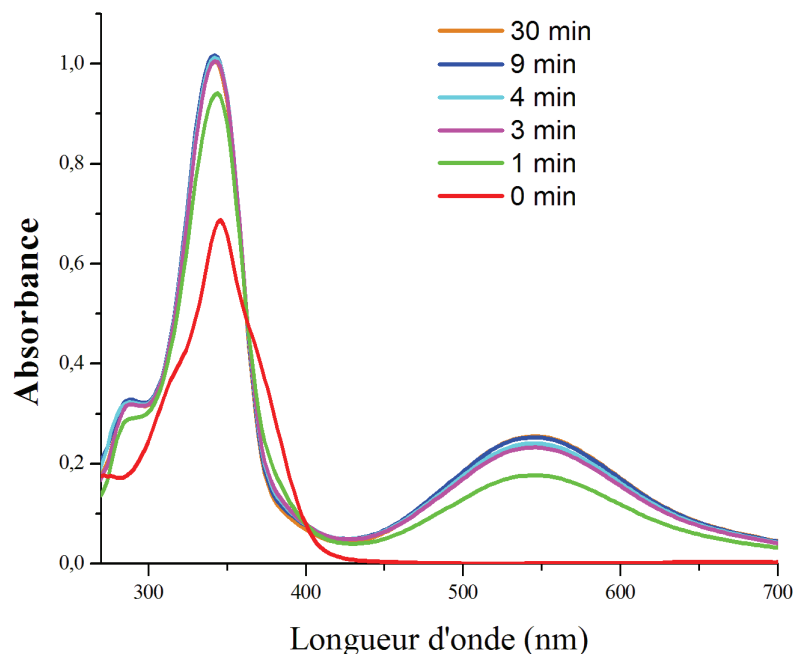
### ***III-4-Photo-réactivité du système $ThiaSO_2/Mn^{2+}$ [1 :1]***

#### ***III-4-1- $ThiaSO_2/Mn^{2+}$ / triéthylamine***

Nous avons étudié le système où un équivalent de  $ThiaSO_2$  et un équivalent de  $Mn^{2+}$  sont mis en solution dans la DMF. Dix équivalents d' $Et_3N$  sont ajoutés. L'ajout de base favorise l'activité de complexation du  $ThiaSO_2$  par déprotonation des hydrogènes phénoliques. Un suivi des spectres d'absorption en fonction du temps d'illumination à 400 nm a été réalisé (figure III.16).

La série des spectres d'absorption montre l'apparition rapide de la bande large située à environ 550 nm ( $\epsilon = 12100 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  si la réaction est totale), rencontrée dans les

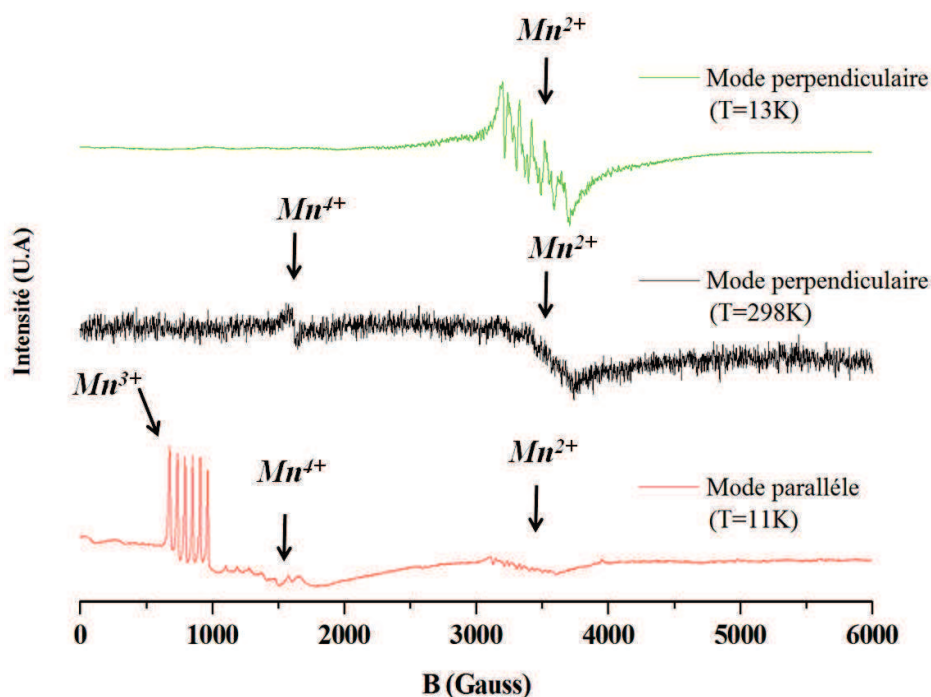
expériences précédentes. L'absorbance des bandes  $\pi-\pi^*$  du ThiaSO<sub>2</sub> vers 350 nm croît rapidement et démontre l'apparition d'un complexe ThiaSO<sub>2</sub>/manganèse ( $\epsilon = 47600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Les coefficients d'extinction molaires sont proches de ceux rencontrés précédemment.



**Figure III.16:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub> [ $4,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ], de  $Mn(NO_3)_2$  [ $4,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ] et de  $Et_3N$  dans la DMF en fonction du temps d'illumination à 400 nm.

Le calcul de  $k_{app}$  (premier ordre par rapport à la concentration de ThiaSO<sub>2</sub>) pour cette réaction montre une vitesse encore plus grande que pour les transformations précédentes : Pour cette transformation  $k_{app}$  est égale à  $0,55 \text{ min}^{-1}$  ( $k_{app} \text{ (2)} = 0,017 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{app} \text{ (10)} = 0,28 \text{ min}^{-1}$ ). Il semblerait donc, que cette transformation ne passe pas par la formation du complexe dinucléaire (10).

Les spectres de résonances paramagnétiques, en polarisation parallèle et perpendiculaire, ont été réalisés sur la solution illuminée pendant 30min. Les spectres en mode perpendiculaire montrent la présence de signaux caractéristiques des ions  $Mn^{4+}$  ( $g_{(effectif)} = 4,3$ ) et  $Mn^{2+}$  ( $g = 2$ ,  $A = 90G$ ). La présence de l'ion  $Mn^{4+}$  est sûrement issue de la faible stabilité de l'ion  $Mn^{2+}$  non complexé en milieu basique. L'absence à température ambiante en mode parallèle de tous signaux prouve que les concentrations des ions  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{2+}$  sont faibles (spectre non présenté). En mode parallèle ( $T = 11K$ ), le signal à  $g_{(effectif)} = 8,2$  ( $A = 60G$ ) est caractéristique du  $Mn^{3+}$ . Ce signal est fort et confirme que nous sommes en présence d'un complexe de  $Mn^{3+}$  (figure III.17) [6].

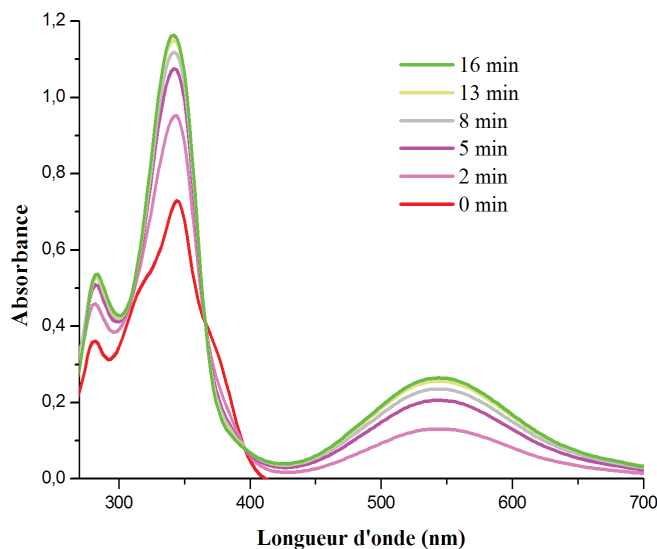


**Figure III.17:** Spectres de résonance paramagnétique électronique d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub> [ $4,2 \cdot 10^{-5}M$ ], de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [ $4,2 \cdot 10^{-5}M$ ] et de Et<sub>3</sub>N dans la DMF illuminées 30 min.

#### III-4-2-ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup>

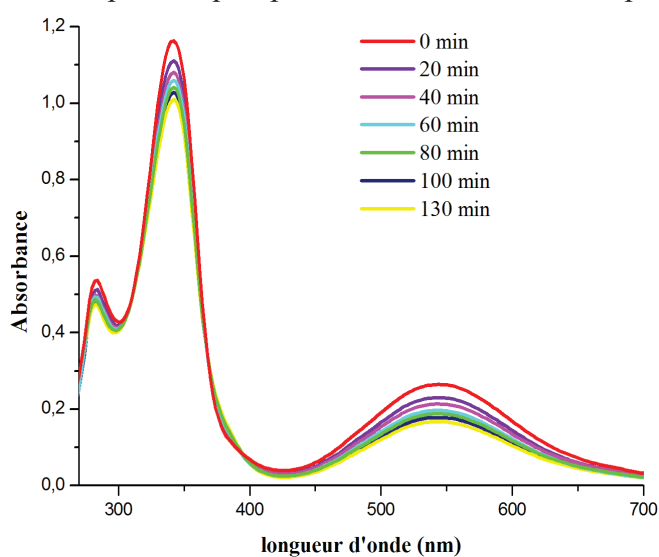
Pour essayer de simplifier encore le système, nous avons reproduit cette expérience mais sans ajout de base (Et<sub>3</sub>N). Un équivalent de ThiaSO<sub>2</sub> et de Mn<sup>2+</sup> sont dissous dans la DMF ( $4,5 \cdot 10^{-5}M$ ). Cette solution est illuminée avec une lumière à 400 nm et le suivi de l'absorption en fonction du temps d'illumination est enregistré (figure III.18). Même sans ajout de base, la solution devient violette très rapidement. Au bout de 16 minutes la réaction est terminée.

La valeur calculée de  $k_{app}$  pour cette réaction (premier ordre par rapport à la concentration de ThiaSO<sub>2</sub>) est égale à  $0,255 \text{ min}^{-1}$  ce qui est similaire à celle de  $k_{app}$  pour la transformation du composé **(10)** mais largement inférieure à celle de  $k_{app}$  de la transformation en présence de triéthylamine ( $k_{app} = 0,55 \text{ min}^{-1}$ ). L'importance de la base est donc capitale.



**Figure III.18:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub> [ $4,5 \cdot 10^{-5} M$ ] et de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [ $4,2 \cdot 10^{-5} M$ ] dans la DMF en fonction du temps d'illumination à 400 nm.

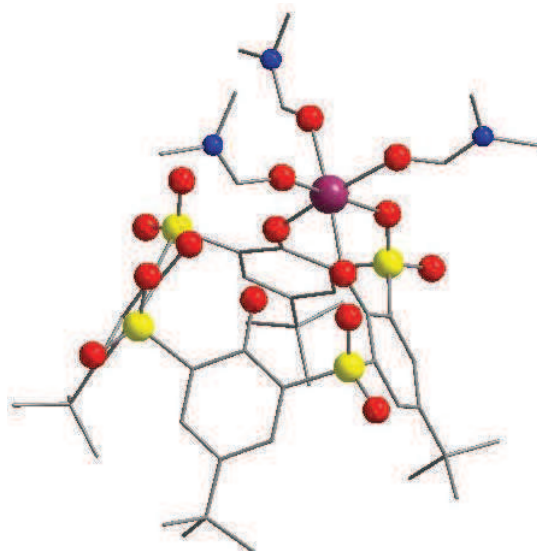
De plus, contrairement aux expériences précédentes, cette réaction est réversible. En effet, si on stoppe l'éclairement, l'absorption à 548 nm décroît avec le temps. La solution redevient incolore. Le suivi de la décroissance de l'absorption en fonction du temps est enregistré dans la figure III.19. Le calcul de  $k_{app}$  de disparition de la bande à (548 nm) est lente. La constante calculée  $k_{app}$  pour une réaction du premier ordre par rapport au produit qui disparaît est égale à  $0,009 \text{ min}^{-1}$ . Cette expérience marque l'importance, encore une fois, de la déprotonation des alcools phénoliques pour la stabilisation du complexe final violet.



**Figure III.19:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub>, et de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans la DMF en fonction du temps à l'abri de la lumière.

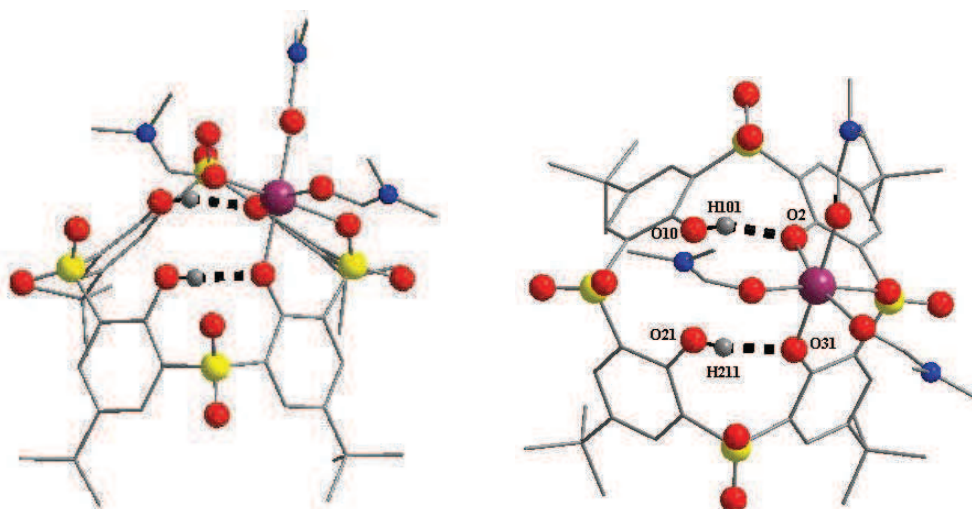
Des cristaux de couleurs violettes ont pu être isolés à partir de cette réaction (Figure III.20). Le composé (**12**) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R= 6\%$ ) dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 6. Les longueurs de liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 6.

Un complexe mononucléaire (**12**) est obtenu. L'ion manganèse est coordonné par trois atomes d'oxygènes des deux groupements phénoxo et d'un groupement sulfonyle du ThiaSO<sub>2</sub> [1.111]. La sphère de coordination de l'ion manganèse, de géométrie octaédrique, est complétée par trois molécules de DMF (figure III.20). Les distances Mn-O (de l'ordre de 2,16 Å en moyenne) et l'environnement peu déformé de l'octaèdre indiquent que l'ion manganèse est au degré d'oxydation +II. De plus, deux pics de densité électroniques correspondant à des hydrogène ont pu être positionnés par différences de transformées de Fourier lors de l'affinement de la structure et sont attribués à deux hydrogènes appartenant aux alcools phénoliques non complexés. Les distances (H101-O2= 1,823 Å et H211-O31= 1,840 Å) (figure III.21) et les angles ( $\{O31-H211-O21\} = 165^\circ$ ,  $\{O10-H101-O2\} = 162^\circ$ ) de ces deux liaisons hydrogènes indiquent qu'elles sont fortes.



**Figure III.20:** Structure moléculaire du composé (**12**).

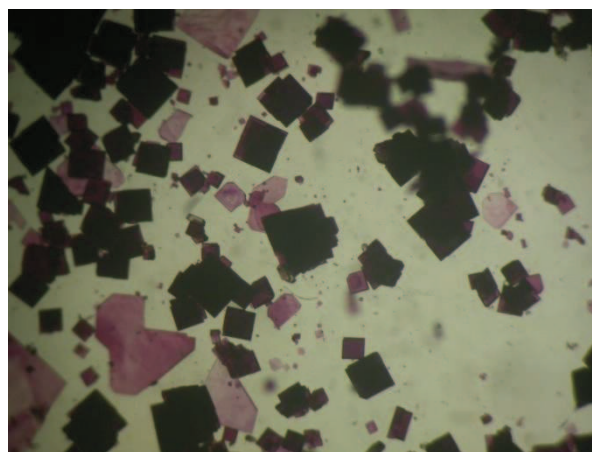
C en gris, S jaune, O rouge, N bleu et  $Mn^{2+}$  violet.



**Figure III.21:** Deux vues de la structure moléculaire du composé (12) qui présentent les deux liaisons hydrogène. (H101-O2= 1,823 Å et H211-O31= 1,840 Å).

C gris, S jaune, O rouge, N bleu,  $Mn^{2+}$  violet.

Dans le composé (12) l'ion manganèse semble être au degré d'oxydation +II. Nous avons attribué la couleur violette des cristaux à un transfert de charge  $ThiaSO_2-Mn^{3+}$ . Or ici, les cristaux sont de couleur violette (figure III.22).

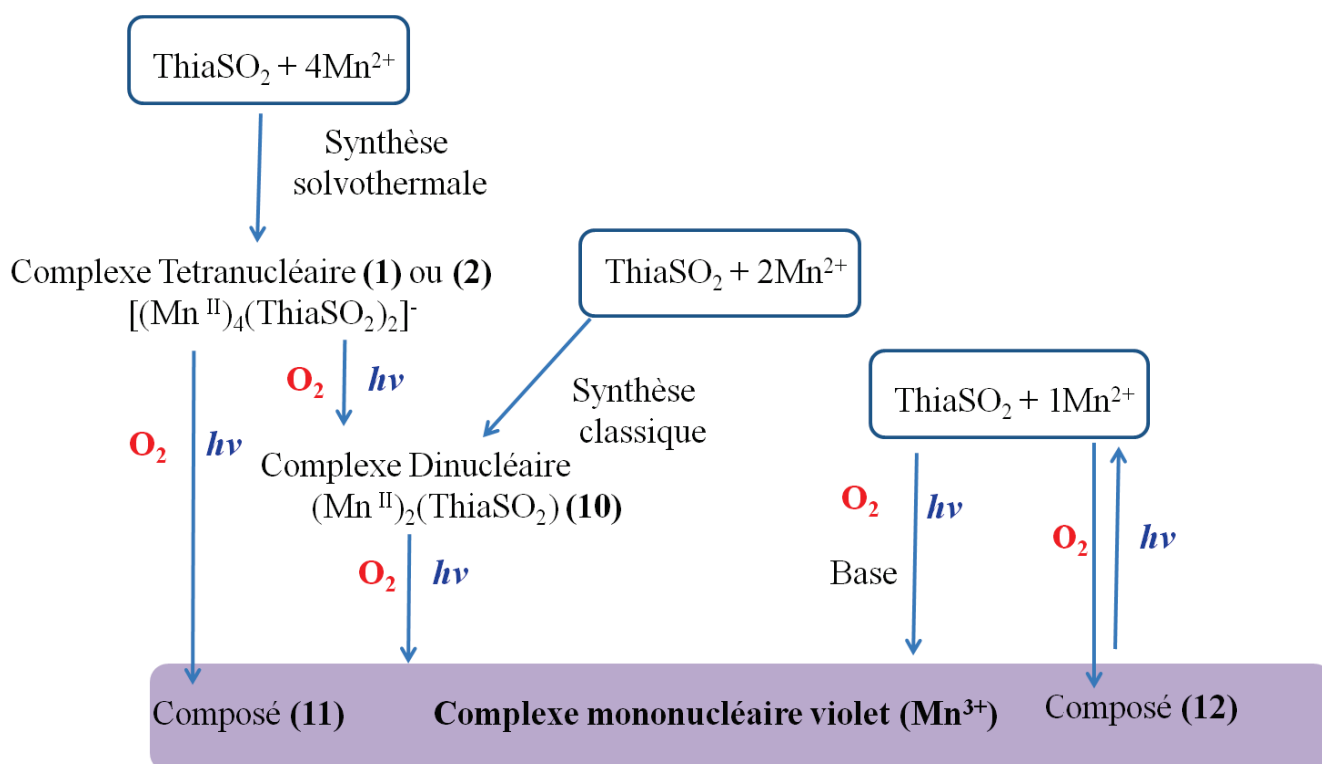


**Figure III.22:** Photographie des cristaux du composé (12)

La présence d'un radical phénoxy peut constituer une hypothèse concernant la couleur violette mais généralement une bande d'absorption aux alentours de 400 nm ( $\epsilon$  en moyenne de  $5000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) révèle la présence de ce groupement. Dans les spectres d'absorption du composé (12) aucune bande n'est présente dans ce domaine de longueur

d'onde. Si nous attribuons la bande à 546 nm à l'absorption du radical phénoxy, une analyse par spectrométrie de résonance Raman à cette longueur d'onde pourrait permettre de visualiser deux pics à  $\nu \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$  (élongation C-O) et  $\nu \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$  (élongation C=C). Mais cette expérience, réalisée sur **(12)**, a été infructueuse car dans ce domaine de longueur d'onde d'excitation, le ThiaSO<sub>2</sub> émet une fluorescence qui voile tout les signaux issus de la vibration [7-9].

Des analyses comme la résonance paramagnétique électronique ou des mesures magnétiques devront être réalisées sur le composé **(12)** afin de confirmer certaines hypothèses ou d'en découvrir d'autre. Pour le moment, nous avons caractérisé, de façon certaine, le  $\text{Mn}^{3+}$  pour le composé **(11)** et pour les réactions d'illumination en présence de base. Nous avons pu aussi confirmer dans un premier temps le rôle capital de l'oxygène et donc la présence d'une réaction de photo-oxydation. La figure III.23 résume l'ensemble des réactions caractérisées.



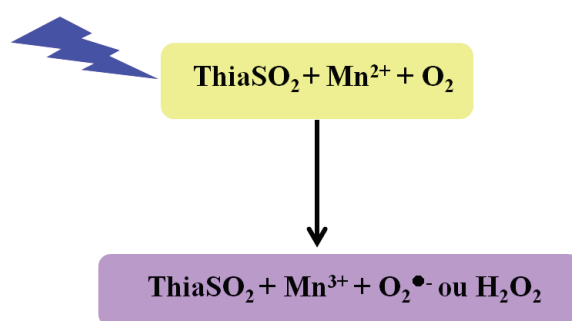
**Figure III.23:** Représentation des différents chemins réactionnels menant au composé violet.



### III-5-Le rôle de l'oxygène

Le rôle de l'oxygène est crucial pour obtenir le composé **(11)** ou le composé **(12)** et confirme l'existence d'une réaction d'oxydation lors de ces transformations. Des essais ont été menés en utilisant la température comme moyen d'excitation. Une activation par la température n'a aucun effet sur ce système, contrairement à la lumière. Ces observations confirment le rôle primordial de la lumière et de l'oxygène.

Si le manganèse passe du degré d'oxydation II au III, un seul électron est mis en jeu. L'oxygène joue le rôle d'oxydant. Il se réduit soit en anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , soit en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et enfin soit en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (figure III.24). Aucune réaction ne se passe en l'absence d'oxygène malgré la présence de peroxyde d'hydrogène

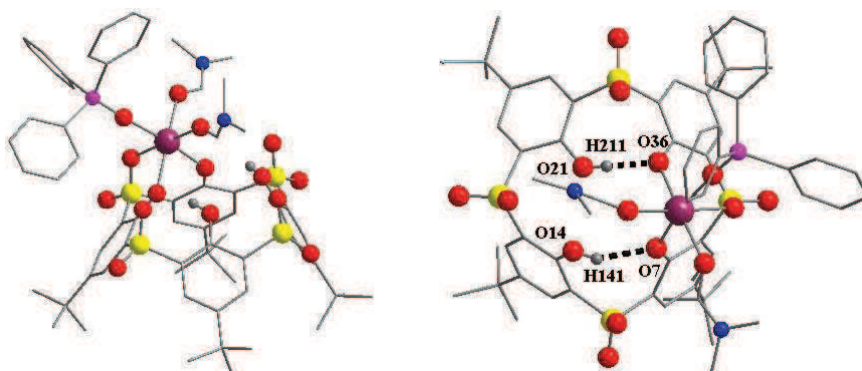


**Figure III.24:** Réaction d'oxydation des complexes  $\text{ThiaSO}_2/\text{Mn}^{2+}$ .

L'illumination de ce système  $\text{ThiaSO}_2/\text{Mn}^{2+}/\text{O}_2$  mène à une espèce oxydée de couleur violette. Une solution d'acide ascorbique décolore instantanément ce composé violet, prouvant sa faculté à être réduit en une espèce incolore. Une solution de triphénylphosphine ne décolore pas la solution. La triphénylphosphine n'est donc pas oxydée par l'espèce violette. En revanche, il est connu que sa photo-oxydation, en présence de  $\text{O}_2$ , nécessite généralement l'utilisation d'un catalyseur capable de générer des intermédiaires radicalaires tels que  $\text{O}_2^{\bullet-}$  et  $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$  pour conduire finalement à l'oxyde de triphénylphosphine [10].

Pour caractériser l'éventuelle présence de  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , l'illumination d'une solution de  $\text{ThiaSO}_2$  et de nitrate de manganèse dans la DMF en présence de triphénylphosphine a été réalisée. Après illumination à 400 nm, la solution devient violette rapidement. Des monocristaux violets issus de cette solution ont été isolés et analysés par diffraction des rayons X. Le composé **(13)** cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 9,3\%$ ) dans le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 7. Les longueurs de

liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 7.



**Figure III.25:** Deux vues de la structure moléculaire de **(13)**.

C gris, S jaune, O rouge, N bleu, P rose,  $Mn^{2+}$  violet.

La structure moléculaire du composé **(13)** est similaire à celle du composé **(12)** mais cette fois ci dans la sphère de coordination du manganèse, une molécule d'oxyde de triphénylphosphine remplace une molécule de DMF. L'obtention de cette structure confirme l'oxydation de triphénylphosphine. Contrairement au composé **(12)**, le  $ThiaSO_2$  adopte une conformation cône déformée. Deux unités phénoliques forment une liaison hydrogène courte ( $O21-H221-O36 = 1,72\text{\AA}$ ) qui entraîne un pincement 1,2 (figure III.25). Généralement la conformation cône pincée est induite par une interaction en 1,3. Comme pour le composé **(12)**, la distance moyenne entre l'ion manganèse et les groupements phénoxo est de  $2,15\text{\AA}$  et les mêmes questions demeurent concernant l'attribution du degré d'oxydation du manganèse, la présence ou non de radical phénoxy...

Les différentes structures obtenues par diffraction des rayons X, ont permis d'émettre différentes hypothèses qui ne prennent en considération que le système dans sa forme solide. Dans ce type de transformation, il est possible que de nombreuses espèces n'existent qu'en solution, compliquant davantage la compréhension. L'électrochimie, la résonance paramagnétique électronique sont des techniques qui devront être utilisées pour essayer d'expliquer toutes ces observations.

### **III-6-Dynamique moléculaire**

La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence des mouvements atomiques qui traduisent des changements de conformation du macrocyle et des changements de positions ou de coordination de l'ion manganèse.

Le pouvoir complexant du ThiaSO<sub>2</sub> déprotoné pour le Mn<sup>3+</sup> permet de faire chuter le potentiel standard du couple Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, égal à 1,51V/ENH, et ainsi facilite l'oxydation du Mn<sup>2+</sup> en Mn<sup>3+</sup>. Par conséquent, en plus de la lumière ou de l'oxygène, l'acidité du milieu est apparue très importante. Premièrement, si on ajoute de l'acide (par exemple HCl) à la solution violette issue de n'importe quelle manipulation, la coloration violette disparaît. Deuxièmement, si la solution initiale est acidifiée, même avec une illumination prolongée, aucune réaction ne conduit à une solution violette. Ceci s'explique par la destruction du pouvoir complexant du thiacalixarène en milieu acide. L'acidité des groupements phénol devient très faible par ajout d'acide fort tel que HCl.

Les structures moléculaires (12) et (13) ont été obtenues sans l'ajout de base. Dans ces réactions, quand l'illumination est arrêtée, la bande à 546 nm décroît avec le temps, ce qui n'est pas le cas quand une base est ajoutée à la solution ou quand une solution de (1), (2) ou (10) est illuminée.

En conclusion, grâce à ces différentes observations, nous pouvons résumer l'ensemble des réactions effectuées par les figures III.26 et III.27 qui représentent les différentes transformations des complexes THiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> sous l'effet de la lumière.

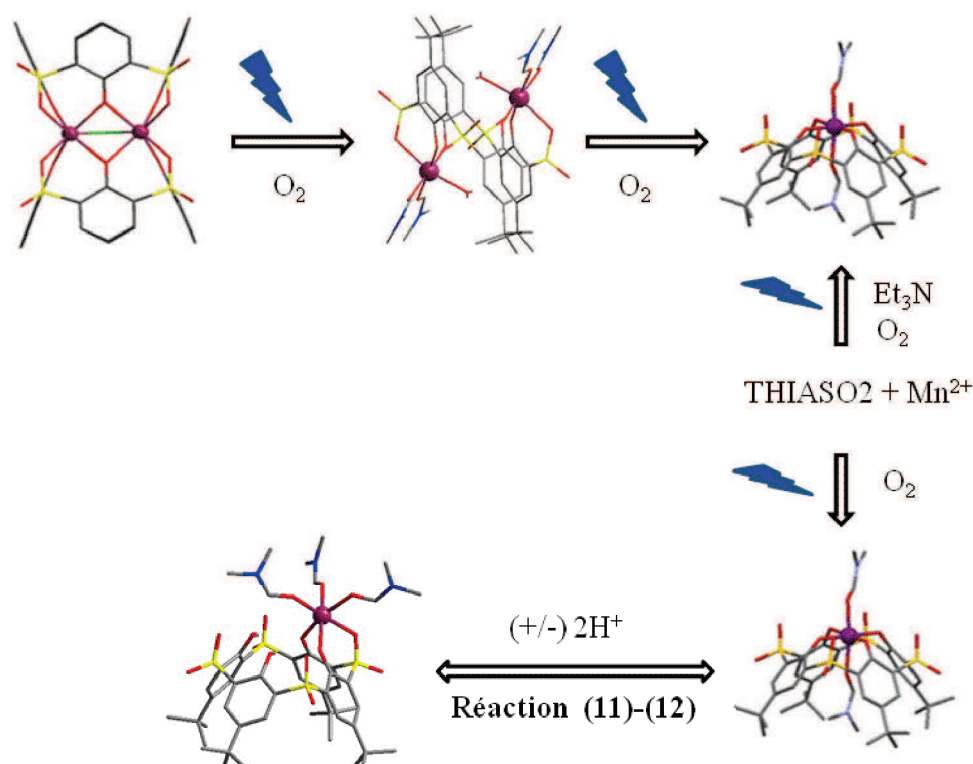
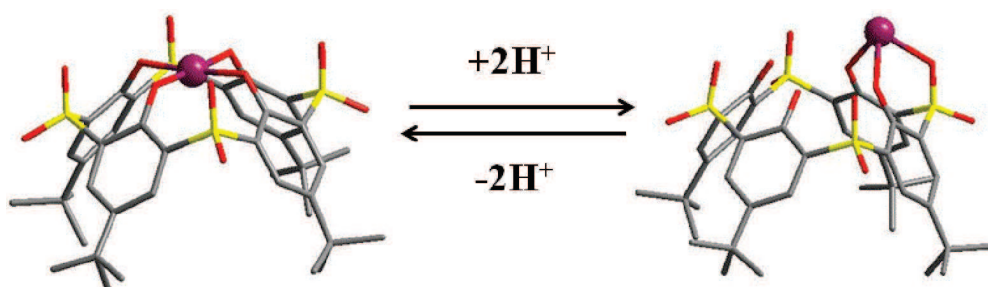


Figure III.26: Schéma représentatif de la transformation sous illumination.



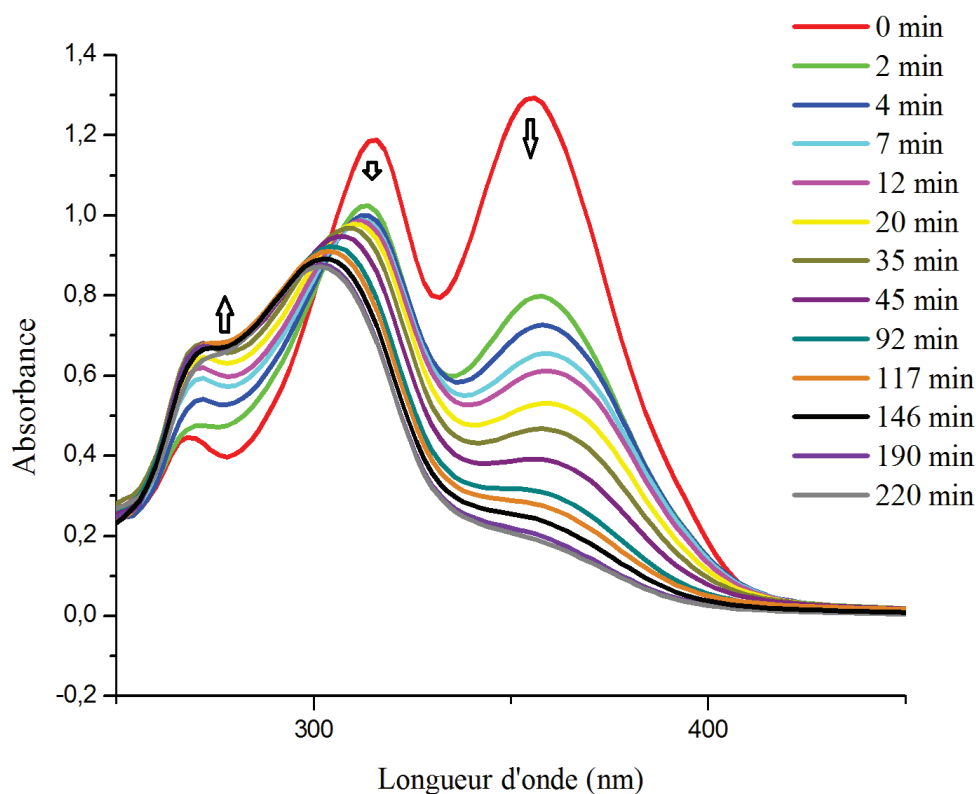
**Figure III.27:** Hypothèse de transformation entre les composés (11) et (12).

Le type de structure obtenue pour (12) et (13) a déjà été recensée dans la bibliographique avec l'ion  $Zn^{2+}$  [12]. Miyano et al ont démontré par spectroscopie RMN  $^1H$  que le cation  $Zn^{2+}$  glisse à la surface formée par les atomes d'oxygènes des groupements phénoxo et sulfoxyde du thiacalixarène. Aucune immobilisation de l'ion entre les quatre atomes d'oxygène des groupements phénoxo n'a été observée comme dans le cas du composé (11). Des calculs ont été entrepris sur le comportement dynamique de l'atome de  $Zn^{2+}$  à la surface du ThiaSO<sub>2</sub> et sur les réarrangements de conformation du ThiaSO<sub>2</sub> possibles avant la complexation. Ces calculs ont montré tout d'abord que la conformation énergétiquement stable pour le ThiaSO<sub>2</sub> est la conformation 1,2 alternée. Cette conformation se déforme et adopte la conformation cône [13]. Puis le ThiaSO<sub>2</sub> se réarrange (mouvements des groupements tert-butyles) et enfin complexe l'ion  $Zn^{2+}$ . Réarrangements et déformations représentent quelques kilocalories par mole.

Les réactions et les structures, caractérisées précédemment, prouvent la dynamique de l'ion manganèse à la surface du ThiaSO<sub>2</sub> et de changement de conformation du macrocycle. Toutes ces réactions ont été réalisées sous l'effet de la lumière à 400nm. La molécule qui absorbe à cette longueur d'onde est le ThiaSO<sub>2</sub>. Par conséquent, nous avons décidé d'étudier la réactivité du macrocycle seul dans la DMF sous l'effet d'une radiation lumineuse à 400 nm.

**III-7-Photo-réactivité du ThiaSO<sub>2</sub>**

Le ThiaSO<sub>2</sub> est dissous dans la DMF. Cette solution est illuminée à 400 nm et le suivi de l'absorption en fonction du temps d'illumination est enregistré dans la figure III.28.

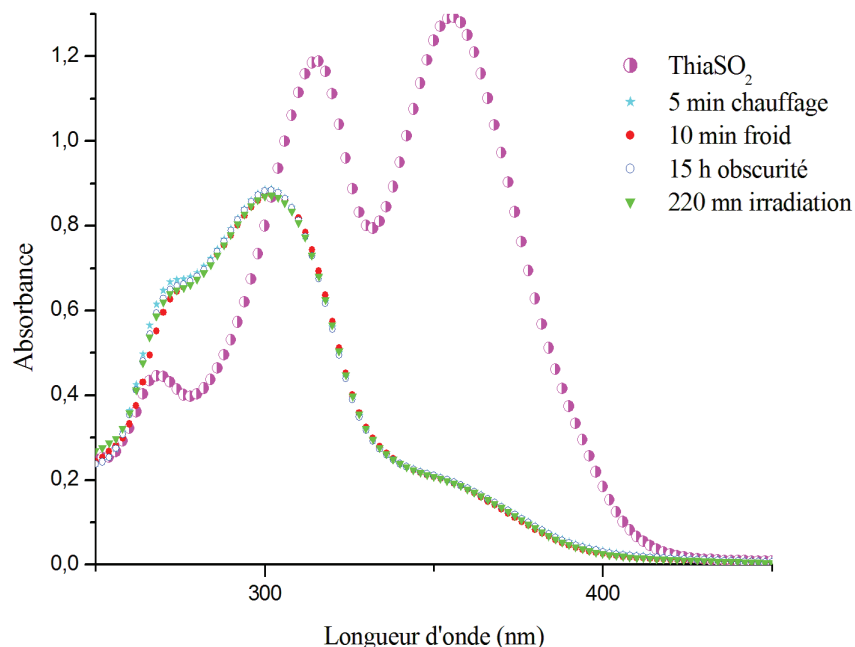


**Figure III.28:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub> [7.10<sup>-5</sup>M] dans la DMF en fonction du temps d'illumination à 400 nm.

Les spectres montrent une diminution de l'absorption de la bande à 360 nm au cours de l'éclairement. La bande à 280 nm se décale vers les plus courtes longueurs d'onde et diminue légèrement en absorption. Enfin la petite bande à 250 nm augmente en absorption. Cette expérience montre la réactivité du ThiaSO<sub>2</sub> à la lumière.

La modification des bandes peut être attribuée à un changement de conformation du ThiaSO<sub>2</sub> qui perturbe la délocalisation électronique du macrocycle et ainsi ses niveaux électroniques d'absorption. Les bandes se déplacent vers les grandes énergies. La cause pourrait être une moins bonne délocalisation électronique dans le macrocycle après illumination. En sachant que l'énergie de passage d'une conformation à l'autre ne représente que quelques kilocalories par mol [12], si le macrocycle a changé de conformation lors de

l'illumination, il est peut-être possible de modifier à nouveau ce spectre par exemple par chauffage.

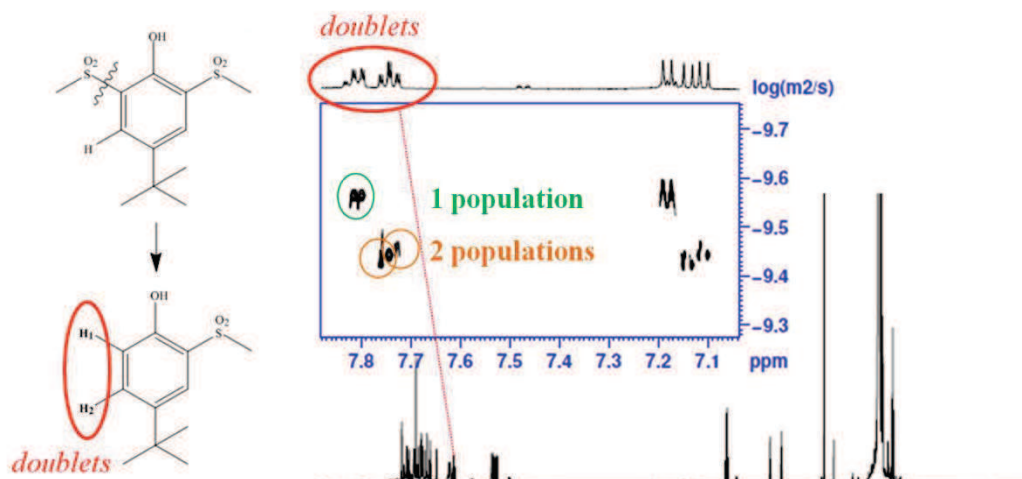


**Figure III.29:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de  $ThiaSO_2$  [ $7 \cdot 10^{-5} M$ ] dans la DMF en fonction de 220 min d'illumination à 400 nm. Puis évolution en fonction du temps et de la température du composé irradié.

Après avoir illuminé le  $ThiaSO_2$ , le spectre d'absorption ne varie plus. La température, l'obscurité, n'a aucun effet sur le spectre, marquant la stabilité du composé obtenu (figure III.29). Ainsi, l'hypothèse de changement de conformation n'est sûrement pas la bonne.

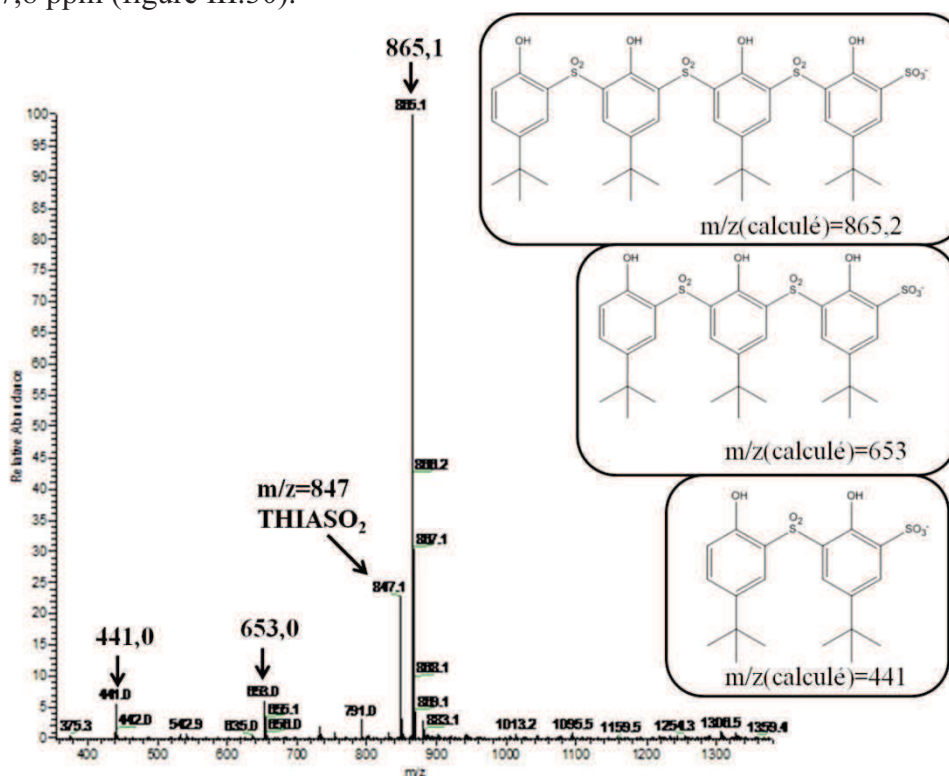
Des analyses par RMN  $^1H$  et par spectrométrie de masse ont été réalisées sur la solution de  $ThiaSO_2$  dans la DMF, avant et après illumination.

Le spectre RMN  $^1H$  de la solution illuminée (DMF deutériée) révèle un spectre très compliqué qui permet de supputer un mélange de produits et une plus basse symétrie des molécules finales. Le spectre comporte encore les signaux du macrocycle de départ, ce qui montre qu'il reste du  $ThiaSO_2$ . Les doublets situés entre 7,7 et 7,8 ppm (cercle rouge figure III.30) indiquent des systèmes où deux protons aromatiques sont couplés ( $J_3 = 8,5 Hz$ ). Ces observations nous permettent d'émettre l'hypothèse qu'une ou des liaisons carbone-soufre se sont rompues.



**Figure III.30:** Spectre RMN 1H couplé à la diffusion d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub> illuminée pendant trois heures.

La spectrométrie de masse (mode négatif) comporte un pic à 865,1 m/z, un pic à 847 m/z attribué au ThiaSO<sub>2</sub> de départ, un pic à 653m/z et enfin un pic à 441m/z (figure III.31). L'obtention de trois masses différentes de celle du ThiaSO<sub>2</sub> de départ est concordante avec les trois coefficients de diffusion obtenus pour les doublets présents sur le spectre de RMN <sup>1</sup>H entre 7,7 et 7,8 ppm (figure III.30).



**Figure III.31:** Spectre de masse (ESI mode négatif) d'une solution de ThiaSO<sub>2</sub>, dans la DMF, illuminée pendant trois heures.

L'ensemble de ces caractérisations confirme qu'une ou plusieurs liaisons se sont rompues pour aboutir à des oligomères formés de quatre, trois et deux unités aromatiques. Le groupement sulfonyle s'oxyde en groupement sulfonate, avec rupture d'une liaison soufre-carbone. Cette réactivité n'est pas observée pour le mélange  $ThiaSO_2/Mn^{2+}$ . Ainsi, il semblerait que le peuplement de la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), par absorption à 400 nm, provoque sans présence d'un métal, la rupture de la liaison carbone-soufre. La LUMO, d'après les calculs, est centrée sur les groupements sulfonyle [13]. Ainsi, le peuplement de la LUMO déstabilise suffisamment cette orbitale pour rompre la liaison. Une rupture de la liaison carbone-soufre peut générer des radicaux réagissant instantanément avec l'oxygène présent.

Quand l'ion  $Mn^{2+}$  est présent, le phénomène d'oxydation est différent. Aucune activation thermique ne fonctionne en présence d'oxygène. L'oxygène seul n'est donc pas suffisamment réactif pour provoquer l'oxydation du complexe. Nous avons vu qu'une grande partie des complexes  $ThiaSO_2/Mn^{2+}$  possèdent la propriété de phosphorescence. Ainsi, il semblerait que le complexe absorbe des photons dans une bande comprise entre 300 et 400nm. Par conversion inter-système, on passe sur un état triplet du complexe qui peut transférer de l'énergie à l'état triplet de l'oxygène présent dans la solution. Dans ce cas, l'oxygène s'excite et passe dans un état singulet qui le rend beaucoup plus réactif et ainsi lui permet d'oxyder le  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  du complexe. Le  $Mn^{3+}$  étant stabilisé par complexation, cette oxydation est facilitée (figure III.32).

A priori, le ligand  $ThiaSO_2$  seul ne présente aucun phénomène de désexcitation par phosphorescence donc il est difficile de transférer de l'énergie à l'oxygène via des états triplets. Par conséquent pour le ligand  $ThiaSO_2$  seul, nous pensons que le mécanisme d'oxydation est différent et concerne plutôt une scission homoleptique radicalaire de la liaison C-S suivie d'une réaction instantanée avec l'oxygène dissous.



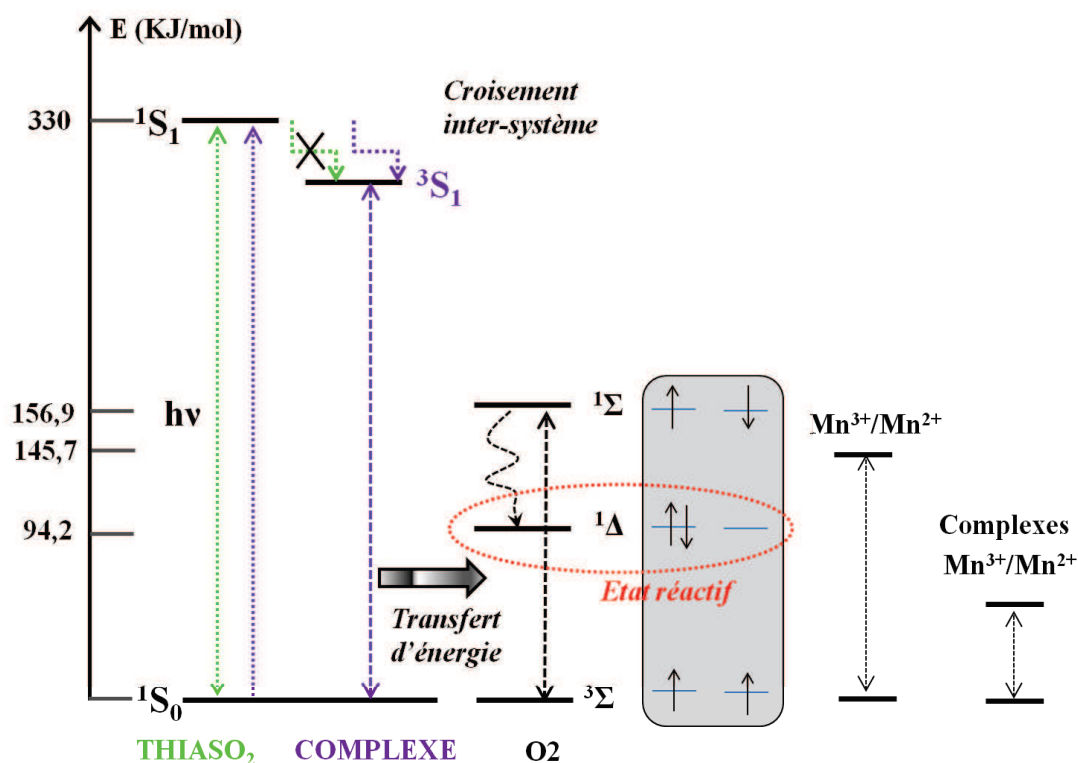


Figure III.32: Hypothèse de photo-oxydation des complexes ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup>.

Les travaux exposés sont préliminaires et la compréhension de ces phénomènes, ainsi que les hypothèses formulées, sont en cours d'études.

### III-8-Conclusion

L'observation qu'une solution de complexes (1) ou (2) dans la DMF se teinte en violet sous illumination au soleil, a été cruciale pour toute cette étude. Elle a permis dans un premier temps d'étudier la photo-réactivité des complexes (1) et (2). Les étapes de transformation de ces complexes, grâce à la diffraction des rayons X, ont pu être déterminées et des particularités chimiques comme le changement de conformation du macrocycle et la photo-oxydation de l'ion Mn<sup>2+</sup> ont été caractérisées.

Cette première étude a permis d'accéder à la réactivité du mélange ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> avec la lumière puis à la réactivité du ThiaSO<sub>2</sub> seul avec la lumière. Nous avons vu que la présence de l'ion Mn<sup>2+</sup> permet de protéger le macrocycle contre la rupture d'une ou plusieurs liaisons carbone soufre. Ce travail ouvre donc un vaste domaine d'étude aussi bien concernant la réactivité du mélange ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> que pour la photo-réaction du macrocycle seul.

Cette étude a aussi permis d'obtenir et de caractériser le premier complexe mononucléaire  $ThiaSO_2/Mn^{3+}$ . La dynamique moléculaire, observée entre l'ion manganèse, le  $ThiaSO_2$  et l'acidité, s'est révélée très intéressante et permet d'envisager des applications dans des domaines tels que la photo-catalyse. Des études sont entreprises dans ce sens.

Nous avons vu que dans certain cas, seul deux ou trois groupements phénoxo sont coordonnés au métal (composé **(12)** et **(13)**). Ainsi, le greffage d'un bras fonctionnel peut être envisagé sur un groupement phénoxy. Cette recherche constitue la suite de notre travail, présentée dans le prochain chapitre.

## Références

- [1] T. Kajiwara, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Chem. Lett.*, **2001**, 6.
- [2] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique*, De Boek université.
- [3] R. M. Wood, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 4149.
- [4] H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **31**, **1992**, 1585.
- [5] P. Bertrand, *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*, **2010**, Collection Grenoble Sciences.
- [6] K. A. Campbell, E. Yikilmaz, C. V. Grant, W. Gregor, A.-F. Miller, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 4714.
- [7] T. K. Paine, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.*, **2003**, 3136.
- [8] J. Muller, A. Kikuchi, E. Bill, T. Weyhermüller, P. Hildebrandt, L. Ould-Moussa, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta*, **297**, **2000**, 265.
- [9] B. Adam, E. Bill, E. Bothe, B. Goerdt, G. Haselhorst, K. Hildenbrand, A. Sokolowski, S. Steenken, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.*, **3**, **1997**, 2308.
- [10] K. Ohkubo, T. Nanjo, S. Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, **2006**, 1489.
- [11] T. Kajiwara, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, **2002**, 2076.
- [12] B. Wannoo, W. Sang-aroon, T. Tuntulani, B. Polpoka, V. Ruangpornvisuti, *J. Molecular Struct. (Theochem)*, **629**, **2003**, 137.
- [13] T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, N. Iki, *Inorg. Chem.*, **45**, **2006**, 4880.

# **CHAPITRE IV**

## **MONOFONCTIONNALISATION**

### **DU ThiaSO<sub>2</sub>**

### ***IV-1-Introduction***

Nous nous sommes intéressés à la mono-fonctionnalisation du thiacalixarène dans le but d'amener une fonction supplémentaire au macrocycle. Il est possible de former des complexes où deux, voir trois, groupements phénoxo peuvent intervenir dans la complexation d'un ion métallique. Est t'il possible de former un complexe similaire à **(12)** ou **(13)** possédant un groupement phénoxye fonctionnalisé par un groupement choisi ? La dynamique moléculaire photo-induite d'éventuels complexes formés fonctionne t'elle avec un thiacalixarène monofonctionnalisé ? L'illumination du ThiaSO<sub>2</sub> monofonctionnalisé conduit t'elle à l'obtention sélective d'un oligomère ? C'est pour répondre à ce type de questions que nous avons entrepris la mono-fonctionnalisation du thiacalix[4]arène.

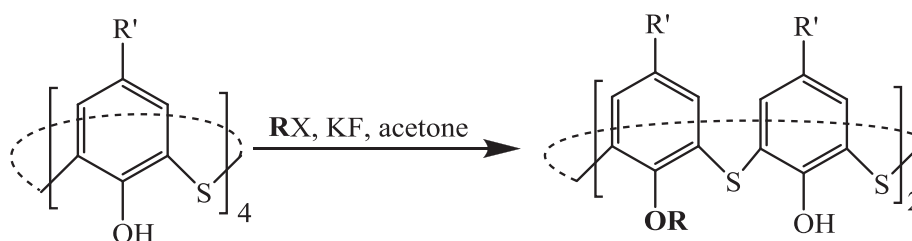
La fonctionnalisation des groupements hydroxyles constituent la modification des thiacalixarènes la plus décrite dans la littérature. En revanche, elle conduit essentiellement à des produits di-substitués et tétra-substitués [1-5]. Peu de synthèses décrivent la synthèse d'un dérivé thiacalixarène mono-fonctionnalisé et aucune peut être considérée comme une méthode générale de préparation [6-7]. La méthode la plus commune de l'éthérification des thiacalix[4]arènes se fait en présence d'un carbonate alcalin, d'un halogénure d'alkyle (R-I, R-Br) dans un solvant polaire aprotique (acétone, acétonitrile) (Cf Chap I).

Initialement, nous nous sommes concentré sur la mono O-alkylation du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène (ThiaS) par le bromoacétate d'éthyle. Ce groupement possède une fonction ester qui peut se prêter à des réactions telles que l'aminolyse ou l'hydrolyse, permettant d'induire la création de nouvelle fonction coordinantes. Le ThiaS a été choisi pour son accessibilité plus aisé et aussi parce qu'il est le macrocycle le plus utilisé dans la littérature. Les réactions mises au point sur le ThiaS ont peu de chances de fonctionner sur le ThiaSO<sub>2</sub>. Néanmoins, une simple oxydation du ThiaS monofonctionnalisé devrait permettre d'accéder à son homologue ThiaSO<sub>2</sub>.

### ***IV-2-Difonctionnalisation du ThiaS***

Nous avons essayé plusieurs types et stœchiométrie de bases pour accéder à la mono-O-alkylation. L'hydrogencarbonate de sodium et potassium, les fluorures de sodium et potassium, de l'alumine basique ont été utilisées sans succès. Tous ces expériences ont

conduits à l'obtention d'un mélange composé de produit de départ et de ThiaS di-fonctionnalisé. Etrangement il a été très difficile d'observer la formation du thiacalixarène monofonctionnalisé. Parmi toutes ces réactions, l'utilisation de la base KF a permis d'obtenir un rendement excellent de produit exclusivement di-fonctionnalisés même en présence d'un large excès de réactifs ici le bromoacétate d'éthyle. Les réactions connues dans la littérature utilisent un rapport stœchiométrique entre un carbonate alcalin et le ThiaS de [1:2]. Ce type de réaction conduit généralement au produit di-fonctionnalisé pollué, entre autre, par le ThiaS de départ et le produit tétra-fonctionnalisé. Ainsi, la réaction utilisant comme base KF, constitue une méthode simple pour la préparation du produit di-O-alkylés avec l'éthyle bromoacétate. Pour généraliser ces conditions opératoires, des synthèses ont été réalisées avec différents agents d'alkylation : Toutes ont donnés des rendements satisfaisant en produit di-fonctionnalisés.



**Figure IV.1:** Synthèse des thiacalixarène di-substitué (T1-T6).

**Tableau1:** Les différentes réactions menant aux composés di-fonctionnalisés (T1-T6)

Composés	R'	R	Temps de réaction	Méthode de purification	Rdt (%)
T1	t-Bu		72 Heures	Recristallisation dans l'acétone	86,7
T2	H		72 Heures	Recristallisation dans l'acétone	81,9
T3	t-Bu		72 Heures	Recristallisation dans l'acétone	86,4
T4	H		72 Heures	Recristallisation dans l'acétone	58
T5	t-Bu		72 Heures	Recristallisation dans l'acétone	68
T6	H		72 Heures	Recristallisation dans l'acétone	74

Tous ces produits ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H (voir partie expérimentale). Leurs caractérisations correspondent à celles décrites dans la littérature.

### ***IV-3-Mono-fonctionnalisation du ThiaS***

Parmi les différentes bases utilisées lors de la première série de réaction, la famille des amines a été étudiée. La réaction d'une amine tertiaire et d'un halogénure d'alkyle forme généralement un sel d'halogénure d'alkylammonium pouvant annihiler la réactivité de l'halogénure d'alkyle dans la réaction d'éthérisation. C'est donc en connaissance de cause, que la réaction entre *p-tert*-butylthiacalix[4]arène (1eq) en présence d'un halogénure d'alkyle (1eq) et de Et<sub>3</sub>N (excès) en solution dans la DMF a été réalisée. Un suivi par chromatographie sur couche mince de cette réaction, montre qu'instantanément le composé di-fonctionnalisé est formé et qu'une partie du ThiaS n'a pas réagi. Après plusieurs heures d'agitation, une nouvelle analyse permet d'observer que le produit di-fonctionnalisé a disparu au profit d'un nouveau composé qui après analyse c'est avéré être le composé mono-fonctionnalisé. En effectuant plusieurs essais et en raisonnant par élimination, il est apparu que le réactif crucial dans cette réaction est le chlorure d'alkylammonium. Ainsi, la réaction du ThiaS di-O-alkylé (**T1**) avec du chlorure de tétrabutylammonium dans la DMF mène au composé mono-fonctionnalisé (**T7**). Dans cette synthèse, le sel d'halogénure de tétraalkylammonium peut être utilisé comme réactif de déprotection et comme solvant. Le ThiaS (**T1-T6**) et le sel d'halogénure de tétraalkylammonium sont dissous dans le minimum de dichlorométhane afin d'obtenir un mélange intime. Le dichlorométhane est ensuite évaporé et le mélange est chauffé autour de 100°C. Le résidu est repris dans le minimum de chloroforme et la diffusion d'acétate d'éthyle permet d'obtenir quantitativement le composé B (**T7B**) sous forme de cristaux. Le lavage d'une phase organique contenant (**T7B**) par une solution aqueuse acide, permet d'obtenir le composé (**T7**) avec un rendement de 95%. Cette réaction c'est avérée efficace pour plusieurs groupements fonctionnels mais aussi pour le ThiaS sans groupements *tert*-butyle.

Les synthèses et les caractéristiques (RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, spectrométrie de masse, spectrométrie infrarouge et les points de fusion) des ThiaS (T7-T12) sont détaillées dans la partie expérimentale.

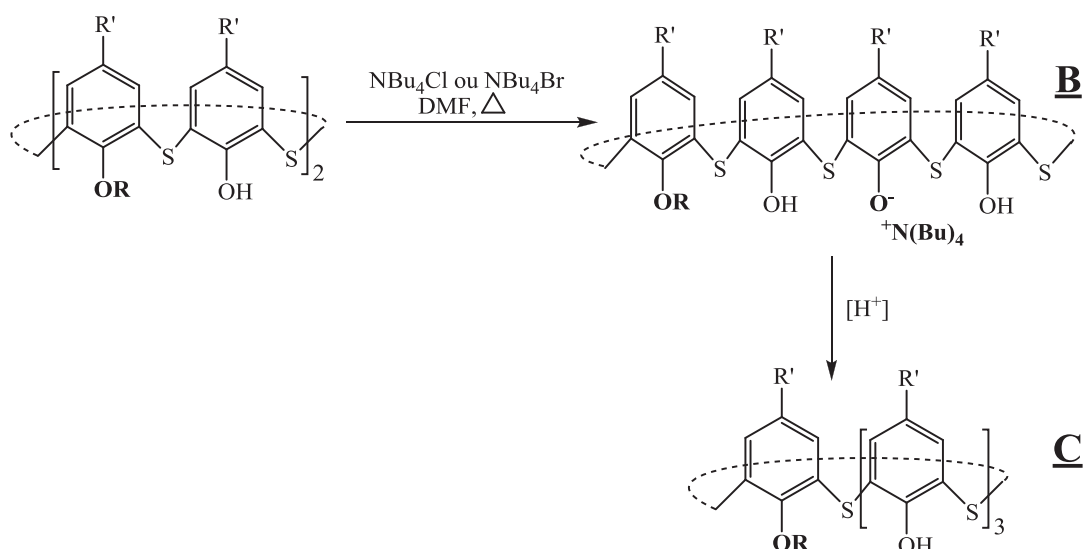


Figure IV.2: Synthèse du thiacalixarène monosubstitué (T7-T12).

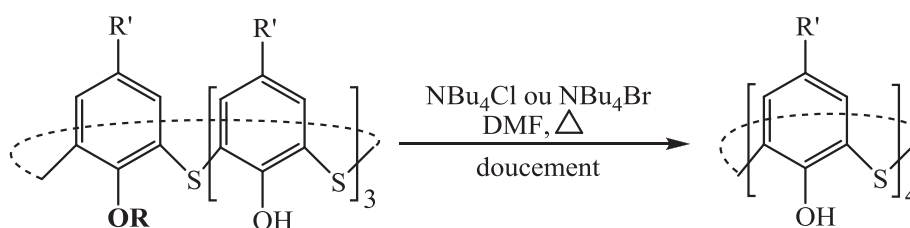
Tableau 2: Les différentes réactions menant aux composés mono-fonctionnalisés (T7-T12)

Composé	R'	R	Temps de réaction	Méthode de purification	Rdt (%)
T7	t-But		16 Heures	Recristallisation dans l'acétone	95
T8	H		16Heures	Recristallisation dans l'acétone	71
T9	t-But		16 Heures	Recristallisation dans l'acétone	78
T10	H		16 Heures	Recristallisation dans l'acétone	60
T11	t-But		16 Heures	Recristallisation dans l'acétone	75
T12	H		16 Heures	Recristallisation dans l'acétone	47

Différents sels de tétraalkylammonium (éthyle, propyle, iodure...) ont été testés avec plus ou moins d'efficacité. Les sels de bromure ou de chlorure de tétrabutylammonium se sont avérés les meilleurs. Dans un milieu sel fondu ou dans un solvant polaire aprotique, la nucléophilie de l'anion halogénure est augmentée et permet la déprotection d'un groupement alkyle porté par le ThiaS [8-9]. Le complexe B formé est très stable et nécessite un traitement



acide pour obtenir les produits (**T7-T12**). Ceci peut s'expliquer par l'effet symbiotique qui peut exister entre le cation tétrabutylammonium et l'anion (ThiaS) monofonctionnalisé [10,11]. Ce complexe peut se trouver en solution sous forme de paire d'ions intimes et ainsi réduit l'activité de la réaction en empêchant la déprotection totale du ThiaS. Pour appuyer cette hypothèse, la réaction entre les Thia (**T7-T12**) et le chlorure de tétrabutylammonium a été réalisée. Dans ce cas, on observe une lente destruction du thiacalixarène monofonctionnalisé qui aboutit au ThiaS de départ.



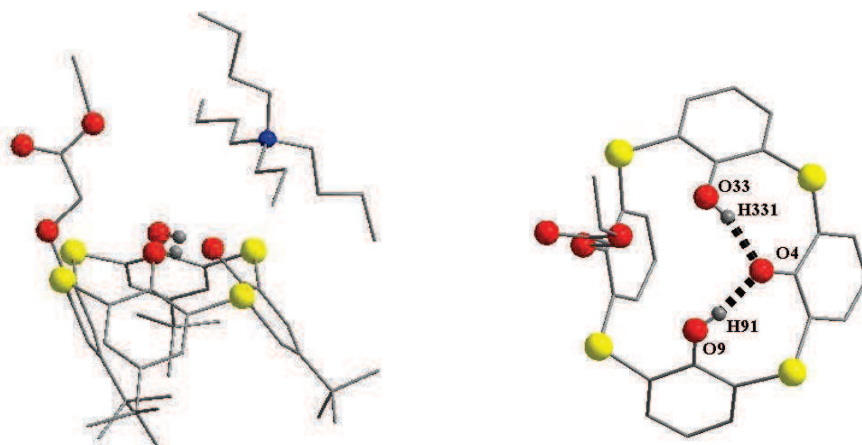
**Figure IV.3:** Destruction du thiacalixarène monofonctionnalisé.

Le ThiaS tétrafonctionnalisé ne présente aucune activité vis-à-vis de cette réaction; le produit de départ est récupéré. La raison est peut être la mauvaise solubilité du composé tétrafonctionnalisé dans des milieux comme les sels fondus d'halogénure de tétraalkylammonium ou les solvants aprotiques polaires.

#### **IV-3-1-Structure moléculaire de T7B**

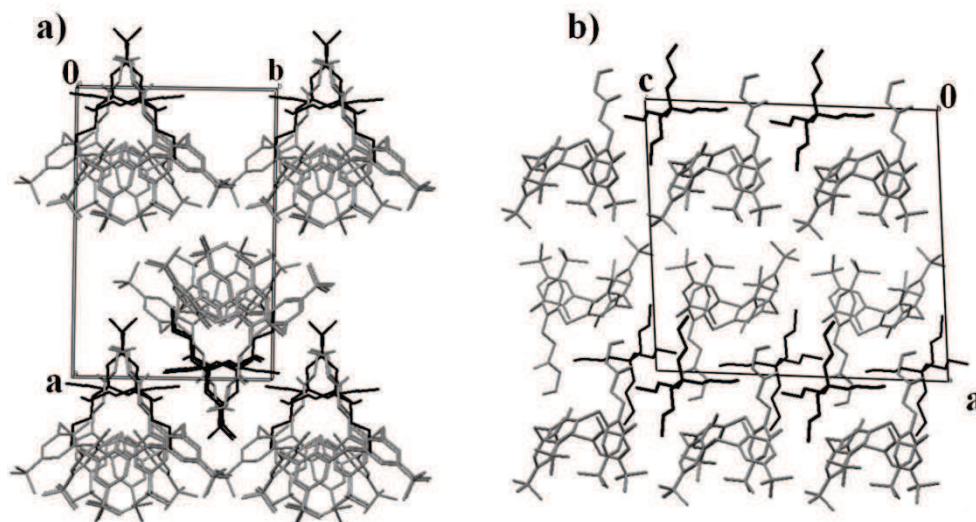
Des monocristaux de (**T7B**) ont pu être obtenus par lente diffusion d'acétate d'éthyle dans une solution de chloroforme. Les cristaux incolores issus de cette solution ont été isolés et analysés par diffraction des rayons X. Le composé (**T7B**) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 5,5\%$ ) dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités enregistrées ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 8. Les longueurs de liaisons et les angles interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 8.

Le composé (**T7B**) est sous forme de sel de tétrabutylammonium. Le macrocycle est en conformation cône pincée déformée. L'anion phénolate est stabilisé par deux fortes liaisons hydrogène ( $d_{H_{91}-O_4}=1,70\text{\AA}$ ,  $d_{H_{331}-O_4}=1,79\text{\AA}$ ,  $(O_9-H_{31}-O_4)=170^\circ$ ,  $(O_{33}-H_{331}-O_4)=164^\circ$ )



**Figure IV.4:** Structure moléculaire de (**T7B**) (gauche) et représentation des liaisons hydrogène stabilisant l'anion phénolate (droite). C gris, S jaune, O rouge, N bleu.

L'empilement moléculaire du composé (**T7B**) est constitué, suivant l'axe *c*, de l'empilement de double couches formées par association de ThiaS disposés têtes à têtes. La partie hydrophile du thiacalixarène se trouve à l'intérieur des couches. Les interactions intermoléculaires sont assurées par des contacts CH(ammonium)-O(phénolique) et CH(ammonium)-S.



**Figure IV.5:** Empilement du composé (**T7B**). a) selon l'axe *c*, b) selon l'axe *b*. Le tétrabutylammonium est représenté en trait noir.

#### IV-4-Mono-fonctionnalisation du ThiaSO<sub>2</sub>

Les réactions effectuées sur le ThiaS pour obtenir les dérivés monofonctionnalisés ont été transposées au macrocycle ThiaSO<sub>2</sub>. Comme nous l'avons envisagé, la réactivité du ThiaSO<sub>2</sub> est différente et les synthèses décrites aussi bien dans le cas de la di et de la monofonctionnalisation ne conduisent pas aux produits désirés. La réaction du ThiaSO<sub>2</sub> en présence de KF abouti sur un mélange de produits mono, di et trifonctionnalisés.

Le ThiaSO<sub>2</sub> monofonctionnalisé a été préparé sans difficulté par oxydation de son homologue ThiaS monofonctionnalisé. La réaction d'oxydation est similaire à celle utilisée pour préparer le ThiaSO<sub>2</sub> à partir ThiaS. La seule différence est que l'utilisation du perborate de sodium (NaBO<sub>3</sub>) n'est pas nécessaire dans ce cas. Elle consiste à chauffer le dérivé (**T7**) dans le chloroforme en présence d'acide acétique et de peroxyde d'hydrogène. Le composé (**TO1**) est obtenu par précipitation/cristallisation sous forme de poudre blanche avec un rendement de l'ordre de 90%. (**TO1**) a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et spectrométrie de masse.

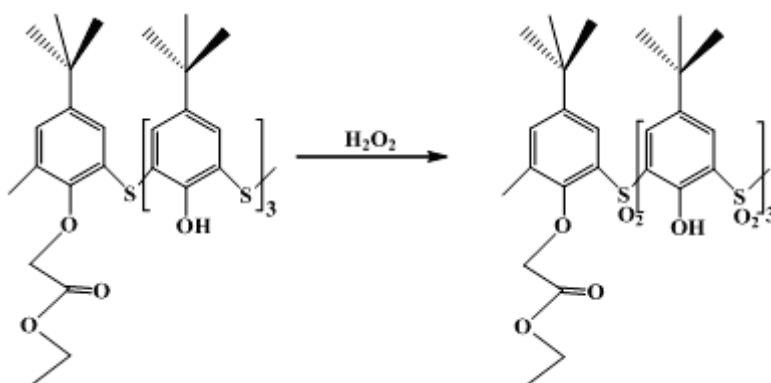
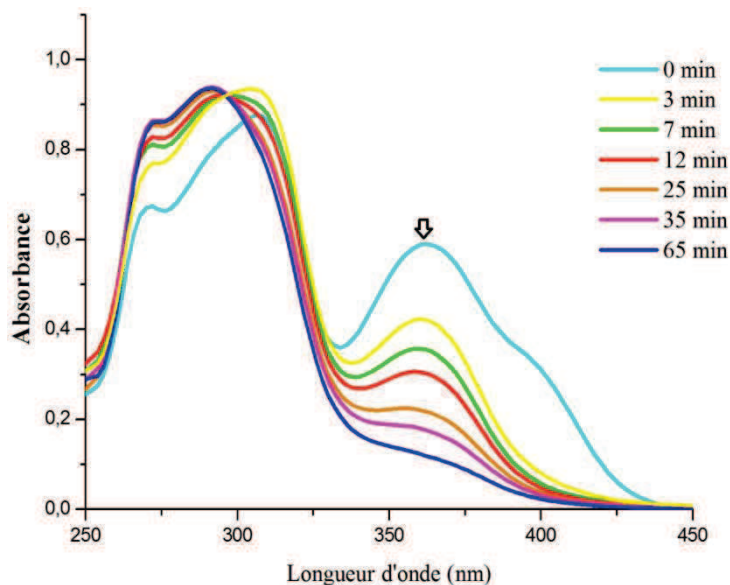


Figure IV.6 : Synthèse du ThiaSO<sub>2</sub> monofonctionnalisé.

Comme pour les composés (**T7-T12**), il n'a pas été possible d'obtenir de monocristaux du composé (**TO1**).

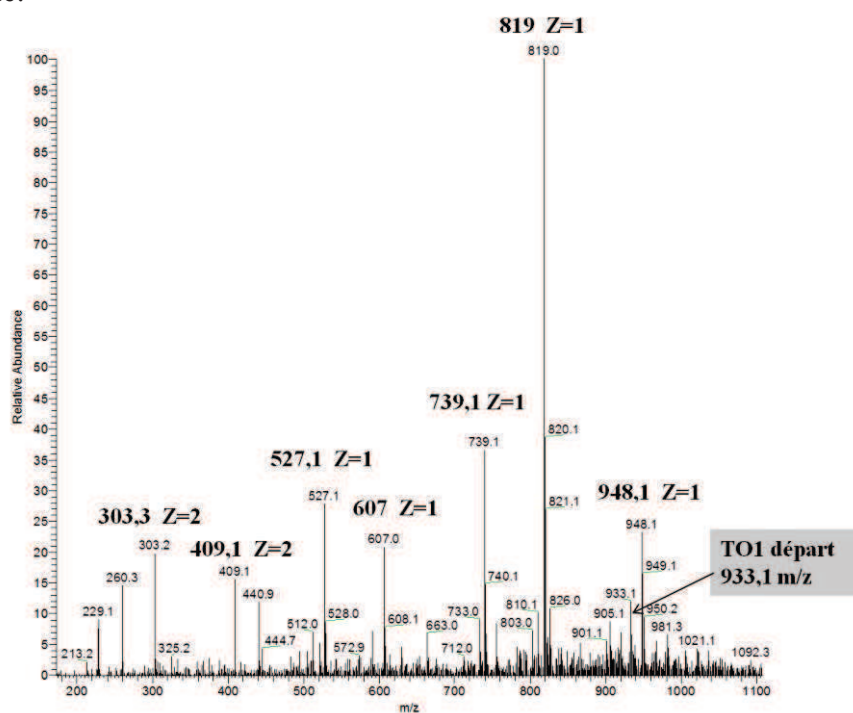
#### IV-5- Complexes à base de thiacalixarène mono-fonctionnalisés

Les essais préliminaires, aussi bien en conditions classiques que solvothermales, de complexation de (**T7**) ou (**TO1**) avec des métaux comme le Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, n'ont pour le moment donnés aucuns résultats. En revanche, l'illumination de (**TO1**) a permis de modifier irréversiblement son spectre d'absorption comme le montre la figure IV.7.

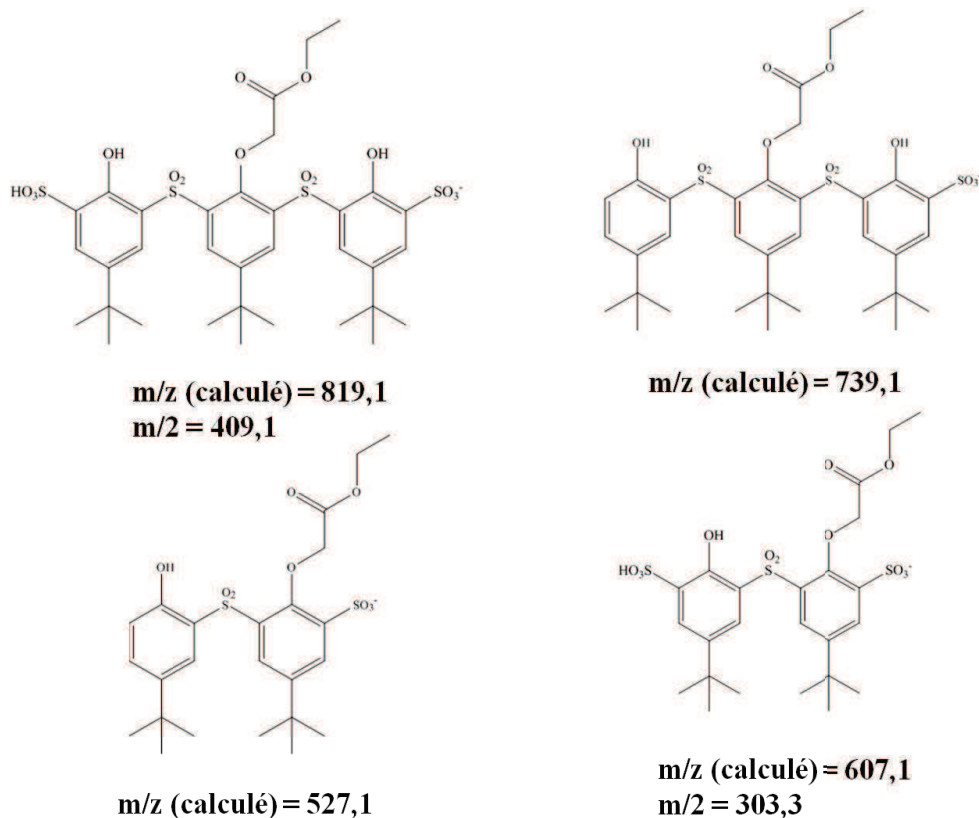


**Figure IV.7:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de (TO1) [ $7.10^{-5}M$ ] dans la DMF en fonction du temps d'illumination à 400 nm.

Une analyse par spectrométrie de masse d'une solution, illuminée douze heures, montre, comme dans le cas du ThiaSO<sub>2</sub>, la scission de liaison carbone-soufre. Plusieurs oligomères sont formés. Ils comportent toujours l'unité phénolique O-alkylée par l'éthylactétate.



**Figure IV.8 :** Spectre de masse (ESI mode négatif) d'une solution de TO1, dans la DMF, illuminée pendant douze heures.



**Figure IV.9:** Exemple d'oligomères correspondant aux masses observées par analyse de spectrométrie de masse (ESI négative).

Sur la figure IV.9 est représentée des exemples de structures d'oligomères observés par analyse de spectrométrie de masse. Il est difficile sans analyse complémentaire, telle que la RMN <sup>1</sup>H, de placer correctement l'unité phénolique O-alkylée par rapport aux autres unités phénoliques de l'oligomère considéré. Néanmoins, l'illumination du **TO1** se distingue de l'illumination du ThiaSO<sub>2</sub>: Dans le cas de **TO1**, certaines oligomères comportent deux groupements sulfonates et la masse qui correspondrait à la rupture d'une liaison carbone-soufre et de la formation d'un groupement sulfonate n'est pas présente. Une masse à m/z = 948,1 est observé mais elle est inférieure de deux par rapport à la masse attendue (m/z= 951,4) pour cet oligomère.

Ainsi, une différence de réactivité est observée entre les deux ThiaSO<sub>2</sub>. Cette étude constitue une introduction à cette chimie que nous allons essayer de développer. La sélectivité de la formation d'une oligomère est maintenant notre objectif.

### ***IV-6- Conclusion***

Le travail entrepris sur la O-alkylation du thiacalixarène a permis de mettre au point une méthode générale de synthèse pour la préparation des dérivés di et monofonctionnalisés. L'obtention du thiacalixarène mono-O-alkylé, par une méthode simple, constitue un résultat important dans le domaine de la chimie de synthèse de ces macrocycles. En effet jusqu'ici, aucunes synthèses n'étaient décrites dans la littérature pour l'obtention du thiacalixarène mono-O-alkylé. Même si pour l'instant, aucun complexe à l'état solide n'a pu être isolé, la réactivité avec la lumière de ces nouveaux composés, renforce nos convictions sur l'intérêt de la poursuite de l'étude des interactions thiacalixarène/lumière.

## Références

- [1] N. Iki, F. Narumi, T. Fujimoto, N. Morohashi, S. Miyano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2745.
- [2] H. Akdas, G. Mislin, E. Graf, M.W. Hosseini, A. DeCian, J. Fisher, *Tetrahedron Lett.*, **40**, **1999**, 2113.
- [3] N. Iki, N. Morohashi, F. Narumi, T. Fujimoto, T. Suzuki, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **40**, **1999**, 7337.
- [4] M. Didic, P. Lhotak, I. Stibor, H. Dvorakova, K. Lang, *Tetrahedron*, **58**, **2002**, 5475.
- [5] M. Himl, M. Pojarova, I. Stibor, J.S. Korab, P. Lhotak, *Tetrahedron Lett.* **46**, **2005**, 461.
- [6] C.-L. Zhang, Y. Jin, S.-L. Gong, X.-F. Zhang, Y.-Y. Chen, *J. Chem. Res.*, **9**, **2006**, 596.
- [7] A. O. Omran, *Molecules*, **14**, **2009**, 1755.
- [8] S. K. Boovanahalli, D. W. Kim, D. Y. Chi, *J. Org. Chem*, **69**, **2004**, 3340.
- [9] G. J. Kemperman, T. A. Roeters, P. W. Hilberink, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1681.
- [10] R. G. Pearson, *Science*, **151**, **1966**, 172.
- [11] R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, **1968**, 319.

# **CHAPITRE V**

## **ETUDE DES COMPLEXES**

### **Co<sup>2+</sup>/ThiaSO<sub>2</sub>**



### V-1-Introduction

Les complexes de ThiaSO<sub>2</sub> avec l'ion  $\text{Co}^{2+}$  sont les plus décrits dans la littérature [1-7]. C'est avec cet ion que les plus gros agrégats à base de thiacalixarène ont été obtenus. La nucléarité de ces clusters est comprise entre 2 et 32 atomes de cobalt. Trente deux atomes de cobalt est à notre connaissance la nucléarité la plus élevée recensée dans la bibliographie pour l'ensemble des clusters de cobalt [1-2]. Leurs synthèses sont réalisées en conditions dites « classiques » ou solvothermales.

L'ion cobalt est un ion prisé pour ses propriétés magnétiques. Néanmoins, les relations entre les propriétés magnétiques et les structures moléculaires des complexes sont compliquées à interpréter du fait, entre autres, de son anisotropie de spin et du couplage spin-orbite [8].

Les réactions effectuées au chapitre II avec l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ , ont été transposées à l'ion  $\text{Co}^{2+}$ . Cette étude a été entreprise, tout d'abord, pour en comparer les résultats avec ceux obtenus dans le cas de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ ; ensuite, il nous a semblé intéressant de confronter les synthèses que nous avons mises en œuvre et les structures moléculaires qui en résultent avec la diversité des préparations et des structures moléculaires connues dans la bibliographie pour l'ion cobalt. Enfin, du fait des propriétés particulières de l'ion cobalt, les propriétés magnétiques de chaque complexe obtenu ont été étudiées.

### V-2-Synthèses d'agrégats à base de ThiaSO<sub>2</sub> : $\{\text{ThiaSO}_2/\text{Co}_{14}\}^+$ , $\{\text{ThiaSO}_2/\text{Co}_4\}^-$

Un mélange de ThiaSO<sub>2</sub> (1eq),  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4eq) et de pyridine (40eq) est mis en suspension dans un mélange méthanol/eau [10/1]. Ce mélange est ensuite chauffé, en condition solvothermale, à 170°C pendant deux jours et refroidi lentement (figure V.1).

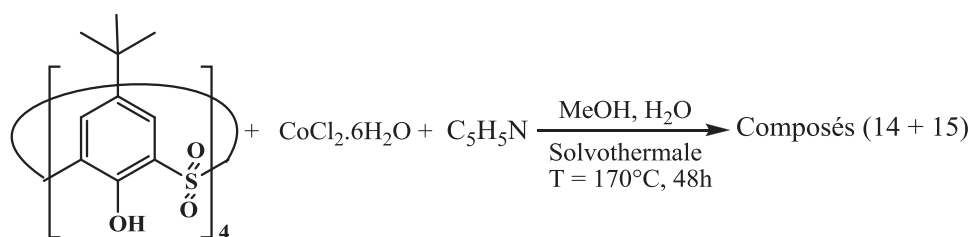


Figure V.1: Synthèse des composés 14 et 15.

A l'ouverture du réacteur deux types de cristaux sont présents en proportion équivalente. Un cristal est de forme rectangulaire et de couleur rubis (**14**) et l'autre est sous

forme de bloc et de couleur bordeaux/marron (15) (figure V.2). Chaque cristal a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal.

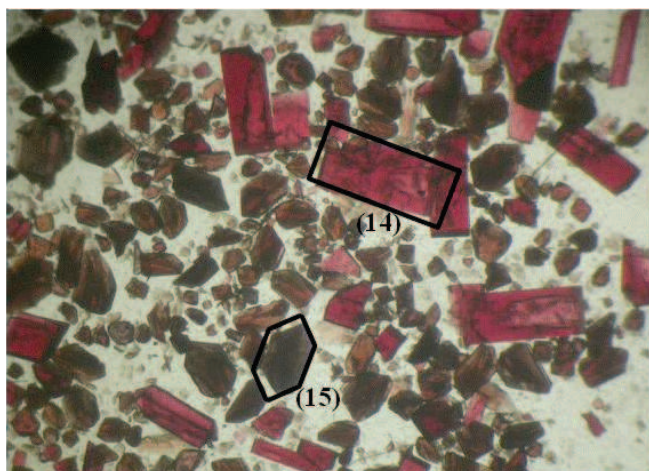


Figure V.2: Photographie du mélange de cristaux des composés (14) et (15) obtenu à l'ouverture du réacteur.

#### V-2-1-Synthèse du sel de complexe $\{3\text{ThiaSO}_2/4\text{Co}^{2+}\}^+$ , $\{2\text{ThiaSO}_2/4\text{Co}^{2+}\}^-$ (14)

La structure moléculaire à l'état solide du composé (14) (figure V.3) a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé (14) cristallise dans le système orthorhombique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 13,3\%$ ) dans le groupe d'espace  $Pbma$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 9. Les longueurs de liaisons sont données dans le tableau 2 de l'annexe 9.

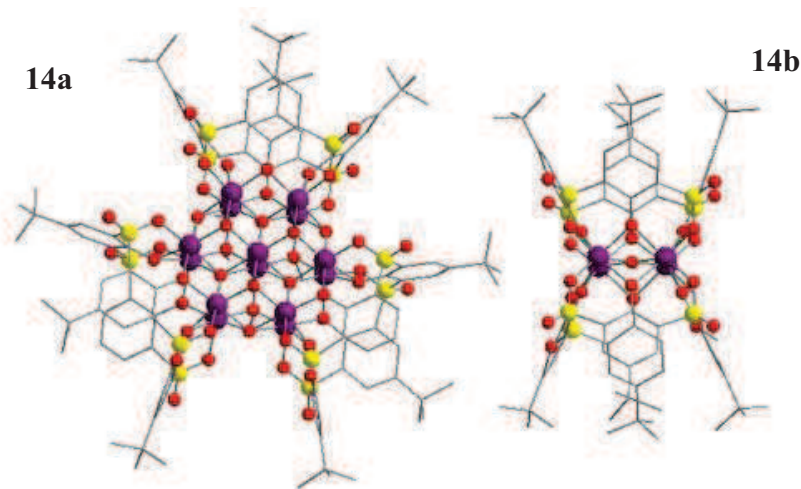
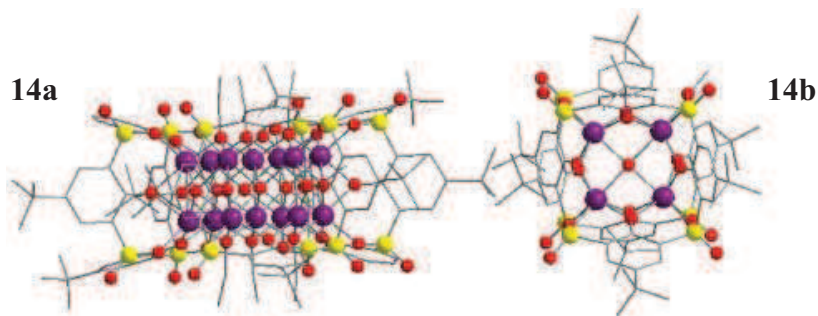


Figure V.3: Structure moléculaire du composé (14).

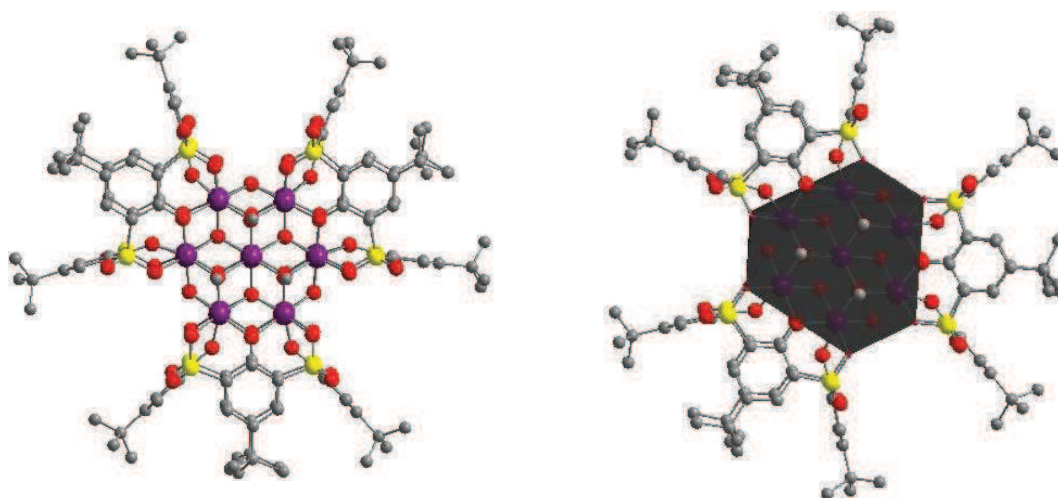


**Figure V.4:** Structure moléculaire de (14).

La structure moléculaire du composé (14) est constituée de deux agrégats (figure V.3 et 4). Le premier comporte quatorze atomes de Co complexés par trois  $\text{ThiaSO}_2$  (14a) et le second a une structure similaire à (1) et (2) où deux macrocycles prennent en sandwich quatre atomes de cobalt (14b). L'expérience acquise sur les composés (1) et (2), indique que la charge du complexe tétranucléaire est sûrement négative [9]. Ainsi, pour l'électroneutralité de l'ensemble, l'agrégat (14a) doit porter une charge positive. Pour étudier la structure de (14), chaque agrégat est considéré séparément.

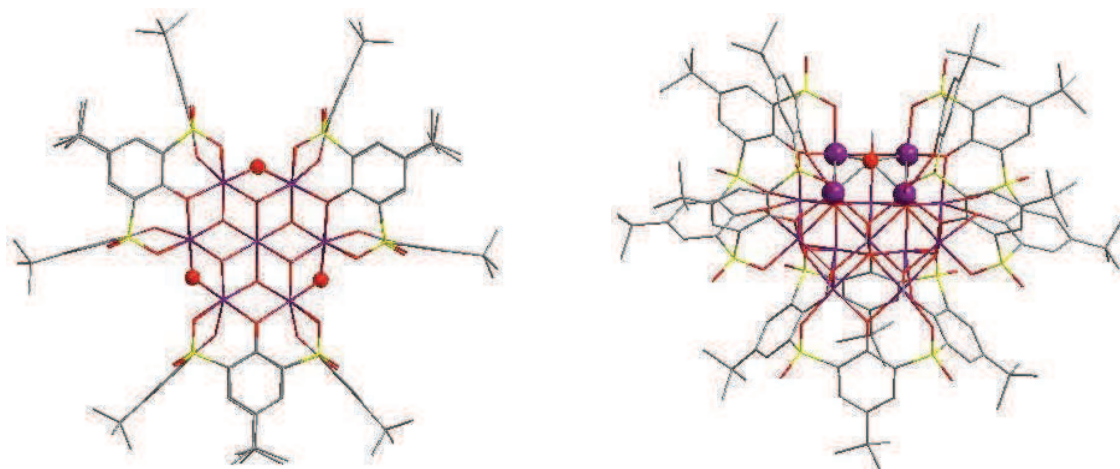
#### ***V-2-1-1-Cation $3(\text{ThiaSO}_2)/14\text{Co}$ (14a)***

La structure du cation (14a) est constituée de trois  $\text{ThiaSO}_2$  en conformation cône pincé (rapport des distances entre les unités phénoliques se trouvant face à face : 0,71) qui couvrent avec leurs quatre groupements phénoxo, les trois faces d'un polyèdre à huit faces constitué d'un assemblage d'ions cobalt et de groupements oxo/hydroxo (figure V.5).



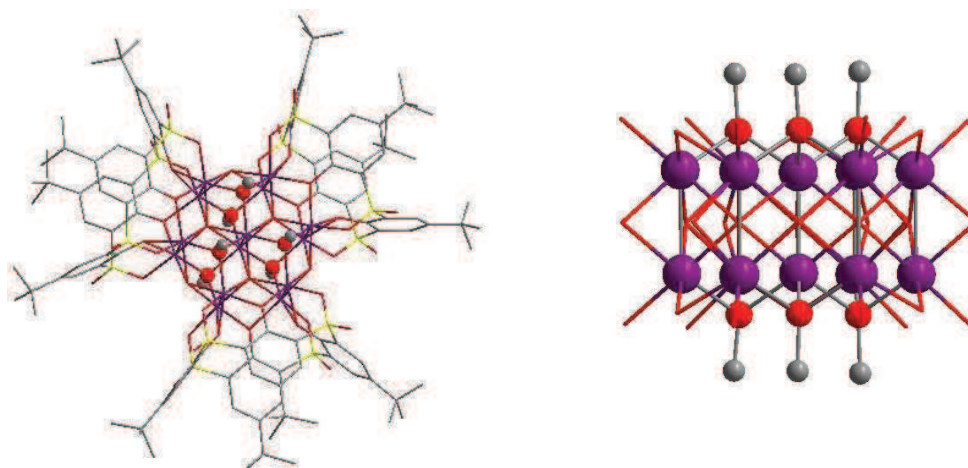
**Figure V.5:** Structure moléculaire de (14a) et représentation du polyèdre à 8 faces.

D'après la coordination des trois atomes d'oxygène  $\mu_4$  couvrant trois autres faces, nous faisons l'hypothèse qu'ils appartiennent à des groupements hydroxo ( $\text{OH}^-$ ) (figure V.6).



**Figure V.6:** Positions (gauche) et mode de coordination (droite) des trois groupements hydroxo  $\mu_4$ .

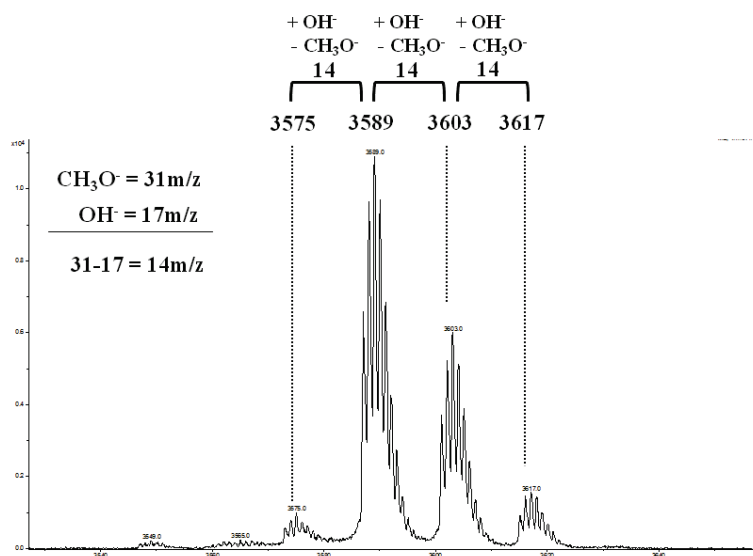
Les deux grandes faces sont chacune couvertes par trois molécules de méthanol  $\mu_3$ . Nous considérons que ce sont des méthanolates.



**Figure V.7:** Positions (gauche) et mode de coordination (droite) des six groupements méthoxo  $\mu_3$ .

Ainsi, les trois  $\text{ThiaSO}_2$  ( $3 \times 4 = 12^-$ ), les trois hydroxo ( $3^-$ ), les 6 méthoxo ( $6^-$ ) et les trois groupements oxo ( $3 \times 2 = 6^-$ )  $\mu_6$  au centre du polyèdre, comptent pour la charge totale négative de -27. Si on considère que les quatorze atomes de cobalt sont au degré d'oxydation

$+II$  ( $14 \times 2^+ = 28^+$ ), le composé (**14a**) porte une charge positive. Cette hypothèse est confirmée par une analyse de spectrométrie de masse en mode positif (ESI+) (figure V.8).



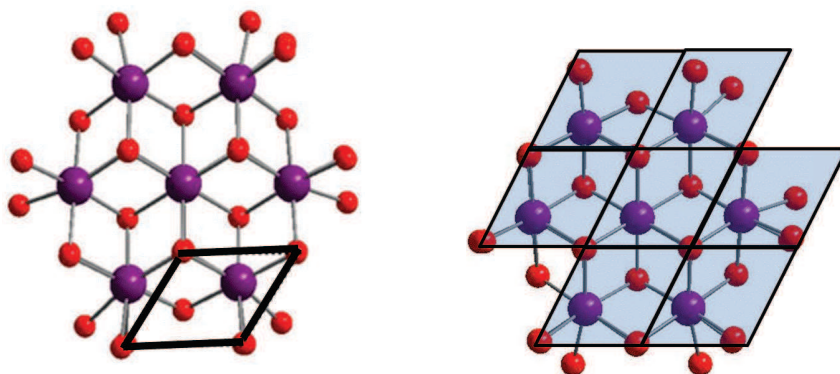
**Figure V.8:** Spectre de masse ESI (+) du composé (**14**) dissous dans la DMF.

Sur le spectre de masse enregistré sur la figure V.8, aucune masse ne correspond à la masse calculée de  $3645\text{m/z}$ . On trouve des masses de  $3617$ ,  $3603$ ,  $3589$  et  $3575\text{ m/z}$  qui correspondent à l'hydrolyse partielle des groupements méthanolate. La masse de  $3617\text{ m/z}$  correspond à l'hydrolyse de deux groupements  $\text{CHO}^-$  sur six, celle de  $3575\text{ m/z}$  à l'hydrolyse de 5  $\text{CHO}^-$  remplacés par des groupements hydroxo etc...

A notre connaissance, le cœur du cation (**14a**) est le premier exemple où deux structures de type Anderson-Evens sont superposées [10]. Ceci peut être décrit comme sept mailles (figure V.9 et 10) qui correspondent à une structure de type NiAs où les atomes d'oxygène sont dans un empilement hexagonal compact et dont les deux sites octaédriques sont occupés par les ions  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figure V.9:** Deux représentations du cœur du composé (**14a**).

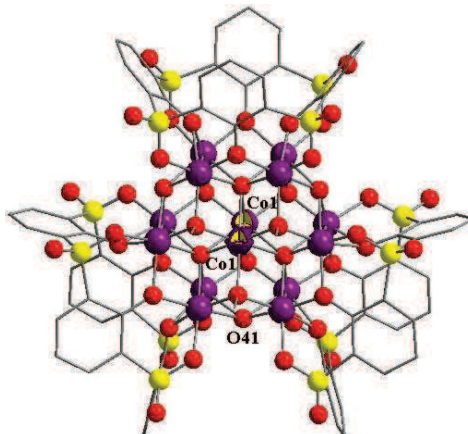


**Figure V.10:** Projection de l'empilement hexagonal compact et représentation des sept mailles.

Les quatorze atomes de  $\text{Co}^{2+}$  sont tous dans un environnement octaédrique. Les octaèdres sont liés les uns avec les autres par leurs arêtes. Les groupements oxo au centre sont en coordinence 6 et dans une coordination en prisme trigonale (figure V.10).

Les distances Co-O sont comprises entre 2 et 2,2 Å et confirment par le calcul (en utilisant la théorie des liaisons de valence) que les ions cobalt sont au degré d'oxydation +II [11].

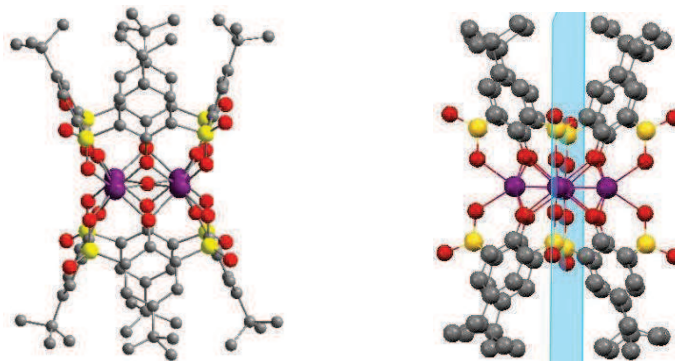
Enfin, la molécule possède un axe de symétrie d'ordre deux qui passe au milieu de la liaison Co1-Co1 et par l'atome d'oxygène O41 (figure V.11).



**Figure V.11:** Structure moléculaire du cation (14a). Un axe de symétrie d'ordre 2 passe par le milieu de la distance Co1-Co1 et l'atome d'oxygène O41.

**V-2-1-2-Anion 2(ThiaSO<sub>2</sub>)/4Co (14b)**

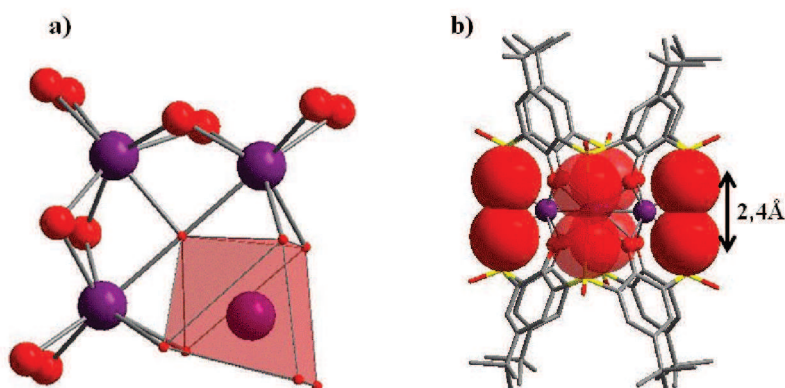
La structure moléculaire de l'anion (**14b**) est similaire à celles obtenues pour les composés (**1**) et (**2**).



**Figure V.12:** Structure moléculaire de l'anion (**14b**).

Deux ThiaSO<sub>2</sub>, en conformation cône parfait prennent en sandwich quatre ions Co disposés en carré. Un groupement hydroxo  $\mu_4$  se trouve au centre de ce carré (figure V.12). Une analyse par spectrométrie de masse confirme que (**14b**) est chargé négativement et que le groupement au centre des quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  est un groupement hydroxo. La masse calculée pour la formule brute correspondant à (**14b**) est de 1941,8 m/z et correspond à la masse mesurée de 1941,9 m/z (ESI -).

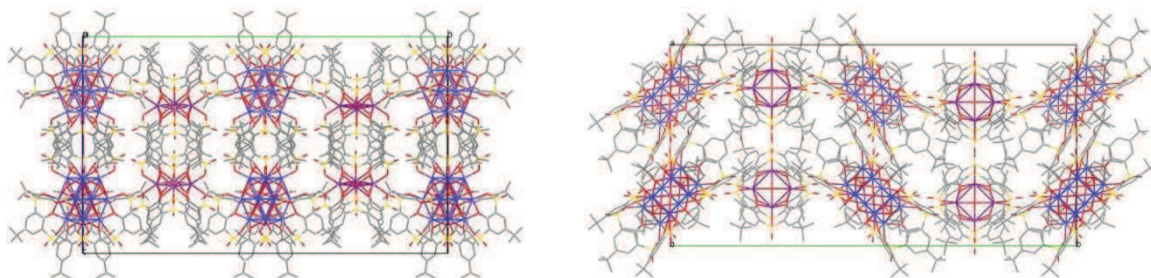
Les quatre ions cobalt sont en coordination sept avec une géométrie en prisme triangulaire coiffé (figure V.13). Les distances Co-O sont toutes de l'ordre de 2,1 Å.



**Figure V.13:** a) Représentation des quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  en prisme triangulaire coiffé.  
b) Représentation de l'interaction des atomes d'oxygène portés par les groupements sulfonyle.

Les distances entre les oxygènes axiaux portés par les groupements sulfonyle sont de 2,4 Å et dénotent une forte interaction entre les deux macrocycles (figure V.13). Cette distance est plus courte que celle observée pour les composés **(1)** et **(2)** (2,5 Å).

Finalement les structures moléculaires obtenues par diffraction des rayons X (figure V.14) ainsi que la spectrométrie de masse ont permis de caractériser le composé **(14)** qui se présente sous la forme d'un sel d'agrégat. L'obtention d'un tel sel, est très rare et est généralement réalisé en plusieurs étapes [3].



**Figure V.14:** Représentation en mode compact suivant (a) à gauche et suivant (c) à droite.

#### V-2-2-Synthèse du complexe $\{2\text{ThiaSO}_2/4\text{Co}^{2+}\}$ **(15)**

Le composé **(15)** est le co-produit obtenu avec le composé **(14)**. La structure moléculaire à l'état solide du composé **(15)** a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal et montre une structure moléculaire constituée de deux  $\text{ThiaSO}_2$ , en conformation cône pincée et prenant en sandwich quatre ions cobalt. Le composé **(15)** cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 7,1\%$ ) dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 10. Les longueurs de liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 10.

La structure du composé **(15)** comporte deux  $\text{ThiaSO}_2$  déformés. Ils sont en conformation cônes pincés ( $d_{\text{C}49\text{-C}40}/d_{\text{C}56\text{-C}28} = 0,57$  et  $d_{\text{C}104\text{-C}92}/d_{\text{C}84\text{-C}113} = 0,7$ ) (figure V.15).



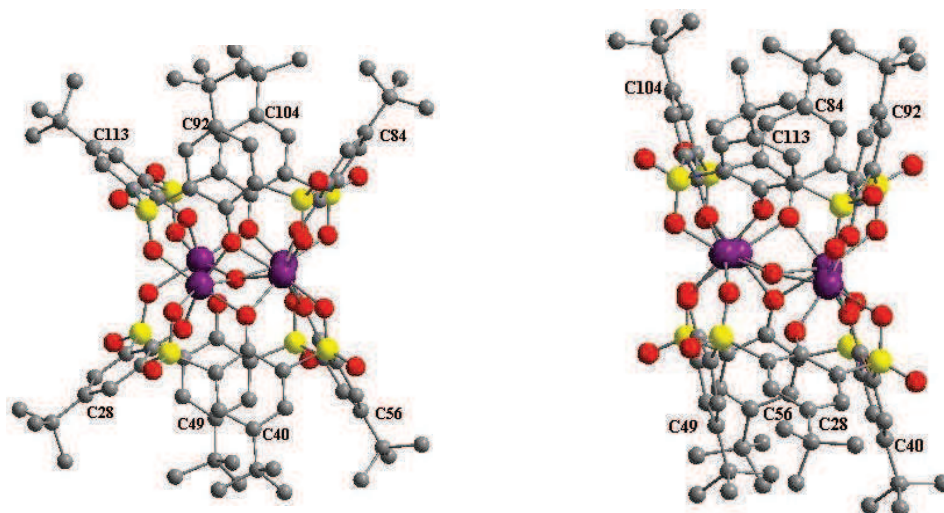


Figure V.15: Structure moléculaire du composé (15).

Vues à  $90^\circ$  l'une de l'autre suivant.

Chaque  $\text{Co}^{2+}$  est hexacoordiné et possède un environnement de géométrie différente (figure V.16).

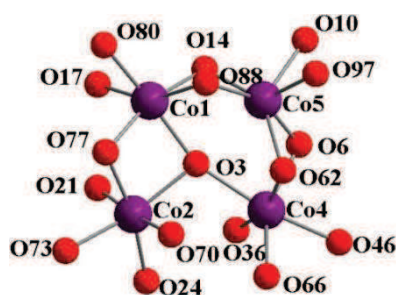


Figure V.16: Représentation de l'environnement des quatre ions cobalt.

Le  $\text{Co5}$  est considéré en coordination prisme trigonal. Le  $\text{Co4}$  et le  $\text{Co1}$  se rapprochent plus d'un octaèdre et le  $\text{Co2}$  est un octaèdre légèrement déformé (figure V.17).

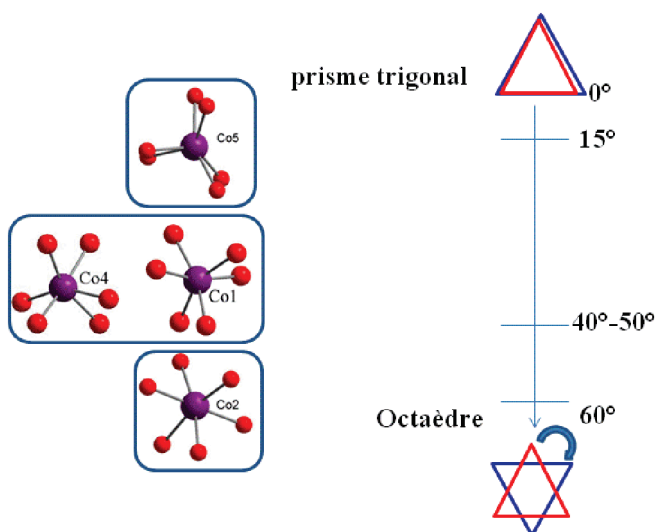


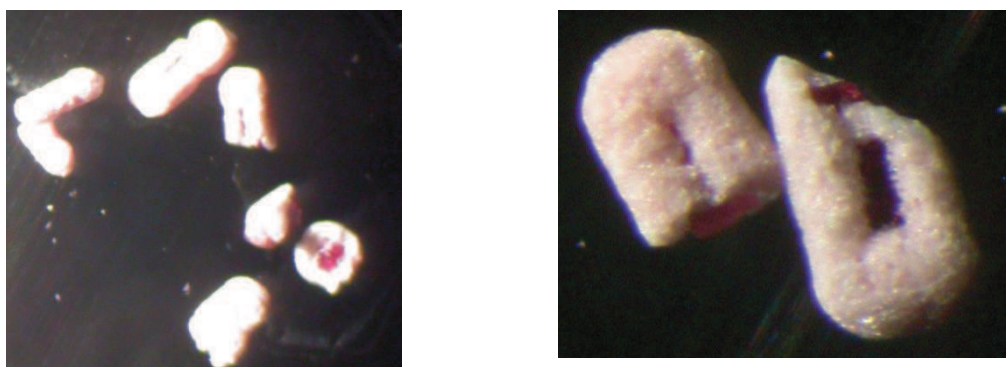
Figure V.17: Les différents modes de coordination des quatre ions  $\text{Co}^{2+}$ .

Les distances Co-O sont communes avec les distances rencontrées dans la bibliographie (2 et 2,2 Å). Un calcul par la théorie des liaisons de valence donne un degré d'oxydation de +2 pour les quatre atomes de cobalt. Le groupement au centre des ions de  $\text{Co}^{2+}$  a été attribué à une molécule d'eau. La spectrométrie de masse en mode positif ou en mode négatif n'a pas permis de caractériser le composé (15).

### ***V-3-Optimisation de la synthèse du composé (14) et (15)***

Nous avons entrepris une étude dans le but d'obtenir quantitativement l'un des deux composés (14) ou (15).

Le temps de chauffage initial est le premier facteur que nous avons choisi de faire varier. Une série de réactions est réalisée avec des temps de chauffage de 3, 4 et 6 jours. L'observation la plus révélatrice correspond à six jours de chauffage. Cette durée mène uniquement à la formation du composé (15) qui se présente sous forme de gros cristaux (0,5×0,5×0,5cm). Comme aucune trace de (14) n'est trouvée dans ces conditions, il est hasardeux d'en conclure que ce composé est le moins stable. Mais cette instabilité est révélée sans ambiguïté par la gangue observée autour des cristaux de (14) pour les réactions à 3 jours de chauffage (figure V.18). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à analyser encore le produit constituant cette gangue qui semble ronger les cristaux de (14).



**Figure V.18:** Deux agrandissements des différents cristaux de (14) obtenus après 3 jours de chauffage. Les cristaux (14) de couleur rose sont enrobés dans une gangue rosée.

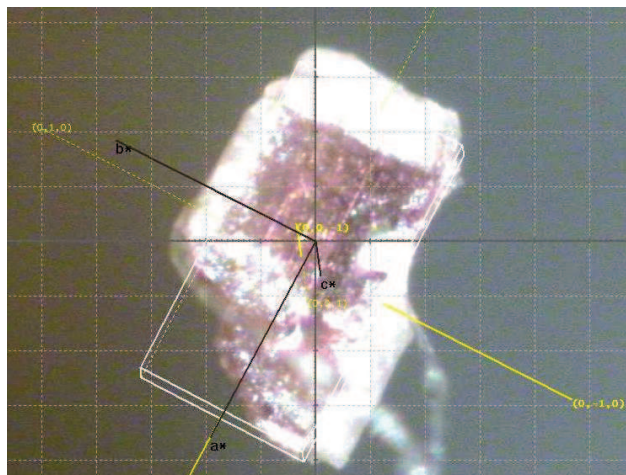


Figure V.19: Faciès d'un cristal de (14).

Si on regarde le faciès d'un cristal de (14), on s'aperçoit qu'il est attaqué sur les plans (010) et (100) (figure V.19 et 20).

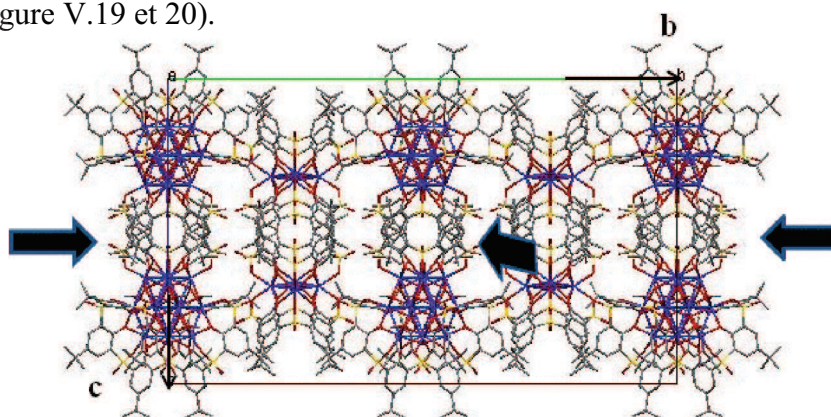


Figure V.20: Vue en mode compact du composé (14).

Les flèches noires pointent les faces attaquées. Face (010) et (100).

Il est difficile d'interpréter cette observation. Néanmoins les faces attaquées présentent toujours les cotés de (14a) et (14b) où les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont les plus découverts (figure V.21).

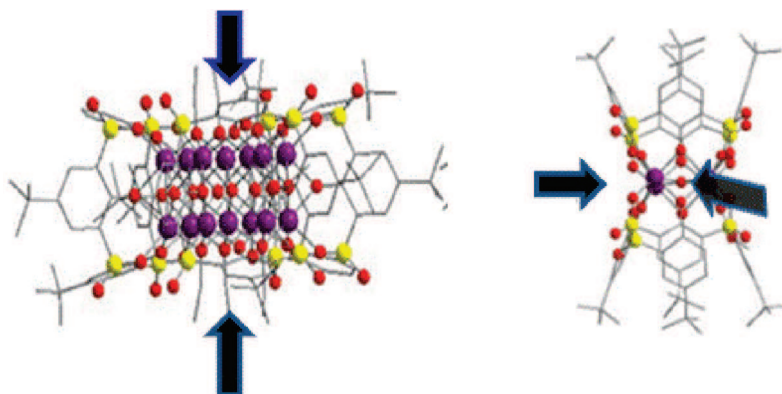


Figure V.21: Flèches représentant les directions d'attaques de (14a) et (14b).

L'augmentation du temps de chauffage a permis d'isoler sélectivement le composé (15). En revanche, le composé (14) est instable et aucune réaction (augmentation du nombre d'équivalent de  $\text{Co}^{2+}$  ...) n'a permis de l'isoler de façon quantitative.

Pour les composés à base de  $\text{Mn}^{2+}$  (Chap. II), nous avons substitué le groupement  $\mu\text{-OH}^-$  par un anion  $\mu\text{-F}^-$ . Ainsi, du fluorure de potassium est ajouté à la réaction menant à (14) et à (15).

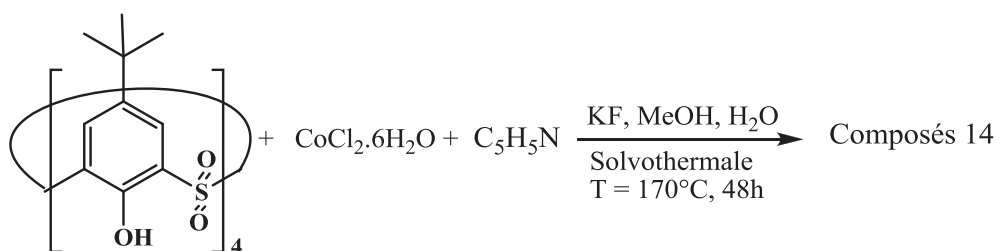


Figure V.22: Synthèse du composé 14.

Dans ce cas, pour un temps de réaction de deux jours, aucune trace du composé (15) n'a été observée (figure V.22). La spectrométrie de masse en mode négatif donne une masse de 1943m/z correspondant à la formule brute  $\text{C}_{80}\text{H}_{88}\text{O}_{24}\text{S}_8\text{F}_1\text{Co}_4$  et confirme la substitution de  $\mu\text{-OH}$  par  $\text{F}^-$  dans (14b). En mode positif le spectre est identique à celui obtenu pour (14a). Cette étude montre que l'instabilité du composé (14) est liée, entre autres, à l'anion (14b). Les composés (14b) et (15) sont similaires et leurs structures peuvent avoir un lien de parenté présentée sur la figure V.23. Il semble possible de passer par torsion d'un composé à l'autre. La forte interaction entre les oxygènes portés par les groupements sulfonyle est sûrement la cause de cette transformation. Cette interaction peut être constructive ou destructive. Dans le cas de (14b), elle paraît être destructive en présence de  $\mu\text{-OH}^-$  et constructive en présence de  $\mu\text{-F}^-$ .

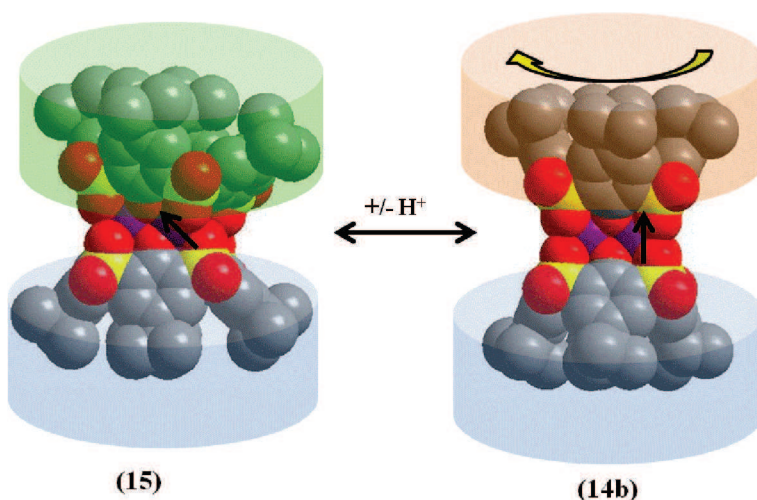
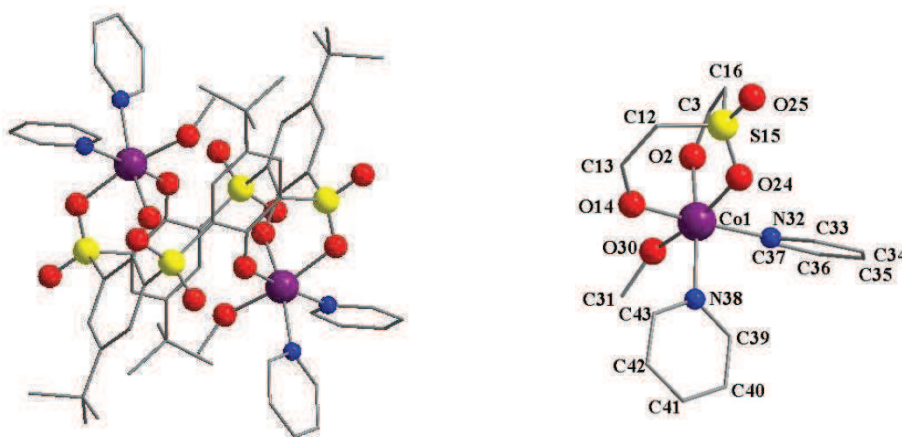


Figure V.23: Présentation de l'éventuel lien de parenté entre le composé (14b) ou (15b), par rotation d'un  $\text{ThiaSO}_2$  de (14b).

#### V-4-Synthèse de complexes $\text{ThiaSO}_2/2\text{Co}^{2+}$ (16)-(18)

Après avoir étudié des temps de chauffage longs, nous nous sommes intéressés à des temps de chauffage inférieurs à deux jours. Pour un jour à  $170^\circ\text{C}$ , les composés (14) et (15) sont présents mais un troisième type de cristal apparaît. Plus le temps de chauffage est raccourci, plus ces cristaux sont nombreux. Ce nouveau composé (16) est obtenu seul sous forme de monocristaux pour un temps de chauffage de deux heures.

La structure moléculaire à l'état solide du composé (16) a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal et a révélé un complexe composé d'un  $\text{ThiaSO}_2$  en conformation 1,2 alternée complexant deux ions  $\text{Co}^{2+}$  (figure V.24). Cette structure moléculaire est proche de celle obtenue pour le composé (10).

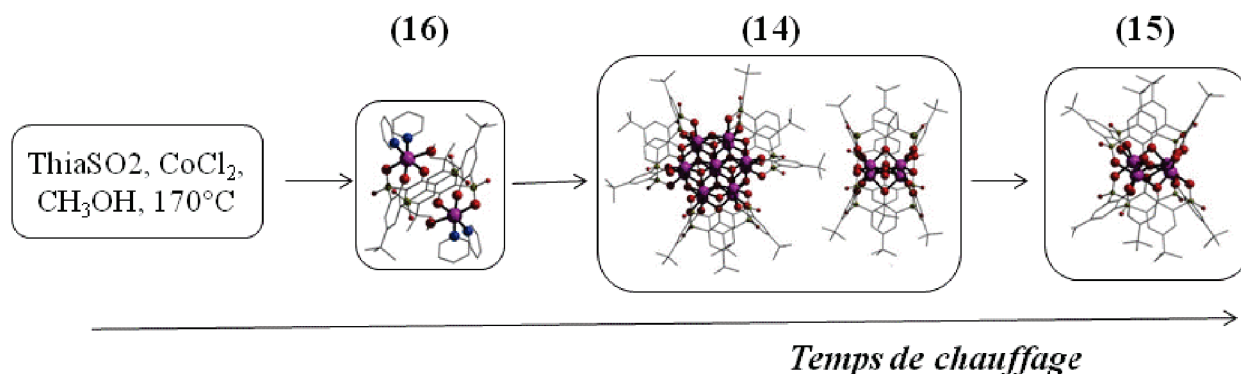


**Figure V.24:** Structure moléculaire de (16) et représentation de l'environnement de l'ion cobalt.

Le composé (16) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R=6,8\%$ ) dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 11. Les longueurs de liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 11.

Un centre de symétrie se trouve au centre de la molécule. Les deux ions cobalt se trouvent donc exactement dans le même environnement octaédrique constitué de deux oxygènes phénoliques, d'un oxygène du groupement sulfonyle appartenant au  $\text{ThiaSO}_2$  [tridentate 2(1.111)], de deux molécules de pyridine et d'une molécule de méthanol. L'ion  $\text{Co}^{2+}$  adopte une géométrie octaédrique déformée avec une élongation d'une liaison  $\text{Co1-N38}$ .

Le composé **(16)** peut être considéré comme le produit cinétique de cette réaction. La réaction commence par la formation du composé **(16)** puis **(14)** et **(15)** et finit enfin exclusivement avec du **(15)** (figure V.25).



**Figure V.25:** Schéma réactionnel en fonction du temps de chauffage.

La dynamique de changement de conformation du  $\text{ThiaSO}_2$  en fonction des conditions opératoires est observée une nouvelle fois. Dans le chapitre III, nous avons vu que c'est l'activation lumineuse qui permet de passer d'une conformation à l'autre. Ici la conformation initiale est 1,2 alternée et la transformation de la conformation dépend du temps de chauffage.

Pour le composé **(16)**, la coordination des ions  $\text{Co}^{2+}$  est complétée par deux molécules de pyridine et une molécule de méthanol. Les molécules de pyridine sont connues pour avoir une constante de complexation relativement faible avec l'ion cobalt II ( $\log K_1 \approx 1,5$ ). Ainsi, on peut considérer que la fragilité de la liaison pyridine- $\text{Co}^{2+}$  n'augmente pas trop la barrière énergétique de changement de conformation du  $\text{ThiaSO}_2$  entre le composé **(16)** et les composés **(14)** ou **(15)**. Pour étudier plus en détail cette dynamique, les molécules de pyridine ont été substituées par des molécules beaucoup plus complexantes telles la molécule de 2,2'-bipyridine ou encore l'éthylènediamine dont les constantes de complexation avec le  $\text{Co}^{2+}$  sont beaucoup plus élevées ( $\log K_{1(2,2\text{-bipyridine})} = 5,8$  ;  $\log K_{1(\text{éthylènediamine})} = 5,6$ ) [12].

Un mélange de  $\text{ThiaSO}_2$  (1eq),  $\text{CoCl}_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  (2.5 eq) et de pyridine (8 eq) est mis en suspension dans un mélange méthanol/eau [10/1]. 8 équivalents de 2,2-bipyridine ou d'éthylène-diamine sont ajoutés à cette suspension (figure V.26). Ce mélange est ensuite chauffé, en condition solvothermale, à  $170^\circ\text{C}$  pendant deux jours et refroidi lentement. A l'ouverture du réacteur, des aiguilles jaunes **(17)** sont obtenues pour la réaction avec la 2,2'bipyridine et des cristaux marrons orangé **(18)** pour la réaction avec l'éthylènediamine. Chaque cristal a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal.

Avant toutes analyses, la morphologie des cristaux obtenus, pour deux jours de chauffage, indique que nous n'avons pas obtenu un mélange de **(14)** et de **(15)**.

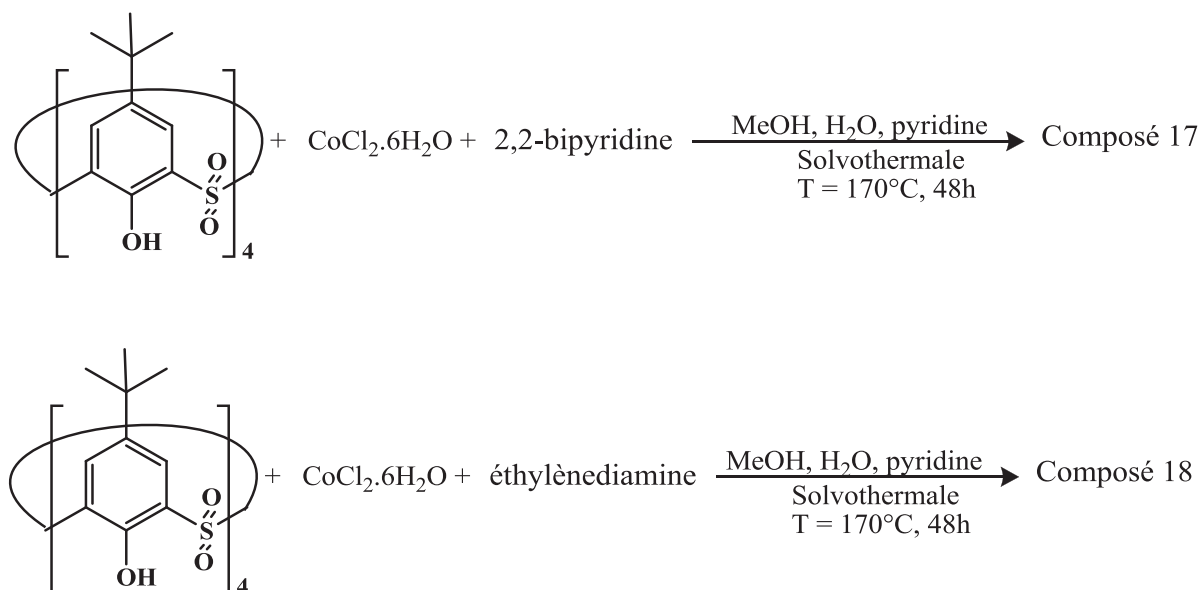


Figure V.26: Schéma réactionnel des synthèses des composés (17) et (18).

#### 4-1-Le complexe $\text{ThiaSO}_2/2\text{Co}^{2+}/\text{bipyridine}$ (17)

Le composé (17) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 6,9\%$ ) dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 12. Les longueurs de liaisons et les angles ente les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 12.

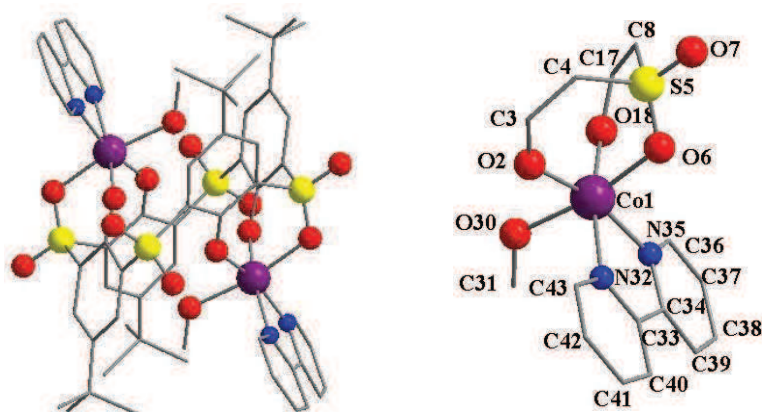
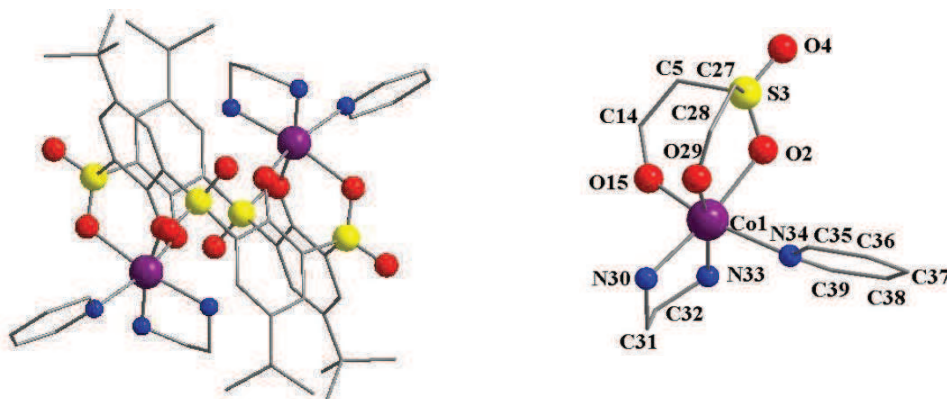


Figure V.27: Structure moléculaire de (17) et représentation de l'environnement de l'ion cobalt.

Un centre de symétrie se trouve au centre de la molécule. Les deux ions cobalt se trouvent donc exactement dans le même environnement octaédrique constitué de deux oxygènes phénoliques, d'un oxygène du groupement sulfonyle appartenant au ThiaSO<sub>2</sub>, de la molécule de bipyridine et d'une molécule de méthanol (figure V.27). Comme pour le composé (16) la molécule de méthanol pointe à l'intérieur de la structure. Cette structure montre que les deux molécules de pyridine ont bien été remplacées par la molécule de 2, 2'-bipyridine. De plus quel que soit le temps de chauffage, le composé (17) est obtenu quantitativement. L'énergie de chélation de la bipyridine sur le  $\text{Co}^{2+}$  bloque le réarrangement énergétique de conformation du ThiaSO<sub>2</sub> qui garde la conformation 1,2 alternée.

#### V-4-2-Le complexe $\text{ThiaSO}_2/2\text{Co}^{2+}/\text{éthylènediamine}$ (18)

Le composé (18) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée ( $R = 9,1\%$ ) dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités ainsi que les résultats des affinements structuraux, sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe 13. Les longueurs de liaisons et les angles entre les liaisons interatomiques sont donnés dans le tableau 2 de l'annexe 13.

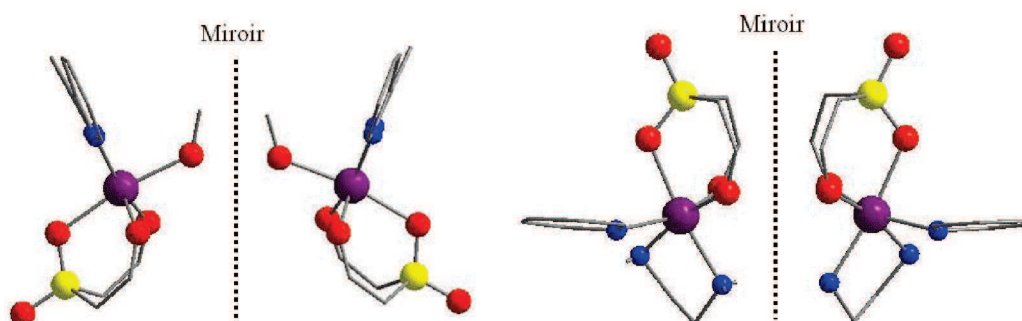


**Figure V.28:** Structure moléculaire de (18) et représentation de l'environnement de l'ion cobalt.



Comme pour les composés (10), (16) et (17), la structure moléculaire de (18) possède un centre de symétrie, au centre du ThiaSO<sub>2</sub> en conformation 1,2 alternée, qui implique un environnement octaédrique identique pour les deux ions  $\text{Co}^{2+}$ . Les sommets des deux octaèdres sont formés par deux oxygènes phénoliques et un oxygène du groupement sulfonyle appartenant au ThiaSO<sub>2</sub>, d'une molécule de pyridine et d'une molécule d'éthylènediamine. L'éthylènediamine pointe à l'intérieur du complexe et c'est la molécule de pyridine qui vient compléter la sphère de coordination (figure V.28).

Enfin pour les composés (17) et (18), si on considère l'environnement proche des deux ions cobalt, chaque molécule possède deux complexes isomères optiques entre eux (figure V.29).



**Figure V.29:** Représentation de l'environnement des deux ions cobalt présents dans les composés (17) (gauche) et (18) (à droite).

Le chauffage prolongé des systèmes menant aux composés (17) et (18) n'a pas permis de former les composés (14) et (15). L'énergie de liaison entre les groupements 2,2'-bipyridine ou éthylènediamine et l'ion  $\text{Co}^{2+}$  a annihilé la dynamique moléculaire de changement de conformation du ThiaSO<sub>2</sub> qui permet l'obtention du composé (14) ou (15) (figure V.30).

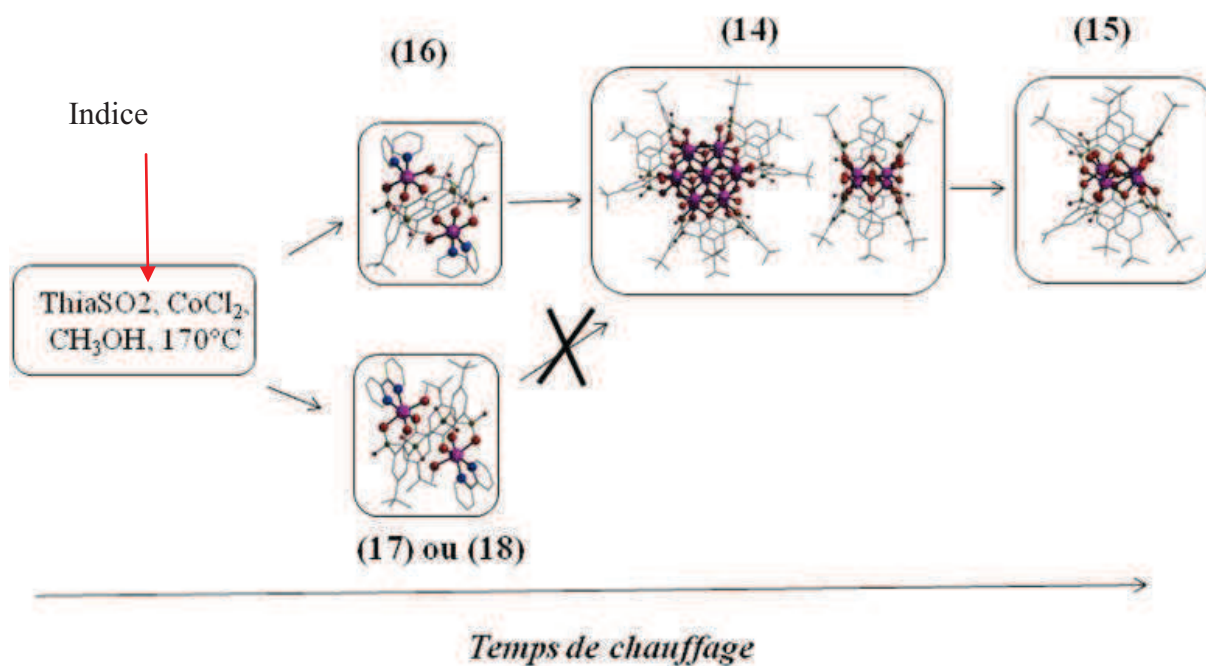


Figure V.30: Schéma réactionnel en fonction du temps de chauffage.

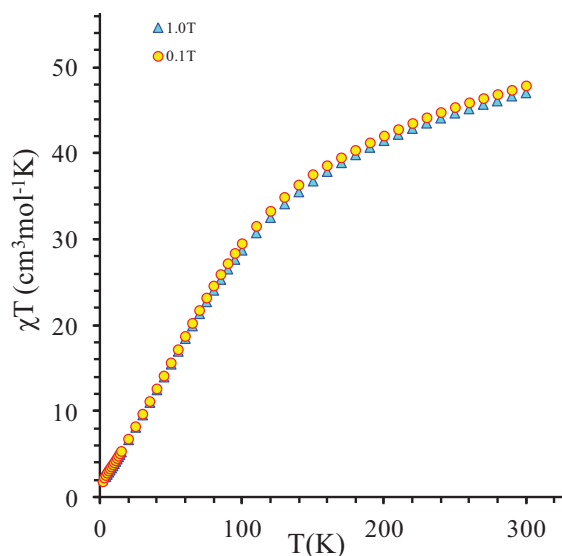
Comme nous l'avons souligné dans le chapitre III, la dynamique moléculaire du macrocycle Thiacalixarène joue un rôle crucial dans la formation de complexe métallique. L'étude d'un facteur comme le temps de réaction a permis de dresser tout un schéma réactionnel concernant le système de synthèse utilisé. La variation d'autres facteurs tels que le rapport métal/ligand a été étudiée. Ces facteurs n'ont pas été discutés car leurs modifications ne se sont pas révélées importantes. Après avoir isolé toute une famille de complexes métalliques à base de cobalt II, nous avons étudié leurs propriétés magnétiques.

### V-5-Propriétés magnétiques des complexes (14)-(18)

Les études magnétiques (en champs continu cc ou en champs alternatif ca) ont été étudiées sur les cinq composés (14)-(18) obtenus.

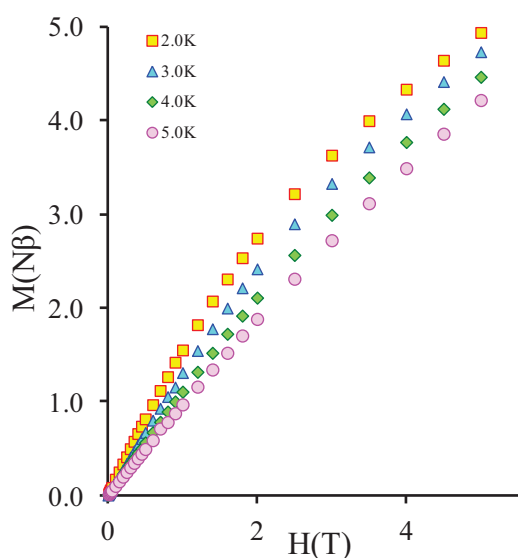
#### V-5-1-Propriétés magnétiques du composé (14)

L'agrégat (14) est composé de deux clusters, un comporte quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  en coordination sept ( $\text{C}_{2v}$ ) et le second contient quatorze ions  $\text{Co}^{2+}$ , tous en coordination octaédrique.

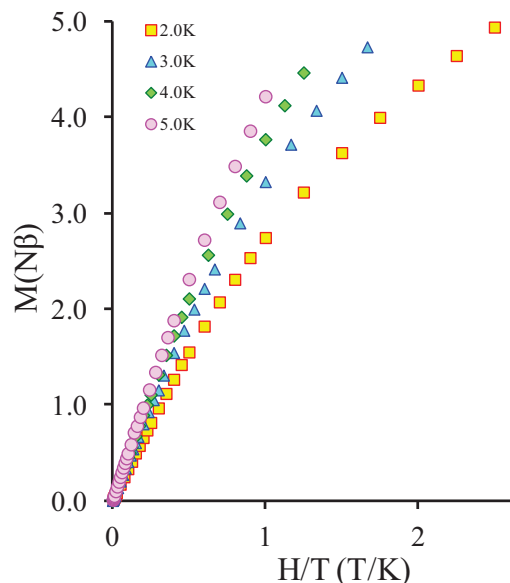


**Figure V.31:** Dépendance du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **(14)** à 1 et 0,1 T.

La dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique par la température du composé **(14)** est reportée sur la figure V.31. Quand la température, initialement à 300 K, est diminuée à 2 K,  $\chi T$  diminue progressivement de  $47,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour atteindre  $1,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K. La valeur de  $\chi T$  à température ambiante ( $47,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est largement supérieure à celle attendue pour 18  $\text{Co}^{2+}$  non couplés  $33,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $S = 3/2$  et  $g = 2$ ) [13]. Ce résultat et le profil de la courbe de  $\chi T$  en fonction de la température sont attribués à une contribution importante du couplage spin-orbite ainsi qu'à des interactions antiferromagnétiques dominantes [14]. Ces interprétations sont cohérentes avec les courbes d'aimantations effectuées pour des températures comprises entre 2 et 5 K. On n'enregistre aucune saturation de l'aimantation. La valeur de l'aimantation ( $M$ ) pour un champ ( $H$ ) de 4 Tesla est d'environ  $4N\beta$  ( $\beta$  magnéton de Bohr) qui est dix fois inférieure à la valeur attendue ( $54 N\beta$  à saturation) (figure V.32). Il a été difficile de donner une interprétation plus précise de ces valeurs.



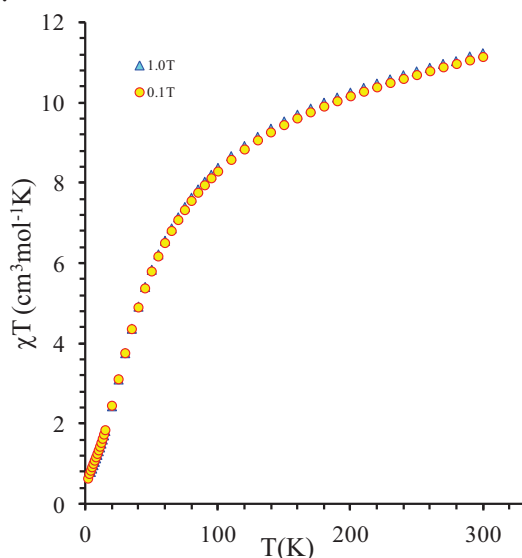
**Figure V.32:** Courbes d'aimantation du composé (14) à différentes températures.



**Figure V.33:** Courbes d'aimantation du composé (14) en fonction de  $H/T$  à différentes températures.

### V-5-2-Propriétés magnétiques du composé (15)

Le complexe (15) est formé de quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  qui sont tous dans des modes de coordination différents.

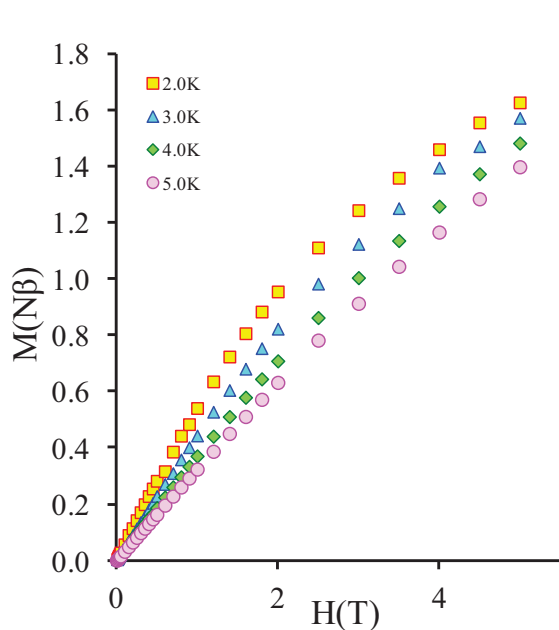


**Figure V.34:** Dépendance du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour (15) à 1 et 0,1T

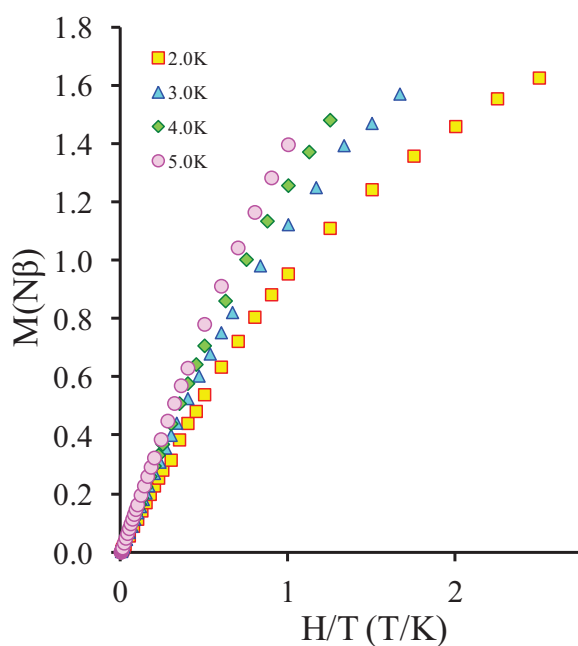
La valeur de  $\chi T$ , à la température de 300K, qui est de  $11,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , est courante pour quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  non couplés mais beaucoup plus grande que pour quatre spins libres de  $3/2$  ( $\chi T = 7,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $g = 2$ ). La contribution du couplage spin orbite connu pour les

ions  $\text{Co}^{2+}$  hexacoordinés et haut spin, est à l'origine de cette déviation [14].  $\chi T$  décroît graduellement avec la température et atteint la valeur de  $0,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2K (figure V.34). Le profil de la courbe est typique du profil rencontré pour des composés où le couplage spin orbite et des interactions antiferromagnétiques dominantes entre les ions paramagnétiques sont présents.

La présence d'interactions antiferromagnétiques dominantes a été confirmée par des mesures d'aimantation réalisées entre 2 et 5K (figure V.35).



**Figure V.35:** Courbe d'aimantation du composé (15) à différentes températures.



**Figure V.36:** Courbe d'aimantation réduite du composé (15) en fonction de  $H/T$  à différentes températures.

L'aimantation ( $M$ ) n'arrive pas à saturation même avec le champ limite de notre appareillage. La valeur expérimentale de l'aimantation à 2 et 5K est de  $1,60N\beta$  et est très faible par rapport à la valeur attendue pour quatre ions cobalt non couplés ( $12 N\beta$ ). L'aimantation en fonction de  $H/T$  (figure V.36) présente une déviation notable en fonction des températures de mesures et confirme la présence d'une anisotropie significative des ions  $\text{Co}^{2+}$  accentuée par les environnements octaédriques déformés.

Les composés (14) et (15) ont présenté des comportements magnétiques avec des interactions antiferromagnétiques dominantes. La cause des déviations, observées sur  $\chi T$  ou sur la courbe d'aimantation, a été imputée à l'anisotropie et à la contribution du couplage spin orbite des ions  $\text{Co}^{2+}$ .

La réponse magnétique dynamique des composés **(14)** et **(15)** a été étudiée. Elle permet, entre autres, de mettre en évidence le comportement dit de molécule aimant. L'expérience consiste à placer le composé en champ statique nul dans un faible champ magnétique oscillant à une fréquence  $\nu_{exp}$ . Quand le temps de relaxation du composé  $\tau$  est beaucoup plus faible que le temps caractéristique de l'expérience  $\tau_{exp} = 1/(2\pi\nu_{exp})$ , la réponse du composé est en phase avec l'oscillation et seule une composante réelle de la susceptibilité,  $\chi'$ , est observée. Au contraire, si  $\tau$  est beaucoup plus grand que  $\tau_{exp}$ , l'aimantation ne peut plus suivre l'oscillation du champ et il en résulte un déphasage de la réponse de l'échantillon, qui se traduit par l'apparition d'une composante imaginaire de la susceptibilité  $\chi''$  (en quadrature de phase avec le champ). Cette composante  $\chi''$  est entre autres la trace d'une molécule aimant [15].

Comme le temps de relaxation est activé avec la température, la fréquence du maximum de  $\chi''$  dépend aussi de la température. C'est pourquoi, des balayages en fréquence et en température sont généralement enregistrés. On peut fixer la température et faire varier la fréquence du champ ( $\nu$ ) ou alors on peut fixer la fréquence  $\nu_{exp}$  et faire varier la température.

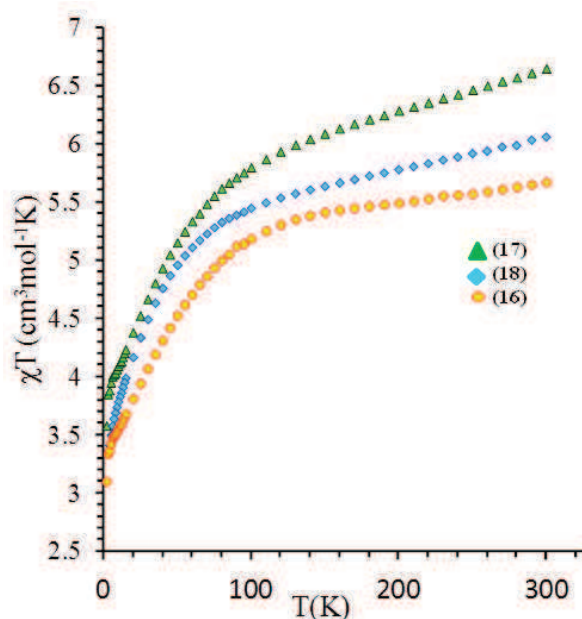
Parfois, à champs nuls, les transitions entre deux états de spin peuvent être effectuées par effet tunnel. Pour s'affranchir de ce phénomène, les mêmes mesures sont réalisées à champ continu non nul auquel on surimpose le léger champ oscillant de fréquence  $\nu_{exp}$ .

Les mesures de susceptibilité en champ alternatif de **(14)** et **(15)** ont été réalisées avec un champ de 2,8 Oe oscillant à des fréquences  $\nu_{exp}$  comprises entre 1 et 1500 Hz. Les mesures de susceptibilité de **(14)** et **(15)**, pour les champs continus compris entre 0 et 3,0 T, n'ont présenté aucun signal en quadrature de phase propre à la susceptibilité  $\chi''$ . Par conséquent, les composés **(14)** et **(15)** n'ont pas de propriétés correspondant à celles d'une molécule aimant (SMM).

### ***V-5-3-Propriétés magnétiques des composés (16)-(18)***

Les complexes **(16)-(18)** sont tous formés de deux ions Co<sup>2+</sup>. La distance moyenne de 5,7 Å et l'absence de liaison entre les deux ions Co<sup>2+</sup>, laisse présager qu'aucune interaction magnétique forte n'existe entre ces deux centres paramagnétiques.

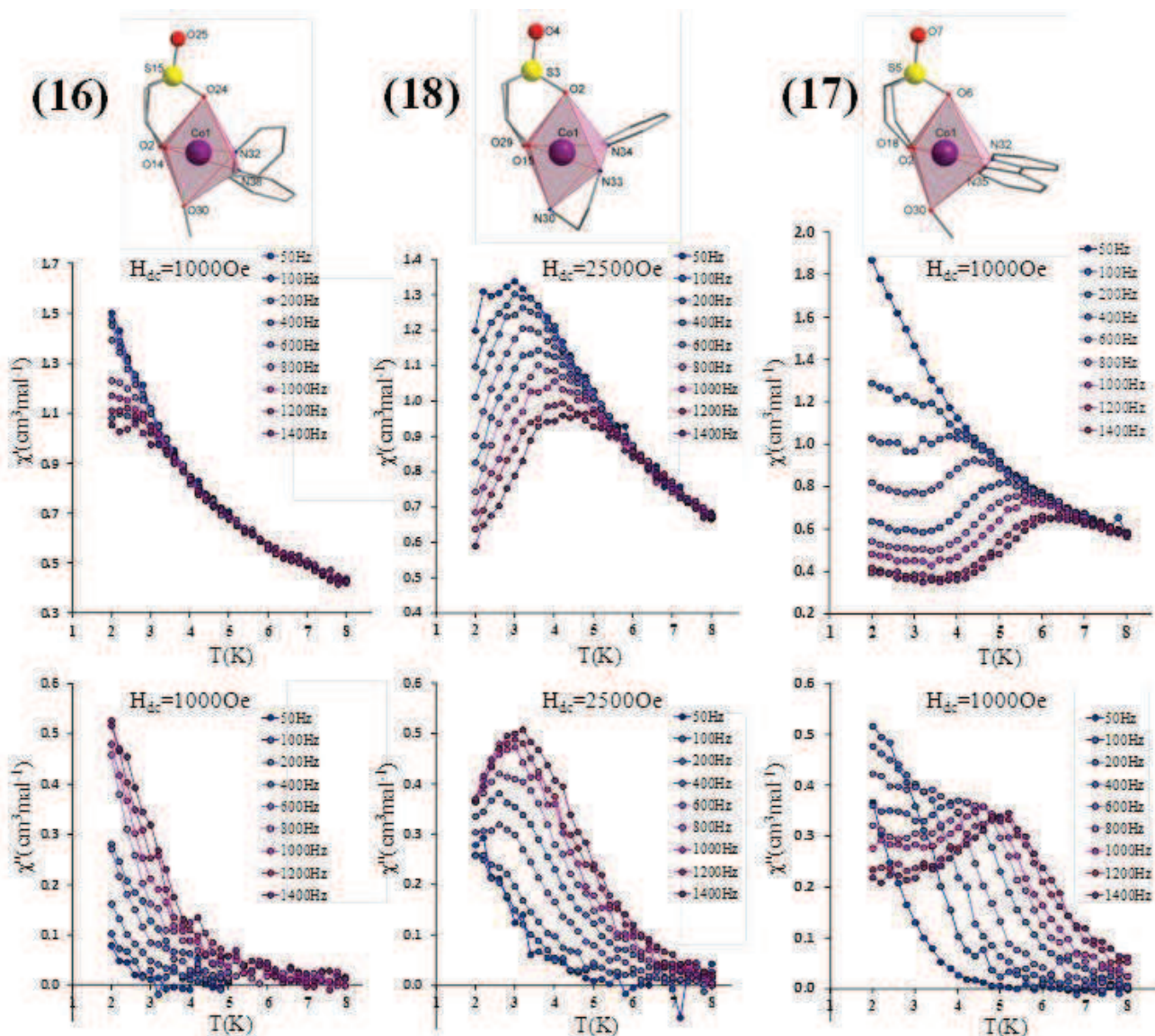
La dépendance en température des produits des susceptibilités magnétiques en fonction de la température des composés **(16)-(18)** est reportée sur la figure V.37.



**Figure V.37:** Dépendance du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **(16)**-**(18)** à 0,1T.

Les produits  $\chi T$  à 300K ont des valeurs de 5,67; 6,06 et 6,65  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivement pour les composés **(16)**, **(18)** et **(17)**. Ces valeurs sont plus grandes que celles attendues ( $\chi T = 3,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pour deux ions  $\text{Co}^{2+}$  (3d7, haut spin,  $S = 3/2$ ,  $g = 2$ ) et marque une importante contribution du couplage spin orbite. Les produits  $\chi T$  décroissent légèrement jusqu'à  $T = 70 \text{ K}$  puis diminuent brusquement pour atteindre les valeurs de 3,10  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour **(16)**, 3,58  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour **(18)** et 3,85  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour **(17)** à 2 K. Ces valeurs indiquent que la composante due à l'éclatement à champ nul (ZFS) affecte significativement la susceptibilité magnétique. Les différences de  $\chi T$  des produits **(16)**-**(18)** peuvent s'expliquer par la différence d'environnement des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans **(16)**-**(18)** et donc de leurs différences d'anisotropie à champ nul (ZFS).

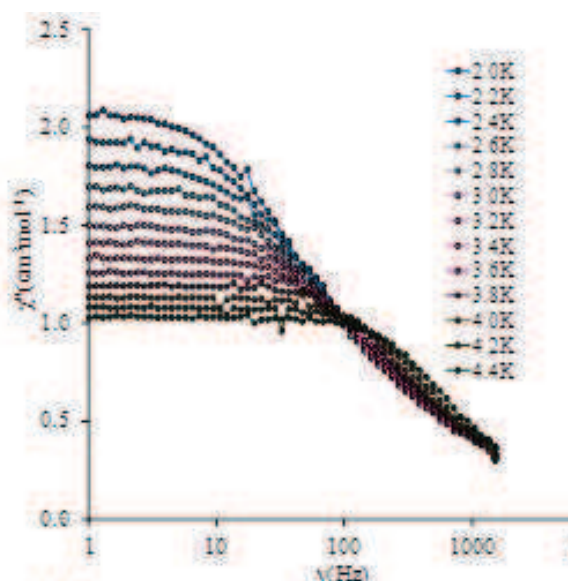
Les mesures de susceptibilité en champ alternatif de **(16)**-**(18)** ont été réalisées avec un champ de 2,8 Oe oscillant à des fréquences  $\nu_{\text{exp}}$  comprises entre 50 et 1500 Hz. Les mesures de susceptibilité des trois composés n'ont présenté aucun signal en quadrature de phase à champ nul aux températures comprises entre 2 et 10 K. En revanche, si un champ continu est surimposé au champ oscillant, un signal pour  $\chi''$  avec une forte dépendance en fréquence est clairement observé pour les trois composés (figure V.38).



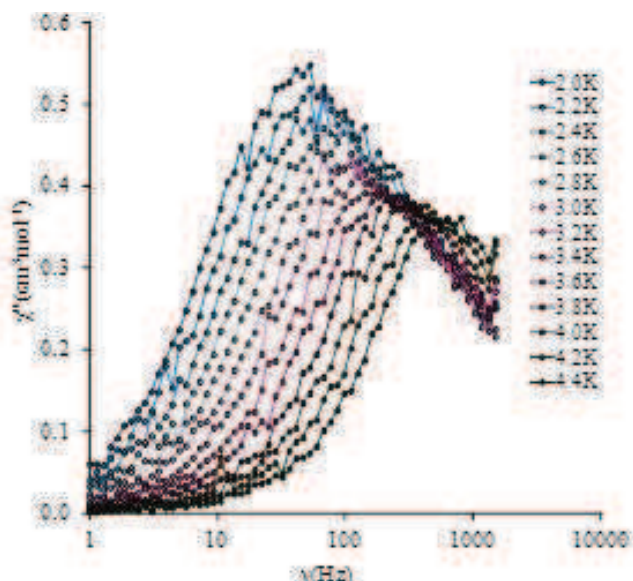
**Figure V.38:** Dépendance en fonction de la température des susceptibilités en phase ( $\chi'$ ) et en quadrature de phase ( $\chi''$ ), pour différentes fréquences. Les mesures ont été effectuées avec des fréquences du champ alternatif,  $\nu_{\text{exp}}$ , comprises entre 50 et 1500 Hz et avec un champ continu de 1000 Oe pour (16) et (17) et 2500 Oe pour (18).

Dans le cas de (17) et (18), les maximums des  $\chi''$  sont très bien définis. Aucune caractéristique de la composante imaginaire  $\chi''$  à champ nul, indique que la relaxation de l'aimantation est, dans ce cas, réalisée par effet tunnel (QTM : quantum tunneling magnetization) à travers la barrière d'inversion de spin ; ceci a déjà été reporté, dans la bibliographie, pour des complexes de  $\text{Co}^{2+}$  ou de  $\text{Fe}^{2+}$  décrits comme SIM (single ion magnet) [16-19].



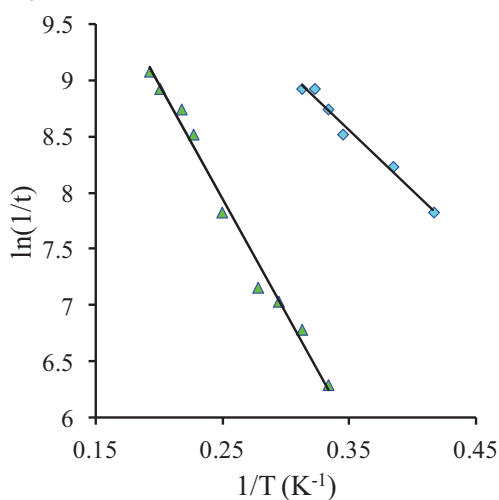


**Figure V.39:** Dépendance de la susceptibilité en phase ( $\chi'$ ) de (17), en fonction de la fréquence du champ oscillant, pour différentes températures; les températures sont comprises entre 2 et 4,4K et le champ continu vaut 1000 Oe.



**Figure V.40:** Dépendance de la susceptibilité en quadrature de phase ( $\chi''$ ) de (17), en fonction de la fréquence du champ oscillant pour différentes températures; les températures sont comprises entre 2 et 4,4K et le champ continu vaut 1000Oe.

Les mesures reportées sur les figures V.39 et V.40 pour le composé (17) et des mesures analogues (non présentées) pour le composé (18) ont permis de calculer la barrière d'énergie d'anisotropie  $U_{\text{eff}}$ , grâce à une loi d'Arrhenius réalisée sur  $\tau$  qui est mesuré à partir des valeurs de  $\chi''$  [20] (figure V.41).



**Figure V.41:** Tracé de la loi d'Arrhenius pour le composé (17) (carrés bleus) et pour le composé (18) (triangles verts).

Le composé **(17)** a une barrière effective de  $U_{\text{eff}}(\mathbf{17}) = 20,3 \text{ K}$  ( $\tau_0 = 2,24 \times 10^{-6}$ ) et **(18)** a un  $U_{\text{eff}}(\mathbf{18}) = 10,7 \text{ K}$  ( $\tau_0 = 4,02 \times 10^{-6}$ ).

Si on considère que  $S = 3/2$ , le paramètre d'anisotropie  $D$  (ZFS) peut être obtenu de la façon suivante :

$$U = \left( S^2 - \frac{1}{4} \right) |D|$$

On trouve pour **(17)** un  $D = -10,1 \text{ K}$  et pour **(18)** un  $D = -5,3 \text{ K}$ . Ces valeurs de  $D$  pourront être confirmées par ajustement (FIT) de la courbe d'aimantation des composés **(17)** et **(18)**.

La lente relaxation d'aimantation sous champ faible et l'isolement magnétique de chaque ion  $\text{Co}^{2+}$  prouvent que les complexes **(16)**-**(18)** constituent une famille de composés présentant les propriétés de SIM (single ion magnet). Ces résultats sont intéressants, notamment en ce qui concerne des études théoriques sur le comportement magnétique particulier du  $\text{Co}^{2+}$  comme par exemple pour la compréhension de son anisotropie de spin.

Nous avons montré avec les composés **(16)**-**(18)** qu'il était possible de substituer par différents ligands l'ion cobalt lié au ThiaSO<sub>2</sub>. Par conséquent, il est possible d'évaluer l'influence de petites ou grandes modifications au niveau de la géométrie ou de la nature des atomes coordinants sur les propriétés magnétiques du  $\text{Co}^{2+}$ . Cette famille de complexes constitue donc une base solide pour l'étude de telles propriétés. D'autres complexes de ce type ont pu être isolés. Leurs propriétés magnétiques sont en cours d'étude et ainsi ne seront pas discutées ici.

## ***V-6-Conclusion***

Les synthèses utilisées aux chapitre II et transposées à l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , ont présenté une grande diversité au niveau de la chimie et des propriétés magnétiques intéressantes.

Un sel d'agrégat formé d'un cation à 14 atomes de cobalt et d'un anion à 4 atomes de  $\text{Co}^{2+}$  a pu être isolé. Sa synthèse « one pot » a été une surprise et un exemple rare pour ce type de réaction. Sur le plan structural, le composé **(14)** possède l'originalité d'être, à notre connaissance, le premier exemple d'une structure de type Anderson-Evens superposée, tous ions métalliques de transition confondus. L'instabilité thermodynamique de l'anion **(14b)** a été démontrée par remplacement du groupement  $\mu_4\text{-OH}^-$  par l'anion  $\mu_4\text{-F}^-$ . Comme au

chapitre II, la différence entre l'anion  $\mu_4\text{-OH}^-$  et  $\mu_4\text{-F}^-$  influe sur les propriétés, ici, la stabilité de l'anion **14b**.

L'importance de la dynamique de changement de conformation du  $\text{TiaSO}_2$  a été de nouveau observée et s'est révélée encore cruciale pour l'obtention ou non de certains complexes. L'utilisation de ligands chélatants permet de bloquer le macrocycle dans sa conformation 1, 2 alterné, empêchant l'obtention des composés **(14)** et **(15)**, et d'isoler une famille de complexes aux propriétés de « single ion magnet ». Le fait de pouvoir substituer à façon les ligands autour de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  permet dans un premier temps, de modifier aussi bien le mode de coordination que les propriétés électroniques de cet ion et dans un deuxième temps, de comparer les propriétés magnétiques des différents complexes obtenus. Ces résultats constituent une base forte intéressante pour la compréhension des propriétés magnétiques particulières de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .

## Références

- [1] Y. Bi, X. Wang, W. Liao, X. Wang, R. Deng, H. Zhang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11650.
- [2] A. Gehin, S. Ferlay, J. M. Harrowfield, D. Fenske, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 51, **2012**, 5481.
- [3] Y. Bi, S. Duab, W. Liao, *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 4724.
- [4] T. Kajiwara, T. Kobashi, R. Shinagawa, T. Ito, S. Takaishi, M. Yamashita, N. Iki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1765.
- [5] T. Kajiwara, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Chem. Lett.*, **2001**, 6.
- [6] K. Xiong, F. Jiang, Y. Gai, Z. He, D. Yuan, L. Chen, K. Su, M. Hong, *Cryst. Growth Des.*, 12, **2012**, 3335.
- [7] Y. Bi, W. Liao, G. Xu, R. Deng, M. Wang, Z. Wu, S. Gao, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, 49, **2010**, 7735.
- [8] L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pilet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 12445.
- [9] M. Lamouchi, E. Jeanneau, A. Brioude, A. Pillonnet, M. Martini, O. Stéphan, F. Meganem, G. Novitchi, D. Luneau, C. Desroches, *Dalton Trans.*, 41, **2012**, 2707.
- [10] P. A. Lorenzo-Louis, P. Gili, *Inorg. Chem.*, 2, **2000**, 185.
- [11] R. M. Wood, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 37, **1998**, 4149.
- [12] A. E. Martell, R. B. Smith, *Critical Stability Constants*, **1979**, Plenum Press, New York and London.
- [13] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garcia, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, 361, **2008**, 3432.
- [14] O. Kahn, *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, Inc.: New York, Weinheim, Cambridge, **1993**.
- [15] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, **2006**, Oxford University Press ; NewYork.
- [16] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, **2010**, 1224.
- [17] W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, **2010**, 18115.

[18] T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2011**, 15814.

[19] J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2011**, 20732.

[20] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.

**CONCLUSION**  
**GENERALE**

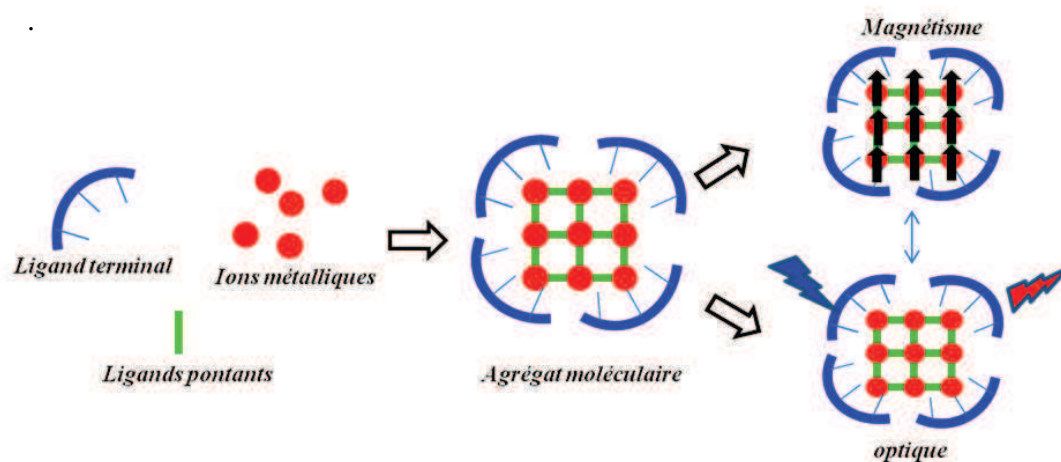
## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ma thèse était de synthétiser par les méthodes de la chimie de coordination, des agrégats polymétalliques à base de métaux de transitions pour des propriétés magnétiques et/ou optiques.

La méthode générale de synthèse des agrégats est basée sur l'utilisation de la liaison métal-ligand pour assembler les centres métalliques. Les réactions se font en solution, par simple mélange des réactifs et auto-assemblage, selon un processus de chimie douce de type « bottom-up ». Les agrégats sont isolés sous forme solide par cristallisation ce qui conduit à des agrégats de taille unique. Les conditions à réunir sont les suivantes :

(1) Un cœur polymétallique pontés par des ligands pontant de type hydroxo, oxo ou halogénure par exemple.

(2) Des ligands périphériques terminaux qui isolent l'agrégat de ses voisins.



**Figure 1:** Elaboration de complexe polymétallique.

Dans cet esprit nous avons donc choisi d'utiliser comme ligands périphériques, des macrocycles de la famille des calixarènes: le *p-tert*-sulfonylthiacalix[4]arène

- (i) Sa synthèse est bien décrite dans la littérature, relativement simple et notre laboratoire maîtrise les méthodes de fonctionnalisation.
- (ii) C'est une molécule encombrante qui doit permettre d'isoler les agrégats une fois formés.

- (iii) Ses homologues thiacalixarène et sulfoxycalixarène ont déjà été utilisés au laboratoire pour la formation d'agrégats comportant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .

Une fois synthétisés et caractérisés, les propriétés magnétiques et optiques des agrégats ont été évaluées.

Le premier chapitre résume les diverses réactions recensées pour les thiacalixarènes dans la littérature. Les différents modes de coordination et complexes de métaux de transitions décrits avec cette famille de ligand sont illustrés. Les propriétés physiques, magnétiques ou optiques, de certains complexes sont étudiées.

Le deuxième chapitre traite la synthèse et la caractérisation d'une famille de complexes tétranucléaires de  $\text{Mn}^{2+}$ . La propriété de luminescence inattendue, observée pour le composé **(1)**  $\{\text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2(\text{OH})\}^-$ ,  $\text{K}^+$  a pu être améliorée par substitution du groupement  $\mu\text{-OH}^-$  par un anion  $\mu\text{-F}^-$ . Différents facteurs moléculaires agissant sur les propriétés de luminescence à l'état solide ont pu être déterminés. Par exemple, l'interaction entre les atomes d'oxygène portés par les groupements sulfonyle du  $\text{ThiaSO}_2$  et le contre anion  $\text{K}^+$  a été démontré par la complexation de cet ion par un éther couronne. Dans la continuité de ce travail, l'observation qu'une solution de ces complexes  $\text{ThiaSO}_2/\text{Mn}^{2+}$  se colore en violet sous l'effet de la lumière ambiante, conduit au troisième chapitre.

Cette partie s'intéresse à la photo-réactivité en solution des complexes de manganèse précédemment synthétisés. Des phénomènes, activés par une irradiation lumineuse, tels que la photo-oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  et la dynamique de conformation du  $\text{ThiaSO}_2$  sont caractérisées. Le premier complexe mononucléaire de  $\text{Mn}^{3+}/\text{ThiaSO}_2$  est isolé et ouvre des perspectives sur une éventuelle application en photo-catalyse d'oxydation. Une étude étendue des réactions sous irradiation lumineuse, révèle la photo-réactivité générale de la famille des thiacalixarène. Ces résultats constituent un point fort de notre travail et ouvrent tout un champ d'études dans lequel nous nous sommes engagés. Des études sur la modification du *p-tert*-butylthiacalix[4]arène, afin d'obtenir un nouveau ligand, ont débouché sur la mise au point de la première méthode générale de mono-O-alkylation de ce type de macrocycle.

Enfin, les réactions faites avec l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  ont été transposées sur l'ion  $\text{Co}^{2+}$ . La réactivité différente de cet ion, a permis d'isoler différents agrégats de structures moléculaires originales. Par exemple, un sel d'agrégats est synthétisé « one pot » et est constitué d'un complexe à 14 ions  $\text{Co}^{2+}$  chargé positivement et d'un complexe à 4 ions  $\text{Co}^{2+}$  chargé négativement. Les différentes étapes réactionnelles de la formation de ces complexes ont été déterminées et ont permis l'élaboration de complexes di-nucléaires aux structures plus simples mais révélant des propriétés de « single ion magnet » (SIM).



Ce travail a confirmé la potentialité de la famille des thiacalixarène pour la formation de structure polymétallique de métaux de transitions. Chaque étude s'est avérée très intéressante et ouvre un vaste domaine d'étude. L'utilisation des propriétés optiques des composés ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>II</sup><sub>4</sub> devra être étudiée. Les propriétés de « single molecule magnet » des complexes ThiaSO<sub>2</sub>/Co<sup>II</sup><sub>2</sub>, et la photo-réactivité du macrocycle et de ses complexes devront être développées....

Les perspectives de ce travail sont donc étendues et laissent aisément envisager de nombreuses et nouvelles découvertes.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>1-MATERIELS.....</b>	<b>138</b>
<b>2-SYNTHESE</b>	
<b>2-1-Synthèse du ligand</b>	
• P-tert-butylthiacalix[4]arène.....	140
• 25,26,27,28-tétrahydroxythiacalix[4]arène.....	140
• P-tert-butyl sulfonylcalix[4]arène.....	141
<b>2-2-Synthèse de complexes tétranucléaire Mn<sup>2+</sup>/ThiaSO<sub>2</sub></b>	
• Synthèse du composé (1).....	141
• Synthèse du composé (2).....	142
<b>2-2-1-Echange de cation</b>	
• Synthèse du composé (3).....	142
• Synthèse du composé (4).....	142
• Synthèse du composé (5).....	143
<b>2-2-2-Synthèse des homologues Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup>- éther couronne</b>	
• Synthèse du composé (6).....	143
• Synthèse du composé (7).....	143
• Synthèse du composé (8).....	144
• Synthèse du composé (9).....	144
<b>2-3-Synthèse du complexe dinucléaire ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> (10).....</b>	<b>144</b>
<b>2-4-Synthèse du complexe ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> [1 :1]</b>	
• Composé (12).....	145
• Composé (13).....	145
<b>2-5- Difonctionnalisation du ThiaS.....</b>	<b>146</b>
<b>2-6- Monofonctionnalisation du ThiaS.....</b>	<b>148</b>
<b>2-7- Monofonctionnalisation du ThiaSO<sub>2</sub>.....</b>	<b>152</b>
<b>2-8-Synthèse de complexes Co<sup>2+</sup>/ThiaSO<sub>2</sub></b>	
• Synthèse du composé (14).....	153
• Synthèse du composé (15).....	153
• Synthèse du composé (16).....	153
• Synthèse du composé (17).....	154
• Synthèse du composé (18).....	154

## 1-MATERIELS

Tous les produits chimiques et les solvants commerciaux ont été utilisés sans purification.

Au cours de ce travail l'appareillage suivant a été utilisé :

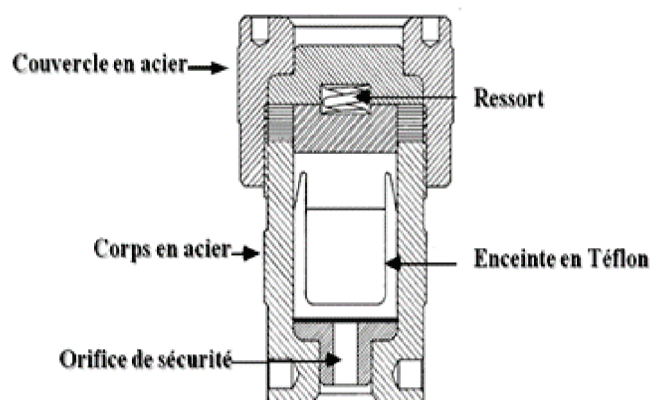
- ✓ **Point de fusion:** Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil Büchi 540.
- ✓ **Chromatographies CCM:** Les chromatographies analytiques sur plaques ont été réalisées sur des plaques Polygram – SII G/UV 254, couvert par 0,2mm de gel de silice avec un indicateur de fluorescence.
- ✓ **Chromatographies sur colonne:** Les chromatographies sur colonne ont été faites sur gel de silice pore 60°. Les conditions d'élution sont précisées dans chaque cas.
- ✓ **Spectroscopie Infrarouges:** Les spectres ont été effectués sur un spectromètre NICOLET 380.
- ✓ **Spectroscopie UV-visibles:** Les spectres ont été réalisés sur un appareil UVMC, Safas.
- ✓ **Spectrométrie de masse:** Les spectres ont été effectués sur un micro TOF-QII – spectromètre de masse Bruker (source ESI) du centre commun de spectrométrie de masse de l'Université Lyon 1 (ICBMS UMR-5246).
- ✓ **Diffraction des rayons X monocristal:** Les déterminations des structures moléculaires par DRX sur monocristal ont été réalisées sur un diffractomètre Gemini kappa-geometry (Agilent Technologies UK Ltd) équipé par un détecteur Atlas CDD en utilisant la radiation Mo ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ). La résolution des structures a été effectuée par méthode directe avec SIR97 et l'affinement a été réalisé par le logiciel CRYSTALS software.
- ✓ **Mesures magnétiques:** Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été réalisées sur des poudres polycristallines et sur un magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS-XL. Les mesures en courant alternatif ont été effectuées sur une plage de température de 1,8 à 10K et en surimposant un champ magnétique alternatif de 2,8Oe dans une gamme de fréquence de 1-1500Hz. Les courbes d'aimantation ont été enregistrées à 2 et 5K entre 0 et 5 Tesla. Toutes les données ont été corrigées de la contribution diamagnétique qui a été estimée grâce aux constantes de Pascal<sup>1</sup>.
- ✓ **RMN:** Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN 1H) et du carbone (RMN 13C) ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker (300Mhz). La nature des solvants deutérés utilisés est précisée pour chaque produit.
- ✓ **RPE:** Les spectres de Résonance paramagnétique électronique ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker E500-ELEXYS en utilisant un contrôleur de température ER 413VT.

---

<sup>1</sup> Pascal, P., Ann. Chim. Phys., 1910, 19, 5.

La fréquence en mode perpendiculaire utilisée est de 9,6 GHz et celle en mode parallèle est de 9,38 GHz.

- ✓ **Luminescence:** Les spectres d'excitation et d'émission ont été exécutés par un fluorimètre Cary Eclipse. Quelques spectres ont été enregistrés en utilisant comme source d'excitation une lampe de Xe à 300 nm choisi par le monochromateur Gemini 180 Jobin-Yvon. La photoluminescence a été collectée par une fibre optique et analysé par le monochromateur TRIAX 320 Jobin-Yvon.
- ✓ **Diodes utilisées pour les réactions d'illumination:** La diode utilisée est une LZ4-00UA00 (LED ENGIN). La puissance d'éclairage à 400 nm pour notre dispositif est d'environ 6W.
- ✓ **bombes solvothermales :** Les autoclaves utilisés ont une capacité de 20 ml. L'enceinte réactionnelle est un pot en Téflon (figure I) qui nécessite un lavage soigneux après chaque manipulation. Un lavage avec HCl concentré, eau et acétone puis un séchage à l'étuve sont recommandés.



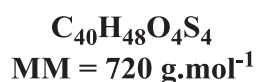
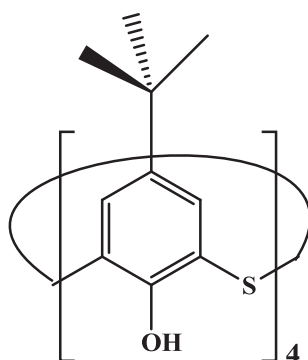
**Figure I:** Schéma d'une bombe solvothermale.

- ✓ **Étuve:** Les autoclaves sont chauffés dans une étuve programmable Memmert (Model 100-800).

## 2-SYNTHESES

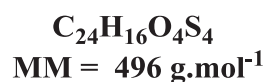
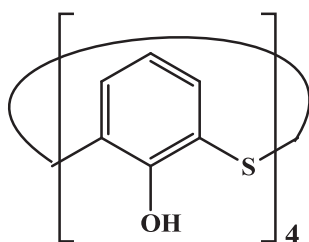
### 2-1-Synthèse du ligand

#### p-tert-butylthiacalix[4]arène



La synthèse ainsi que les caractéristiques physico-chimiques sont décrites dans la littérature<sup>2</sup>.

#### 25,26,27,28-tétrahydroxythiacalix[4]arène

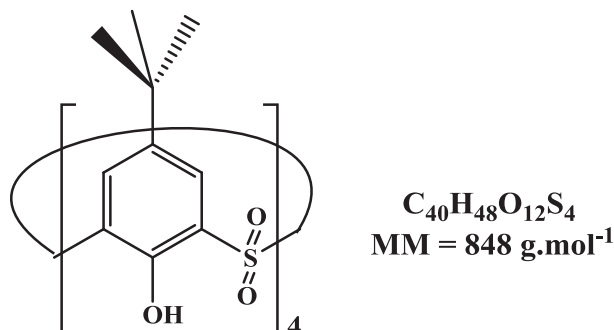


4g (0,022 mole) de p-tert-butylthiacalixarène sont mis en suspension dans 120 ml de 1,2-dichloroéthane sous atmosphère inerte à 0°C. 12,1g (0,091 mole) de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) et 2,7g (0,028 mole) de phénol sont ajoutés. Le mélange est agité 3 jours à température ambiante puis hydrolysé doucement avec 30 ml d'eau. La phase aqueuse est lavée avec 3×30 ml de CHCl<sub>3</sub>. Les phases organiques sont réunies, lavées avec 3×50 ml H<sub>2</sub>O puis séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution est concentré jusqu'à l'obtention d'une huile qui est reprise dans l'acétone. Le précipité blanc formé est filtré pour donner une poudre blanche (m<sub>obtenu</sub> = 2,2g). Rdt = 79,8%.

<sup>2</sup> H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Tetrahedron Lett., 38, 1997, 3971.

RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm : 6,77 (t, 4H, ArH), 7,62 (d, 8H, ArH), 9,46 (s, 4H, OH).

### p-tert-butyl sulfonylcalix[4]arène



3g (0,04 mole) de p-tert-butylthiacalixarène sont dissous dans un mélange de 90 ml de  $\text{CHCl}_3$  et 50 ml d'acide acétique. 6g (0,04 mole) de  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et 15 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% sont ajoutés. Après 24h d'agitation sous reflux, une évaporation est réalisée pour enlever le  $\text{CHCl}_3$ . Après ajout de l'eau un précipité blanc est recueilli puis lavé avec du méthanol pour donner une poudre blanche. ( $m_{\text{obtenu}} = 2,4\text{g}$ ). Rdt = 68%.

RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm: 1,27 (s, 36H), 8,03 (s, 8H, ArH).

La synthèse ainsi que les caractéristiques physico-chimiques sont décrites dans la littérature<sup>3</sup>.

## 2-2-Synthèse de complexes tétranucléaire $\text{Mn}^{2+}/\text{ThiaSO}_2$

### Synthèse du composé (1)<sup>4</sup>

0,05g (0,059 mmole) de  $\text{ThiaSO}_2$  sont placés en bombe avec 0,05g (0,252 mmole) de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans 10 ml du méthanol et 1 ml d'eau en présence du KOH (0,02g, 0,357mmole) ou du KSCN (0,02g, 0,206 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours et refroidi lentement sur une durée de 24h. Des cristaux jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 35%.

- IR  $v_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), séché à 150°C pendant 24 heures: 3540, 2958, 2908, 2872, 1605, 1519, 1455, 1356, 1325, 1256, 1221, 1192, 1135, 1085, 906, 847, 795, 747, 649, 628, 561, 521, 485, 419.

- Spectre de masse:  $m/z$  ESI (-) : 1925,1 [ $\text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2\text{OH}$ ]

<sup>3</sup> N. Iki, H. Kumagai, N. Morohashi, K. Ejima, M. Hasegawa, S. Miyanari, S. Miyano, Tetrahedron Lett, 39,1998, 7559.

<sup>4</sup> M. Lamouchi, E. Jeanneau, A. Brioude, A. Pillonnet, M. Martini, O. Stéphan, F. Meganem, G. Novitchi, D. Luneau, C. Desroches, Dalton Trans., 41, 2012, 2707.

-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal

- Analyse thermique (DSC) : stabilité >300°C

### **Synthèse du composé (2)**

0,05g (0,059 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,05g (0,252 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 1 ml d'eau en présence du KF (0,02g, 0,357mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur 24h. Des cristaux jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 40%.

- IR vmax (cm<sup>-1</sup>), séché à 150°C pendant 24 heures: 2958, 2908, 2872, 1605, 1519, 1455, 1356, 1325, 1256, 1221, 1192, 1135, 1085, 906, 795, 747, 649, 628, 561, 521, 485, 419.

- Spectre de masse: m/z ESI (-) : 1927,09 [(Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F)]<sup>-</sup>.

-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal

- Analyse thermique : stabilité >300°C

## **2-2-1-Echange de cation**

### **Synthèse du composé (3)**

0,04g (0,047 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés dans une bombe solvothermale avec 0,032g (0,16 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 0,2 ml d'eau en présence du LiF (0,004g, 0,14 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes claires sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 30%.

- IR vmax (cm<sup>-1</sup>), séché à 150°C pendant 24 heures: 2958, 2908, 2872, 1605, 1519, 1455, 1356, 1325, 1256, 1221, 1192, 1135, 1085, 906, 795, 747, 649, 628, 561, 521, 485, 419.

- Analyse élémentaire calculée C<sub>82</sub>H<sub>100</sub>S<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>Li<sub>1</sub> (M = 1971.9 g.mol<sup>-1</sup>)(%): C, 49,9; H, 5,11; trouvée: C, 50,10; H, 5,21.

### **Synthèse du composé (4)**

0,04g (0,047 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,034g (0,17 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 0,2 ml d'eau en présence du NaF (0,004g, 0,1 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes claires sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 40%.

- Le spectre infra-rouge est identique à celui du composé (3).

- Analyse élémentaire calculée C<sub>82</sub>H<sub>100</sub>S<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>Na<sub>1</sub> (M = 1987.9 g.mol<sup>-1</sup>) (%): C, 49,54; H, 5,07; trouvée: C, 49,71; H, 5,09.

-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal



**Synthèse du composé (5)**

0,05g (0,059 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,05g (0,252 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 1 ml d'eau en présence du CsF (0,032g, 0,21 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes claires sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 45%.

- *Le spectre infra-rouge* est identique à celui des composés (3) et (4).

- *Analyse élémentaire* calculée C<sub>82</sub>H<sub>100</sub>S<sub>8</sub>O<sub>24</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>Cs<sub>1</sub> (M = 2097,87g.mol<sup>-1</sup>) (%): C, 46,94; H, 4,80; trouvée: C, 47,01; H, 4,86.

**2-2-2-Synthèse des homologues Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup>- éther couronne****Synthèse du composé (6)**

0,025g (0,029 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,025g (0,12 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 2 ml d'eau en présence du LiF (0,003g, 0,12 mmole) et du benzo-15-éther couronne-5 (0,04g, 0,18 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 20%.

-*IR vmax (cm<sup>-1</sup>)*: 2958, 1604, 1516, 1458, 1362, 1330, 1260, 1220, 1196, 1136, 1084, 906, 834, 796, 712, 650, 626.

-*Analyse élémentaire* calculée C<sub>94</sub>H<sub>116</sub>S<sub>8</sub>O<sub>29</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>Li<sub>1</sub> (M = 2212,15g.mol<sup>-1</sup>) (%): C, 51,03; H, 5,28; trouvée: C, 50,95; H, 5,22.

**Synthèse du composé (7)**

0,05g (0,058 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,04g (0,2 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 2 ml d'eau en présence du NaF (0,006g, 0,14 mmole) et du benzo-15-éther couronne-5 (0,04g, 0,18 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 15%.

-*IR vmax (cm<sup>-1</sup>)*: 2958, 1604, 1516, 1458, 1362, 1330, 1260, 1220, 1196, 1136, 1084, 906, 834, 796, 712, 650, 626.

-*Analyse élémentaire* calculée C<sub>94</sub>H<sub>116</sub>S<sub>8</sub>O<sub>29</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>Na<sub>1</sub> (M = 2228,2g.mol<sup>-1</sup>) (%): C, 50,67; H, 5,24; trouvée: C, 50,55; H, 5,18.

- *Structure diffraction des Rayons X sur monocristal mais avec le 18-crown-6.*

**Synthèse du composé (8)**

0,025g (0,029 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,025g (0,12 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 2 ml d'eau en présence du KF (0,01g, 0,172 mmole) et du 18-éther couronne-6 (0,045g, 0,17 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 35%.

- IR v<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 2956, 1606, 1518, 1394, 1360, 1330, 1298, 1264, 1220, 1196, 1136, 1088, 952, 906, 836, 794, 650, 626.

- Analyse élémentaire calculée C<sub>92</sub>H<sub>120</sub>S<sub>8</sub>O<sub>30</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>K<sub>1</sub> (M= 2240,32 g.mol<sup>-1</sup>) (%): C, 49,32; H, 5,39; trouvée: C, 49,12; H, 5,36.

- Structure diffraction des Rayons X sur monocristal

**Synthèse du composé (9)**

0,025g (0,029 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés en bombe avec 0,025g (0,12 mmole) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 2 ml d'eau en présence du CsF (0,016g, 0,105 mmole) et du 18-éther couronne-6 (0,07g, 0,265mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 3 jours suivi d'un refroidissement lent sur une nuit. Des cristaux jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 25%

- IR v<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 2956, 1606, 1518, 1394, 1360, 1330, 1298, 1264, 1220, 1196, 1136, 1088, 952, 906, 836, 794, 650, 626.

- Analyse élémentaire calculée C<sub>92</sub>H<sub>120</sub>S<sub>8</sub>O<sub>30</sub>Mn<sub>4</sub>F<sub>1</sub>Cs<sub>1</sub> (M = 2334,13 g.mol<sup>-1</sup>) (%): C, 47,34; H, 5,18; trouvée: C, 47,22; H, 5,17.

**2-3-Synthèse du complexe dinucléaire ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> (10)**

1g (1,18 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont dissous dans 50 ml de CHCl<sub>3</sub> avec 0,2 ml de Et<sub>3</sub>N. 0,74g (2,9 mmole) de nitrate de manganèse sont dissous dans le minimum de méthanol. Les deux solutions sont mélangées et chauffées sous azote pendant une heure. Le mélange est évaporé. Le produit est recristallisé dans un minimum de DMF. Des cristaux blancs sont recueillis, puis lavés avec du méthanol froid et enfin séché sous vide. Rdt = 80 %.

Remarque : le produit dissous dans la DMF doit être gardé à l'abri de la lumière sous atmosphère neutre de préférable.

- *IR vmax (cm<sup>-1</sup>)*: 2961, 2872, 1645, 1603, 1491, 1437, 1388, 1364, 1313, 1259, 1222, 1195, 1164, 1153, 1136, 1112, 1083, 972, 930, 902, 865, 838, 792, 748, 675, 638, 621.

- *RPE* (Chap III) et *Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

#### **2-4-Synthèse du complexe ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> [1 :1]**

0,02g (0,08 mmole) de nitrate de manganèse, 0,07g (0,08 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont dissous dans 12 ml de DMF. 20 µL d'Et<sub>3</sub>N sont ajoutées à la solution. La solution est mise sous une irradiation lumineuse (400 nm) pendant 20 min. La solution initialement jaune devient couleur violet foncé.

- *IR vmax (cm<sup>-1</sup>)*: 2957, 2869, 1661, 1605, 1517, 1392, 1363, 1331, 1394, 1260, 1222, 1195, 1135, 1086, 836, 807, 792, 765, 735, 664, 650, 626.

- *RPE* (Cf Chap III)

#### **Synthèse du composé (12)**

0,02g (0,08 mmole) de nitrate de manganèse, 0,07g (0,08 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont dissous dans 12 ml de DMF. Après la dissolution totale des réactifs par agitation, la solution est mise sous une irradiation lumineuse (400 nm) pendant 20 min. La solution initialement jaune devient couleur violet foncé. Après 24 h des cristaux violets sont recueilli. Rdt = 60%.

-*Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

#### **Synthèse du composé (13)**

0,04g (0,16 mmole) de nitrate de manganèse, 0,14 g (0,16 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> et 0,06 g (0,23 mmole) de triphénylphosphine sont dissous dans 10 ml de DMF avec 20 µl d'Et<sub>3</sub>N. Après la dissolution totale des réactifs par agitation, la solution est mise sous une irradiation lumineuse (400 nm) pendant 30 min. La solution initialement jaune devient couleur violet foncé. Après 24 h des cristaux violets sont recueilli puis lavé avec de l'eau et du méthanol. Rdt = 45%.

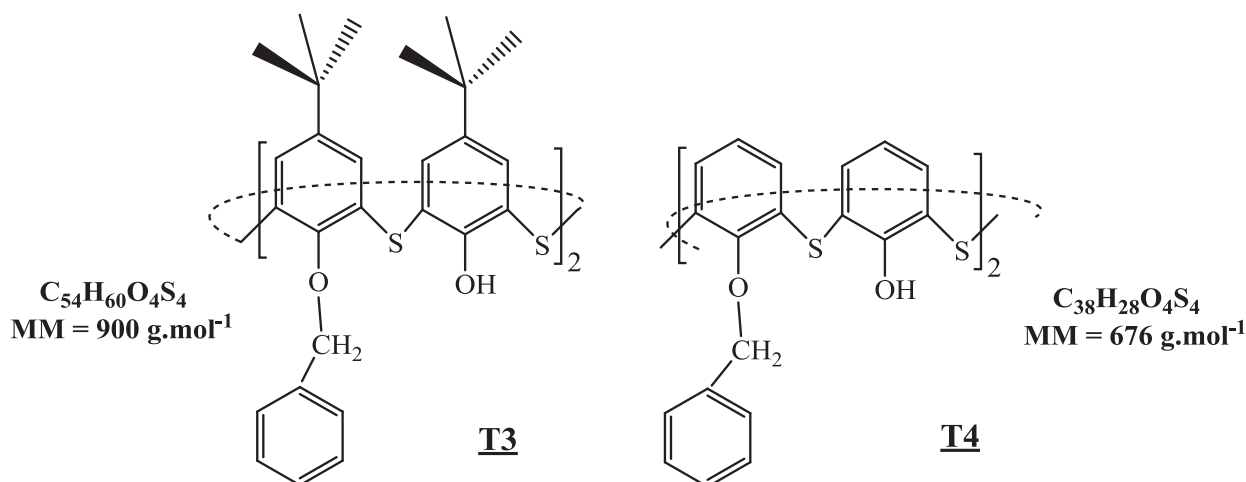
- *Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*



-  $RMN^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

7,45 (d, 6H, Ar), 7,41 (d, 6H, Ar), 5,20 (s, 4H, -O-CH<sub>2</sub>), 4,46 (q, 4H, J=7,05Hz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,45 (t, 6H, J=7,3Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-27-benzoyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene et du 25-27-(benzoyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene.**



**Composé (T3)**

-Rendement : 86,4%

-  $RMN^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

7,67 (s, 4H, Ar), 7,63 (d, 4H, J=6,78Hz, Ar), 7,32 (t, 6H, J=7,15Hz, Ar), 6,95 (s, 4H, Ar), 5,49 (s, 4H, -O-CH<sub>2</sub>), 1,33 (s, 18 H C-CH<sub>3</sub>), 0,78 (s, 18 H C-CH<sub>3</sub>).

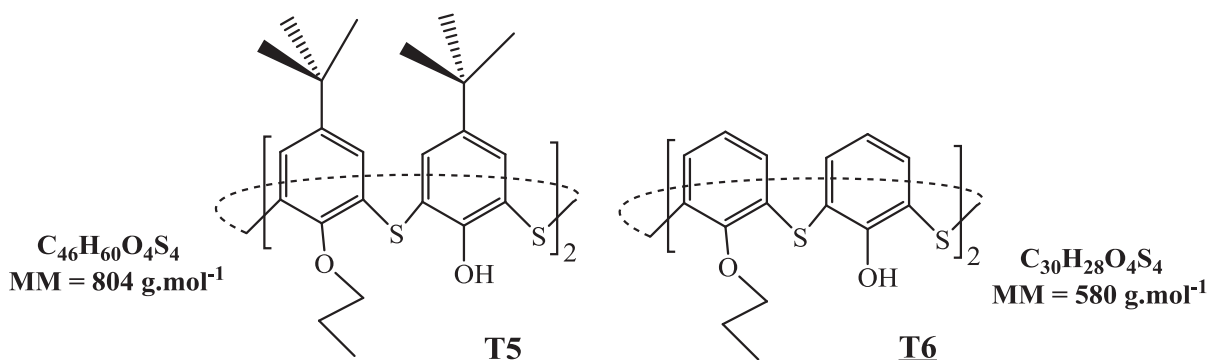
**Composé (T4)**

-Rendement : 58 %

- $RMN^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta$  = 7,61 (m, 6H, Ar), 7,33 (m, 6H, Ar), 6,83 (m, 6H, Ar), 6,75 (t, 2H, J=7,5Hz, Ar), 6,54 (t, 2H, J=7,5Hz, Ar), 5,46 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>).

**5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-27-propoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene et du 25-27-propoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene**



**Composé (T5)**

-Rendement : 68%

-RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

7,67 (s, 4H, Ar), 7,47 (s, 4H, Ar), 4,47 (t, 4H,  $J=6,8\text{Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>), 2,05 (m, 4 H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,35 (s, 18 H C-CH<sub>3</sub>), 1,17 (t, 6 H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,81 (s, 18 H C-CH<sub>3</sub>).

**Composé (T6)**

-Rendement : 74 %

-RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

7,61 (s, 4H, Ar), 7,59 (s, 4H, Ar), 6,75 (t, 4H,  $J=7,9\text{Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>), 2,2 (m, 4 H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,23 (t, 6 H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**2-6- Monofonctionnalisation du ThiaS**<sup>5</sup>

• **Méthode A**

0,0048 mole de thiacalixarène di-alkylé et 0,14 mole de chlorure ou de bromure de tetrabutylammonium sont dissous dans 6ml de DMF. Le milieu réactionnel est chauffé pendant 16 heures à 120°C puis hydrolysé avec 50 ml d'une solution de HCl (1M). Le précipité formé est filtré puis repris dans 50 ml de  $CHCl_3$  et lavé par 50 ml d'eau puis 50 ml d'une solution Brine. La phase organique est ensuite séchée sur  $MgSO_4$ , concentré puis précipité avec du méthanol. Le produit est recristallisé dans l'acétone donne une poudre blanche cristalline (Rdt 70-95%) d'un thiacalixarène 25-mono-O-alkylé pur (Composés **T7-T12**).

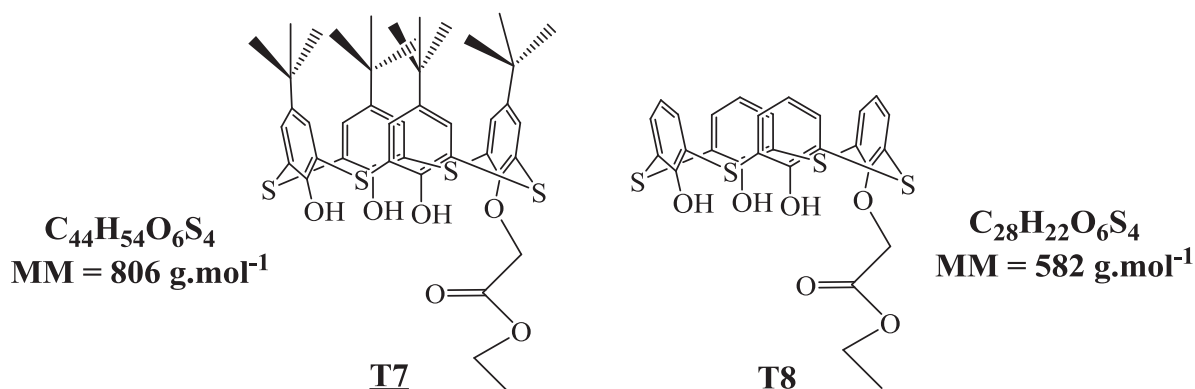
<sup>5</sup> M. Lamouchi, E. Jeanneau, R. Chiriac, D. Ceroni, F. Meganem, A. Brioude, A. W. Coleman, C. Desroches, Tetrahedron Lett. 53, 2012, 2088.

- **Méthode B**

0,0048 mole de thiacalixarène di-alkylé et 0,14 mole de chlorure ou de bromure de tetrabutylammonium sont dissous dans le minimum du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après l'évaporation du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  le mélange est chauffé pendant 4 heures à  $120^\circ\text{C}$  puis après refroidissement est dissous dans 50 ml du  $\text{CHCl}_3$  puis lavé par 50 ml d'eau et 50 ml d'une solution Brine. La phase organique est ensuite séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , concentré puis précipité avec du méthanol. Le produit est recristallisé dans l'acétone donne une poudre blanche cristalline (Rdt 70-95%) d'un thiacalixarène 25-mono-O-alkylé pur (Composés **T7-T12**).

*Remarque:* La méthode B est plus simple. Il est possible d'obtenir des cristaux du sel de tetrabutylammonium par diffusion d'acetate d'éthyl dans la solution de chloroforme.

**5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-(ethoxycarbonyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene et du 25-(ethoxycarbonyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene.**



**Composé (T7)**

-Rendement : 95 %

-Point de fusion :  $320^\circ\text{C}$

-RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta$  = 9,53 (s, 2H, -OH), 9,23 (s, 1H, -OH), 7,62 (m, 6H, Ar), 7,58 (2s, 2H, Ar), 5,21 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 4,45 (q, 2H, J=7,05Hz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,42 (t, 3H, J=7,3Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,22 (s, 9 H C-CH<sub>3</sub>), 1,21 (s, 18 H C-CH<sub>3</sub>), 1,18 (s, 9 H C-CH<sub>3</sub>).

-RMN  $^{13}C$  dans  $CDCl_3$  à 75 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 169,6$  (O=C-O), 158,06 (Ar C-O-Acetate), 157,7, 156,73 (Ar C-OH), 137,12, 136,5, 136,27 (Ar CH), 128,47 (Ar C-S), 121,65, 121,07, 121,02 (Ar C-tertbutyl), 72,47 (Ar-O- $\underline{CH_2}$ ), 62,02 (O- $\underline{CH_2}$ -C), 34,75, 34,45, 34,4 (tert-butyl C), 31,6, 31,57, 31,33 (tert-butyl  $CH_3$ ), 14,66 (- $CH_3$ ).

-Spectre de masse:  $m/z$  ESI (+) : 807 [M+H] $^+$ , 1635,5[2M+Na] $^+$ .

ESI (-) : 805[M-H] $^-$ .

-IR  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) : 3332, 2958, 1751, 1447, 1211, 1095, 893, 743, 553.

### **Composé (T8)**

-Rendement : 71%

-Point de fusion : 219°C

-RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 9,04$  (m, 3H, -OH), 7,6 (m, 6H, Ar), 7,51 (m, 2H, Ar), 6,92 (t, 1H, Ar), 6,7 (m, 3H, Ar), 5,21 (s, 2H, -O- $\underline{CH_2}$ ), 4,46 (q, 2H,  $J=7,2Hz$ , -O- $\underline{CH_2}$ - $CH_3$ ), 1,44 (t, 3H,  $J=7,2Hz$ , - $\underline{CH_2}$ - $CH_3$ ).

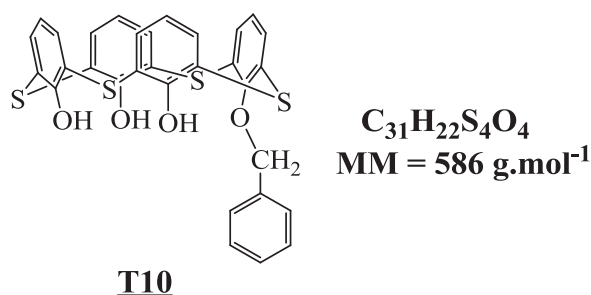
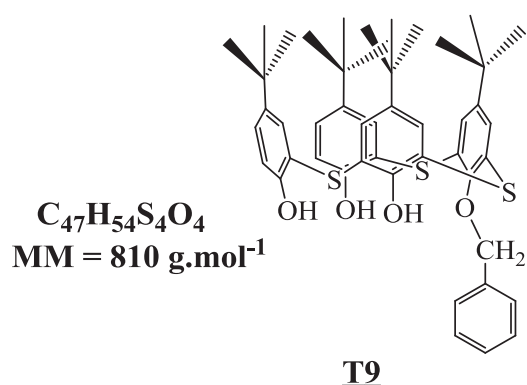
-RMN  $^{13}C$  dans  $CDCl_3$  à 75 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 169,09$  (O=C-O), 159,89 (Ar C-O-Acetate), 158,77, 158,08 (Ar C-OH), 139,22, 138,55, 138,39 (Ar CH), 128,83 (Ar C-S), 126,57, 121,52, 121,11 (Ar C-H), 72,24 (Ar-O- $\underline{CH_2}$ -), 61,73 (O- $\underline{CH_2}$ -C), 14,16 (- $CH_3$ ).

-Spectre de masse:  $m/z$  ESI (+) : 583 [M+H] $^+$ , 605[M+Na] $^+$ , 621[M+K] $^+$

-IR  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) : 3280, 1745, 1414, 1190, 825, 730.

### **5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-(benzoyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene et du 25-(benzoyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene.**



### **Composé (T9)**

-Rendement : 78%

-Point de fusion : 274,8°C

-RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm



$\delta = 8,89$  (s, 1H, -OH), 7,7 (m, 2H, Ar), 7,55 (m, 4H, Ar), 7,49 (m, 4H, Ar), 7,4 (m, 3H, Ar), 5,34 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 1,12 (t, 36H, -C-CH<sub>3</sub>)

-RMN <sup>13</sup>C à 75 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 157,49$  (C-O-Benzyl), 156,64, 156,04 (Ar C-OH), 136,54, 135,82, 135,66 (Ar C-H), 129,4 (Ar C-S), 128,72, 128,63, 128,58 (Benz C-H), 122,19 (Ar C-CH<sub>2</sub>), 120,24, 120,64, 120,83 (Ar C-tertbutyl), 79,67 (O-CH<sub>2</sub>), 34,42, 34,10, 34,05 (tert-butyl C-), 31,74, 31,69, 31,51 (tert-butyl CH<sub>3</sub>).

-Spectre de masse: m/z ESI(+); m/z = 811 [M+H]<sup>+</sup>, 833[M+Na]<sup>+</sup>.

-IR v<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3332, 2961, 1457, 1236, 887, 746, 550.

### **Composé (T10)**

-Rendement : 63%

-Point de fusion : 249 °C

- RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

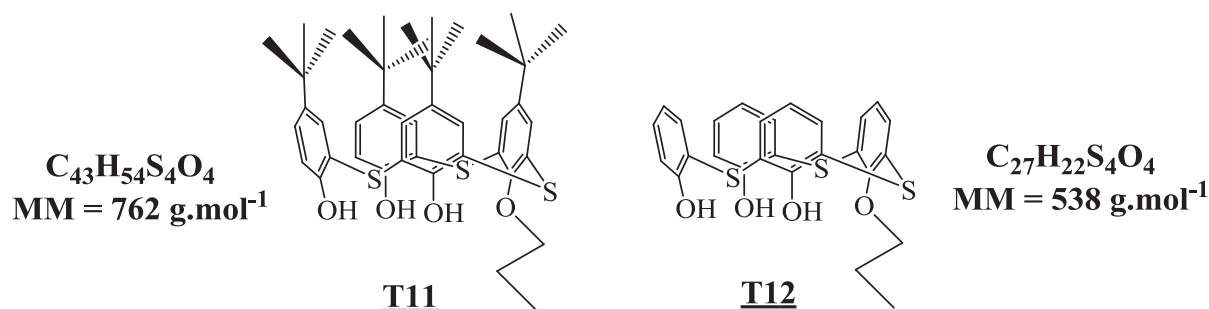
$\delta = 9,47$  (s, 1H, -OH), 8,60 (s, 2H, -OH), 7,61 (m, 6H, Ar), 7,53 (d, 2H, J=7,9Hz, Ar), 7,44 (d, 3H, J=7,9Hz, Ar), 6,93 (t, 1H, J=7,5Hz, Ar), 6,73 (m, 4H, Ar), 5,41 (s, 2H O-CH<sub>2</sub>).

- Spectre de masse: m/z ESI (+) : 587,1 [M+H]<sup>+</sup>, 609,1[M+Na]<sup>+</sup>, 1194,7[2M+Na]<sup>+</sup>

ESI (-) : 585,1[M-H]<sup>-</sup>

-IR v<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3304, 1561, 1426, 1371, 1319, 1242, 1067, 966, 730, 473.

### **5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-propoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene et du 25-propoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene**



### **Composé (T11)**

Rendement : 75 %

Point de fusion : 247 °C

RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 9,27$  (s, 1H, -OH),  $9,14$  (s, 1H, -OH),  $7,56$  (m, 4H, Ar),  $7,51$  (m, 4H, Ar),  $4,28$  (t, 2H,  $J=6,6\text{Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>),  $2,139$  (m, 2 H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $1,59$  (m, 39 H -CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C à 75 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 157,12$  (Ar C-O-propyl),  $149,38$ ,  $143,98$  (Ar C-OH),  $136,49$ ,  $136,24$ ,  $136,14$  (Ar CH),  $128,86$  (Ar C-S),  $121,28$ ,  $121,17$ ,  $120,84$  (Ar C-tertbutyl),  $80,49$  (O-CH<sub>2</sub>),  $34,84$ ,  $34,56$ ,  $34,5$  (tert-butyl C-),  $31,73$ ,  $31,67$ ,  $31,48$  (tert-butyl CH<sub>3</sub>),  $23,53$  (CH<sub>2</sub>),  $10,9$  (propyl CH<sub>3</sub>).

Spectre de masse: m/z ESI (+) : 763,3 [M+H]<sup>+</sup>, 785,3[M+Na]<sup>+</sup>

ESI (-) : 761,3[M-H]<sup>-</sup>

IR v<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) : 3286, 2952, 1457, 1248, 988, 890, 743.

### **Composé (T12)**

-Rendement : 75 %

-Point de fusion : 247 °C

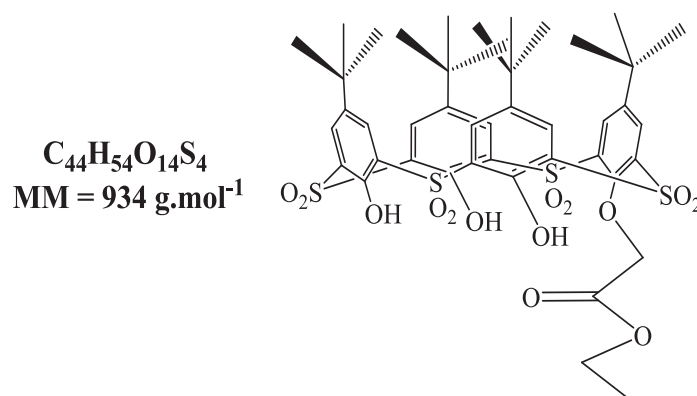
-RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz,  $\delta$  en ppm

$\delta = 157,12$  (Ar C-O-propyl),  $149,38$ ,  $143,98$  (Ar C-OH),  $136,49$ ,  $136,24$ ,  $136,14$  (Ar CH),  $128,86$  (Ar C-S),  $121,28$ ,  $121,17$ ,  $120,84$  (Ar C-tertbutyl),  $80,49$  (O-CH<sub>2</sub>),  $34,84$ ,  $34,56$ ,  $34,5$  (tert-butyl C-),  $31,73$ ,  $31,67$ ,  $31,48$  (tert-butyl CH<sub>3</sub>),  $23,53$  (CH<sub>2</sub>),  $10,9$  (propyl CH<sub>3</sub>).

## **2-7- Monofonctionnalisation du ThiaSO<sub>2</sub>**

### **5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25- (ethoxycarbonyl)methoxy-2,8,14,20 tetrasulfonylcalix[4]arene**

#### **Composé (T01)**



0,5g (0,062 mmole) de thiacalix[4]arène monoacétate sont dissous dans 30 ml de CHCl<sub>3</sub>. 20 ml d'acide acétique et 15 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont ajoutés à cette solution. Après 24h d'agitation sous reflux

une évaporation est réalisée pour enlever le  $\text{CHCl}_3$ . Après ajout d'eau, un précipité blanc est filtré puis lavé avec du méthanol ( $m_{\text{obtenu}} = 0,55\text{g}$ )

*-Rendement* : 94%.

*-RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  à 300 MHz,  $\delta$  en ppm*

$\delta = 8,38$  (s, 2H, Ar),  $8,13$  (d, 4H, Ar),  $7,88$  (s, 2H, Ar),  $4,95$  (s, 2H, -O- $\text{CH}_2$ ),  $4,23$  (q, 2H,  $J=7,5\text{Hz}$ , -O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ),  $1,38$  (s, 9 H C- $\text{CH}_3$ ),  $1,3$  (m, 12H C- $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ),  $1,22$  (m, 18 H C- $\text{CH}_3$ ).

*-Spectre de masse: m/z* ESI (+) :  $935,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $957,2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  
 $1869,3$   $[2\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $1890,8$   $[2\text{M}+\text{H}]^+$   
 ESI (-) :  $933,2$   $[\text{M}-\text{H}]^-$

## **2-8-Synthèse de complexes $\text{Co}^{2+}/\text{ThiaSO}_2$**

### **Synthèse du composé (14)**

$0,07\text{g}$  ( $0,082$  mmole) de  $\text{ThiaSO}_2$  et  $0,04\text{g}$  ( $0,19$  mmole) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont mis en suspension dans un mélange de méthanol ( $10\text{ml}$ ) et d'eau ( $1\text{ml}$ ).  $0,3$  ml de pyridine est ajouté et le mélange est chauffé pendant 24heures en condition solvothermales. Après un refroidissement de 24h, des cristaux rouges sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 20%.

*Spectre de masse: m/z* ESI(+)  $m/z = 3575, 3589, 3603, 3617$   
 ESI(-)  $m/z = 1941,9$

*-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

### **Synthèse du composé (15)**

$0,07\text{g}$  ( $0,082$  mmole) de  $\text{ThiaSO}_2$  sont placés dans un autoclave avec  $0,04\text{g}$  ( $0,19$  mmole) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans  $10$  ml du méthanol et  $1$  ml d'eau en présence du  $0,3$  ml ( $3,7$  mmole) de pyridine. Le mélange est placé à  $170^\circ\text{C}$  pendant 6 jours puis refroidi lentement pendant 24 heures. Des cristaux marron-rouge sont collectés et lavés avec du méthanol. Rdt = 55%.

*-Spectre de masse: m/z* ESI(-)  $m/z = 1941,9$

*-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

### **Synthèse du composé (16)**

$0,07\text{g}$  ( $0,082$  mmole) de  $\text{ThiaSO}_2$  sont placés dans un autoclave avec  $0,04\text{g}$  ( $0,19$  mmole) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans  $10$  ml du méthanol et  $1$  ml d'eau en présence du  $0,3$  ml ( $3,7$  mmole) de pyridine. Le mélange est placé à  $170^\circ\text{C}$  pendant 2 heures suivi d'un refroidissement sur 12

heures. La bombe est laissée pendant 12h à température ambiante avant ouverture. Des cristaux rouges sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 35%.

*-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

### **Synthèse du composé (17)**

0,07g (0,082 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés dans un autoclave avec 0,04g (0,19 mmole) de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 1 ml d'eau en présence du 0,05 ml (0,62 mmole) de la pyridine et du 0,1 g de 2,2'-bipyridine (0,64 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 48 heures suivi d'un refroidissement lent sur 24 heures. Des cristaux sous forme d'aiguilles jaunes sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 60-70%

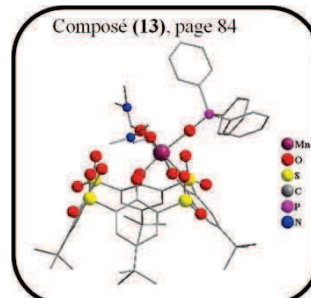
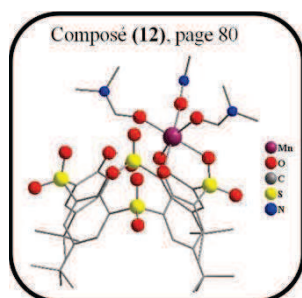
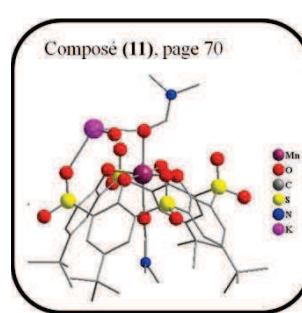
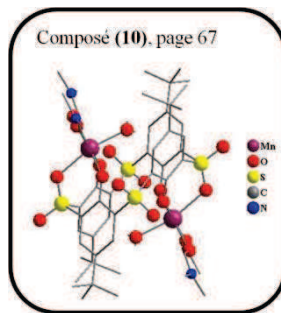
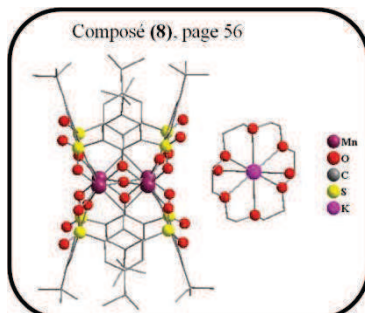
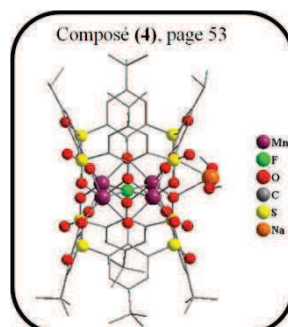
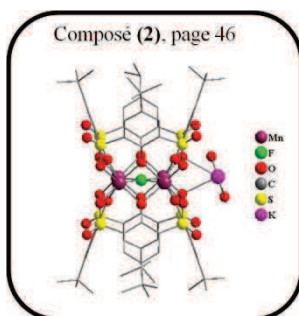
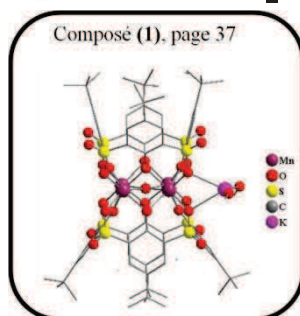
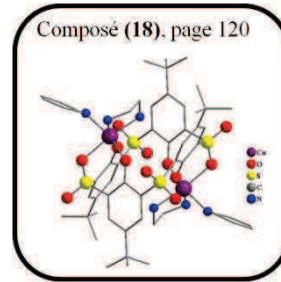
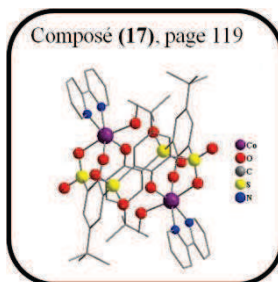
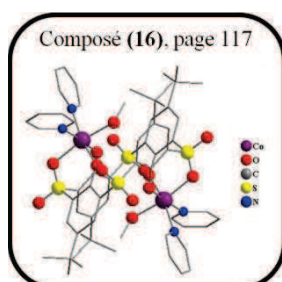
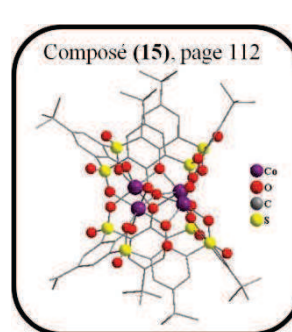
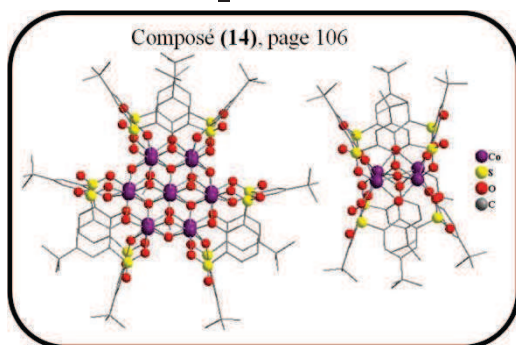
*-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

### **Synthèse du composé (18)**

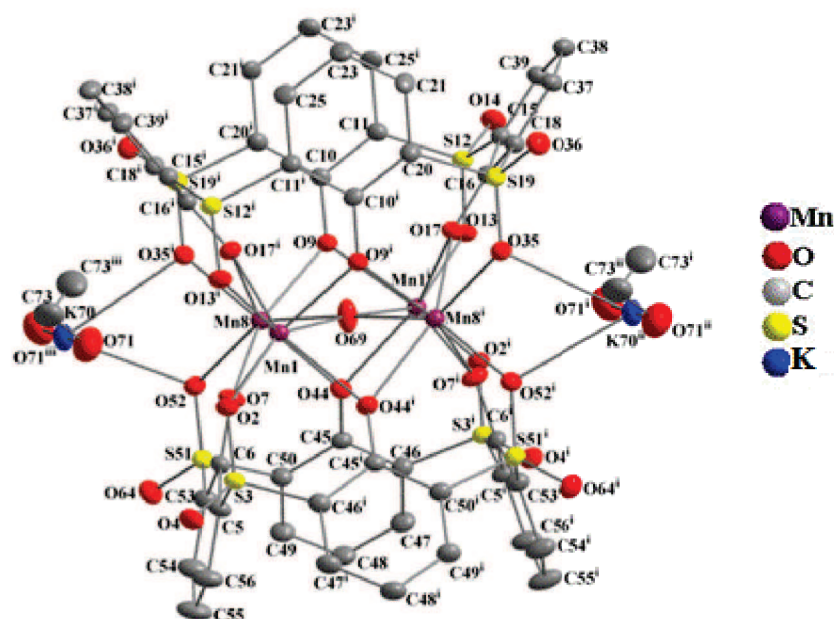
0,07g (0,082 mmole) de ThiaSO<sub>2</sub> sont placés dans un autoclave avec 0,04g (0,19 mmole) de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 10 ml du méthanol et 1 ml d'eau en présence du 0,05 ml (0,62 mmole) de la pyridine et du 0,05 ml d'éthylènediamine (0,75 mmole). Le mélange est placé à 170°C pendant 48 heures suivi d'un refroidissement lent sur 24 heures. Des cristaux sous marron orangé sont collectés et lavés au méthanol. Rdt = 60-70%.

*-Structure diffraction des Rayons X sur monocristal*

# **ANNEXES**

Complexes ThiaSO<sub>2</sub>/Mn<sup>n+</sup>Complexes ThiaSO<sub>2</sub>/Co<sup>2+</sup>

## ANNEXE 1



**Figure 1:** Ortep du complexe (1). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 1.

<b>Composé 1</b>	
Formule	$C_{82}H_{93}KMn_4O_{29}S_8 \cdot 2(CH_3OH)$
Poids moléculaire	2056
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2/c
a(Å)	12,2087(4)
b(Å)	18,8106(5)
c(Å)	22,2153(7)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	105,222(3)
$\gamma$ (°)	90
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,78
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	4922,8(3)
Z	2
Nombre de réflexions indépendants	13520 [Rint = 0,059]
Nombre de réflexions observées	11032 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,4 – 30,1
Data/parameter ratio	13520/661

Tableau 2: Longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 1.

Mn1—O9 <sup>i</sup>	2.255 (2)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—O13 <sup>i</sup>	78.29 (9)	H322—C32—H323	109.1
Mn1—O13 <sup>i</sup>	2.157 (2)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—O44 <sup>i</sup>	78.61 (9)	C28—C33—H331	111.3
Mn1—O44 <sup>i</sup>	2.266 (2)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—O44 <sup>i</sup>	127.08 (10)	C28—C33—H332	109.3
Mn1—O17 <sup>i</sup>	2.301 (2)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—O17 <sup>i</sup>	94.41 (9)	H331—C33—H332	109.4
Mn1—Mn8 <sup>i</sup>	3.0849 (8)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—O17 <sup>i</sup>	80.64 (9)	C28—C33—H333	107.3
Mn1—O2	2.147 (2)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—O17 <sup>i</sup>	148.02 (9)	H331—C33—H333	109.9
Mn1—O7	2.240 (3)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8 <sup>i</sup>	45.82 (6)	H332—C33—H333	109.6
Mn1—Mn8	3.1006 (8)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8 <sup>i</sup>	123.55 (7)	C27—C34—H341	110.6
Mn1—O69	2.1777 (6)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8 <sup>i</sup>	46.99 (6)	C27—C34—H342	108.1
O2—S3	1.451 (2)	O17 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8 <sup>i</sup>	106.80 (7)	H341—C34—H342	109.4
S3—C46 <sup>i</sup>	1.759 (4)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—O2	121.57 (10)	C27—C34—H343	110.1
S3—O4	1.436 (3)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—O2	72.00 (10)	H341—C34—H343	109.5
S3—C5	1.767 (4)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—O2	81.03 (9)	H342—C34—H343	109.2
C5—C6	1.430 (5)	O17 <sup>i</sup> —Mn1—O2	127.37 (10)	Mn8 <sup>i</sup> —O35—S19	124.76 (15)
C5—C56	1.398 (5)	Mn8 <sup>i</sup> —Mn1—O2	125.83 (7)	C18—C37—C38	121.3 (3)
C6—O7	1.313 (4)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—O7	155.53 (10)	C18—C37—H371	119.7
C6—C53	1.425 (5)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—O7	123.34 (10)	C38—C37—H371	119.0
O7—Mn8	2.202 (3)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—O7	93.83 (10)	C37—C38—C39	117.0 (3)
Mn8—O35 <sup>i</sup>	2.214 (3)	O17 <sup>i</sup> —Mn1—O7	79.65 (10)	C37—C38—C40	123.2 (3)
Mn8—O17 <sup>i</sup>	2.289 (2)	Mn8 <sup>i</sup> —Mn1—O7	112.94 (7)	C39—C38—C40	119.8 (3)
Mn8—O9	2.215 (2)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8	114.54 (7)	C38—C39—C15	121.2 (3)
Mn8—O44	2.262 (2)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8	125.71 (7)	C38—C39—H391	120.0
Mn8—O52	2.185 (2)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8	107.18 (7)	C15—C39—H391	118.8
Mn8—O69	2.1985 (6)	O17 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8	47.35 (6)	C38—C40—C41	109.7 (4)
O9—C10	1.310 (4)	Mn8 <sup>i</sup> —Mn1—Mn8	90.55 (2)	C38—C40—C42	108.9 (3)
C10—C20 <sup>i</sup>	1.417 (5)	O9 <sup>i</sup> —Mn1—O69	77.51 (9)	C41—C40—C42	110.1 (4)
C10—C11	1.430 (4)	O13 <sup>i</sup> —Mn1—O69	142.07 (13)	C38—C40—C43	111.9 (3)
C11—C25 <sup>i</sup>	1.421 (16)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—O69	75.41 (10)	C41—C40—C43	108.4 (4)
C11—S12	1.764 (3)	O17 <sup>i</sup> —Mn1—O69	72.61 (10)	C42—C40—C43	108.0 (4)
C11—C26 <sup>i</sup>	1.37 (2)	Mn8 <sup>i</sup> —Mn1—O69	45.452 (15)	C40—C41—H413	110.3
C11—S12	1.764 (3)	O2—Mn1—O7	79.36 (9)	C40—C41—H412	109.7
S12—O13	1.451 (3)	O2—Mn1—Mn8	123.74 (7)	H413—C41—H412	110.4
S12—O14	1.440 (3)	O7—Mn1—Mn8	45.22 (6)	C40—C41—H411	108.6
S12—C15	1.757 (4)	O2—Mn1—O69	145.94 (13)	H413—C41—H411	108.3
C15—C16	1.420 (5)	O7—Mn1—O69	78.07 (10)	H412—C41—H411	109.6
C15—C39	1.391 (5)	Mn8—Mn1—O69	45.158 (15)	C40—C42—H421	111.2
C16—O17	1.302 (4)	Mn1—O2—S3	126.36 (15)	C40—C42—H422	111.6
C16—C18	1.417 (5)	C46 <sup>i</sup> —S3—O2	109.54 (16)	H421—C42—H422	108.2
C18—S19	1.747 (4)	C46 <sup>i</sup> —S3—O4	107.65 (16)	C40—C42—H423	108.9
C18—C37	1.409 (5)	O2—S3—O4	115.56 (15)	H421—C42—H423	107.7
S19—C20	1.761 (4)	C46 <sup>i</sup> —S3—C5	105.51 (17)	H422—C42—H423	109.2
S19—O35	1.459 (3)	O2—S3—C5	110.22 (15)	C40—C43—H433	109.5
S19—O36	1.438 (3)	O4—S3—C5	107.85 (16)	C40—C43—H432	109.1
C20—C21	1.42 (2)	S3—C5—C6	123.8 (2)	H433—C43—H432	111.6
C20—C22	1.38 (3)	S3—C5—C56	113.0 (3)	C40—C43—H431	108.7



C21—C23	1.41 (2)	C6—C5—C56	123.2 (3)	H433—C43—H431	108.9
C21—H211	0.950	C5—C6—O7	123.1 (3)	H432—C43—H431	109.1
C22—C24	1.33 (3)	C5—C6—C53	112.9 (3)	Mn8—O44—Mn1 <sup>i</sup>	85.89 (8)
C22—H221	0.950	O7—C6—C53	124.0 (3)	Mn8—O44—C45	136.7 (2)
C23—C25	1.38 (2)	Mn1—O7—C6	132.9 (2)	Mn1 <sup>i</sup> —O44—C45	135.2 (2)
C23—C27	1.516 (15)	Mn1—O7—Mn8	88.54 (9)	O44—C45—C46	123.9 (3)
C24—C26	1.40 (3)	C6—O7—Mn8	133.0 (2)	O44—C45—C50	123.1 (3)
C24—C28	1.58 (2)	O35 <sup>i</sup> —Mn8—O7	122.16 (10)	C46—C45—C50	113.1 (3)
C25—H251	0.950	O35 <sup>i</sup> —Mn8—O17 <sup>i</sup>	79.48 (9)	C45—C46—S3 <sup>i</sup>	120.7 (3)
C26—H261	0.950	O7—Mn8—O17 <sup>i</sup>	80.71 (10)	C45—C46—C47	123.3 (3)
C27—C30	1.532 (14)	O35 <sup>i</sup> —Mn8—Mn1 <sup>i</sup>	125.37 (7)	S3 <sup>i</sup> —C46—C47	115.9 (3)
C27—C32	1.548 (15)	O7—Mn8—Mn1 <sup>i</sup>	112.27 (8)	C46—C47—C48	122.3 (3)
C27—C34	1.533 (14)	O17 <sup>i</sup> —Mn8—Mn1 <sup>i</sup>	106.37 (7)	C46—C47—H471	118.1
C28—C29	1.54 (2)	O35 <sup>i</sup> —Mn8—Mn1	124.71 (7)	C48—C47—H471	119.6
C28—C31	1.477 (19)	O7—Mn8—Mn1	46.24 (7)	C47—C48—C49	116.1 (3)
C28—C33	1.52 (2)	O17 <sup>i</sup> —Mn8—Mn1	47.66 (6)	C47—C48—C65	120.6 (3)
C29—H291	0.950	Mn1 <sup>i</sup> —Mn8—Mn1	89.44 (2)	C49—C48—C65	123.2 (3)
C29—H292	0.950	O35 <sup>i</sup> —Mn8—O9	78.86 (9)	C48—C49—C50	122.1 (3)
C29—H293	0.950	O7—Mn8—O9	156.31 (10)	C48—C49—H491	118.7
C30—H301	0.967	O17 <sup>i</sup> —Mn8—O9	94.01 (9)	C50—C49—H491	119.2
C30—H302	0.964	Mn1 <sup>i</sup> —Mn8—O9	46.91 (6)	C45—C50—C49	123.1 (3)
C30—H303	0.957	Mn1—Mn8—O9	114.42 (7)	C45—C50—S51	121.2 (2)
C31—H311	0.950	O35 <sup>i</sup> —Mn8—O44	129.11 (9)	C49—C50—S51	115.5 (3)
C31—H312	0.950	O7—Mn8—O44	92.51 (10)	C50—S51—O52	109.62 (16)
C31—H313	0.950	O17 <sup>i</sup> —Mn8—O44	147.56 (9)	C50—S51—C53	105.38 (17)
C32—H321	0.966	Mn1 <sup>i</sup> —Mn8—O44	47.12 (6)	O52—S51—C53	109.12 (16)
C32—H322	0.961	Mn1—Mn8—O44	106.17 (7)	C50—S51—O64	108.10 (16)
C32—H323	0.962	O35 <sup>i</sup> —Mn8—O52	71.88 (10)	O52—S51—O64	115.68 (16)
C33—H331	0.964	O7—Mn8—O52	79.64 (9)	C53—S51—O64	108.44 (16)
C33—H332	0.959	O17 <sup>i</sup> —Mn8—O52	128.37 (9)	Mn8—O52—S51	125.73 (14)
C33—H333	0.962	Mn1 <sup>i</sup> —Mn8—O52	125.26 (7)	C6—C53—S51	124.3 (3)
C34—H341	0.961	Mn1—Mn8—O52	125.12 (7)	C6—C53—C54	123.1 (3)
C34—H342	0.957	O35 <sup>i</sup> —Mn8—O69	141.88 (13)	S51—C53—C54	112.7 (3)
C34—H343	0.957	O7—Mn8—O69	78.46 (10)	C53—C54—C55	122.4 (3)
C37—C38	1.387 (5)	O17 <sup>i</sup> —Mn8—O69	72.46 (10)	C53—C54—H541	119.0
C37—H371	0.946	Mn1 <sup>i</sup> —Mn8—O69	44.902 (15)	C55—C54—H541	118.5
C38—C39	1.402 (5)	Mn1—Mn8—O69	44.614 (15)	C54—C55—C56	116.2 (3)
C38—C40	1.532 (5)	O9—Mn8—O44	79.55 (9)	C54—C55—C57	121.7 (4)
C39—H391	0.934	O9—Mn8—O52	120.30 (10)	C56—C55—C57	122.1 (4)
C40—C41	1.541 (7)	O44—Mn8—O52	80.53 (9)	C5—C56—C55	122.2 (4)
C40—C42	1.541 (6)	O9—Mn8—O69	77.94 (10)	C5—C56—H561	119.1
C40—C43	1.520 (6)	O44—Mn8—O69	75.11 (10)	C55—C56—H561	118.7
C41—H413	0.959	O52—Mn8—O69	146.23 (13)	C55—C57—C58	114.6 (5)
C41—H412	0.961	Mn8—O9—Mn1 <sup>i</sup>	87.27 (9)	C55—C57—C60	108.4 (5)
C41—H411	0.969	Mn8—O9—C10	130.9 (2)	C58—C57—C60	110.5 (8)
C42—H421	0.956	Mn1 <sup>i</sup> —O9—C10	130.2 (2)	C55—C57—C62	106.7 (5)

C42—H422	0.970	C20 <sup>i</sup> —C10—O9	124.1 (3)	C58—C57—C62	110.3 (8)
C42—H423	0.972	C20 <sup>i</sup> —C10—C11	112.7 (3)	C60—C57—C62	105.9 (8)
C43—H433	0.947	O9—C10—C11	123.3 (3)	C55—C57—C59	106.1 (8)
C43—H432	0.970	C10—C11—C25 <sup>i</sup>	124.4 (7)	C55—C57—C61	116.0 (8)
C43—H431	0.973	C10—C11—S12	124.0 (3)	C59—C57—C61	108.0 (15)
O44—C45	1.304 (4)	C25 <sup>i</sup> —C11—S12	111.5 (7)	C55—C57—C63	107.2 (8)
C45—C46	1.424 (5)	C10—C11—C26 <sup>i</sup>	121.3 (10)	C59—C57—C63	102.9 (14)
C45—C50	1.429 (5)	C10—C11—S12	124.0 (3)	C61—C57—C63	115.5 (14)
C46—C47	1.393 (5)	C26 <sup>i</sup> —C11—S12	114.2 (10)	C57—C58—H581	111.4
C47—C48	1.392 (5)	C11—S12—O13	110.47 (16)	C57—C58—H582	109.4
C47—H471	0.946	C11—S12—O14	107.96 (16)	H581—C58—H582	108.9
C48—C49	1.397 (5)	O13—S12—O14	115.74 (15)	C57—C58—H583	109.7
C48—C65	1.527 (5)	C11—S12—C15	103.90 (16)	H581—C58—H583	109.4
C49—C50	1.399 (5)	O13—S12—C15	109.93 (16)	H582—C58—H583	107.9
C49—H491	0.933	O14—S12—C15	108.15 (16)	C57—C59—H591	110.1
C50—S51	1.747 (4)	Mn1 <sup>i</sup> —O13—S12	125.97 (15)	C57—C59—H592	110.7
S51—O52	1.464 (3)	S12—C15—C16	120.0 (3)	H591—C59—H592	109.4
S51—C53	1.762 (4)	S12—C15—C39	115.8 (3)	C57—C59—H593	107.6
S51—O64	1.434 (3)	C16—C15—C39	123.9 (3)	H591—C59—H593	109.6
C53—C54	1.394 (5)	C15—C16—O17	123.8 (3)	H592—C59—H593	109.5
C54—C55	1.395 (5)	C15—C16—C18	113.1 (3)	C57—C60—H601	110.0
C54—H541	0.939	O17—C16—C18	123.1 (3)	C57—C60—H602	108.6
C55—C56	1.383 (5)	Mn8 <sup>i</sup> —O17—Mn1 <sup>i</sup>	84.99 (8)	H601—C60—H602	109.1
C55—C57	1.528 (5)	Mn8 <sup>i</sup> —O17—C16	136.5 (2)	C57—C60—H603	111.7
C56—H561	0.954	Mn1 <sup>i</sup> —O17—C16	135.0 (2)	H601—C60—H603	108.2
C57—C58	1.485 (10)	C16—C18—S19	120.7 (3)	H602—C60—H603	109.2
C57—C60	1.565 (13)	C16—C18—C37	123.4 (3)	C57—C61—H611	109.5
C57—C62	1.557 (13)	S19—C18—C37	115.5 (3)	C57—C61—H612	107.2
C57—C59	1.62 (2)	C18—S19—C20	104.64 (17)	H611—C61—H612	109.6
C57—C61	1.468 (19)	C18—S19—O35	108.95 (16)	C57—C61—H613	112.0
C57—C63	1.52 (2)	C20—S19—O35	110.14 (16)	H611—C61—H613	109.1
C58—H581	0.965	C18—S19—O36	108.72 (17)	H612—C61—H613	109.5
C58—H582	0.964	C20—S19—O36	108.13 (16)	C57—C62—H621	109.5
C58—H583	0.960	O35—S19—O36	115.68 (16)	C57—C62—H622	110.3
C59—H591	0.959	S19—C20—C10 <sup>i</sup>	124.7 (3)	H621—C62—H622	109.8
C59—H592	0.963	S19—C20—C21	112.2 (7)	C57—C62—H623	108.4
C59—H593	0.960	C10 <sup>i</sup> —C20—C21	123.1 (7)	H621—C62—H623	109.5
C60—H601	0.955	S19—C20—C10 <sup>i</sup>	124.7 (3)	H622—C62—H623	109.4
C60—H602	0.963	S19—C20—C22	112.4 (12)	C57—C63—H631	108.9
C60—H603	0.958	C10 <sup>i</sup> —C20—C22	122.2 (12)	C57—C63—H632	110.8
C61—H611	0.960	C20—C21—C23	122.1 (13)	H631—C63—H632	109.5
C61—H612	0.965	C20—C21—H211	118.7	C57—C63—H633	108.6
C61—H613	0.963	C23—C21—H211	119.3	H631—C63—H633	109.5
C62—H621	0.966	C20—C22—C24	124 (2)	H632—C63—H633	109.5
C62—H622	0.980	C20—C22—H221	118.6	C48—C65—C66	109.7 (3)
C62—H623	0.974	C24—C22—H221	117.7	C48—C65—C67	108.3 (3)

C63—H631	0.950	C21—C23—C25	116.5 (13)	C66—C65—C67	109.0 (4)
C63—H632	0.950	C21—C23—C27	119.5 (12)	C48—C65—C68	112.6 (3)
C63—H633	0.950	C25—C23—C27	123.6 (11)	C66—C65—C68	108.4 (4)
C65—C66	1.534 (6)	C22—C24—C26	116 (2)	C67—C65—C68	108.8 (4)
C65—C67	1.539 (6)	C22—C24—C28	125.4 (19)	C65—C66—H663	109.6
C65—C68	1.525 (6)	C26—C24—C28	118.6 (17)	C65—C66—H662	108.5
C66—H663	0.976	C11 <sup>i</sup> —C25—C23	120.9 (12)	H663—C66—H662	110.2
C66—H662	0.962	C11 <sup>i</sup> —C25—H251	119.5	C65—C66—H661	109.3
C66—H661	0.976	C23—C25—H251	119.5	H663—C66—H661	111.6
C67—H671	0.971	C24—C26—C11 <sup>i</sup>	123.3 (18)	H662—C66—H661	107.5
C67—H672	0.970	C24—C26—H261	118.4	C65—C67—H671	106.9
C67—H673	0.952	C11 <sup>i</sup> —C26—H261	118.3	C65—C67—H672	110.2
C68—H683	0.958	C23—C27—C30	110.4 (8)	H671—C67—H672	110.6
C68—H682	0.965	C23—C27—C32	110.0 (8)	C65—C67—H673	107.8
C68—H681	0.951	C30—C27—C32	105.2 (9)	H671—C67—H673	110.5
O69—H42	0.821	C23—C27—C34	108.8 (8)	H672—C67—H673	110.6
O71—C73	1.460 (17)	C30—C27—C34	112.3 (9)	C65—C68—H683	109.7
O71—K70	2.395 (13)	C32—C27—C34	110.0 (9)	C65—C68—H682	112.1
O72—C74	1.52 (2)	C24—C28—C29	111.4 (12)	H683—C68—H682	109.1
O72—K70	2.796 (14)	C24—C28—C31	110.6 (13)	C65—C68—H681	108.9
C73—H731	0.958	C29—C28—C31	107.5 (14)	H683—C68—H681	109.0
C73—H732	0.956	C24—C28—C33	109.3 (12)	H682—C68—H681	108.0
C73—H733	0.955	C29—C28—C33	108.4 (13)	Mn8—O69—Mn8 <sup>i</sup>	176.5 (2)
C74—H741	0.964	C31—C28—C33	109.5 (14)	Mn8—O69—Mn1	90.23 (2)
C74—H742	0.951	C28—C29—H291	111.7	Mn8 <sup>i</sup> —O69—Mn1	89.65 (2)
C74—H743	0.972	C28—C29—H292	111.4	Mn8—O69—Mn1 <sup>i</sup>	89.65 (2)
		H291—C29—H292	109.5	Mn8 <sup>i</sup> —O69—Mn1 <sup>i</sup>	90.23 (2)
		C28—C29—H293	105.3	Mn1—O69—Mn1 <sup>i</sup>	175.9 (2)
		H291—C29—H293	109.5	Mn8—O69—H42	88.2
		H292—C29—H293	109.5	Mn8 <sup>i</sup> —O69—H42	88.2

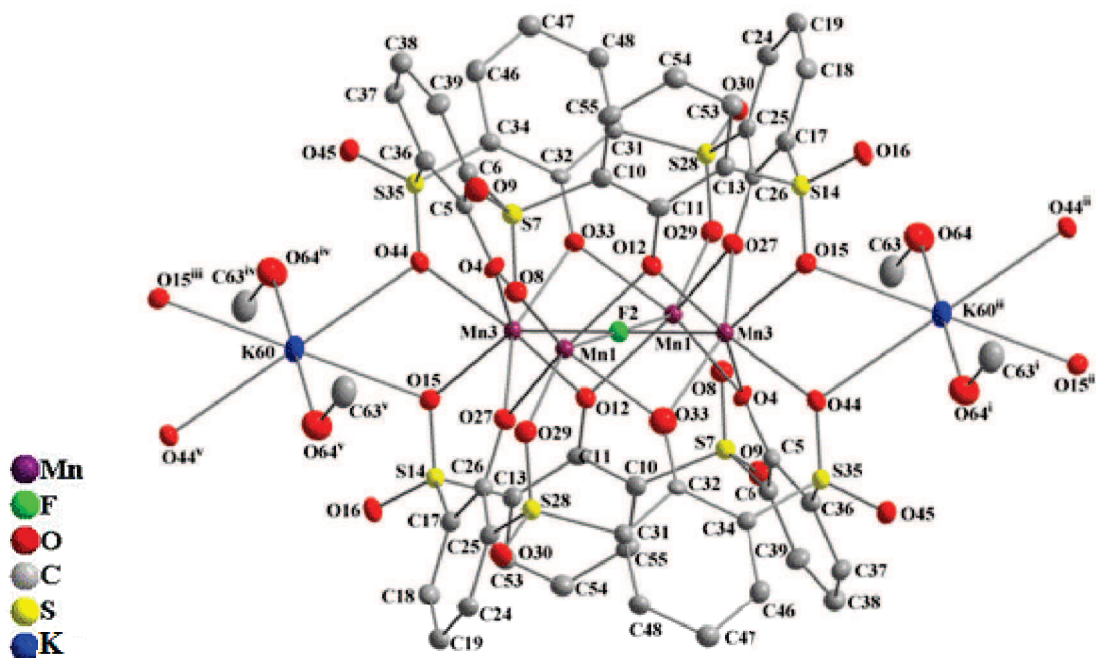
**Code de symétrie:** (i)  $-x, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x-1, y, -z+1/2$ .

**Tableau 3:** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 1.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C39—H391 <sup>iii</sup> ⋯O14 <sup>iii</sup>	0.93	2.41	3.285 (5)	156 (1)
C42—H422 <sup>iii</sup> ⋯O14 <sup>iii</sup>	0.97	2.55	3.498 (6)	167 (1)
C47—H471 <sup>iv</sup> ⋯O4 <sup>iv</sup>	0.95	2.44	3.355 (4)	163 (1)
C56—H561 <sup>v</sup> ⋯O4 <sup>v</sup>	0.95	2.53	3.466 (5)	168 (1)
C74—H743 <sup>vii</sup> ⋯O7	0.97	2.38	3.327 (13)	165 (1)
C25—H251 <sup>vi</sup> ⋯O14 <sup>vi</sup>	0.95	2.55	3.493 (13)	170 (1)
C26—H251 <sup>vi</sup> ⋯O14 <sup>vi</sup>	1.10	2.55	3.641 (13)	172 (2)

**Code de symétrie:** (iii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iv)  $x, -y, z-1/2$ ; (v)  $-x, -y, -z+1$ ; (vi)  $x, -y+1, z+1/2$ .

## ANNEXE 2



**Figure 2:** Ortep du complexe (2). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 2.

<b>Composé 2</b>	
Formule	$C_{82}H_{92}FKMn_4O_{28}S_8 \cdot 2(CH_3OH)$
Poids moléculaire	2058
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a(Å)	12,1491(6)
b(Å)	12,9634(7)
c(Å)	17,3393(9)
$\alpha$ (°)	72,172(5)
$\beta$ (°)	81,666(4)
$\gamma$ (°)	64,773(5)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,83
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	2351,4(2)
Z	1
Nombre de réflexions indépendantes	11882 [Rint = 0.065]
Nombre de réflexions observées	9549 [ $I > 2.0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,3 – 29,6
Data/parameter ratio	11882/590

Tableau 2: longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 2.

Mn1—Mn3 <sup>i</sup>	3.0972 (7)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—F2	44.560 (14)	Mn1—O27—Mn3	88.56 (9)
Mn1—F2	2.2018 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3	89.25 (2)	Mn1—O27—C26	135.4 (2)
Mn1—Mn3	3.0900 (7)	F2—Mn1—Mn3	44.691 (13)	Mn3—O27—C26	135.4 (2)
Mn1—O4	2.242 (2)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O4	109.25 (7)	C25—S28—O29	110.45 (16)
Mn1—O8	2.169 (2)	F2—Mn1—O4	74.94 (7)	C25—S28—O30	107.63 (16)
Mn1—O12	2.238 (2)	Mn3—Mn1—O4	45.51 (6)	O29—S28—O30	115.96 (15)
Mn1—O27	2.202 (2)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O8	125.45 (7)	C25—S28—C31	104.74 (16)
Mn1—O29	2.189 (3)	F2—Mn1—O8	143.08 (7)	O29—S28—C31	109.83 (15)
Mn1—O33	2.238 (2)	Mn3—Mn1—O8	123.92 (7)	O30—S28—C31	107.59 (16)
F2—Mn3 <sup>i</sup>	2.1732 (5)	O4—Mn1—O8	79.63 (9)	Mn1—O29—S28	124.97 (15)
F2—Mn3	2.1732 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O12	46.13 (6)	S28—C31—C32	122.9 (3)
Mn3—O33 <sup>i</sup>	2.206 (2)	F2—Mn1—O12	73.73 (6)	S28—C31—C48	114.1 (3)
Mn3—O12 <sup>i</sup>	2.235 (2)	Mn3—Mn1—O12	107.18 (7)	C32—C31—C48	122.8 (3)
Mn3—O4	2.206 (3)	O4—Mn1—O12	91.89 (9)	C31—C32—O33	123.6 (3)
Mn3—O15	2.178 (2)	O8—Mn1—O12	80.90 (9)	C31—C32—C34	112.4 (3)
Mn3—O27	2.224 (2)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O27	109.09 (7)	O33—C32—C34	124.0 (3)
Mn3—O44	2.200 (2)	F2—Mn1—O27	75.09 (7)	Mn3 <sup>i</sup> —O33—Mn1	88.35 (9)
O4—C5	1.307 (4)	Mn3—Mn1—O27	46.00 (6)	Mn3 <sup>i</sup> —O33—C32	136.0 (2)
C5—C6	1.427 (5)	O4—Mn1—O27	78.37 (9)	Mn1—O33—C32	135.6 (2)
C5—C36	1.423 (5)	O8—Mn1—O27	125.24 (9)	C32—C34—S35	122.9 (2)
C6—S7	1.757 (4)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O29	124.76 (7)	C32—C34—C46	123.5 (3)
C6—C39	1.399 (5)	F2—Mn1—O29	144.38 (7)	S35—C34—C46	113.3 (3)
S7—O8	1.440 (3)	Mn3—Mn1—O29	125.94 (7)	C36 <sup>i</sup> —S35—C34	104.99 (16)
S7—O9	1.438 (3)	O4—Mn1—O29	125.88 (9)	C36 <sup>i</sup> —S35—O44 <sup>i</sup>	108.83 (16)
S7—C10	1.763 (3)	O8—Mn1—O29	72.54 (9)	C34—S35—O44 <sup>i</sup>	110.02 (15)
C10—C11	1.431 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O33	45.40 (6)	C36 <sup>i</sup> —S35—O45	108.56 (16)
C10—C55	1.396 (5)	F2—Mn1—O33	74.61 (7)	C34—S35—O45	108.00 (16)
C11—O12	1.303 (4)	Mn3—Mn1—O33	109.01 (7)	O44 <sup>i</sup> —S35—O45	115.89 (15)
C11—C13	1.424 (5)	O4—Mn1—O33	149.55 (9)	S35 <sup>i</sup> —C36—C5	122.9 (3)
C13—S14	1.767 (3)	O8—Mn1—O33	126.88 (10)	S35 <sup>i</sup> —C36—C37	113.5 (3)
C13—C53	1.390 (5)	O12—Mn1—O27	148.77 (9)	C5—C36—C37	123.4 (3)
S14—C17 <sup>i</sup>	1.759 (4)	O12—Mn1—O29	126.81 (10)	C36—C37—C38	122.3 (3)
S14—O15 <sup>i</sup>	1.451 (3)	O27—Mn1—O29	81.27 (9)	C36—C37—H371	118.2
S14—O16	1.432 (3)	O12—Mn1—O33	79.75 (9)	C38—C37—H371	119.5
C17—C18	1.391 (5)	O27—Mn1—O33	93.68 (9)	C37—C38—C39	116.0 (3)
C17—C26	1.421 (5)	O29—Mn1—O33	80.82 (9)	C37—C38—C40	120.4 (3)
C18—C19	1.381 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —F2—Mn1	90.13 (2)	C39—C38—C40	123.5 (3)
C18—H181	0.932	Mn3 <sup>i</sup> —F2—Mn1 <sup>i</sup>	89.87 (2)	C6—C39—C38	122.3 (3)
C19—C20	1.525 (5)	Mn1—F2—Mn1 <sup>i</sup>	179.995	C6—C39—H391	118.8
C19—C24	1.390 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —F2—Mn3	179.995	C38—C39—H391	118.9
C20—C21	1.521 (5)	Mn1—F2—Mn3	89.87 (2)	C38—C40—C41	108.9 (3)
C20—C22	1.544 (5)	Mn1 <sup>i</sup> —F2—Mn3	90.13 (2)	C38—C40—C42	111.8 (3)
C20—C23	1.526 (5)	F2—Mn3—O33 <sup>i</sup>	75.83 (7)	C41—C40—C42	109.0 (4)

C21—H212	0.962	F2—Mn3—O12 <sup>i</sup>	74.34 (6)	C38—C40—C43	108.5 (3)
C21—H211	0.960	O33 <sup>i</sup> —Mn3—O12 <sup>i</sup>	80.51 (9)	C41—C40—C43	110.3 (4)
C21—H213	0.963	F2—Mn3—Mn1	45.442 (14)	C42—C40—C43	108.2 (4)
C22—H222	0.971	O33 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1	110.42 (7)	C40—C41—H411	109.8
C22—H221	0.958	O12 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1	108.30 (7)	C40—C41—H412	110.1
C22—H223	0.954	F2—Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	45.308 (14)	H411—C41—H412	109.5
C23—H231	0.967	O33 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	46.26 (6)	C40—C41—H413	109.8
C23—H233	0.969	O12 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	46.21 (6)	H411—C41—H413	108.5
C23—H232	0.960	Mn1—Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	90.75 (2)	H412—C41—H413	109.1
C24—C25	1.390 (5)	F2—Mn3—O4	76.25 (7)	C40—C42—H421	108.8
C24—H241	0.940	O33 <sup>i</sup> —Mn3—O4	94.02 (10)	C40—C42—H422	110.0
C25—C26	1.425 (5)	O12 <sup>i</sup> —Mn3—O4	150.54 (9)	H421—C42—H422	109.3
C25—S28	1.761 (4)	Mn1—Mn3—O4	46.48 (6)	C40—C42—H423	110.1
C26—O27	1.308 (4)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O4	110.70 (7)	H421—C42—H423	108.6
S28—O29	1.443 (3)	F2—Mn3—O15	143.87 (7)	H422—C42—H423	110.0
S28—O30	1.443 (2)	O33 <sup>i</sup> —Mn3—O15	125.93 (10)	C40—C43—H431	108.8
S28—C31	1.760 (3)	O12 <sup>i</sup> —Mn3—O15	81.10 (9)	C40—C43—H432	108.8
C31—C32	1.430 (4)	Mn1—Mn3—O15	123.62 (7)	H431—C43—H432	109.7
C31—C48	1.389 (5)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O15	125.53 (7)	C40—C43—H433	110.4
C32—O33	1.302 (4)	F2—Mn3—O27	75.22 (6)	H431—C43—H433	109.4
C32—C34	1.431 (4)	O33 <sup>i</sup> —Mn3—O27	151.05 (9)	H432—C43—H433	109.7
C34—S35	1.762 (4)	O12 <sup>i</sup> —Mn3—O27	92.13 (9)	Mn3—O44—S35 <sup>i</sup>	125.64 (14)
C34—C46	1.389 (5)	Mn1—Mn3—O27	45.44 (6)	C34—C46—C47	122.6 (3)
S35—C36 <sup>i</sup>	1.764 (4)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O27	110.01 (7)	C34—C46—H461	117.6
S35—O44 <sup>i</sup>	1.449 (3)	F2—Mn3—O44	145.21 (7)	C47—C46—H461	119.8
S35—O45	1.434 (3)	O33 <sup>i</sup> —Mn3—O44	81.52 (9)	C46—C47—C48	115.3 (3)
C36—C37	1.397 (5)	O12 <sup>i</sup> —Mn3—O44	127.53 (9)	C46—C47—C49	123.7 (3)
C37—C38	1.392 (5)	Mn1—Mn3—O44	124.17 (7)	C48—C47—C49	120.9 (3)
C37—H371	0.928	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O44	126.31 (7)	C47—C48—C31	123.3 (3)
C38—C39	1.378 (5)	O4—Mn3—O15	123.68 (9)	C47—C48—H481	119.4
C38—C40	1.537 (5)	O4—Mn3—O27	78.69 (9)	C31—C48—H481	117.3
C39—H391	0.930	O15—Mn3—O27	79.71 (9)	C47—C49—C50	110.3 (3)
C40—C41	1.532 (6)	O4—Mn3—O44	79.42 (9)	C47—C49—C51	112.2 (3)
C40—C42	1.529 (6)	O15—Mn3—O44	70.87 (9)	C50—C49—C51	108.3 (4)
C40—C43	1.532 (6)	O27—Mn3—O44	123.61 (9)	C47—C49—C52	108.0 (3)
C41—H411	0.963	Mn3—O4—Mn1	88.01 (9)	C50—C49—C52	108.6 (4)
C41—H412	0.958	Mn3—O4—C5	136.0 (2)	C51—C49—C52	109.5 (4)
C41—H413	0.962	Mn1—O4—C5	135.3 (2)	C49—C50—H501	109.1
C42—H421	0.964	O4—C5—C6	123.8 (3)	C49—C50—H503	109.2
C42—H422	0.960	O4—C5—C36	124.0 (3)	H501—C50—H503	109.2
C42—H423	0.959	C6—C5—C36	112.3 (3)	C49—C50—H502	110.6
C43—H431	0.968	C5—C6—S7	123.0 (3)	H501—C50—H502	109.3
C43—H432	0.962	C5—C6—C39	123.6 (3)	H503—C50—H502	109.5
C43—H433	0.958	S7—C6—C39	113.4 (3)	C49—C51—H511	109.4
C46—C47	1.387 (5)	C6—S7—O8	110.04 (16)	C49—C51—H512	107.8
C46—H461	0.929	C6—S7—O9	107.48 (17)	H511—C51—H512	109.7

C47—C48	1.390 (5)	O8—S7—O9	116.17 (15)	C49—C51—H513	109.6
C47—C49	1.520 (5)	C6—S7—C10	105.68 (16)	H511—C51—H513	109.3
C48—H481	0.936	O8—S7—C10	109.79 (15)	H512—C51—H513	111.0
C49—C50	1.530 (6)	O9—S7—C10	107.13 (16)	C49—C52—H521	109.7
C49—C51	1.517 (6)	Mn1—O8—S7	126.87 (15)	C49—C52—H522	108.2
C49—C52	1.534 (6)	S7—C10—C11	121.8 (3)	H521—C52—H522	109.3
C50—H501	0.974	S7—C10—C55	114.6 (3)	C49—C52—H523	109.4
C50—H503	0.970	C11—C10—C55	123.6 (3)	H521—C52—H523	109.9
C50—H502	0.962	C10—C11—O12	124.0 (3)	H522—C52—H523	110.1
C51—H511	0.972	C10—C11—C13	112.2 (3)	C13—C53—C54	122.5 (3)
C51—H512	0.965	O12—C11—C13	123.8 (3)	C13—C53—H531	118.2
C51—H513	0.967	Mn3 <sup>i</sup> —O12—Mn1	87.65 (9)	C54—C53—H531	119.3
C52—H521	0.969	Mn3 <sup>i</sup> —O12—C11	136.3 (2)	C53—C54—C55	116.0 (3)
C52—H522	0.966	Mn1—O12—C11	135.9 (2)	C53—C54—C56	120.2 (3)
C52—H523	0.970	C11—C13—S14	122.3 (3)	C55—C54—C56	123.8 (3)
C53—C54	1.391 (5)	C11—C13—C53	123.5 (3)	C10—C55—C54	122.2 (3)
C53—H531	0.941	S14—C13—C53	114.1 (3)	C10—C55—H551	119.2
C54—C55	1.382 (5)	C13—S14—C17 <sup>i</sup>	105.59 (16)	C54—C55—H551	118.6
C54—C56	1.533 (5)	C13—S14—O15 <sup>i</sup>	109.69 (15)	C54—C56—C57	111.9 (3)
C55—H551	0.935	C17 <sup>i</sup> —S14—O15 <sup>i</sup>	109.03 (16)	C54—C56—C58	108.9 (3)
C56—C57	1.527 (5)	C13—S14—O16	108.00 (16)	C57—C56—C58	109.1 (3)
C56—C58	1.534 (6)	C17 <sup>i</sup> —S14—O16	108.91 (16)	C54—C56—C59	109.0 (3)
C56—C59	1.531 (5)	O15 <sup>i</sup> —S14—O16	115.19 (15)	C57—C56—C59	108.6 (3)
C57—H571	0.960	Mn3—O15—S14 <sup>i</sup>	126.42 (15)	C58—C56—C59	109.4 (3)
C57—H573	0.957	S14 <sup>i</sup> —C17—C18	112.7 (3)	C56—C57—H571	109.2
C57—H572	0.965	S14 <sup>i</sup> —C17—C26	123.7 (3)	C56—C57—H573	110.6
C58—H581	0.970	C18—C17—C26	123.5 (3)	H571—C57—H573	108.6
C58—H583	0.964	C17—C18—C19	122.5 (3)	C56—C57—H572	109.8
C58—H582	0.971	C17—C18—H181	118.5	H571—C57—H572	109.1
C59—H591	0.965	C19—C18—H181	119.0	H573—C57—H572	109.6
C59—H592	0.962	C18—C19—C20	120.3 (3)	C56—C58—H581	108.9
C59—H593	0.960	C18—C19—C24	115.5 (3)	C56—C58—H583	110.0
K60—O64 <sup>ii</sup>	2.650 (3)	C20—C19—C24	124.2 (3)	H581—C58—H583	108.9
K60—O64 <sup>i</sup>	2.650 (3)	C19—C20—C21	111.9 (3)	C56—C58—H582	109.9
C61—O62	1.381 (13)	C19—C20—C22	108.7 (3)	H581—C58—H582	109.7
C61—H612	0.964	C21—C20—C22	108.4 (3)	H583—C58—H582	109.4
C61—H613	0.970	C19—C20—C23	109.4 (3)	C56—C59—H591	109.8
C61—H611	0.968	C21—C20—C23	108.1 (3)	C56—C59—H592	109.4
O62—H621	0.821	C22—C20—C23	110.3 (3)	H591—C59—H592	109.5
C63—O64	1.407 (5)	C20—C21—H212	109.6	C56—C59—H593	110.2
C63—H631	0.964	C20—C21—H211	110.1	H591—C59—H593	109.3
C63—H633	0.963	H212—C21—H211	109.4	H592—C59—H593	108.6
C63—H632	0.964	C20—C21—H213	109.9	O64 <sup>ii</sup> —K60—O64 <sup>i</sup>	179.996
O64—H641	0.823	H212—C21—H213	109.0	O62—C61—H612	106.0
C65—O66	1.406 (6)	H211—C21—H213	108.9	O62—C61—H613	110.2
C65—H651	0.957	C20—C22—H222	109.6	H612—C61—H613	110.0

C65—H652	0.956	C20—C22—H221	109.7	O62—C61—H611	110.8
C65—H653	0.960	H222—C22—H221	109.5	H612—C61—H611	110.0
O66—H661	0.822	C20—C22—H223	109.8	H613—C61—H611	109.8

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

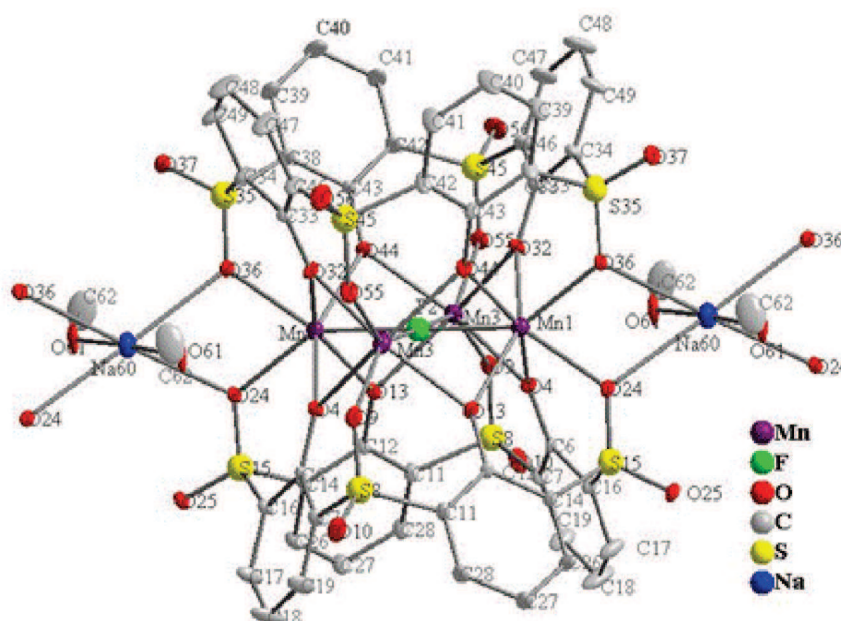
**Tableau 3:** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 2.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O64—H641 $\cdots$ O30 <sup>iv</sup>	0.82	2.47	3.176 (6)	144 (1)

**Code de symétrie:** (iv)  $x-1, y+1, z$ .



## ANNEXE 3



**Figure 1:** Ortep du complexe (4). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le complexe 4

<b>Composé 4</b>	
Formule	$C_{82}H_{94}FMn_4NaO_{26}S_8$
Poids moléculaire	2013,86
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2/n$
$a(\text{Å})$	11,7818 (5)
$b(\text{Å})$	19,0008 (8)
$c(\text{Å})$	22,237 (1)
$\beta$ (°)	104,439 (5)
Coefficient d'absorption ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,76
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	4820,8 (4)
Z	2
Nombre de réflexions indépendantes	12982 [Rint = 0,089]
Nombre de réflexions observées	9268 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,4 – 29,6
Data/parameter ratio	12982/551

Tableau 2: Longueur de liaisons (Å) et angles(°) au sein du complexe 4.

Mn1—O36 <sup>i</sup>	2.205 (4)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—O32 <sup>i</sup>	80.43 (15)	C28—C27—C29	118.4 (6)
Mn1—O32 <sup>i</sup>	2.215 (4)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—O4 <sup>i</sup>	122.20 (15)	C27—C28—C11	121.3 (6)
Mn1—O4 <sup>i</sup>	2.204 (4)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—O4 <sup>i</sup>	77.69 (17)	C27—C28—H281	119.5
Mn1—O44 <sup>i</sup>	2.190 (4)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—O44 <sup>i</sup>	81.58 (15)	C11—C28—H281	119.1
Mn1—Mn3 <sup>i</sup>	3.1029 (13)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—O44 <sup>i</sup>	93.60 (16)	C27—C29—C30	108.7 (7)
Mn1—F2	2.2028 (9)	O4 <sup>i</sup> —Mn1—O44 <sup>i</sup>	151.93 (15)	C27—C29—C31	112.0 (7)
Mn1—Mn3	3.0815 (13)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3 <sup>i</sup>	124.68 (12)	C30—C29—C31	114.9 (8)
Mn1—O13	2.216 (4)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3 <sup>i</sup>	45.82 (11)	C27—C29—C1	110.1 (7)
Mn1—O24	2.209 (4)	O4 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3 <sup>i</sup>	46.36 (10)	C30—C29—C1	106.2 (7)
F2—Mn3 <sup>i</sup>	2.1703 (9)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3 <sup>i</sup>	109.31 (12)	C31—C29—C1	104.9 (8)
F2—Mn3	2.1703 (9)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—F2	145.30 (15)	C29—C30—H301	109.3
Mn3—O44 <sup>i</sup>	2.231 (4)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—F2	75.15 (12)	C29—C30—H302	108.0
Mn3—O55 <sup>i</sup>	2.149 (4)	O4 <sup>i</sup> —Mn1—F2	76.16 (12)	H301—C30—H302	108.9
Mn3—O4	2.246 (4)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—F2	75.81 (12)	C29—C30—H303	111.9
Mn3—O9	2.156 (4)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—F2	44.38 (2)	H301—C30—H303	109.3
Mn3—O13	2.237 (4)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3	126.61 (11)	H302—C30—H303	109.4
Mn3—O32	2.226 (4)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3	109.18 (11)	C29—C31—H311	107.4
O4—C6	1.322 (6)	O4 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3	111.08 (10)	C29—C31—H312	104.4
C6—C16 <sup>i</sup>	1.416 (7)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3	46.35 (11)	H311—C31—H312	109.2
C6—C7	1.416 (6)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—Mn3	89.15 (3)	C29—C31—H313	113.1
C7—C19 <sup>i</sup>	1.374 (8)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—O13	127.02 (15)	H311—C31—H313	111.2
C7—S8	1.777 (5)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—O13	149.73 (15)	H312—C31—H313	111.3
S8—O9	1.447 (5)	O4 <sup>i</sup> —Mn1—O13	93.98 (14)	Mn1 <sup>i</sup> —O32—Mn3	88.63 (14)
S8—O10	1.435 (4)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—O13	80.12 (18)	Mn1 <sup>i</sup> —O32—C33	135.8 (4)
S8—C11	1.770 (6)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O13	108.28 (10)	Mn3—O32—C33	135.1 (4)
C11—C12	1.424 (7)	O36 <sup>i</sup> —Mn1—O24	69.95 (17)	C46 <sup>i</sup> —C33—O32	123.3 (6)
C11—C28	1.369 (8)	O32 <sup>i</sup> —Mn1—O24	124.36 (16)	C46 <sup>i</sup> —C33—C34	112.6 (5)
C12—O13	1.309 (6)	O4 <sup>i</sup> —Mn1—O24	79.97 (14)	O32—C33—C34	124.1 (6)
C12—C14	1.404 (7)	O44 <sup>i</sup> —Mn1—O24	125.50 (15)	C33—C34—C49 <sup>i</sup>	123.3 (7)
C14—S15	1.765 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —Mn1—O24	125.16 (10)	C33—C34—S35	124.2 (5)
C14—C26	1.404 (8)	F2—Mn1—Mn3	44.77 (2)	C49 <sup>i</sup> —C34—S35	112.4 (6)
S15—C16	1.771 (5)	F2—Mn1—O13	74.61 (12)	C34—S35—O36	108.5 (3)
S15—O24	1.461 (4)	Mn3—Mn1—O13	46.49 (10)	C34—S35—O37	109.1 (3)
S15—O25	1.430 (4)	F2—Mn1—O24	144.71 (14)	O36—S35—O37	116.0 (3)
C16—C17	1.387 (8)	Mn3—Mn1—O24	126.37 (11)	C34—S35—C38	105.6 (4)
C17—C18	1.375 (8)	O13—Mn1—O24	81.59 (14)	O36—S35—C38	109.8 (3)
C17—H171	0.936	Mn3 <sup>i</sup> —F2—Mn1	90.39 (3)	O37—S35—C38	107.4 (3)
C18—C19	1.381 (9)	Mn3 <sup>i</sup> —F2—Mn1 <sup>i</sup>	89.60 (3)	Mn1 <sup>i</sup> —O36—Na60 <sup>ii</sup>	104.28 (16)
C18—C20	1.545 (11)	Mn1—F2—Mn1 <sup>i</sup>	179.27 (19)	Mn1 <sup>i</sup> —O36—S35	124.2 (2)
C19—H191	0.936	Mn3 <sup>i</sup> —F2—Mn3	179.14 (19)	Na60 <sup>ii</sup> —O36—S35	120.9 (2)
C20—C21	1.425 (16)	Mn1—F2—Mn3	89.60 (3)	S35—C38—C39	112.3 (5)
C20—C22	1.607 (16)	Mn1 <sup>i</sup> —F2—Mn3	90.39 (3)	S35—C38—C43	123.2 (5)
C20—C23	1.49 (2)	F2—Mn3—O44 <sup>i</sup>	75.63 (12)	C39—C38—C43	124.3 (6)
C21—H211	0.961	F2—Mn3—O55 <sup>i</sup>	144.71 (17)	C38—C39—C40	121.8 (7)

C21—H212	0.967	O44 <sup>i</sup> —Mn3—O55 <sup>i</sup>	80.91 (16)	C38—C39—H391	119.7
C21—H213	0.962	F2—Mn3—Mn1	45.63 (2)	C40—C39—H391	118.6
C22—H221	0.966	O44 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1	45.27 (10)	C39—C40—C41	115.5 (7)
C22—H222	0.970	O55 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1	124.76 (12)	C39—C40—C58	122.9 (8)
C22—H223	0.970	F2—Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	45.23 (2)	C41—C40—C58	121.6 (8)
C23—H231	0.964	O44 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	110.25 (11)	C40—C41—C42	122.7 (7)
C23—H232	0.969	O55 <sup>i</sup> —Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	124.77 (13)	C40—C41—H411	118.3
C23—H233	0.960	Mn1—Mn3—Mn1 <sup>i</sup>	90.85 (4)	C42—C41—H411	118.9
O24—Na60	2.591 (4)	F2—Mn3—O4	75.94 (11)	C41—C42—C43	123.2 (7)
C26—C27	1.362 (9)	O44 <sup>i</sup> —Mn3—O4	151.53 (14)	C41—C42—S45	113.6 (5)
C26—H261	0.933	O55 <sup>i</sup> —Mn3—O4	123.25 (15)	C43—C42—S45	123.1 (5)
C27—C28	1.404 (9)	Mn1—Mn3—O4	111.86 (10)	C38—C43—C42	112.4 (5)
C27—C29	1.557 (9)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O4	45.23 (9)	C38—C43—O44	123.6 (5)
C28—H281	0.925	F2—Mn3—O9	143.88 (14)	C42—C43—O44	124.0 (6)
C29—C30	1.517 (12)	O44 <sup>i</sup> —Mn3—O9	126.15 (16)	Mn1 <sup>i</sup> —O44—Mn3 <sup>i</sup>	88.38 (14)
C29—C31	1.475 (12)	O55 <sup>i</sup> —Mn3—O9	71.4 (2)	Mn1 <sup>i</sup> —O44—C43	136.5 (4)
C29—C1	1.600 (13)	Mn1—Mn3—O9	125.93 (11)	Mn3 <sup>i</sup> —O44—C43	134.9 (4)
C30—H301	0.954	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O9	123.54 (11)	C42—S45—C46	105.8 (4)
C30—H302	0.964	F2—Mn3—O13	74.82 (11)	C42—S45—O55	109.6 (3)
C30—H303	0.958	O44 <sup>i</sup> —Mn3—O13	78.80 (17)	C46—S45—O55	109.2 (3)
C31—H311	0.978	O55 <sup>i</sup> —Mn3—O13	125.90 (16)	C42—S45—O56	108.1 (3)
C31—H312	0.999	Mn1—Mn3—O13	45.93 (10)	C46—S45—O56	108.2 (3)
C31—H313	0.984	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O13	109.29 (9)	O55—S45—O56	115.5 (3)
O32—C33	1.284 (7)	F2—Mn3—O32	75.57 (12)	C33 <sup>i</sup> —C46—S45	123.9 (5)
C33—C46 <sup>i</sup>	1.435 (8)	O44 <sup>i</sup> —Mn3—O32	94.89 (16)	C33 <sup>i</sup> —C46—C47	122.8 (7)
C33—C34	1.405 (9)	O55 <sup>i</sup> —Mn3—O32	80.63 (16)	S45—C46—C47	113.1 (6)
C34—C49 <sup>i</sup>	1.397 (9)	Mn1—Mn3—O32	110.40 (11)	C46—C47—C48	122.6 (8)
C34—S35	1.761 (7)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn3—O32	45.54 (10)	C46—C47—H471	118.1
S35—O36	1.469 (4)	O4—Mn3—O9	79.47 (14)	C48—C47—H471	119.3
S35—O37	1.430 (5)	O4—Mn3—O13	95.15 (14)	C47—C48—C49	115.4 (7)
S35—C38	1.767 (7)	O9—Mn3—O13	81.55 (14)	C47—C48—C53	119.2 (9)
O36—Na60 <sup>ii</sup>	2.621 (4)	O4—Mn3—O32	76.60 (17)	C49—C48—C53	125.2 (9)
C38—C39	1.393 (9)	O9—Mn3—O32	123.54 (16)	C34 <sup>i</sup> —C49—C48	123.2 (8)
C38—C43	1.422 (9)	O13—Mn3—O32	150.38 (14)	C34 <sup>i</sup> —C49—H491	118.1
C39—C40	1.389 (11)	Mn1 <sup>i</sup> —O4—Mn3	88.40 (14)	C48—C49—H491	118.7
C39—H391	0.927	Mn1 <sup>i</sup> —O4—C6	134.8 (3)	C53—C51—H511	110.7
C40—C41	1.393 (11)	Mn3—O4—C6	134.2 (3)	C53—C51—H512	108.4
C40—C58	1.513 (11)	C16 <sup>i</sup> —C6—O4	123.4 (4)	H511—C51—H512	109.3
C41—C42	1.398 (9)	C16 <sup>i</sup> —C6—C7	113.1 (5)	C53—C51—H513	110.2
C41—H411	0.936	O4—C6—C7	123.4 (5)	H511—C51—H513	109.2
C42—C43	1.412 (8)	C6—C7—C19 <sup>i</sup>	123.3 (5)	H512—C51—H513	109.0
C42—S45	1.765 (7)	C6—C7—S8	123.0 (4)	C53—C52—H521	116.0
C43—O44	1.312 (7)	C19 <sup>i</sup> —C7—S8	113.6 (4)	C53—C52—H522	85.9
S45—C46	1.728 (8)	C7—S8—O9	110.3 (2)	H521—C52—H522	109.5
S45—O55	1.456 (5)	C7—S8—O10	106.8 (3)	C53—C52—H523	123.2
S45—O56	1.432 (5)	O9—S8—O10	116.3 (2)	H521—C52—H523	109.5

C46—C47	1.396 (9)	C7—S8—C11	105.2 (3)	H522—C52—H523	109.5
C47—C48	1.383 (14)	O9—S8—C11	110.1 (3)	C48—C53—C52	111.0 (9)
C47—H471	0.942	O10—S8—C11	107.5 (3)	C48—C53—C51	110.4 (11)
C48—C49	1.376 (13)	Mn3—O9—S8	125.9 (2)	C52—C53—C51	108.3 (13)
C48—C53	1.543 (12)	S8—C11—C12	122.4 (4)	C48—C53—C2	105.9 (10)
C49—H491	0.935	S8—C11—C28	113.7 (4)	C52—C53—C2	110.3 (12)
C51—C53	1.467 (19)	C12—C11—C28	123.9 (5)	C51—C53—C2	111.1 (11)
C51—H511	0.963	C11—C12—O13	123.1 (5)	Mn3 <sup>i</sup> —O55—S45	126.2 (3)
C51—H512	0.956	C11—C12—C14	113.1 (5)	C58—C57—H571	112.8
C51—H513	0.961	O13—C12—C14	123.7 (5)	C58—C57—H572	103.7
C52—C53	1.536 (9)	Mn1—O13—Mn3	87.58 (14)	H571—C57—H572	109.5
C52—H521	0.950	Mn1—O13—C12	136.3 (3)	C58—C57—H573	111.8
C52—H522	0.950	Mn3—O13—C12	136.0 (3)	H571—C57—H573	109.5
C52—H523	0.950	C12—C14—S15	122.9 (4)	H572—C57—H573	109.5
C53—C2	1.67 (2)	C12—C14—C26	122.7 (5)	C40—C58—C57	110.7 (12)
C57—C58	1.44 (2)	S15—C14—C26	114.1 (4)	C40—C58—C59	114.4 (10)
C57—H571	0.950	C14—S15—C16	105.2 (3)	C57—C58—C59	111.5 (12)
C57—H572	0.950	C14—S15—O24	109.5 (2)	C40—C58—C10	109.9 (10)
C57—H573	0.950	C16—S15—O24	109.4 (2)	C57—C58—C10	105.6 (12)
C58—C59	1.424 (17)	C14—S15—O25	108.3 (2)	C59—C58—C10	104.2 (13)
C58—C10	1.549 (18)	C16—S15—O25	108.3 (2)	C58—C59—H591	110.0
C59—H591	0.965	O24—S15—O25	115.6 (2)	C58—C59—H592	106.8
C59—H592	0.966	S15—C16—C6 <sup>i</sup>	124.1 (4)	H591—C59—H592	109.8
C59—H593	0.964	S15—C16—C17	113.0 (4)	C58—C59—H593	110.6
Na60—O61 <sup>iii</sup>	2.255 (5)	C6 <sup>i</sup> —C16—C17	122.9 (5)	H591—C59—H593	109.9
Na60—O61	2.255 (5)	C16—C17—C18	121.9 (6)	H592—C59—H593	109.8
O61—C62	1.315 (9)	C16—C17—H171	119.2	O61 <sup>iii</sup> —Na60—O24	94.24 (15)
C62—H621	0.970	C18—C17—H171	118.8	O61 <sup>iii</sup> —Na60—O24 <sup>iii</sup>	84.54 (15)
C62—H622	0.957	C17—C18—C19	116.8 (6)	O24—Na60—O24 <sup>iii</sup>	123.4 (2)
C62—H623	0.968	C17—C18—C20	120.9 (7)	O61 <sup>iii</sup> —Na60—O36 <sup>iv</sup>	85.52 (15)
C1—H11	0.982	C19—C18—C20	122.2 (7)	O24—Na60—O36 <sup>iv</sup>	178.48 (15)
C1—H12	0.982	C18—C19—C7 <sup>i</sup>	122.0 (6)	O24 <sup>iii</sup> —Na60—O36 <sup>iv</sup>	58.08 (15)
C1—H13	0.980	C18—C19—H191	119.6	O61 <sup>iii</sup> —Na60—O36 <sup>i</sup>	95.76 (15)
C10—H101	0.950	C7 <sup>i</sup> —C19—H191	118.4	O24—Na60—O36 <sup>i</sup>	58.08 (15)
C10—H102	0.950	C18—C20—C21	112.7 (9)	O24 <sup>iii</sup> —Na60—O36 <sup>i</sup>	178.48 (15)
C10—H103	0.950	C18—C20—C22	112.3 (8)	O36 <sup>iv</sup> —Na60—O36 <sup>i</sup>	120.4 (2)
C2—H21	0.976	C21—C20—C22	111.1 (12)	O61 <sup>iii</sup> —Na60—O61	177.4 (3)
C2—H22	0.975	C18—C20—C23	104.9 (11)	O24—Na60—O61	84.54 (15)
C2—H23	0.976	C21—C20—C23	101.7 (11)	O24 <sup>iii</sup> —Na60—O61	94.24 (15)
		C22—C20—C23	113.6 (11)	O36 <sup>iv</sup> —Na60—O61	95.76 (15)
		C20—C21—H211	110.5	O36 <sup>i</sup> —Na60—O61	85.52 (15)
		C20—C21—H212	110.6	Na60—O61—C62	137.4 (6)
		H211—C21—H212	109.5	O61—C62—H621	107.4
		C20—C22—H221	109.5	H621—C62—H623	109.3
		Mn1—O24—S15	124.3 (2)	H101—C10—H103	109.5
		Mn1—O24—Na60	105.15 (16)	H102—C10—H103	109.5

		S15—O24—Na60	120.2 (2)	C53—C2—H21	107.9
		C14—C26—C27	122.4 (6)	C53—C2—H22	110.4
		C14—C26—H261	118.5	H21—C2—H22	109.0

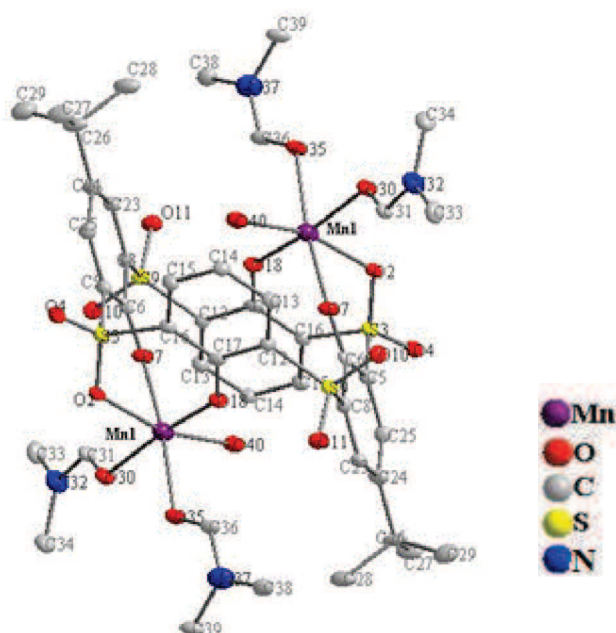
**Code de symétrie:** (i)  $-x+1/2, y, -z+3/2$ ; (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $-x+3/2, y, -z+3/2$ ; (iv)  $x+1, y, z$ .

**Tableau 3 :** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 4.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C19—H191 $\cdots$ O10 <sup>v</sup>	0.94	2.57	3.502 (14)	174
C21—H212 $\cdots$ O10 <sup>v</sup>	0.97	2.58	3.541 (14)	171
C28—H281 $\cdots$ O10 <sup>vi</sup>	0.92	2.59	3.506 (14)	169
C47—H471 $\cdots$ O56 <sup>vii</sup>	0.94	2.50	3.441 (14)	175
C59—H592 $\cdots$ O56 <sup>vii</sup>	0.97 (1)	2.59 (1)	3.480 (14)	153 (1)
C52—H523 $\cdots$ C52 <sup>iii</sup>	0.95	2.53	3.264 (14)	135

**Code de symétrie:** (iii)  $-x+3/2, y, -z+3/2$ ; (v)  $x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (vi)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (vii)  $-x+1, -y+2, -z+2$

## ANNEXE 4



**Figure 1:** Ortep du complexe (10). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 10.

<b>Composé 10</b>	
Formule	$C_{52}H_{76}Mn_2N_4O_{18}S_4 \cdot 4(C_3H_7NO)$
Poids moléculaire	787,84
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a(Å)	12,226 (1)
b(Å)	12,272 (2)
c(Å)	13,480 (2)
$\alpha$ (°)	78,17
$\beta$ (°)	81,49(1)
$\gamma$ (°)	84,04 (1)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,78
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	1952,1 (5)
Z	1
Nombre de réflexions indépendantes	8983 [Rint = 0,064]
Nombre de réflexions observées	6052 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,3 – 29,6
Data/parameter ratio	8979/451

**Tableau 2:** Longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 10.

Mn1—O18 <sup>i</sup>	2.101 (4)	O18 <sup>i</sup> —Mn1—O2	80.19 (15)	C26—C27—H271	108.5
Mn1—O2	2.274 (4)	O18 <sup>i</sup> —Mn1—O7	100.94 (16)	C26—C27—H273	110.2
Mn1—O7	2.096 (4)	O2—Mn1—O7	80.08 (15)	H271—C27—H273	110.8
Mn1—O30	2.193 (4)	O18 <sup>i</sup> —Mn1—O30	171.35 (16)	C26—C27—H272	109.6

Mn1—O35	2.172 (4)	O2—Mn1—O30	98.99 (15)	H271—C27—H272	109.1
Mn1—O40	2.149 (4)	O7—Mn1—O30	87.34 (16)	H273—C27—H272	108.6
O2—S3	1.462 (4)	O18 <sup>i</sup> —Mn1—O35	87.94 (16)	C26—C28—H281	109.7
S3—C16 <sup>i</sup>	1.763 (6)	O2—Mn1—O35	100.91 (15)	C26—C28—H283	109.6
S3—O4	1.427 (4)	O7—Mn1—O35	171.08 (16)	H281—C28—H283	108.2
S3—C5	1.755 (6)	O30—Mn1—O35	83.75 (16)	C26—C28—H282	111.8
C5—C6	1.409 (7)	O18 <sup>i</sup> —Mn1—O40	91.48 (17)	H281—C28—H282	108.6
C5—C25	1.400 (8)	O2—Mn1—O40	164.85 (15)	H283—C28—H282	108.8
C6—O7	1.272 (7)	O7—Mn1—O40	89.21 (17)	C26—C29—H291	108.8
C6—C8	1.442 (7)	O30—Mn1—O40	91.12 (17)	C26—C29—H293	109.3
C8—S9	1.761 (6)	O35—Mn1—O40	91.33 (17)	H291—C29—H293	109.0
C8—C23	1.366 (8)	Mn1—O2—S3	121.6 (2)	C26—C29—H292	110.5
S9—O10	1.449 (4)	C16 <sup>i</sup> —S3—O2	108.5 (2)	H291—C29—H292	109.2
S9—O11	1.448 (4)	C16 <sup>i</sup> —S3—O4	109.0 (2)	H293—C29—H292	110.1
S9—C12	1.769 (6)	O2—S3—O4	117.2 (2)	Mn1—O30—C31	122.2 (4)
C12—C13	1.376 (7)	C16 <sup>i</sup> —S3—C5	104.4 (3)	O30—C31—N32	124.1 (6)
C12—C17	1.432 (8)	O2—S3—C5	109.9 (2)	O30—C31—H311	118.7
C13—C14	1.382 (8)	O4—S3—C5	107.1 (3)	N32—C31—H311	117.2
C13—H131	0.930	S3—C5—C6	120.7 (4)	C31—N32—C33	121.3 (5)
C14—C15	1.394 (8)	S3—C5—C25	116.0 (4)	C31—N32—C34	120.9 (5)
C14—C19	1.548 (8)	C6—C5—C25	123.2 (5)	C33—N32—C34	117.8 (5)
C15—C16	1.411 (7)	C5—C6—O7	127.7 (5)	N32—C33—H332	107.9
C15—H151	0.939	C5—C6—C8	112.1 (5)	N32—C33—H331	109.0
C16—C17	1.419 (8)	O7—C6—C8	120.1 (5)	H332—C33—H331	109.4
C17—O18	1.284 (6)	Mn1—O7—C6	135.9 (3)	N32—C33—H333	109.9
C19—C20	1.512 (10)	C6—C8—S9	118.2 (4)	H332—C33—H333	110.3
C19—C21	1.540 (10)	C6—C8—C23	124.4 (5)	H331—C33—H333	110.3
C19—C22	1.533 (9)	S9—C8—C23	117.1 (4)	N32—C34—H341	110.0
C20—H201	0.962	C8—S9—O10	107.5 (3)	N32—C34—H343	110.1
C20—H202	0.961	C8—S9—O11	106.6 (3)	H341—C34—H343	109.6
C20—H203	0.973	O10—S9—O11	116.6 (3)	N32—C34—H342	110.2
C21—H211	0.967	C8—S9—C12	111.2 (3)	H341—C34—H342	109.2
C21—H212	0.975	O10—S9—C12	107.4 (2)	H343—C34—H342	107.6
C21—H213	0.970	O11—S9—C12	107.6 (3)	Mn1—O35—C36	122.8 (4)
C22—H221	0.961	S9—C12—C13	116.7 (4)	O35—C36—N37	124.8 (6)
C22—H222	0.967	S9—C12—C17	119.5 (4)	O35—C36—H361	117.9
C22—H223	0.966	C13—C12—C17	123.4 (5)	N37—C36—H361	117.3
C23—C24	1.396 (8)	C12—C13—C14	121.9 (5)	C36—N37—C38	121.9 (5)
C23—H231	0.938	C12—C13—H131	118.5	C36—N37—C39	120.6 (6)
C24—C25	1.372 (8)	C14—C13—H131	119.5	C38—N37—C39	117.5 (5)
C24—C26	1.544 (8)	C13—C14—C15	117.1 (5)	N37—C38—H382	109.4
C25—H251	0.934	C13—C14—C19	121.7 (5)	N37—C38—H381	109.9
C26—C27	1.509 (9)	C15—C14—C19	121.0 (5)	H382—C38—H381	109.6
C26—C28	1.548 (10)	C14—C15—C16	121.7 (5)	N37—C38—H383	109.5
C26—C29	1.514 (11)	C14—C15—H151	119.3	H382—C38—H383	109.4
C27—H271	0.965	C16—C15—H151	119.0	H381—C38—H383	109.1

C27—H273	0.965	S3 <sup>i</sup> —C16—C15	115.7 (4)	N37—C39—H392	108.3
C27—H272	0.969	S3 <sup>i</sup> —C16—C17	122.1 (4)	N37—C39—H391	109.4
C28—H281	0.963	C15—C16—C17	122.0 (5)	H392—C39—H391	108.8
C28—H283	0.963	C12—C17—C16	113.8 (5)	N37—C39—H393	110.1
C28—H282	0.976	C12—C17—O18	120.5 (5)	H392—C39—H393	109.9
C29—H291	0.971	C16—C17—O18	125.7 (5)	H391—C39—H393	110.2
C29—H293	0.968	Mn1 <sup>i</sup> —O18—C17	136.7 (4)	Mn1—O40—H401	117.8
C29—H292	0.971	C14—C19—C20	111.0 (5)	Mn1—O40—H402	116.4
O30—C31	1.246 (7)	C14—C19—C21	107.0 (5)	H401—O40—H402	115.3
C31—N32	1.332 (7)	C20—C19—C21	110.6 (6)	O41—C42—N43	124.2 (7)
C31—H311	0.933	C14—C19—C22	110.0 (5)	O41—C42—H421	117.9
N32—C33	1.441 (8)	C20—C19—C22	109.7 (6)	N43—C42—H421	118.0
N32—C34	1.461 (8)	C21—C19—C22	108.5 (6)	C42—N43—C44	121.3 (7)
C33—H332	0.963	C19—C20—H201	109.6	C42—N43—C45	120.7 (7)
C33—H331	0.965	C19—C20—H202	108.8	C44—N43—C45	118.0 (6)
C33—H333	0.961	H201—C20—H202	109.0	N43—C44—H442	109.3
C34—H341	0.958	C19—C20—H203	111.0	N43—C44—H441	109.1
C34—H343	0.963	H201—C20—H203	109.3	H442—C44—H441	110.1
C34—H342	0.958	H202—C20—H203	109.1	N43—C44—H443	109.6
O35—C36	1.235 (7)	C19—C21—H211	108.6	H442—C44—H443	109.4
C36—N37	1.322 (7)	C19—C21—H212	109.0	H441—C44—H443	109.4
C36—H361	0.939	H211—C21—H212	110.4	N43—C45—H451	109.7
N37—C38	1.443 (8)	C19—C21—H213	108.8	N43—C45—H452	110.1
N37—C39	1.459 (8)	H211—C21—H213	109.3	H451—C45—H452	109.0
C38—H382	0.956	H212—C21—H213	110.6	N43—C45—H453	109.0
C38—H381	0.956	C19—C22—H221	109.3	H451—C45—H453	108.6
C38—H383	0.957	C19—C22—H222	109.9	H452—C45—H453	110.4
C39—H392	0.949	H221—C22—H222	110.1	O46—C47—N48	126.7 (8)
C39—H391	0.965	C19—C22—H223	108.4	O46—C47—H471	116.6
C39—H393	0.961	H221—C22—H223	109.3	N48—C47—H471	116.7
O40—H401	0.816	H222—C22—H223	109.7	C47—N48—C49	123.1 (6)
O40—H402	0.808	C8—C23—C24	121.2 (5)	C47—N48—C50	120.2 (7)
O41—C42	1.230 (9)	C8—C23—H231	119.1	C49—N48—C50	116.7 (7)
C42—N43	1.320 (9)	C24—C23—H231	119.7	N48—C49—H491	109.7
C42—H421	0.938	C23—C24—C25	116.9 (5)	N48—C49—H493	109.9
N43—C44	1.438 (9)	C23—C24—C26	119.4 (5)	H491—C49—H493	109.9
N43—C45	1.466 (10)	C25—C24—C26	123.7 (5)	N48—C49—H492	108.3
C44—H442	0.958	C5—C25—C24	122.2 (5)	H491—C49—H492	109.5
C44—H441	0.961	C5—C25—H251	118.5	H493—C49—H492	109.5
C44—H443	0.965	C24—C25—H251	119.3	N48—C50—H501	109.9
C45—H451	0.965	C24—C26—C27	111.8 (5)	N48—C50—H503	109.5
C45—H452	0.964	C24—C26—C28	108.7 (6)	H501—C50—H503	109.1
C45—H453	0.975	C27—C26—C28	107.9 (6)	N48—C50—H502	108.7
O46—C47	1.232 (9)	C24—C26—C29	108.3 (6)	H501—C50—H502	109.6

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

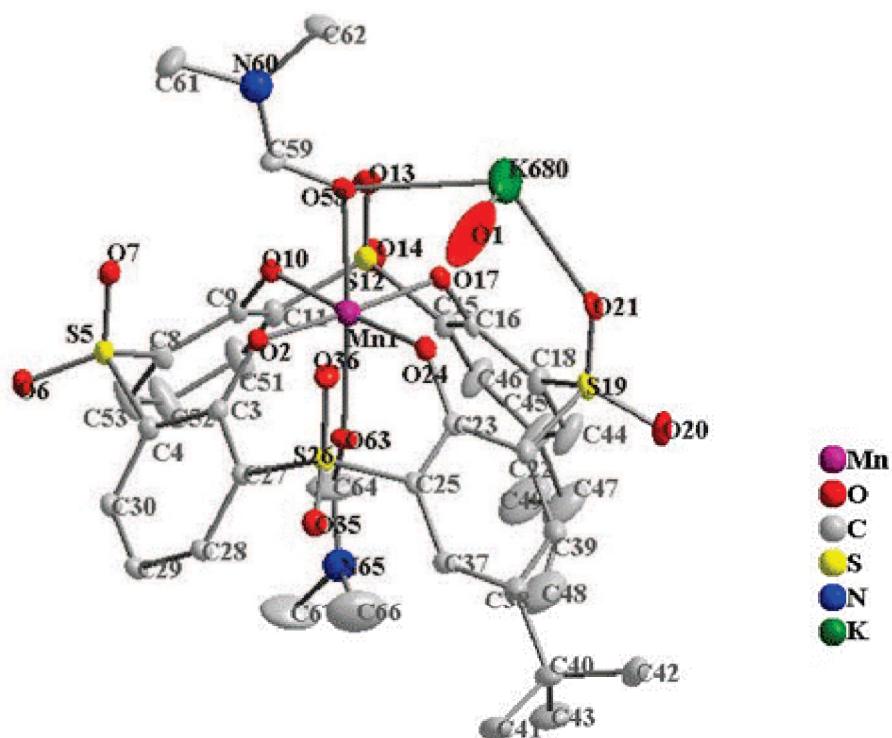


**Tableau 3** : liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 10.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C21—H213 $\cdots$ O46	0.97 (1)	2.60 (1)	3.561 (10)	172 (1)
C31—H311 $\cdots$ O7	0.93 (1)	2.35 (1)	2.971 (10)	124 (1)
C36—H361 $\cdots$ O18i	0.94 (1)	2.33 (1)	2.969 (10)	125 (1)
C42—H421 $\cdots$ O30	0.94 (1)	2.47 (1)	3.315 (10)	150 (1)
O40—H401 $\cdots$ O41	0.82 (1)	1.89 (1)	2.646 (10)	155 (1)
O40—H401 $\cdots$ C42	0.82 (1)	2.58 (1)	3.274 (10)	144 (1)

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

## ANNEXE 5



**Figure 1:** Ortep du complexe (11). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 11.

<b>Composé 11</b>	
Formule	$C_{46}H_{57}KMnN_2O_{15}S_4$
Poids moléculaire	1100,25
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a(Å)	11,340 (5)
b(Å)	13,848 (5)
c(Å)	22,323 (5)
$\alpha$ (°)	78,520 (5)
$\beta$ (°)	78,082 (5)
$\gamma$ (°)	69,923 (5)
Z	2

**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 11.

Mn1—O2	1.934 (4)	O2—Mn1—O10	90.42 (18)	C40—C41—H411	109.30
Mn1—O10	1.920 (4)	O2—Mn1—O17	175.58 (18)	C40—C41—H412	110.00

Mn1—O17	1.949 (4)	O10—Mn1—O17	90.96 (18)	H411—C41—H412	109.40
Mn1—O24	1.940 (4)	O2—Mn1—O24	89.63 (18)	C40—C41—H413	108.70
Mn1—O58	2.189 (4)	O10—Mn1—O24	176.62 (18)	H411—C41—H413	109.80
Mn1—O63	2.230 (4)	O17—Mn1—O24	88.75 (18)	H412—C41—H413	109.60
O2—C3	1.298 (7)	O2—Mn1—O58	87.09 (18)	C40—C42—H422	108.80
C3—C4	1.407 (7)	O10—Mn1—O58	85.43 (18)	C40—C42—H421	109.00
C3—C27	1.423 (7)	O17—Mn1—O58	88.83 (18)	H422—C42—H421	109.20
C4—S5	1.783 (6)	O24—Mn1—O58	91.20 (18)	C40—C42—H423	107.00
C4—C30	1.393 (8)	O2—Mn1—O63	90.69 (17)	H422—C42—H423	112.00
S5—O6	1.445 (4)	O10—Mn1—O63	92.28 (18)	H421—C42—H423	110.80
S5—O7	1.416 (5)	O17—Mn1—O63	93.46 (17)	C40—C43—H432	108.00
S5—C8	1.770 (7)	O24—Mn1—O63	91.10 (17)	C40—C43—H431	109.30
O6—K680 <sup>i</sup>	2.623 (5)	O58—Mn1—O63	176.79 (16)	H432—C43—H431	110.40
C8—C9	1.436 (8)	Mn1—O2—C3	126.7 (4)	C40—C43—H433	109.90
C8—C53	1.374 (9)	O2—C3—C4	122.9 (5)	H432—C43—H433	109.70
C9—O10	1.297 (7)	O2—C3—C27	122.6 (5)	H431—C43—H433	109.50
C9—C11	1.413 (9)	C4—C3—C27	114.5 (5)	C18—C44—C45	122.0 (7)
C11—S12	1.773 (6)	C3—C4—S5	121.3 (4)	C18—C44—H441	117.60
C11—C51	1.385 (10)	C3—C4—C30	122.1 (5)	C45—C44—H441	120.50
S12—O13	1.424 (5)	S5—C4—C30	116.5 (4)	C44—C45—C46	116.9 (7)
S12—O14	1.448 (5)	C4—S5—O6	105.3 (3)	C44—C45—C47	118.8 (8)
S12—C15	1.769 (6)	C4—S5—O7	110.6 (3)	C46—C45—C47	124.0 (8)
C15—C16	1.418 (9)	O6—S5—O7	117.1 (3)	C45—C46—C15	122.3 (7)
C15—C46	1.373 (10)	C4—S5—C8	106.2 (3)	C45—C46—H461	119.50
C16—O17	1.299 (7)	O6—S5—C8	106.2 (3)	C15—C46—H461	118.20
C16—C18	1.420 (8)	O7—S5—C8	110.7 (3)	C45—C47—C48	111.6 (10)
C18—S19	1.769 (7)	K680 <sup>i</sup> —O6—S5	178.0 (3)	C45—C47—C49	113.0 (8)
C18—C44	1.388 (10)	S5—C8—C9	121.9 (5)	C48—C47—C49	105.1 (11)
S19—O20	1.449 (5)	S5—C8—C53	117.2 (5)	C45—C47—C50	106.5 (10)
S19—O21	1.431 (5)	C9—C8—C53	120.9 (6)	C48—C47—C50	106.7 (9)
S19—C22	1.789 (6)	C8—C9—O10	121.5 (5)	C49—C47—C50	113.9 (11)
O21—K680	2.593 (5)	C8—C9—C11	116.2 (5)	C47—C48—H482	110.30
C22—C23	1.421 (8)	O10—C9—C11	122.3 (5)	C47—C48—H481	107.50
C22—C39	1.393 (9)	C9—O10—Mn1	126.6 (4)	H482—C48—H481	110.20
C23—O24	1.309 (7)	C9—C11—S12	121.9 (5)	C47—C48—H483	109.80
C23—C25	1.422 (8)	C9—C11—C51	122.1 (6)	H482—C48—H483	109.70
C25—S26	1.780 (6)	S12—C11—C51	116.0 (5)	H481—C48—H483	109.30
C25—C37	1.392 (8)	C11—S12—O13	110.6 (3)	C47—C49—H491	108.20
S26—C27	1.770 (5)	C11—S12—O14	106.9 (3)	C47—C49—H492	108.60
S26—O35	1.458 (4)	O13—S12—O14	117.1 (3)	H491—C49—H492	109.50
S26—O36	1.429 (4)	C11—S12—C15	104.0 (3)	C47—C49—H493	109.30
C27—C28	1.390 (7)	O13—S12—C15	110.8 (3)	H491—C49—H493	110.70
C28—C29	1.393 (7)	O14—S12—C15	106.6 (3)	H492—C49—H493	110.50
C28—H281	0.9420	S12—C15—C16	122.2 (5)	C47—C50—H503	109.00
C29—C30	1.386 (8)	S12—C15—C46	115.4 (5)	C47—C50—H502	108.60
C29—C31	1.534 (8)	C16—C15—C46	122.3 (6)	H503—C50—H502	108.60

C30—H301	0.9290	C15—C16—O17	123.5 (5)	C47—C50—H501	110.90
C31—C32	1.522 (10)	C15—C16—C18	114.1 (6)	H503—C50—H501	109.50
C31—C33	1.520 (11)	O17—C16—C18	122.4 (6)	H502—C50—H501	110.20
C31—C34	1.542 (10)	C16—O17—Mn1	122.6 (4)	C11—C51—C52	120.6 (7)
C32—H322	0.9720	C16—C18—S19	122.0 (5)	C11—C51—H511	119.20
C32—H321	0.9700	C16—C18—C44	122.1 (6)	C52—C51—H511	120.20
C32—H323	0.9590	S19—C18—C44	115.9 (5)	C51—C52—C53	118.4 (7)
C33—H332	0.9660	C18—S19—O20	105.6 (3)	C51—C52—C54	120.7 (8)
C33—H333	0.9690	C18—S19—O21	111.1 (3)	C53—C52—C54	120.5 (8)
C33—H331	0.9680	O20—S19—O21	116.3 (3)	C52—C53—C8	121.8 (7)
C34—H341	0.9690	C18—S19—C22	107.7 (3)	C52—C53—H531	119.00
C34—H343	0.9720	O20—S19—C22	105.8 (3)	C8—C53—H531	119.20
C34—H342	0.9650	O21—S19—C22	109.9 (3)	C52—C54—C55	119.1 (10)
C37—C38	1.398 (9)	S19—O21—K680	142.2 (2)	C52—C54—C56	116.9 (9)
C37—H371	0.9300	S19—C22—C23	122.3 (5)	C55—C54—C56	122.6 (11)
C38—C39	1.391 (9)	S19—C22—C39	116.6 (5)	C52—C54—C57	100.8 (12)
C38—C40	1.534 (9)	C23—C22—C39	121.2 (6)	C55—C54—C57	81.1 (12)
C39—H391	0.9400	C22—C23—O24	121.6 (5)	C56—C54—C57	100.2 (14)
C40—C41	1.487 (11)	C22—C23—C25	115.3 (5)	C54—C55—H551	110.50
C40—C42	1.499 (12)	O24—C23—C25	123.1 (5)	C54—C55—H553	111.60
C40—C43	1.536 (13)	C23—O24—Mn1	125.7 (4)	H551—C55—H553	109.00
C41—H411	0.9680	C23—C25—S26	122.4 (4)	C54—C55—H552	105.60
C41—H412	0.9570	C23—C25—C37	122.8 (5)	H551—C55—H552	109.60
C41—H413	0.9610	S26—C25—C37	114.8 (4)	H553—C55—H552	110.50
C42—H422	0.9700	C25—S26—C27	104.7 (3)	C54—C56—H561	111.10
C42—H421	0.9620	C25—S26—O35	107.5 (3)	C54—C56—H562	111.10
C42—H423	0.9720	C27—S26—O35	106.3 (3)	H561—C56—H562	109.50
C43—H432	0.9710	C25—S26—O36	109.8 (3)	C54—C56—H563	106.10
C43—H431	0.9740	C27—S26—O36	111.1 (3)	H561—C56—H563	109.50
C43—H433	0.9690	O35—S26—O36	116.7 (3)	H562—C56—H563	109.50
C44—C45	1.372 (11)	S26—C27—C3	120.5 (4)	C54—C57—H571	111.40
C44—H441	0.9400	S26—C27—C28	117.0 (4)	C54—C57—H572	103.30
C45—C46	1.385 (10)	C3—C27—C28	122.5 (5)	H571—C57—H572	109.20
C45—C47	1.539 (12)	C27—C28—C29	121.5 (5)	C54—C57—H573	114.70
C46—H461	0.9330	C27—C28—H281	118.40	H571—C57—H573	109.40
C47—C48	1.588 (19)	C29—C28—H281	120.10	H572—C57—H573	108.70
C47—C49	1.446 (14)	C28—C29—C30	116.7 (5)	Mn1—O58—C59	114.5 (4)
C47—C50	1.570 (17)	C28—C29—C31	122.7 (5)	Mn1—O58—K680	93.56 (17)
C48—H482	0.9650	C30—C29—C31	120.6 (5)	C59—O58—K680	151.4 (4)
C48—H481	0.9820	C4—C30—C29	122.4 (5)	O58—C59—N60	125.0 (6)
C48—H483	0.9690	C4—C30—H301	119.40	O58—C59—H591	117.70
C49—H491	0.9630	C29—C30—H301	118.20	N60—C59—H591	117.30
C49—H492	0.9690	C29—C31—C32	112.2 (5)	C59—N60—C61	120.7 (6)
C49—H493	0.9710	C29—C31—C33	108.0 (6)	C59—N60—C62	121.2 (6)
C50—H503	0.9730	C32—C31—C33	109.9 (6)	C61—N60—C62	117.8 (6)
C50—H502	0.9610	C29—C31—C34	110.3 (6)	N60—C61—H611	107.20

C50—H501	0.9660	C32—C31—C34	107.1 (6)	N60—C61—H612	108.70
C51—C52	1.398 (10)	C33—C31—C34	109.3 (6)	H611—C61—H612	109.80
C51—H511	0.9330	C31—C32—H322	107.00	N60—C61—H613	109.00
C52—C53	1.398 (11)	C31—C32—H321	108.60	H611—C61—H613	110.50
C52—C54	1.511 (12)	H322—C32—H321	111.10	H612—C61—H613	111.50
C53—H531	0.9350	C31—C32—H323	108.60	N60—C62—H621	109.00
C54—C55	1.388 (16)	H322—C32—H323	110.50	N60—C62—H622	109.00
C54—C56	1.453 (16)	H321—C32—H323	110.90	H621—C62—H622	109.70
C54—C57	1.51 (2)	C31—C33—H332	109.40	N60—C62—H623	109.00
C55—H551	0.9820	C31—C33—H333	109.10	H621—C62—H623	110.50
C55—H553	0.9800	H332—C33—H333	110.50	H622—C62—H623	109.60
C55—H552	0.9730	C31—C33—H331	108.00	Mn1—O63—C64	156.6 (7)
C56—H561	0.9500	H332—C33—H331	110.40	O63—C64—N65	136.6 (12)
C56—H562	0.9500	H333—C33—H331	109.40	C64—N65—C66	121.4 (10)
C56—H563	0.9500	C31—C34—H341	109.20	C64—N65—C67	121.3 (10)
C57—H571	0.9670	C31—C34—H343	107.80	C66—N65—C67	111.3 (10)
C57—H572	0.9700	H341—C34—H343	110.70	N65—C66—H662	110.90
C57—H573	0.9670	C31—C34—H342	110.10	N65—C66—H661	99.70
O58—C59	1.243 (8)	H341—C34—H342	108.30	H662—C66—H661	110.80
O58—K680	2.628 (5)	H343—C34—H342	110.80	N65—C66—H663	113.80
C59—N60	1.308 (8)	C25—C37—C38	120.7 (6)	H662—C66—H663	111.10
C59—H591	0.9340	C25—C37—H371	119.60	H661—C66—H663	110.10
N60—C61	1.466 (10)	C38—C37—H371	119.70	N65—C67—H672	109.90
N60—C62	1.451 (9)	C37—C38—C39	117.5 (6)	N65—C67—H671	109.40
C61—H611	0.9720	C37—C38—C40	121.5 (6)	H672—C67—H671	111.10
C61—H612	0.9700	C39—C38—C40	121.0 (6)	N65—C67—H673	103.70
C61—H613	0.9670	C22—C39—C38	122.5 (6)	H672—C67—H673	111.60
C62—H621	0.9670	C22—C39—H391	118.00	H671—C67—H673	110.90
C62—H622	0.9710	C38—C39—H391	119.50	O21—K680—O6 <sup>ii</sup>	82.12 (15)
C62—H623	0.9570	C38—C40—C41	113.2 (6)	O21—K680—O58	118.37 (15)
O63—C64	1.116 (9)	C38—C40—C42	109.2 (6)	O6 <sup>ii</sup> —K680—O58	159.49 (17)
C64—N65	1.286 (11)	C41—C40—C42	112.1 (8)	O21—K680—O1	96.5 (3)
N65—C66	1.337 (14)	C38—C40—C43	107.5 (7)	O6 <sup>ii</sup> —K680—O1	96.9 (3)
N65—C67	1.519 (12)	C41—C40—C43	107.2 (7)	O58—K680—O1	82.4 (3)
C66—H662	0.9890	C42—C40—C43	107.4 (8)		

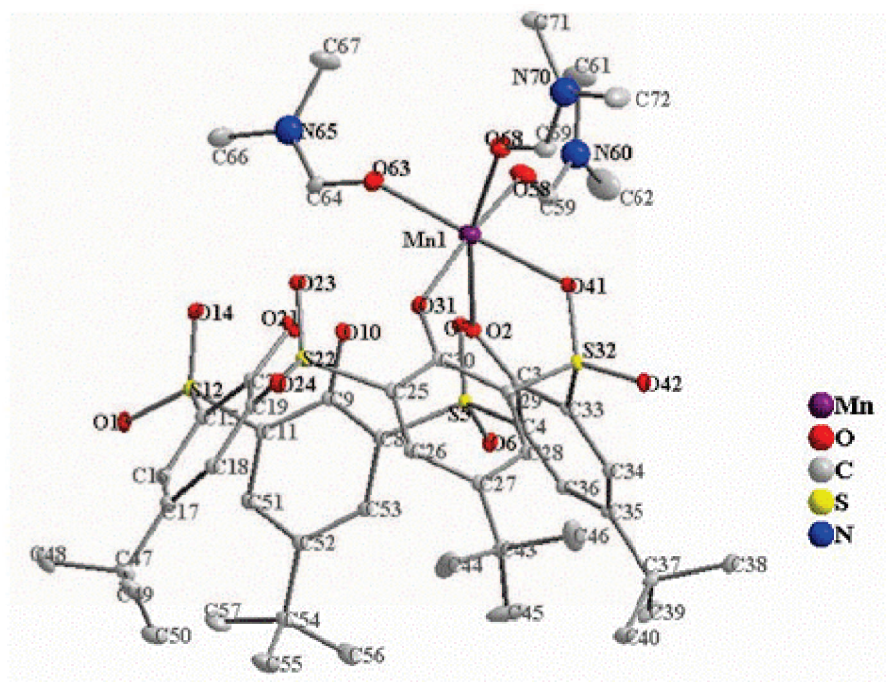
Code de symétrie: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x-1, y, z$ .

Tableau 3 : liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 11.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C62—H623 $\cdots$ O36 <sup>iii</sup>	0.9572 (2)	2.538 (10)	3.432 (13)	155.61 (19)
C59—H591 $\cdots$ O7	0.9337 (3)	2.472 (8)	3.384 (13)	165.6 (2)

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

## ANNEXE 6



**Figure 1:** Ortep du complexe (12). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 12

Composé 12	
Formule	C <sub>49</sub> H <sub>67</sub> MnN <sub>3</sub> O <sub>15</sub> S <sub>4</sub>
Poids moléculaire	1120
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	16,0450 (5)
b(Å)	16,2243 (4)
c(Å)	25,9313 (8)
β (°)	98,535 (3)
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0,39
Volume (V/Å <sup>3</sup> )	6675,6 (3)
Z	27
Nombre de réflexions indépendantes	17108 [Rint = 0,036]
Nombre de réflexions observées	13725 [I > 2,0σ(I)]
θ range/°	2,9– 29,7
Data/parameter ratio	1706/784

**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 12.

Mn1—O2	2.2119 (19)	O2—Mn1—O31	85.48 (8)	C47—C48—H482	109.5
Mn1—O31	2.149 (2)	O2—Mn1—O41	81.21 (7)	H483—C48—H482	109.3
Mn1—O41	2.193 (2)	O31—Mn1—O41	82.64 (7)	C47—C48—H481	111.6
Mn1—O58	2.157 (2)	O2—Mn1—O58	87.92 (8)	H483—C48—H481	108.9
Mn1—O63	2.093 (2)	O31—Mn1—O58	173.36 (9)	H482—C48—H481	108.1

Mn1—O68	2.203 (2)	O41—Mn1—O58	95.60 (9)	C47—C49—H493	109.4
O2—C3	1.297 (3)	O2—Mn1—O63	105.63 (9)	C47—C49—H492	110.5
C3—C4	1.426 (4)	O31—Mn1—O63	93.37 (9)	H493—C49—H492	109.0
C3—C33	1.425 (4)	O41—Mn1—O63	171.86 (9)	C47—C49—H491	110.3
C4—S5	1.760 (3)	O58—Mn1—O63	89.15 (10)	H493—C49—H491	107.5
C4—C36	1.395 (4)	O2—Mn1—O68	162.94 (8)	H492—C49—H491	110.1
S5—O6	1.442 (2)	O31—Mn1—O68	98.22 (9)	C47—C50—H501	107.7
S5—O7	1.438 (2)	O41—Mn1—O68	82.76 (8)	C47—C50—H502	109.9
S5—C8	1.772 (3)	O58—Mn1—O68	87.88 (9)	H501—C50—H502	109.2
C8—C9	1.409 (4)	O63—Mn1—O68	90.83 (9)	C47—C50—H503	110.5
C8—C53	1.394 (4)	Mn1—O2—C3	135.01 (17)	H501—C50—H503	109.2
C9—O10	1.343 (3)	O2—C3—C4	122.9 (2)	H502—C50—H503	110.3
C9—C11	1.401 (4)	O2—C3—C33	124.2 (2)	C11—C51—C52	122.1 (3)
O10—H101	0.834	C4—C3—C33	112.9 (2)	C11—C51—H511	118.6
C11—S12	1.780 (3)	C3—C4—S5	120.1 (2)	C52—C51—H511	119.3
C11—C51	1.396 (4)	C3—C4—C36	123.5 (2)	C51—C52—C53	116.9 (3)
S12—O13	1.440 (2)	S5—C4—C36	116.3 (2)	C51—C52—C54	120.3 (3)
S12—O14	1.436 (2)	C4—S5—O6	107.80 (12)	C53—C52—C54	122.8 (3)
S12—C15	1.780 (3)	C4—S5—O7	110.15 (12)	C8—C53—C52	121.4 (3)
C15—C16	1.388 (4)	O6—S5—O7	117.41 (12)	C8—C53—H531	118.6
C15—C20	1.407 (4)	C4—S5—C8	103.93 (12)	C52—C53—H531	119.9
C16—C17	1.398 (4)	O6—S5—C8	106.78 (12)	C52—C54—C55	108.7 (3)
C16—H161	0.931	O7—S5—C8	109.87 (13)	C52—C54—C56	111.3 (3)
C17—C18	1.390 (4)	S5—C8—C9	121.7 (2)	C55—C54—C56	109.6 (4)
C17—C47	1.539 (4)	S5—C8—C53	116.4 (2)	C52—C54—C57	109.6 (3)
C18—C19	1.394 (4)	C9—C8—C53	121.8 (2)	C55—C54—C57	108.7 (3)
C18—H181	0.929	C8—C9—O10	123.0 (2)	C56—C54—C57	108.8 (4)
C19—C20	1.404 (4)	C8—C9—C11	116.3 (2)	C54—C55—H553	110.5
C19—S22	1.771 (3)	O10—C9—C11	120.7 (2)	C54—C55—H552	111.5
C20—O21	1.332 (3)	C9—O10—H101	106.2	H553—C55—H552	106.7
O21—H211	0.813	C9—C11—S12	123.1 (2)	C54—C55—H551	111.0
S22—O23	1.439 (2)	C9—C11—C51	121.1 (2)	H553—C55—H551	108.8
S22—O24	1.443 (2)	S12—C11—C51	115.7 (2)	H552—C55—H551	108.2
S22—C25	1.767 (3)	C11—S12—O13	106.40 (12)	C54—C56—H563	109.6
C25—C26	1.400 (4)	C11—S12—O14	110.58 (13)	C54—C56—H562	110.4
C25—C30	1.421 (4)	O13—S12—O14	117.72 (12)	H563—C56—H562	109.3
C26—C27	1.392 (4)	C11—S12—C15	104.53 (12)	C54—C56—H561	109.4
C26—H261	0.931	O13—S12—C15	106.03 (12)	H563—C56—H561	109.3
C27—C28	1.398 (4)	O14—S12—C15	110.66 (13)	H562—C56—H561	108.8
C27—C43	1.532 (4)	S12—C15—C16	116.6 (2)	C54—C57—H571	108.9
C28—C29	1.394 (4)	S12—C15—C20	122.0 (2)	C54—C57—H572	109.8
C28—H281	0.932	C16—C15—C20	121.4 (2)	H571—C57—H572	109.9
C29—C30	1.434 (4)	C15—C16—C17	122.1 (3)	C54—C57—H573	111.3
C29—S32	1.763 (3)	C15—C16—H161	118.0	H571—C57—H573	108.6
C30—O31	1.298 (3)	C17—C16—H161	120.0	H572—C57—H573	108.2
S32—C33	1.760 (3)	C16—C17—C18	116.8 (3)	Mn1—O58—C59	129.5 (2)

S32—O41	1.459 (2)	C16—C17—C47	119.6 (2)	O58—C59—N60	124.8 (3)
S32—O42	1.437 (2)	C18—C17—C47	123.6 (2)	O58—C59—H591	117.8
C33—C34	1.393 (4)	C17—C18—C19	121.6 (3)	N60—C59—H591	117.5
C34—C35	1.394 (4)	C17—C18—H181	120.2	C59—N60—C61	121.5 (3)
C34—H341	0.934	C19—C18—H181	118.2	C59—N60—C62	120.8 (3)
C35—C36	1.388 (4)	C18—C19—C20	121.8 (2)	C61—N60—C62	117.7 (3)
C35—C37	1.535 (4)	C18—C19—S22	118.2 (2)	N60—C61—H611	109.1
C36—H361	0.923	C20—C19—S22	120.0 (2)	N60—C61—H612	109.5
C37—C38	1.533 (4)	C15—C20—C19	116.2 (2)	H611—C61—H612	107.9
C37—C39	1.529 (4)	C15—C20—O21	119.1 (2)	N60—C61—H613	108.8
C37—C40	1.534 (4)	C19—C20—O21	124.8 (2)	H611—C61—H613	111.1
C38—H381	0.981	C20—O21—H211	116.0	H612—C61—H613	110.3
C38—H382	0.959	C19—S22—O23	108.17 (12)	N60—C62—H623	107.2
C38—H383	0.967	C19—S22—O24	107.14 (12)	N60—C62—H621	107.9
C39—H393	0.953	O23—S22—O24	117.76 (12)	H623—C62—H621	111.1
C39—H392	0.956	C19—S22—C25	104.40 (12)	N60—C62—H622	108.5
C39—H391	0.961	O23—S22—C25	111.03 (13)	H623—C62—H622	111.5
C40—H401	0.961	O24—S22—C25	107.45 (12)	H621—C62—H622	110.5
C40—H402	0.949	S22—C25—C26	115.8 (2)	Mn1—O63—C64	144.8 (2)
C40—H403	0.957	S22—C25—C30	120.9 (2)	O63—C64—N65	123.4 (3)
C43—C44	1.522 (5)	C26—C25—C30	123.3 (2)	O63—C64—H641	119.8
C43—C45	1.523 (5)	C25—C26—C27	122.0 (3)	N65—C64—H641	116.9
C43—C46	1.527 (5)	C25—C26—H261	118.5	C64—N65—C66	120.9 (3)
C44—H441	0.970	C27—C26—H261	119.5	C64—N65—C67	121.8 (3)
C44—H442	0.970	C26—C27—C28	116.2 (2)	C66—N65—C67	117.3 (3)
C44—H443	0.965	C26—C27—C43	122.8 (3)	N65—C66—H661	109.0
C45—H452	0.962	C28—C27—C43	121.0 (3)	N65—C66—H663	108.0
C45—H451	0.967	C27—C28—C29	122.4 (3)	H661—C66—H663	110.7
C45—H453	0.972	C27—C28—H281	119.2	N65—C66—H662	109.2
C46—H461	0.964	C29—C28—H281	118.4	H661—C66—H662	110.7
C46—H463	0.964	C28—C29—C30	122.7 (2)	H663—C66—H662	109.1
C46—H462	0.957	C28—C29—S32	114.6 (2)	N65—C67—H671	110.5
C47—C48	1.525 (5)	C30—C29—S32	122.7 (2)	N65—C67—H672	109.2
C47—C49	1.527 (4)	C29—C30—C25	113.3 (2)	H671—C67—H672	109.8
C47—C50	1.537 (5)	C29—C30—O31	124.2 (2)	N65—C67—H673	109.8
C48—H483	0.968	C25—C30—O31	122.5 (2)	H671—C67—H673	108.7
C48—H482	0.964	Mn1—O31—C30	136.32 (18)	H672—C67—H673	108.9
C48—H481	0.950	C29—S32—C33	107.75 (12)	Mn1—O68—C69	128.8 (2)
C49—H493	0.967	C29—S32—O41	109.43 (12)	O68—C69—N70	125.0 (3)
C49—H492	0.958	C33—S32—O41	108.42 (12)	O68—C69—H691	118.5
C49—H491	0.947	C29—S32—O42	107.85 (12)	N70—C69—H691	116.5
C50—H501	0.964	C33—S32—O42	107.92 (12)	C69—N70—C71	120.9 (3)
C50—H502	0.958	O41—S32—O42	115.22 (12)	C69—N70—C72	121.9 (3)
C50—H503	0.964	C3—C33—S32	121.0 (2)	C71—N70—C72	117.2 (3)
C51—C52	1.395 (4)	C3—C33—C34	123.0 (2)	N70—C71—H713	109.2
C51—H511	0.927	S32—C33—C34	116.0 (2)	N70—C71—H712	110.1



C52—C53	1.390 (4)	C33—C34—C35	122.1 (2)	H713—C71—H712	108.2
C52—C54	1.537 (4)	C33—C34—H341	117.9	N70—C71—H711	110.4
C53—H531	0.928	C35—C34—H341	120.0	H713—C71—H711	108.8
C54—C55	1.535 (5)	C34—C35—C36	116.6 (2)	H712—C71—H711	110.0
C54—C56	1.529 (5)	C34—C35—C37	120.6 (2)	N70—C72—H722	109.8
C54—C57	1.531 (5)	C36—C35—C37	122.8 (2)	N70—C72—H721	110.8
C55—H553	0.962	C4—C36—C35	121.7 (2)	H722—C72—H721	108.6
C55—H552	0.978	C4—C36—H361	118.7	N70—C72—H723	107.7
C55—H551	0.966	C35—C36—H361	119.7	H722—C72—H723	109.3
C56—H563	0.955	C35—C37—C38	109.6 (2)	H721—C72—H723	110.7
C56—H562	0.964	C35—C37—C39	111.8 (2)	O73—C74—N75	126.7 (5)
C56—H561	0.965	C38—C37—C39	108.1 (3)	O73—C74—H741	117.5
C57—H571	0.955	C35—C37—C40	109.0 (2)	N75—C74—H741	115.8
C57—H572	0.968	C38—C37—C40	109.0 (2)	C74—N75—C76	122.5 (5)
C57—H573	0.967	C39—C37—C40	109.4 (3)	C74—N75—C77	120.4 (5)
O58—C59	1.233 (4)	C37—C38—H381	110.3	C76—N75—C77	117.0 (5)
C59—N60	1.319 (4)	C37—C38—H382	111.9	N75—C76—H761	109.8
C59—H591	0.930	H381—C38—H382	108.6	N75—C76—H762	110.6
N60—C61	1.454 (5)	C37—C38—H383	109.7	H761—C76—H762	108.8
N60—C62	1.448 (5)	H381—C38—H383	107.0	N75—C76—H763	110.5
C61—H611	0.960	H382—C38—H383	109.2	H761—C76—H763	108.5
C61—H612	0.962	C37—C39—H393	107.8	H762—C76—H763	108.6
C61—H613	0.968	C37—C39—H392	111.4	N75—C77—H771	109.8
C62—H623	0.958	H393—C39—H392	108.8	N75—C77—H773	108.9
C62—H621	0.955	C37—C39—H391	110.7	H771—C77—H773	109.5
C62—H622	0.968	H393—C39—H391	108.6	N75—C77—H772	108.2
O63—C64	1.244 (4)	H392—C39—H391	109.5	H771—C77—H772	108.7
C64—N65	1.309 (4)	C37—C40—H401	111.2	H773—C77—H772	111.8
C64—H641	0.918	C37—C40—H402	109.7	O78—C79—N80	125.6 (5)
N65—C66	1.455 (5)	H401—C40—H402	109.1	O78—C79—H791	118.3
N65—C67	1.453 (5)	C37—C40—H403	110.4	N80—C79—H791	116.1
C66—H661	0.958	H401—C40—H403	107.2	C79—N80—C81	121.6 (4)
C66—H663	0.961	H402—C40—H403	109.2	C79—N80—C82	121.5 (4)
C66—H662	0.960	Mn1—O41—S32	124.79 (12)	C81—N80—C82	116.9 (4)
C67—H671	0.950	C27—C43—C44	112.5 (3)	N80—C81—H812	109.5
C67—H672	0.931	C27—C43—C45	108.7 (3)	N80—C81—H813	108.0
C67—H673	0.948	C44—C43—C45	110.1 (3)	H812—C81—H813	109.6
O68—C69	1.241 (4)	C27—C43—C46	109.9 (3)	N80—C81—H811	109.0
C69—N70	1.324 (4)	C44—C43—C46	106.7 (3)	H812—C81—H811	110.4
C69—H691	0.940	C45—C43—C46	108.8 (4)	H813—C81—H811	110.2
N70—C71	1.456 (4)	C43—C44—H441	109.9	N80—C82—H821	109.4
N70—C72	1.457 (4)	C43—C44—H442	110.7	N80—C82—H822	107.6
C71—H713	0.973	H441—C44—H442	109.5	H821—C82—H822	110.1
C71—H712	0.964	C43—C44—H443	108.6	N80—C82—H823	109.2
C71—H711	0.966	H441—C44—H443	108.2	H821—C82—H823	109.8
C72—H722	0.966	H442—C44—H443	109.9	H822—C82—H823	110.7

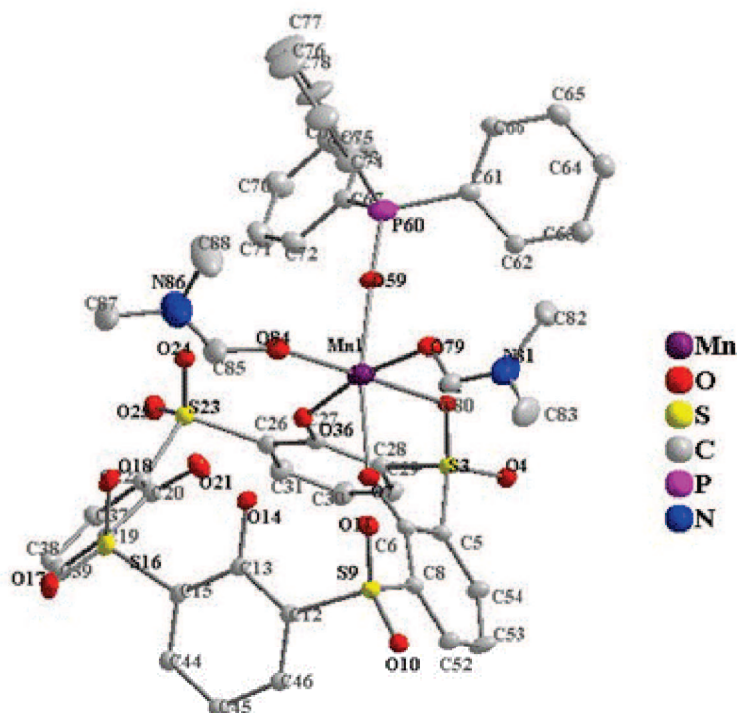
C72—H721	0.957	C43—C45—H452	109.8	O83—C84—N85	119.8 (8)
C72—H723	0.949	C43—C45—H451	109.3	O83—C84—H841	119.5
O73—C74	1.209 (6)	H452—C45—H451	109.4	N85—C84—H841	120.7
C74—N75	1.312 (6)	C43—C45—H453	110.8	C84—N85—C86	125.7 (6)
C74—H741	0.928	H452—C45—H453	108.3	C84—N85—C87	116.9 (6)
N75—C76	1.452 (7)	H451—C45—H453	109.3	C86—N85—C87	114.6 (6)
N75—C77	1.445 (7)	C43—C46—H461	107.0	N85—C86—H861	110.6
C76—H761	0.959	C43—C46—H463	110.7	N85—C86—H863	106.9
C76—H762	0.957	H461—C46—H463	109.5	H861—C86—H863	111.5
C76—H763	0.955	C43—C46—H462	108.7	N85—C86—H862	107.4
C77—H771	0.980	H461—C46—H462	110.2	H861—C86—H862	110.4
C77—H773	0.982	H463—C46—H462	110.6	H863—C86—H862	109.8
C77—H772	0.975	C17—C47—C48	109.6 (3)	N85—C87—H872	108.2
O78—C79	1.214 (5)	C17—C47—C49	111.8 (2)	N85—C87—H873	102.8
C79—N80	1.329 (5)	C48—C47—C49	108.9 (3)	H872—C87—H873	109.5
C79—H791	0.925	C17—C47—C50	108.8 (3)	N85—C87—H871	109.8
N80—C81	1.437 (5)	C48—C47—C50	108.8 (3)	H872—C87—H871	112.5
N80—C82	1.436 (5)	C49—C47—C50	108.9 (3)	H873—C87—H871	113.5
C81—H812	0.964	C47—C48—H483	109.5		

**Tableau 3:** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 12.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C34—H341 $\cdots$ O24 <sup>i</sup>	0.93	2.48	3.402 (5)	168
C28—H281 $\cdots$ O24 <sup>i</sup>	0.93	2.59	3.514 (5)	170
C18—H181 $\cdots$ O42 <sup>ii</sup>	0.93	2.60	3.505 (5)	165
C16—H161 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.93	2.50	3.399 (5)	164
C51—H511 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.93	2.53	3.448 (5)	172
C59—H591 $\cdots$ O2	0.93	2.54	3.128 (5)	121
C59—H591 $\cdots$ O7	0.93	2.54	3.260 (5)	134
C66—H663 $\cdots$ O7 <sup>iv</sup>	0.96	2.45	3.053 (5)	120
C66—H662 $\cdots$ O14	0.96	2.39	3.315 (5)	162
C64—H641 $\cdots$ O14	0.92	2.45	3.317 (5)	157
C64—H641 $\cdots$ O21	0.92	2.35	3.036 (5)	131
C79—H791 $\cdots$ O73	0.92	2.59	3.479 (5)	162
O21—H211 $\cdots$ O31	0.81	1.84	2.636 (5)	166
O10—H101 $\cdots$ O2	0.83	1.82	2.630 (5)	163

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

## ANNEXE 7



**Figure 1:** Ortep du complexe (13). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 13.

<b>Composé 13</b>	
Formule	$C_{64}H_{75}MnN_2O_{15}PS_4$
Poids moléculaire	1326,47
Système cristallin	Monolinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a(Å)	18,529 (1)
b(Å)	22,589 (2)
c(Å)	17,583 (2)
$\beta$ (°)	93,293 (8)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,37
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	7347,2 (11)
Z	4
Nombre de réflexions indépendantes	17289 [Rint = 0,075]
Nombre de réflexions observées	10456 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,3– 29,6
Data/parameter ratio	17288/784

**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 13.

Mn1—O2	2.242 (4)	O2—Mn1—O7	82.71 (14)	C45—C47—C49	113.2 (6)
Mn1—O7	2.147 (4)	O2—Mn1—O36	82.58 (15)	C48—C47—C49	107.1 (8)

Mn1—O36	2.167 (4)	O7—Mn1—O36	83.42 (15)	C45—C47—C51	110.1 (7)
Mn1—O59	2.082 (4)	O2—Mn1—O59	85.69 (15)	C48—C47—C51	105.8 (7)
Mn1—O79	2.169 (5)	O7—Mn1—O59	168.28 (16)	C49—C47—C51	112.2 (8)
Mn1—O84	2.112 (4)	O36—Mn1—O59	96.77 (17)	C47—C48—H481	109.1
O2—S3	1.453 (4)	O2—Mn1—O79	89.65 (17)	C47—C48—H482	111.3
S3—O4	1.438 (4)	O7—Mn1—O79	89.29 (16)	H481—C48—H482	110.4
S3—C5	1.767 (5)	O36—Mn1—O79	169.95 (16)	C47—C48—H483	106.9
S3—C28	1.760 (6)	O59—Mn1—O79	88.96 (17)	H481—C48—H483	109.7
C5—C6	1.428 (8)	O2—Mn1—O84	177.50 (18)	H482—C48—H483	109.5
C5—C54	1.399 (8)	O7—Mn1—O84	97.92 (17)	C47—C49—H491	109.1
C6—O7	1.293 (6)	O36—Mn1—O84	95.08 (18)	C47—C49—H492	108.0
C6—C8	1.445 (7)	O59—Mn1—O84	93.74 (18)	H491—C49—H492	109.5
C8—S9	1.751 (6)	O79—Mn1—O84	92.77 (19)	C47—C49—H493	108.6
C8—C52	1.380 (8)	Mn1—O2—S3	122.6 (2)	H491—C49—H493	110.0
S9—O10	1.434 (4)	O2—S3—O4	116.3 (2)	H492—C49—H493	111.7
S9—O11	1.438 (4)	O2—S3—C5	108.5 (2)	C47—C51—H511	109.6
S9—C12	1.780 (6)	O4—S3—C5	107.0 (3)	C47—C51—H512	108.6
C12—C13	1.402 (7)	O2—S3—C28	108.7 (3)	H511—C51—H512	108.4
C12—C46	1.390 (8)	O4—S3—C28	106.3 (3)	C47—C51—H513	111.3
C13—O14	1.345 (7)	C5—S3—C28	110.0 (3)	H511—C51—H513	108.8
C13—C15	1.400 (8)	S3—C5—C6	121.7 (4)	H512—C51—H513	110.1
O14—H141	0.829	S3—C5—C54	115.4 (4)	C8—C52—C53	122.1 (5)
C15—S16	1.797 (6)	C6—C5—C54	122.8 (5)	C8—C52—H521	119.2
C15—C44	1.381 (8)	C5—C6—O7	125.6 (5)	C53—C52—H521	118.6
S16—O17	1.438 (4)	C5—C6—C8	112.1 (5)	C52—C53—C54	116.0 (6)
S16—O18	1.430 (5)	O7—C6—C8	122.3 (5)	C52—C53—C55	118.2 (6)
S16—C19	1.787 (7)	Mn1—O7—C6	134.6 (3)	C54—C53—C55	125.7 (6)
C19—C20	1.401 (8)	C6—C8—S9	118.9 (4)	C5—C54—C53	123.0 (6)
C19—C39	1.371 (9)	C6—C8—C52	123.9 (5)	C5—C54—H541	117.3
C20—O21	1.319 (7)	S9—C8—C52	116.8 (4)	C53—C54—H541	119.7
C20—C22	1.407 (8)	C8—S9—O10	106.7 (3)	C53—C55—C58	110.2 (7)
O21—H211	0.819	C8—S9—O11	111.9 (3)	C53—C55—C17	114.7 (6)
C22—S23	1.780 (6)	O10—S9—O11	118.2 (3)	C58—C55—C17	102.0 (7)
C22—C37	1.378 (9)	C8—S9—C12	102.8 (3)	C53—C55—C551	112.2 (6)
S23—O24	1.435 (4)	O10—S9—C12	106.6 (3)	C58—C55—C551	98.9 (6)
S23—O25	1.439 (5)	O11—S9—C12	109.4 (3)	C17—C55—C551	116.9 (6)
S23—C26	1.772 (6)	S9—C12—C13	122.2 (4)	C55—C58—H581	108.1
C26—C27	1.414 (8)	S9—C12—C46	114.9 (4)	C55—C58—H582	107.6
C26—C31	1.396 (8)	C13—C12—C46	122.8 (5)	H581—C58—H582	110.0
C27—C28	1.428 (8)	C12—C13—O14	124.2 (5)	C55—C58—H583	108.0
C27—O36	1.307 (7)	C12—C13—C15	115.6 (5)	H581—C58—H583	111.0
C28—C29	1.385 (8)	O14—C13—C15	120.2 (5)	H582—C58—H583	111.9
C29—C30	1.392 (9)	C13—O14—H141	112.5	Mn1—O59—P60	175.5 (3)
C29—H291	0.936	C13—C15—S16	124.2 (4)	O59—P60—C61	111.8 (3)
C30—C31	1.373 (9)	C13—C15—C44	120.9 (5)	O59—P60—C67	110.9 (3)
C30—C32	1.545 (9)	S16—C15—C44	114.8 (5)	C61—P60—C67	108.4 (3)

C31—H311	0.933	C15—S16—O17	105.9 (3)	O59—P60—C73	110.6 (3)
C32—C33	1.521 (12)	C15—S16—O18	110.7 (3)	C61—P60—C73	107.6 (3)
C32—C34	1.505 (11)	O17—S16—O18	117.7 (3)	C67—P60—C73	107.3 (3)
C32—C35	1.527 (11)	C15—S16—C19	106.6 (3)	P60—C61—C62	119.2 (5)
C33—H331	0.968	O17—S16—C19	105.3 (3)	P60—C61—C66	121.8 (5)
C33—H332	0.971	O18—S16—C19	109.9 (3)	C62—C61—C66	119.0 (6)
C33—H333	0.958	S16—C19—C20	119.8 (5)	C61—C62—C63	120.7 (6)
C34—H343	0.961	S16—C19—C39	118.6 (5)	C61—C62—H621	119.3
C34—H342	0.970	C20—C19—C39	121.6 (6)	C63—C62—H621	120.0
C34—H341	0.966	C19—C20—O21	117.9 (6)	C62—C63—C64	119.3 (7)
C35—H351	0.974	C19—C20—C22	115.9 (6)	C62—C63—H631	120.4
C35—H352	0.969	O21—C20—C22	126.2 (5)	C64—C63—H631	120.3
C35—H353	0.959	C20—O21—H211	128.5	C63—C64—C65	120.5 (7)
C37—C38	1.395 (9)	C20—C22—S23	120.3 (5)	C63—C64—H641	120.1
C37—H371	0.930	C20—C22—C37	121.8 (6)	C65—C64—H641	119.4
C38—C39	1.398 (10)	S23—C22—C37	117.4 (5)	C64—C65—C66	120.5 (7)
C38—C40	1.536 (10)	C22—S23—O24	107.8 (3)	C64—C65—H651	119.6
C39—H391	0.941	C22—S23—O25	106.6 (3)	C66—C65—H651	119.9
C40—C41	1.510 (13)	O24—S23—O25	117.7 (3)	C61—C66—C65	120.0 (6)
C40—C42	1.530 (13)	C22—S23—C26	106.1 (3)	C61—C66—H661	120.0
C40—C43	1.504 (13)	O24—S23—C26	110.7 (3)	C65—C66—H661	120.0
C41—H411	0.972	O25—S23—C26	107.3 (3)	P60—C67—C68	123.0 (5)
C41—H412	0.973	S23—C26—C27	121.3 (4)	P60—C67—C72	117.3 (5)
C41—H413	0.974	S23—C26—C31	116.3 (5)	C68—C67—C72	119.7 (6)
C42—H421	0.969	C27—C26—C31	122.3 (6)	C67—C68—C69	120.4 (6)
C42—H422	0.966	C26—C27—C28	114.6 (5)	C67—C68—H681	119.7
C42—H423	0.968	C26—C27—O36	122.3 (5)	C69—C68—H681	119.9
C43—H433	0.979	C28—C27—O36	123.1 (5)	C68—C69—C70	119.8 (7)
C43—H432	0.967	C27—C28—S3	121.9 (4)	C68—C69—H691	120.7
C43—H431	0.963	C27—C28—C29	121.6 (5)	C70—C69—H691	119.5
C44—C45	1.394 (8)	S3—C28—C29	116.5 (5)	C69—C70—C71	120.4 (7)
C44—H441	0.928	C28—C29—C30	122.5 (6)	C69—C70—H701	119.9
C45—C46	1.380 (8)	C28—C29—H291	117.9	C71—C70—H701	119.6
C45—C47	1.545 (9)	C30—C29—H291	119.6	C70—C71—C72	119.9 (7)
C46—H461	0.930	C29—C30—C31	116.8 (6)	C70—C71—H711	120.0
C47—C48	1.553 (12)	C29—C30—C32	120.2 (6)	C72—C71—H711	120.1
C47—C49	1.468 (10)	C31—C30—C32	123.0 (6)	C71—C72—C67	119.8 (6)
C47—C51	1.502 (12)	C26—C31—C30	122.1 (6)	C71—C72—H721	119.6
C48—H481	0.973	C26—C31—H311	119.2	C67—C72—H721	120.6
C48—H482	0.962	C30—C31—H311	118.7	P60—C73—C74	117.9 (5)
C48—H483	0.970	C30—C32—C33	109.5 (7)	P60—C73—C78	122.1 (5)
C49—H491	0.963	C30—C32—C34	111.8 (6)	C74—C73—C78	120.0 (6)
C49—H492	0.983	C33—C32—C34	107.9 (8)	C73—C74—C75	121.0 (7)
C49—H493	0.968	C30—C32—C35	109.2 (6)	C73—C74—H741	119.0
C51—H511	0.968	C33—C32—C35	108.9 (8)	C75—C74—H741	120.0
C51—H512	0.969	C34—C32—C35	109.4 (8)	C74—C75—C76	119.9 (8)

C51—H513	0.969	C32—C33—H331	108.6	C74—C75—H751	120.0
C52—C53	1.391 (8)	C32—C33—H332	108.6	C76—C75—H751	120.1
C52—H521	0.924	H331—C33—H332	110.1	C75—C76—C77	120.3 (8)
C53—C54	1.388 (8)	C32—C33—H333	109.7	C75—C76—H761	120.2
C53—C55	1.520 (8)	H331—C33—H333	109.5	C77—C76—H761	119.5
C54—H541	0.926	H332—C33—H333	110.4	C76—C77—C78	119.5 (8)
C55—C58	1.555 (8)	C32—C34—H343	109.2	C76—C77—H771	120.5
C55—C17	1.477 (8)	C32—C34—H342	108.6	C78—C77—H771	120.0
C55—C551	1.503 (8)	H343—C34—H342	110.3	C77—C78—C73	119.1 (8)
C58—H581	0.980	C32—C34—H341	108.2	C77—C78—H781	120.1
C58—H582	0.971	H343—C34—H341	109.6	C73—C78—H781	120.7
C58—H583	0.989	H342—C34—H341	110.8	Mn1—O79—C80	127.1 (4)
O59—P60	1.499 (4)	C32—C35—H351	109.3	O79—C80—N81	125.4 (7)
P60—C61	1.787 (7)	C32—C35—H352	110.8	O79—C80—H801	117.8
P60—C67	1.794 (6)	H351—C35—H352	109.1	N81—C80—H801	116.8
P60—C73	1.805 (6)	C32—C35—H353	108.6	C80—N81—C82	120.0 (7)
C61—C62	1.393 (8)	H351—C35—H353	109.2	C80—N81—C83	123.1 (7)
C61—C66	1.406 (8)	H352—C35—H353	109.7	C82—N81—C83	116.9 (7)
C62—C63	1.377 (9)	Mn1—O36—C27	135.7 (4)	N81—C82—H821	108.5
C62—H621	0.927	C22—C37—C38	121.8 (7)	N81—C82—H822	109.8
C63—C64	1.396 (10)	C22—C37—H371	118.4	H821—C82—H822	109.6
C63—H631	0.932	C38—C37—H371	119.8	N81—C82—H823	110.4
C64—C65	1.372 (10)	C37—C38—C39	116.1 (6)	H821—C82—H823	109.0
C64—H641	0.928	C37—C38—C40	122.1 (7)	H822—C82—H823	109.5
C65—C66	1.374 (9)	C39—C38—C40	121.7 (7)	N81—C83—H831	109.6
C65—H651	0.924	C38—C39—C19	122.5 (6)	N81—C83—H832	110.2
C66—H661	0.933	C38—C39—H391	119.5	H831—C83—H832	109.1
C67—C68	1.389 (8)	C19—C39—H391	118.0	N81—C83—H833	109.9
C67—C72	1.384 (9)	C38—C40—C41	110.6 (8)	H831—C83—H833	108.6
C68—C69	1.383 (9)	C38—C40—C42	112.7 (7)	H832—C83—H833	109.3
C68—H681	0.922	C41—C40—C42	106.3 (9)	Mn1—O84—C85	148.0 (5)
C69—C70	1.379 (10)	C38—C40—C43	108.9 (8)	O84—C85—N86	129.9 (8)
C69—H691	0.929	C41—C40—C43	108.4 (8)	O84—C85—H851	115.6
C70—C71	1.378 (10)	C42—C40—C43	109.8 (9)	N86—C85—H851	114.5
C70—H701	0.929	C40—C41—H411	108.1	C85—N86—C87	128.0 (8)
C71—C72	1.395 (9)	C40—C41—H412	108.5	C85—N86—C88	117.7 (8)
C71—H711	0.935	H411—C41—H412	110.1	C87—N86—C88	109.9 (7)
C72—H721	0.928	C40—C41—H413	109.9	N86—C87—H871	109.7
C73—C74	1.375 (9)	H411—C41—H413	109.7	N86—C87—H872	107.5
C73—C78	1.384 (9)	H412—C41—H413	110.5	H871—C87—H872	110.0
C74—C75	1.391 (9)	C40—C42—H421	108.6	N86—C87—H873	109.6
C74—H741	0.927	C40—C42—H422	108.1	H871—C87—H873	109.9
C75—C76	1.347 (12)	H421—C42—H422	109.4	H872—C87—H873	110.1
C75—H751	0.929	C40—C42—H423	110.0	N86—C88—H881	108.4
C76—C77	1.412 (12)	H421—C42—H423	110.3	N86—C88—H882	110.6
C76—H761	0.942	H422—C42—H423	110.5	H881—C88—H882	109.1

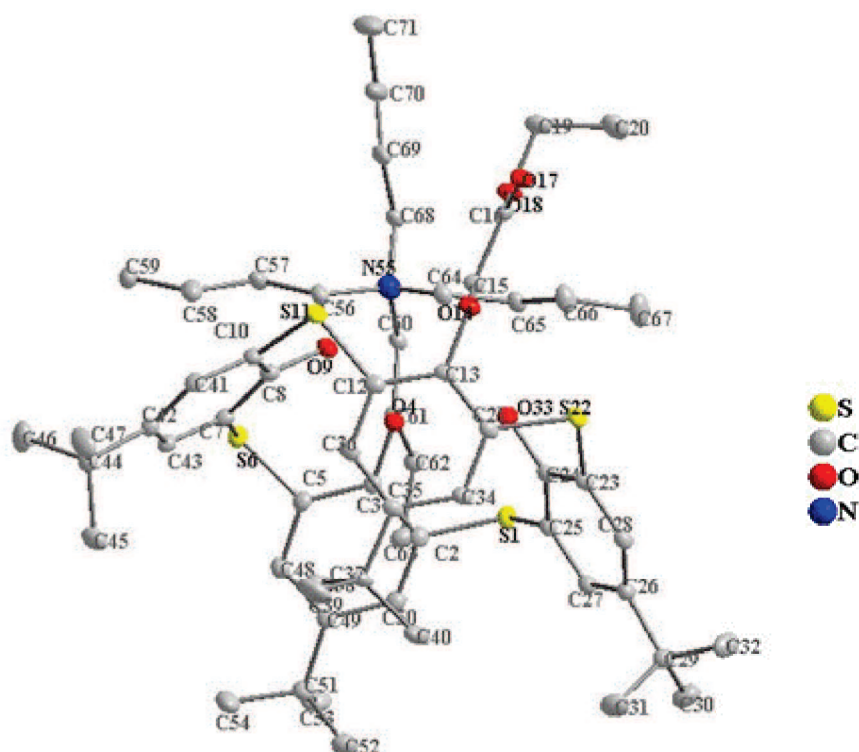
C77—C78	1.402 (10)	C40—C43—H433	108.5	N86—C88—H883	109.2
C77—H771	0.953	C40—C43—H432	107.7	H881—C88—H883	109.9
C78—H781	0.946	H433—C43—H432	109.5	H882—C88—H883	109.6
O79—C80	1.227 (7)	C40—C43—H431	109.8	C55—C17—H171	107.9
C80—N81	1.322 (8)	H433—C43—H431	110.0	C55—C17—H172	105.8
C80—H801	0.931	H432—C43—H431	111.2	H171—C17—H172	112.1
N81—C82	1.458 (10)	C15—C44—C45	123.2 (6)	C55—C17—H173	107.1
N81—C83	1.421 (10)	C15—C44—H441	118.1	H171—C17—H173	109.6
C82—H821	0.970	C45—C44—H441	118.7	H172—C17—H173	114.0
C82—H822	0.964	C44—C45—C46	116.2 (6)	C55—C551—H5511	108.1
C82—H823	0.959	C44—C45—C47	120.8 (6)	C55—C551—H5512	104.6
C83—H831	0.966	C46—C45—C47	123.0 (6)	H5511—C551—H5512	112.0
C83—H832	0.958	C12—C46—C45	121.2 (5)	C55—C551—H5513	108.9
C83—H833	0.955	C12—C46—H461	119.8	H5511—C551—H5513	110.6
O84—C85	1.255 (9)	C45—C46—H461	119.0	H5512—C551—H5513	112.4
C85—N86	1.250 (9)	C45—C47—C48	108.1 (6)		

**Tableau 3:** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 13.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C58—H583 $\cdots$ O10 <sup>i</sup>	0.99 (1)	2.50 (1)	3.435 (11)	157 (1)
C62—H621 $\cdots$ O2	0.93	2.56	3.480 (11)	171
C68—H681 $\cdots$ O18 <sup>ii</sup>	0.92 (1)	2.60 (1)	3.323 (11)	136 (1)
C72—H721 $\cdots$ O24	0.93 (1)	2.53 (1)	3.242 (11)	134 (1)
C80—H801 $\cdots$ O11	0.93 (1)	2.49 (1)	3.419 (11)	178 (1)
C85—H851 $\cdots$ O18	0.93 (1)	2.56 (1)	3.363 (11)	145 (1)
C85—H851 $\cdots$ O21	0.93 (1)	2.26 (1)	3.035 (11)	141 (1)
C88—H882 $\cdots$ C88 <sup>iii</sup>	0.99 (1)	1.86 (3)	2.568 (11)	126 (1)
C88—H883 $\cdots$ O84 <sup>iii</sup>	0.99 (1)	2.52 (1)	3.230 (11)	129 (1)
O21—H211 $\cdots$ O36	0.82 (1)	1.72 (1)	2.512 (11)	162 (1)
O14—H141 $\cdots$ O7	0.83 (1)	2.09 (1)	2.813 (11)	145 (1)
O14—H141 $\cdots$ O11	0.83 (1)	2.26 (1)	2.812 (11)	124 (1)

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

## ANNEXE 8



**Figure 1:** Ortep du complexe (T7B). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé T7B.

<b>Composé T7B</b>	
Formule	C <sub>44</sub> H <sub>53</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N
Poids moléculaire	1048,63
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a(Å)	20,307(2)
b(Å)	13,913(9)
c(Å)	21,853(1)
β (°)	94,574 (6)
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0,2
Volume (V/Å <sup>3</sup> )	6154 (4)
Z	4
Nombre de réflexions indépendantes	14992 [Rint = 0,047]
Nombre de réflexions observées	10903 [I > 2,0σ(I)]
θ range/°	3,4-29,5
Data/parameter ratio	17992/640



**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe T7B.

S1—C2	1.777 (3)	C2—S1—C25	105.51 (12)	H451—C45—H453	108.3
S1—C25	1.784 (3)	S1—C2—C3	119.9 (2)	H452—C45—H453	109.9
C2—C3	1.418 (4)	S1—C2—C50	118.2 (2)	C44—C46—H462	109.2
C2—C50	1.391 (4)	C3—C2—C50	121.3 (2)	C44—C46—H463	110.2
C3—O4	1.315 (3)	C2—C3—O4	121.5 (2)	H462—C46—H463	109.9
C3—C5	1.412 (3)	C2—C3—C5	115.9 (2)	C44—C46—H461	108.9
C5—S6	1.780 (3)	O4—C3—C5	122.6 (2)	H462—C46—H461	108.8
C5—C48	1.395 (4)	C3—C5—S6	121.1 (2)	H463—C46—H461	109.8
S6—C7	1.779 (3)	C3—C5—C48	121.4 (2)	C44—C47—H471	109.5
C7—C8	1.409 (3)	S6—C5—C48	116.77 (19)	C44—C47—H472	109.9
C7—C43	1.389 (4)	C5—S6—C7	106.75 (12)	H471—C47—H472	107.7
C8—O9	1.330 (3)	S6—C7—C8	120.8 (2)	C44—C47—H473	111.0
C8—C10	1.402 (4)	S6—C7—C43	118.70 (19)	H471—C47—H473	109.0
O9—H91	0.820	C8—C7—C43	120.3 (2)	H472—C47—H473	109.8
C10—S11	1.780 (3)	C7—C8—O9	123.7 (2)	C5—C48—C49	122.2 (2)
C10—C41	1.390 (4)	C7—C8—C10	117.1 (2)	C5—C48—H481	117.7
S11—C12	1.787 (3)	O9—C8—C10	119.2 (2)	C49—C48—H481	120.0
C12—C13	1.387 (4)	C8—O9—H91	114.2	C48—C49—C50	116.7 (2)
C12—C36	1.391 (3)	C8—C10—S11	118.4 (2)	C48—C49—C51	122.6 (2)
C13—O14	1.393 (3)	C8—C10—C41	121.4 (2)	C50—C49—C51	120.5 (2)
C13—C21	1.388 (4)	S11—C10—C41	119.3 (2)	C49—C50—C2	122.3 (2)
O14—C15	1.438 (3)	C10—S11—C12	96.50 (12)	C49—C50—H501	119.3
C15—C16	1.499 (3)	S11—C12—C13	120.00 (19)	C2—C50—H501	118.3
C15—H151	0.966	S11—C12—C36	119.7 (2)	C49—C51—C52	110.0 (2)
C15—H152	0.964	C13—C12—C36	120.0 (2)	C49—C51—C53	108.5 (3)
C16—O17	1.206 (3)	C12—C13—O14	120.0 (2)	C52—C51—C53	109.4 (3)
C16—O18	1.342 (3)	C12—C13—C21	119.0 (2)	C49—C51—C54	111.9 (2)
O18—C19	1.453 (3)	O14—C13—C21	121.0 (2)	C52—C51—C54	108.5 (3)
C19—C20	1.501 (5)	C13—O14—C15	111.70 (18)	C53—C51—C54	108.5 (3)
C19—H192	0.974	O14—C15—C16	109.37 (19)	C51—C52—H522	109.8
C19—H191	0.981	O14—C15—H151	111.1	C51—C52—H521	110.9
C20—H202	0.976	C16—C15—H151	108.5	H522—C52—H521	108.9
C20—H203	0.971	O14—C15—H152	108.7	C51—C52—H523	110.1
C20—H201	0.965	C16—C15—H152	109.0	H522—C52—H523	108.2
C21—S22	1.771 (3)	H151—C15—H152	110.2	H521—C52—H523	108.9
C21—C34	1.400 (3)	C15—C16—O17	126.2 (2)	C51—C53—H532	109.4
S22—C23	1.776 (3)	C15—C16—O18	109.0 (2)	C51—C53—H533	110.0
C23—C24	1.416 (3)	O17—C16—O18	124.8 (2)	H532—C53—H533	108.0
C23—C28	1.389 (4)	C16—O18—C19	117.3 (2)	C51—C53—H531	110.6
C24—C25	1.396 (3)	O18—C19—C20	111.3 (3)	H532—C53—H531	108.3
C24—O33	1.342 (3)	O18—C19—H192	106.8	H533—C53—H531	110.4
C25—C26	1.399 (4)	C20—C19—H192	109.4	C51—C54—H541	109.0
C26—C27	1.404 (4)	O18—C19—H191	108.6	C51—C54—H542	110.9

C26—H261	0.940	C20—C19—H191	111.8	H541—C54—H542	108.5
C27—C28	1.389 (4)	H192—C19—H191	108.8	C51—C54—H543	110.1
C27—C29	1.538 (4)	C19—C20—H202	109.3	H541—C54—H543	108.6
C28—H281	0.938	C19—C20—H203	110.8	H542—C54—H543	109.8
C29—C30	1.521 (4)	H202—C20—H203	108.5	C56—N55—C60	111.20 (19)
C29—C31	1.531 (4)	C19—C20—H201	110.2	C56—N55—C64	105.8 (2)
C29—C32	1.529 (4)	H202—C20—H201	109.0	C60—N55—C64	111.8 (2)
C30—H302	0.968	H203—C20—H201	108.9	C56—N55—C68	111.0 (2)
C30—H301	0.972	C13—C21—S22	120.58 (19)	C60—N55—C68	105.8 (2)
C30—H303	0.968	C13—C21—C34	120.3 (2)	C64—N55—C68	111.26 (19)
C31—H312	0.976	S22—C21—C34	118.8 (2)	N55—C56—C57	114.9 (2)
C31—H313	0.967	C21—S22—C23	97.31 (12)	N55—C56—H561	106.9
C31—H311	0.969	S22—C23—C24	119.4 (2)	C57—C56—H561	108.9
C32—H321	0.970	S22—C23—C28	119.6 (2)	N55—C56—H562	107.4
C32—H323	0.963	C24—C23—C28	120.8 (2)	C57—C56—H562	109.9
C32—H322	0.966	C23—C24—C25	117.9 (2)	H561—C56—H562	108.6
O33—H331	0.826	C23—C24—O33	119.0 (2)	C56—C57—C58	110.3 (2)
C34—C35	1.377 (4)	C25—C24—O33	123.1 (2)	C56—C57—H571	110.7
C34—H341	0.933	S1—C25—C24	120.0 (2)	C58—C57—H571	109.8
C35—C36	1.401 (4)	S1—C25—C26	119.75 (19)	C56—C57—H572	109.3
C35—C37	1.536 (3)	C24—C25—C26	120.1 (2)	C58—C57—H572	109.1
C36—H361	0.933	C25—C26—C27	122.2 (2)	H571—C57—H572	107.6
C37—C38	1.544 (4)	C25—C26—H261	117.8	C57—C58—C59	111.6 (3)
C37—C39	1.522 (5)	C27—C26—H261	119.9	C57—C58—H582	109.3
C37—C40	1.526 (5)	C26—C27—C28	117.0 (2)	C59—C58—H582	109.7
C38—H381	0.966	C26—C27—C29	121.8 (2)	C57—C58—H581	108.9
C38—H382	0.973	C28—C27—C29	121.0 (2)	C59—C58—H581	109.2
C38—H383	0.968	C23—C28—C27	121.9 (2)	H582—C58—H581	108.0
C39—H392	0.962	C23—C28—H281	117.8	C58—C59—H593	109.7
C39—H393	0.971	C27—C28—H281	120.3	C58—C59—H592	110.2
C39—H391	0.975	C27—C29—C30	111.5 (2)	H593—C59—H592	109.4
C40—H401	0.963	C27—C29—C31	108.7 (3)	C58—C59—H591	111.3
C40—H402	0.972	C30—C29—C31	108.2 (3)	H593—C59—H591	108.1
C40—H403	0.974	C27—C29—C32	111.2 (2)	H592—C59—H591	108.0
C41—C42	1.388 (4)	C30—C29—C32	108.5 (3)	N55—C60—C61	115.8 (2)
C41—H411	0.945	C31—C29—C32	108.7 (3)	N55—C60—H601	107.8
C42—C43	1.395 (4)	C29—C30—H302	108.7	C61—C60—H601	110.1
C42—C44	1.527 (4)	C29—C30—H301	111.0	N55—C60—H602	106.9
C43—H431	0.940	H302—C30—H301	109.1	C61—C60—H602	108.0
C44—C45	1.532 (4)	C29—C30—H303	109.9	H601—C60—H602	108.0
C44—C46	1.536 (4)	H302—C30—H303	108.9	C60—C61—C62	108.5 (2)
C44—C47	1.529 (4)	H301—C30—H303	109.2	C60—C61—H611	109.2
C45—H451	0.970	C29—C31—H312	110.8	C62—C61—H611	109.4
C45—H452	0.972	C29—C31—H313	109.4	C60—C61—H612	111.8
C45—H453	0.977	H312—C31—H313	109.7	C62—C61—H612	109.3
C46—H462	0.967	C29—C31—H311	109.9	H611—C61—H612	108.6

C46—H463	0.969	H312—C31—H311	108.0	C61—C62—C63	112.6 (2)
C46—H461	0.976	H313—C31—H311	109.0	C61—C62—H621	108.2
C47—H471	0.969	C29—C32—H321	109.5	C63—C62—H621	108.8
C47—H472	0.972	C29—C32—H323	111.0	C61—C62—H622	109.3
C47—H473	0.968	H321—C32—H323	109.1	C63—C62—H622	108.9
C48—C49	1.387 (4)	C29—C32—H322	109.2	H621—C62—H622	109.0
C48—H481	0.941	H321—C32—H322	108.2	C62—C63—H633	109.9
C49—C50	1.392 (4)	H323—C32—H322	109.9	C62—C63—H632	109.1
C49—C51	1.529 (4)	C24—O33—H331	113.7	H633—C63—H632	109.3
C50—H501	0.943	C21—C34—C35	121.4 (2)	C62—C63—H631	111.1
C51—C52	1.534 (4)	C21—C34—H341	118.2	H633—C63—H631	108.9
C51—C53	1.540 (5)	C35—C34—H341	120.4	H632—C63—H631	108.5
C51—C54	1.515 (5)	C34—C35—C36	117.5 (2)	N55—C64—C65	115.7 (2)
C52—H522	0.974	C34—C35—C37	122.9 (2)	N55—C64—H641	107.9
C52—H521	0.967	C36—C35—C37	119.4 (2)	C65—C64—H641	108.1
C52—H523	0.969	C35—C36—C12	121.7 (2)	N55—C64—H642	106.8
C53—H532	0.969	C35—C36—H361	119.2	C65—C64—H642	109.2
C53—H533	0.972	C12—C36—H361	119.1	H641—C64—H642	108.9
C53—H531	0.969	C35—C37—C38	107.8 (2)	C64—C65—C66	110.0 (2)
C54—H541	0.960	C35—C37—C39	109.8 (3)	C64—C65—H651	109.1
C54—H542	0.974	C38—C37—C39	110.0 (3)	C66—C65—H651	107.9
C54—H543	0.971	C35—C37—C40	112.0 (2)	C64—C65—H652	110.1
N55—C56	1.523 (3)	C38—C37—C40	108.6 (3)	C66—C65—H652	110.3
N55—C60	1.513 (3)	C39—C37—C40	108.7 (3)	H651—C65—H652	109.4
N55—C64	1.527 (3)	C37—C38—H381	109.6	C65—C66—C67	113.1 (2)
N55—C68	1.525 (3)	C37—C38—H382	109.4	C65—C66—H661	109.5
C56—C57	1.523 (4)	H381—C38—H382	108.5	C67—C66—H661	109.4
C56—H561	0.957	C37—C38—H383	110.3	C65—C66—H662	107.8
C56—H562	0.968	H381—C38—H383	108.9	C67—C66—H662	109.4
C57—C58	1.525 (4)	H382—C38—H383	110.1	H661—C66—H662	107.5
C57—H571	0.977	C37—C39—H392	108.9	C66—C67—H671	110.6
C57—H572	0.968	C37—C39—H393	110.5	C66—C67—H673	109.1
C58—C59	1.529 (4)	H392—C39—H393	108.1	H671—C67—H673	108.1
C58—H582	0.975	C37—C39—H391	110.3	C66—C67—H672	110.3
C58—H581	0.976	H392—C39—H391	108.6	H671—C67—H672	109.9
C59—H593	0.968	H393—C39—H391	110.3	H673—C67—H672	108.7
C59—H592	0.972	C37—C40—H401	109.2	N55—C68—C69	116.5 (3)
C59—H591	0.972	C37—C40—H402	109.7	N55—C68—H682	106.3
C60—C61	1.524 (3)	H401—C40—H402	108.6	C69—C68—H682	108.5
C60—H601	0.960	C37—C40—H403	110.4	N55—C68—H681	106.7
C60—H602	0.978	H401—C40—H403	108.9	C69—C68—H681	109.1
C61—C62	1.526 (4)	H402—C40—H403	110.0	H682—C68—H681	109.6
C61—H611	0.971	C10—C41—C42	121.8 (2)	C68—C69—C70	110.2 (3)
C61—H612	0.971	C10—C41—H411	118.5	C68—C69—H692	109.8
C62—C63	1.522 (4)	C42—C41—H411	119.7	C70—C69—H692	108.7
C62—H621	0.962	C41—C42—C43	116.7 (2)	C68—C69—H691	109.6

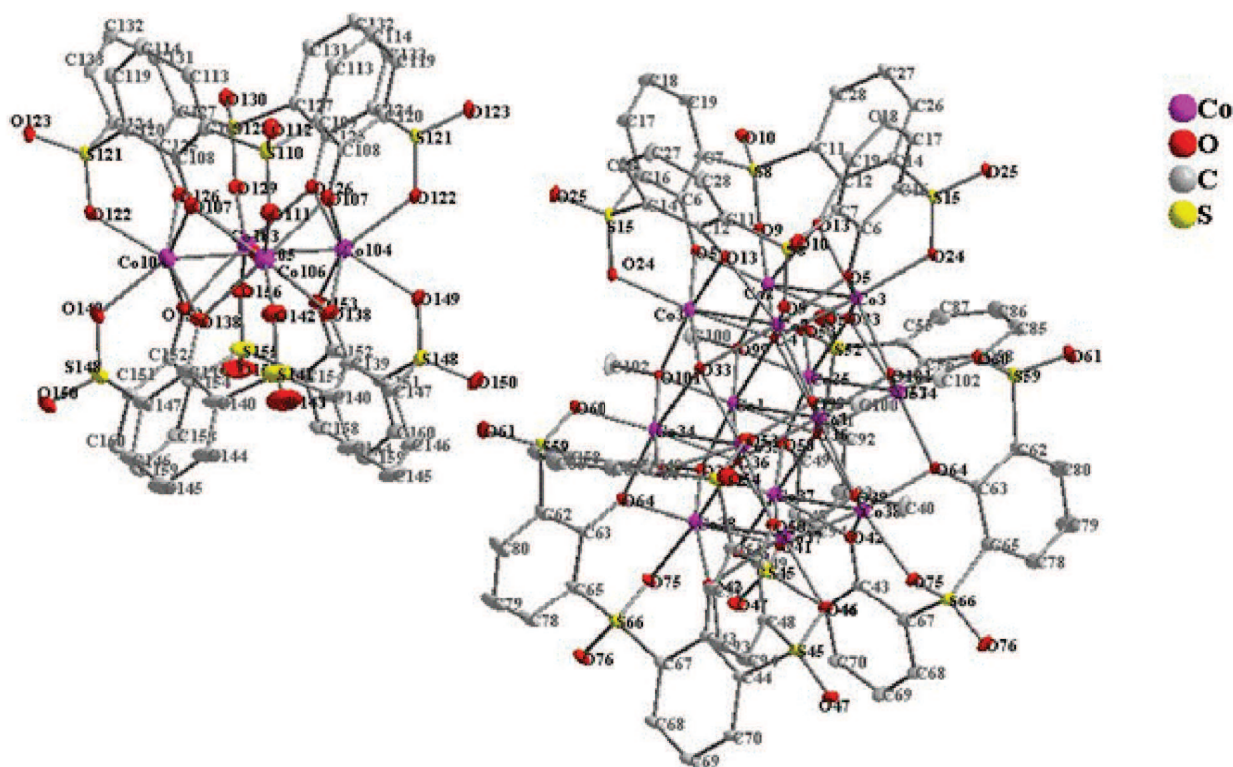
C62—H622	0.970	C41—C42—C44	123.2 (2)	C70—C69—H691	109.5
C63—H633	0.965	C43—C42—C44	120.0 (2)	H692—C69—H691	109.0
C63—H632	0.961	C42—C43—C7	122.6 (2)	C69—C70—C71	111.5 (4)
C63—H631	0.966	C42—C43—H431	119.4	C69—C70—H702	109.1
C64—C65	1.519 (4)	C7—C43—H431	118.0	C71—C70—H702	109.4
C64—H641	0.974	C42—C44—C45	109.4 (2)	C69—C70—H701	107.7
C64—H642	0.974	C42—C44—C46	109.4 (3)	C71—C70—H701	109.1
C65—C66	1.527 (4)	C45—C44—C46	109.5 (3)	H702—C70—H701	110.2
C65—H651	0.971	C42—C44—C47	112.0 (2)	C70—C71—H713	109.2
C65—H652	0.974	C45—C44—C47	107.1 (3)	C70—C71—H712	110.6
C66—C67	1.505 (4)	C46—C44—C47	109.3 (3)	H713—C71—H712	108.7
C66—H661	0.966	C44—C45—H451	109.0	C70—C71—H711	109.4
C66—H662	0.963	C44—C45—H452	109.7	H713—C71—H711	109.5
C67—H671	0.964	H451—C45—H452	110.1	H712—C71—H711	109.6
C67—H673	0.967	C44—C45—H453	109.9		

**Tableau 3** : liaisons d'Hydrogène possibles au sein du complexe T7B.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C15—H151 $\cdots$ O9	0.97	2.54	3.400 (4)	147
C15—H152 $\cdots$ O33	0.96	2.26	3.103 (4)	145
C62—H621 $\cdots$ O14 <sup>i</sup>	0.96	2.57	3.420 (4)	148 (1)
C60—H601 $\cdots$ O17 <sup>i</sup>	0.96	2.50	3.417 (4)	161
C60—H602 $\cdots$ O17 <sup>ii</sup>	0.98	2.48	3.453 (4)	171 (1)
C64—H641 $\cdots$ O4	0.97	2.30	3.269 (4)	173
O33—H331 $\cdots$ O4	0.83	1.79	2.596 (4)	164
O9—H91 $\cdots$ O4	0.82	1.70	2.512 (4)	170

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

## ANNEXE 9



**Figure 1:** Ortep du complexe (14). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 14.

Composé 14	
Formule	$C_{206}H_{220}Co_{18}O_{73}S_{20}$
Poids moléculaire	5562
Système cristallin	Orthorhombic
Groupe d'espace	<i>Pbma</i>
a(Å)	22,5565 (8)
b(Å)	45,7351 (15)
c(Å)	27,2405 (10)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	1,25
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	28101,9 (17)
Z	10
Nombre de réflexions indépendantes	35627 [Rint = 0,109]
Nombre de réflexions observées	24347 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/ $^\circ$	3,4 – 29,6
Data/parameter ratio	35566/1451

**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 14.

Co1—O36 <sup>i</sup>	2.204 (7)	C82—H822	0.950
Co1—O39 <sup>i</sup>	2.064 (6)	C82—H823	0.950
Co1—O101 <sup>i</sup>	2.053 (6)	C83—H831	0.950
Co1—Co38 <sup>i</sup>	3.0137 (18)	C83—H832	0.950
Co1—Co3 <sup>i</sup>	3.0261 (18)	C83—H833	0.950
Co1—Co34 <sup>i</sup>	3.0296 (17)	C84—H841	0.950
Co1—Co1 <sup>i</sup>	2.590 (2)	C84—H842	0.950
Co1—Co2	2.9924 (18)	C84—H843	0.950
Co1—O4	2.202 (7)	C85—C86	1.391 (19)
Co1—Co35	3.0442 (17)	C85—H851	0.950
Co1—O36	2.210 (6)	C86—C87	1.414 (19)
Co1—Co37	2.9933 (18)	C86—C88	1.515 (17)
Co1—O99	2.058 (6)	C87—H871	0.950
Co2—O13 <sup>i</sup>	2.080 (6)	C88—C89	1.52 (2)
Co2—O9 <sup>i</sup>	2.060 (6)	C88—C90	1.46 (2)
Co2—O5 <sup>i</sup>	2.057 (6)	C88—C91	1.49 (2)
Co2—Co3 <sup>i</sup>	2.9797 (17)	C89—H891	0.950
Co2—S8 <sup>i</sup>	3.047 (3)	C89—H892	0.950
Co2—Co3	2.6690 (17)	C89—H893	0.950
Co2—O4	2.138 (3)	C90—H901	0.950
Co2—O33	2.159 (6)	C90—H902	0.950
Co2—Co35	3.0492 (18)	C90—H903	0.950
Co2—O99	2.026 (6)	C91—H911	0.950
Co3—O24 <sup>i</sup>	2.103 (6)	C91—H912	0.950
Co3—O13 <sup>i</sup>	2.080 (6)	C91—H913	0.950
Co3—O4	2.196 (3)	C92—C93	1.373 (16)
Co3—O5	2.039 (6)	C92—H921	0.950
Co3—O33	2.160 (6)	C93—C94	1.371 (17)
Co3—Co34	3.0399 (18)	C93—C95	1.560 (16)
Co3—O101	2.004 (6)	C94—H941	0.950
O5—C6	1.321 (11)	C95—C96	1.50 (2)
C6—C16 <sup>i</sup>	1.410 (13)	C95—C97	1.52 (2)
C6—C7	1.439 (13)	C95—C98	1.52 (2)
C7—C19 <sup>i</sup>	1.362 (14)	C96—H961	0.950
C7—S8	1.773 (10)	C96—H962	0.950
S8—O9	1.448 (7)	C96—H963	0.950
S8—O10	1.426 (7)	C97—H971	0.950
S8—C11	1.734 (10)	C97—H972	0.950
C11—C12	1.397 (13)	C97—H973	0.950
C11—C28	1.423 (13)	C98—H981	0.950
C12—O13	1.326 (10)	C98—H982	0.950
C12—C14	1.409 (12)	C98—H983	0.950
C14—S15	1.725 (10)	O99—C100	1.443 (12)
C14—C26	1.440 (14)	O101—C102	1.480 (12)
S15—C16	1.770 (10)	Co103—O153 <sup>ii</sup>	2.196 (8)

S15—O24	1.439 (7)	Co103—O126 <sup>ii</sup>	2.142 (7)
S15—O25	1.435 (7)	Co103—Co104 <sup>ii</sup>	3.013 (2)
C16—C17	1.382 (14)	Co103—Co104	3.013 (2)
C17—C18	1.382 (16)	Co103—O105	2.136 (12)
C17—H171	0.950	Co103—O126	2.142 (7)
C18—C19	1.388 (15)	Co103—O129	2.140 (12)
C18—C20	1.503 (17)	Co103—O153	2.196 (8)
C19—H191	0.950	Co103—O156	2.142 (12)
C20—C21	1.52 (2)	Co104—O105	2.1347 (15)
C20—C22	1.44 (2)	Co104—Co106	3.017 (2)
C20—C23	1.54 (3)	Co104—O107	2.169 (8)
C21—H211	0.950	Co104—O122	2.136 (8)
C21—H212	0.950	Co104—O126	2.181 (8)
C21—H213	0.950	Co104—O138	2.180 (9)
C22—H221	0.950	Co104—O149	2.153 (8)
C22—H222	0.950	Co104—O153	2.162 (8)
C22—H223	0.950	O105—Co106	2.121 (12)
C23—H231	0.950	Co106—O107 <sup>ii</sup>	2.187 (8)
C23—H232	0.950	Co106—O138 <sup>ii</sup>	2.184 (9)
C23—H233	0.950	Co106—O107	2.187 (8)
C26—C27	1.393 (15)	Co106—O111	2.144 (13)
C26—H261	0.950	Co106—O138	2.184 (9)
C27—C28	1.389 (14)	Co106—O142	2.130 (13)
C27—C29	1.515 (16)	O107—C108	1.297 (13)
C28—H281	0.950	C108—C109	1.425 (15)
C29—C30	1.451 (19)	C108—C120	1.434 (14)
C29—C31	1.51 (2)	C109—S110	1.740 (11)
C29—C32	1.44 (2)	C109—C113	1.395 (16)
C30—H301	0.950	S110—O111	1.454 (13)
C30—H302	0.950	S110—O112	1.430 (12)
C30—H303	0.950	C113—C114	1.408 (16)
C31—H311	0.950	C113—H1131	0.950
C31—H312	0.950	C114—C115	1.499 (17)
C31—H313	0.950	C114—C119	1.372 (16)
C32—H321	0.950	C115—C116	1.51 (2)
C32—H322	0.950	C115—C117	1.54 (2)
C32—H323	0.950	C115—C118	1.530 (19)
O33—Co34	2.130 (6)	C116—H1161	0.950
O33—Co35	2.144 (6)	C116—H1162	0.950
Co34—Co35	2.6760 (18)	C116—H1163	0.950
Co34—O36	2.171 (6)	C117—H1171	0.950
Co34—Co38	2.9766 (19)	C117—H1172	0.950
Co34—O57	2.106 (7)	C117—H1173	0.950
Co34—S59	3.055 (3)	C118—H1181	0.950
Co34—O60	2.085 (7)	C118—H1182	0.950
Co34—O64	2.031 (7)	C118—H1183	0.950

Co34—O101	2.009 (7)	C119—C120	1.391 (16)
Co35—O36	2.188 (7)	C119—H1191	0.950
Co35—Co37	2.9745 (19)	C120—S121	1.753 (11)
Co35—O50	2.050 (7)	S121—O122	1.432 (8)
Co35—O53	2.094 (7)	S121—O123	1.440 (7)
Co35—O57	2.120 (7)	S121—C124	1.740 (11)
Co35—O99	2.013 (6)	C124—C125	1.413 (14)
O36—Co37	2.149 (6)	C124—C133	1.397 (15)
O36—Co38	2.167 (6)	C125—O126	1.319 (12)
Co37—O39 <sup>i</sup>	2.013 (7)	C125—C127	1.408 (14)
Co37—Co38 <sup>i</sup>	3.0782 (18)	C127—S128	1.759 (10)
Co37—Co38	2.6643 (19)	C127—C131	1.408 (14)
Co37—O41	2.152 (3)	S128—O129	1.429 (12)
Co37—O42	2.116 (7)	S128—O130	1.439 (11)
Co37—S45	3.059 (3)	C131—C132	1.394 (15)
Co37—O46	2.065 (7)	C131—H1311	0.950
Co37—O50	2.053 (7)	C132—C133	1.389 (16)
Co38—O39	2.024 (7)	C132—C134	1.536 (16)
Co38—O41	2.164 (3)	C133—H1331	0.950
Co38—O42	2.113 (7)	C134—C135	1.52 (2)
Co38—O64	2.047 (7)	C134—C136	1.54 (2)
Co38—O75	2.074 (7)	C134—C137	1.516 (19)

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

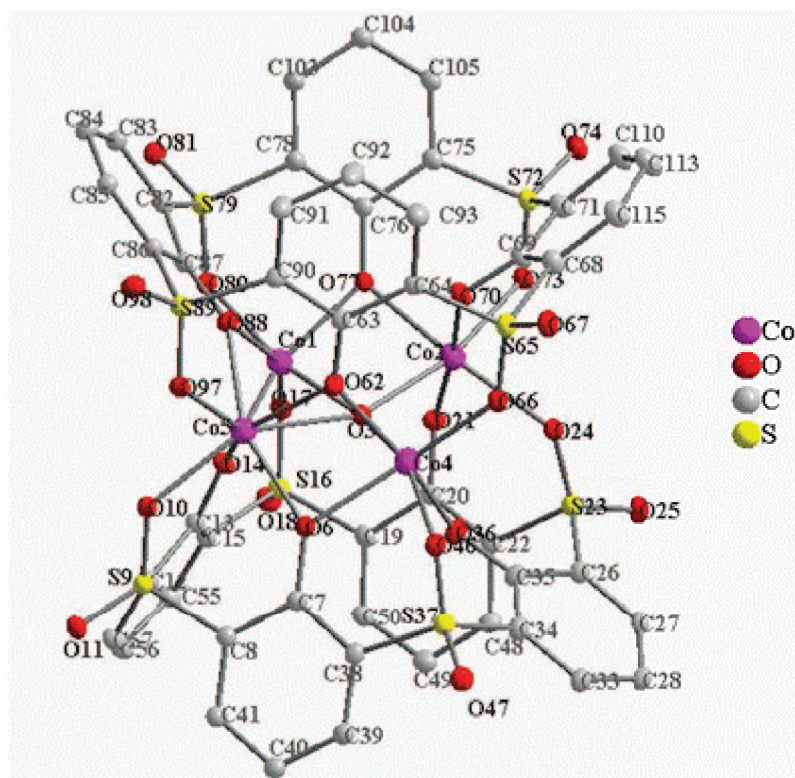
**Tableau 3 :** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 14.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C19—H191 $\cdots$ O10 <sup>iii</sup>	0.95	2.50	3.44 (2)	171 (1)
C28—H281 $\cdots$ O10 <sup>iv</sup>	0.95	2.38	3.28 (2)	158 (1)
C70—H701 $\cdots$ O47 <sup>v</sup>	0.95	2.57	3.41 (2)	147 (1)
C94—H941 $\cdots$ O47 <sup>v</sup>	0.95	2.46	3.40 (2)	169 (1)
C119—H1191 $\cdots$ O25	0.95	2.52	3.47 (2)	172 (1)
C163—H1631 $\cdots$ O76 <sup>vi</sup>	0.95	2.48	3.18 (2)	130 (1)

**Code de symétrie:** (iii)  $x+1/2, y, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (v)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (vi)  $-x+3/2, -y+1, z-1$ .



## ANNEXE 10



**Figure 1:** Ortep du complexe (15). Les atomes d'hydrogène et les groupements tertio-butyle ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 15

<b>Composé 15</b>	
Formule	$C_{80}H_{88}Co_4O_{25}S_8$
Poids moléculaire	1941,82
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a(Å)	22,813 (1)
b(Å)	17,8124 (6)
c(Å)	25,002 (1)
$\beta$ (°)	112,049 (6)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,94
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	9416,6 (8)
Z	4
Nombre de réflexions indépendantes	23378 [Rint = 0,066]
Nombre de réflexions observées	17555 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,3 – 29,5
Data/parameter ratio	23376/1099

**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 15.

Co1—Co2	2.9935 (10)	Co2—Co1—O3	45.59 (9)	H541—C54—H543	110.0
Co1—O3	2.093 (3)	Co2—Co1—Co5	98.81 (3)	H542—C54—H543	109.8
Co1—Co5	2.9545 (9)	O3—Co1—Co5	55.25 (9)	C15—C55—C56	121.9 (5)
Co1—O14	2.087 (3)	Co2—Co1—O14	117.89 (10)	C15—C55—H551	118.9
Co1—O17	2.079 (3)	O3—Co1—O14	77.17 (14)	C56—C55—H551	119.2
Co1—O77	2.028 (3)	Co5—Co1—O14	47.21 (10)	C55—C56—C57	116.5 (5)
Co1—O80	2.115 (3)	Co2—Co1—O17	94.51 (10)	C55—C56—C58	122.4 (5)
Co1—O88	2.097 (3)	O3—Co1—O17	112.36 (14)	C57—C56—C58	120.9 (5)
Co2—O3	2.138 (3)	Co5—Co1—O17	131.86 (10)	C12—C57—C56	121.8 (5)
Co2—O21	2.001 (4)	O14—Co1—O17	85.85 (14)	C12—C57—H571	118.7
Co2—O24	2.169 (4)	Co2—Co1—O77	44.11 (10)	C56—C57—H571	119.5
Co2—O70	1.979 (4)	O3—Co1—O77	85.33 (14)	C56—C58—C59	111.4 (5)
Co2—O73	2.116 (3)	Co5—Co1—O77	124.43 (10)	C56—C58—C60	109.5 (5)
Co2—O77	2.087 (3)	O14—Co1—O77	161.89 (14)	C59—C58—C60	108.7 (7)
O3—Co4	2.200 (4)	O17—Co1—O77	96.67 (14)	C56—C58—C61	109.5 (5)
O3—Co5	2.462 (3)	Co2—Co1—O80	127.95 (10)	C59—C58—C61	110.4 (7)
Co4—Co5	2.9289 (10)	O3—Co1—O80	165.75 (14)	C60—C58—C61	107.2 (5)
Co4—O6	2.091 (3)	Co5—Co1—O80	123.83 (10)	C58—C59—H591	109.4
Co4—O36	1.953 (4)	O14—Co1—O80	113.11 (14)	C58—C59—H592	109.9
Co4—O46	2.197 (4)	O17—Co1—O80	79.14 (14)	H591—C59—H592	109.1
Co4—O62	2.011 (4)	Co2—Co1—O88	110.64 (10)	C58—C59—H593	109.3
Co4—O66	2.072 (4)	O3—Co1—O88	85.81 (14)	H591—C59—H593	109.2
Co5—O6	2.051 (3)	Co5—Co1—O88	44.96 (9)	H592—C59—H593	109.8
Co5—O10	2.136 (3)	O14—Co1—O88	81.29 (14)	C58—C60—H601	108.8
Co5—O14	2.170 (3)	O17—Co1—O88	154.82 (14)	C58—C60—H602	109.8
Co5—O62	2.202 (4)	O77—Co1—O80	84.94 (14)	H601—C60—H602	109.2
Co5—O88	2.088 (3)	O77—Co1—O88	102.28 (14)	C58—C60—H603	109.8
Co5—O97	2.125 (3)	O80—Co1—O88	86.11 (13)	H601—C60—H603	109.8
O6—C7	1.293 (6)	Co1—Co2—O3	44.37 (9)	H602—C60—H603	109.4
C7—C8	1.425 (7)	Co1—Co2—O21	76.25 (11)	C58—C61—H611	110.2
C7—C38	1.434 (7)	O3—Co2—O21	90.83 (14)	C58—C61—H612	109.9
C8—S9	1.784 (5)	Co1—Co2—O24	142.65 (10)	H611—C61—H612	108.8
C8—C41	1.394 (7)	O3—Co2—O24	106.16 (14)	C58—C61—H613	109.7
S9—O10	1.453 (4)	O21—Co2—O24	83.33 (15)	H611—C61—H613	109.4
S9—O11	1.433 (4)	Co1—Co2—O70	98.99 (11)	H612—C61—H613	108.8
S9—C12	1.751 (5)	O3—Co2—O70	84.79 (14)	Co5—O62—Co4	87.97 (14)
C12—C13	1.426 (6)	O21—Co2—O70	175.07 (15)	Co5—O62—C63	132.4 (3)
C12—C57	1.403 (7)	O24—Co2—O70	100.04 (15)	Co4—O62—C63	134.9 (3)
C13—O14	1.306 (6)	Co1—Co2—O73	123.62 (10)	O62—C63—C64	125.2 (4)
C13—C15	1.416 (7)	O3—Co2—O73	166.31 (14)	O62—C63—C90	122.2 (4)
C15—S16	1.756 (5)	O21—Co2—O73	91.76 (14)	C64—C63—C90	112.5 (4)
C15—C55	1.408 (7)	O24—Co2—O73	87.49 (14)	C63—C64—S65	125.2 (4)
S16—O17	1.451 (4)	O70—Co2—O73	91.98 (14)	C63—C64—C93	122.1 (5)
S16—O18	1.433 (4)	Co1—Co2—O77	42.55 (9)	S65—C64—C93	112.7 (4)
S16—C19	1.767 (5)	O3—Co2—O77	82.76 (13)	C64—S65—O66	109.6 (2)

C19—C20	1.423 (7)	O21—Co2—O77	90.58 (14)	C64—S65—O67	107.2 (2)
C19—C50	1.394 (7)	O24—Co2—O77	169.20 (14)	O66—S65—O67	116.2 (2)
C20—O21	1.290 (6)	O70—Co2—O77	86.63 (15)	C64—S65—C68	106.4 (3)
C20—C22	1.409 (7)	O73—Co2—O77	83.78 (13)	O66—S65—C68	109.6 (2)
C22—S23	1.766 (5)	Co2—O3—Co1	90.04 (13)	O67—S65—C68	107.4 (2)
C22—C48	1.399 (7)	Co2—O3—Co4	107.94 (15)	Co4—O66—S65	135.5 (2)
S23—O24	1.456 (4)	Co1—O3—Co4	156.92 (18)	S65—C68—C69	116.1 (4)
S23—O25	1.440 (4)	Co2—O3—Co5	158.05 (17)	S65—C68—C114	117.8 (9)
S23—C26	1.762 (5)	Co1—O3—Co5	80.43 (11)	C69—C68—C114	125.3 (10)
C26—C27	1.386 (7)	Co4—O3—Co5	77.63 (11)	S65—C68—C69	116.1 (4)
C26—C35	1.409 (7)	O3—Co4—Co5	55.19 (9)	S65—C68—C115	124.0 (9)
C27—C28	1.405 (8)	O3—Co4—O6	84.10 (13)	C69—C68—C115	119.7 (9)
C27—H271	0.934	Co5—Co4—O6	44.45 (10)	C68—C69—O70	121.1 (5)
C28—C29	1.533 (7)	O3—Co4—O36	80.12 (14)	C68—C69—C71	115.2 (5)
C28—C33	1.407 (7)	Co5—Co4—O36	114.64 (11)	O70—C69—C71	123.8 (5)
C29—C30	1.533 (9)	O6—Co4—O36	91.81 (15)	Co2—O70—C69	123.4 (3)
C29—C31	1.531 (10)	O3—Co4—O46	159.74 (13)	C69—C71—S72	117.9 (4)
C29—C32	1.512 (10)	Co5—Co4—O46	117.67 (9)	C69—C71—C111	119.4 (9)
C30—H301	0.965	O6—Co4—O46	80.10 (13)	S72—C71—C111	121.3 (9)
C30—H302	0.965	O36—Co4—O46	87.74 (14)	C69—C71—S72	117.9 (4)
C30—H303	0.967	O3—Co4—O62	82.85 (14)	C69—C71—C110	125.3 (9)
C31—H311	0.969	Co5—Co4—O62	48.70 (10)	S72—C71—C110	116.7 (9)
C31—H312	0.965	O6—Co4—O62	79.74 (14)	C71—S72—O73	107.5 (2)
C31—H313	0.966	O36—Co4—O62	161.68 (15)	C71—S72—O74	108.9 (2)
C32—H321	0.964	O46—Co4—O62	106.53 (14)	O73—S72—O74	115.8 (2)
C32—H322	0.968	O3—Co4—O66	116.58 (14)	C71—S72—C75	108.1 (3)
C32—H323	0.961	Co5—Co4—O66	135.15 (11)	O73—S72—C75	108.5 (2)
C33—C34	1.400 (7)	O6—Co4—O66	154.74 (15)	O74—S72—C75	107.8 (2)
C33—H331	0.935	O36—Co4—O66	105.35 (15)	Co2—O73—S72	116.7 (2)
C34—C35	1.401 (7)	O46—Co4—O66	82.18 (14)	S72—C75—C76	122.6 (4)
C34—S37	1.760 (5)	O62—Co4—O66	88.27 (14)	S72—C75—C105	114.0 (4)
C35—O36	1.292 (6)	Co4—Co5—Co1	91.27 (3)	C76—C75—C105	123.4 (5)
S37—C38	1.782 (5)	Co4—Co5—O3	47.18 (8)	C75—C76—O77	124.1 (4)
S37—O46	1.461 (4)	Co1—Co5—O3	44.32 (8)	C75—C76—C78	111.7 (4)
S37—O47	1.440 (4)	Co4—Co5—O6	45.55 (10)	O77—C76—C78	124.1 (4)
C38—C39	1.392 (7)	Co1—Co5—O6	116.46 (10)	Co2—O77—Co1	93.34 (14)
C39—C40	1.386 (7)	O3—Co5—O6	78.56 (12)	Co2—O77—C76	128.8 (3)
C39—H391	0.936	Co4—Co5—O10	128.32 (10)	Co1—O77—C76	132.8 (3)
C40—C41	1.383 (7)	Co1—Co5—O10	120.89 (10)	C76—C78—S79	121.9 (4)
C40—C42	1.536 (7)	O3—Co5—O10	140.29 (13)	C76—C78—C103	124.4 (5)
C41—H411	0.937	O6—Co5—O10	82.90 (13)	S79—C78—C103	113.7 (4)
C42—C43	1.539 (9)	Co4—Co5—O14	105.70 (10)	C78—S79—O80	110.7 (2)
C42—C44	1.531 (9)	Co1—Co5—O14	44.91 (9)	C78—S79—O81	107.4 (2)
C42—C45	1.526 (8)	O3—Co5—O14	68.18 (12)	O80—S79—O81	116.1 (2)
C43—H431	0.965	O6—Co5—O14	96.69 (14)	C78—S79—C82	106.0 (2)
C43—H432	0.966	O10—Co5—O14	79.63 (13)	O80—S79—C82	108.7 (2)

C43—H433	0.961	Co4—Co5—O62	43.33 (9)	O81—S79—C82	107.6 (2)
C44—H441	0.964	Co1—Co5—O62	103.93 (10)	Co1—O80—S79	119.4 (2)
C44—H442	0.961	O3—Co5—O62	73.23 (12)	S79—C82—C83	114.4 (4)
C44—H443	0.965	O6—Co5—O62	76.31 (14)	S79—C82—C87	121.6 (4)
C45—H451	0.964	O10—Co5—O62	135.18 (14)	C83—C82—C87	123.9 (4)
C45—H452	0.968	Co4—Co5—O88	111.34 (10)	C82—C83—C84	121.6 (5)
C45—H453	0.970	Co1—Co5—O88	45.21 (9)	C82—C83—H831	119.1
C48—C49	1.398 (7)	O3—Co5—O88	77.18 (12)	C84—C83—H831	119.3
C48—H481	0.938	O6—Co5—O88	155.06 (14)	C83—C84—C85	116.4 (5)
C49—C50	1.382 (8)	O10—Co5—O88	120.06 (14)	C83—C84—C99	122.3 (5)
C49—C51	1.536 (8)	Co4—Co5—O97	115.41 (10)	C85—C84—C99	121.3 (5)
C50—H501	0.931	Co1—Co5—O97	131.41 (10)	C84—C85—C86	122.1 (5)
C51—C52	1.522 (10)	O3—Co5—O97	145.17 (13)	C84—C85—H851	119.2
C51—C53	1.524 (10)	O6—Co5—O97	110.88 (14)	C86—C85—H851	118.6
C51—C54	1.529 (9)	O10—Co5—O97	74.42 (13)	C85—C86—C87	123.4 (4)
C52—H521	0.966	O14—Co5—O62	141.39 (13)	C85—C86—S89	116.6 (4)
C52—H522	0.967	O14—Co5—O88	79.59 (14)	C87—C86—S89	119.7 (4)
C52—H523	0.968	O62—Co5—O88	91.16 (14)	C86—C87—C82	112.6 (4)
C53—H531	0.966	O14—Co5—O97	138.87 (14)	C86—C87—O88	122.8 (4)
C53—H532	0.967	O62—Co5—O97	76.67 (13)	C82—C87—O88	124.6 (4)
C53—H533	0.965	O88—Co5—O97	86.41 (13)	Co1—O88—Co5	89.83 (13)
C54—H541	0.965	Co4—O6—Co5	90.00 (14)	Co1—O88—C87	133.1 (3)
C54—H542	0.967	Co4—O6—C7	129.1 (3)	Co5—O88—C87	134.5 (3)
C54—H543	0.974	Co5—O6—C7	138.4 (3)	C86—S89—C90	104.1 (2)
C55—C56	1.389 (7)	O6—C7—C8	122.8 (4)	C86—S89—O97	109.8 (2)
C55—H551	0.940	O6—C7—C38	124.8 (4)	C90—S89—O97	110.3 (2)
C56—C57	1.389 (7)	C8—C7—C38	112.3 (4)	C86—S89—O98	107.9 (2)
C56—C58	1.528 (7)	C7—C8—S9	122.0 (4)	C90—S89—O98	108.4 (2)
C57—H571	0.935	C7—C8—C41	123.4 (5)	O97—S89—O98	115.7 (2)
C58—C59	1.511 (9)	S9—C8—C41	114.5 (4)	S89—C90—C63	121.3 (4)
C58—C60	1.537 (9)	C8—S9—O10	109.5 (2)	S89—C90—C91	114.4 (4)
C58—C61	1.536 (9)	C8—S9—O11	108.0 (2)	C63—C90—C91	124.3 (5)
C59—H591	0.968	O10—S9—O11	116.2 (2)	C90—C91—C92	121.7 (5)
C59—H592	0.964	C8—S9—C12	104.5 (2)	C90—C91—H911	119.0
C59—H593	0.963	O10—S9—C12	110.1 (2)	C92—C91—H911	119.3
C60—H601	0.963	O11—S9—C12	108.0 (2)	C91—C92—C93	116.3 (5)
C60—H602	0.965	Co5—O10—S9	124.4 (2)	C91—C92—C94	123.4 (6)
C60—H603	0.961	S9—C12—C13	120.2 (4)	C93—C92—C94	120.3 (6)
C61—H611	0.964	S9—C12—C57	116.0 (4)	C64—C93—C92	123.1 (5)
C61—H612	0.964	C13—C12—C57	123.3 (5)	C64—C93—H931	118.4
C61—H613	0.966	C12—C13—O14	122.8 (4)	C92—C93—H931	118.5
O62—C63	1.290 (6)	C12—C13—C15	113.0 (4)	C92—C94—C95	107.7 (8)
C63—C64	1.437 (7)	O14—C13—C15	124.2 (4)	C92—C94—C96	110.5 (7)
C63—C90	1.424 (7)	Co5—O14—Co1	87.88 (13)	C95—C94—C96	109.6 (8)
C64—S65	1.772 (5)	Co5—O14—C13	137.1 (3)	C92—C94—C122	111.4 (7)
C64—C93	1.397 (7)	Co1—O14—C13	134.8 (3)	C95—C94—C122	110.2 (10)

S65—O66	1.454 (4)	C13—C15—S16	120.6 (4)	C96—C94—C122	107.5 (9)
S65—O67	1.438 (4)	C13—C15—C55	123.2 (4)	C94—C95—H951	109.2
S65—C68	1.771 (5)	S16—C15—C55	115.5 (4)	C94—C95—H952	109.1
C68—C69	1.399 (7)	C15—S16—O17	108.7 (2)	H951—C95—H952	109.3
C68—C114	1.36 (2)	C15—S16—O18	109.6 (2)	C94—C95—H953	109.5
C68—C69	1.399 (7)	O17—S16—O18	115.3 (2)	H951—C95—H953	109.7
C68—C115	1.41 (2)	C15—S16—C19	103.4 (2)	H952—C95—H953	110.0
C69—O70	1.296 (6)	O17—S16—C19	110.5 (2)	C94—C96—H961	109.2
C69—C71	1.405 (7)	O18—S16—C19	108.7 (2)	C94—C96—H962	110.2
C71—S72	1.756 (6)	Co1—O17—S16	129.9 (2)	H961—C96—H962	109.5
C71—C111	1.415 (19)	S16—C19—C20	121.5 (4)	C94—C96—H963	109.4
C71—S72	1.756 (6)	S16—C19—C50	115.9 (4)	H961—C96—H963	108.9
C71—C110	1.39 (2)	C20—C19—C50	122.6 (5)	H962—C96—H963	109.5
S72—O73	1.457 (4)	C19—C20—O21	122.9 (5)	Co5—O97—S89	123.4 (2)
S72—O74	1.439 (4)	C19—C20—C22	113.4 (5)	C84—C99—C100	109.0 (5)
S72—C75	1.791 (5)	O21—C20—C22	123.8 (5)	C84—C99—C101	111.8 (5)
C75—C76	1.454 (7)	Co2—O21—C20	123.6 (3)	C100—C99—C101	109.2 (6)
C75—C105	1.374 (7)	C20—C22—S23	121.2 (4)	C84—C99—C102	109.5 (5)
C76—O77	1.293 (6)	C20—C22—C48	123.5 (5)	C100—C99—C102	109.0 (5)
C76—C78	1.416 (7)	S23—C22—C48	115.1 (4)	C101—C99—C102	108.3 (5)
C78—S79	1.783 (5)	C22—S23—O24	110.2 (2)	C99—C100—H1001	109.1
C78—C103	1.393 (7)	C22—S23—O25	110.2 (2)	C99—C100—H1002	108.9
S79—O80	1.454 (4)	O24—S23—O25	116.8 (2)	H1001—C100—H1002	109.7
S79—O81	1.426 (4)	C22—S23—C26	100.7 (2)	C99—C100—H1003	109.5
S79—C82	1.773 (5)	O24—S23—C26	108.8 (2)	H1001—C100—H1003	109.4
C82—C83	1.404 (7)	O25—S23—C26	108.9 (2)	H1002—C100—H1003	110.1
C82—C87	1.405 (7)	Co2—O24—S23	131.6 (2)	C99—C101—H1011	109.0
C83—C84	1.385 (7)	S23—C26—C27	122.5 (4)	C99—C101—H1012	109.2
C83—H831	0.934	S23—C26—C35	114.8 (4)	H1011—C101—H1012	109.7
C84—C85	1.388 (7)	C27—C26—C35	122.3 (5)	C99—C101—H1013	109.0
C84—C99	1.539 (7)	C26—C27—C28	121.1 (5)	H1011—C101—H1013	109.6
C85—C86	1.387 (7)	C26—C27—H271	119.6	H1012—C101—H1013	110.3
C85—H851	0.933	C28—C27—H271	119.4	C99—C102—H1021	109.4
C86—C87	1.432 (7)	C27—C28—C29	121.2 (5)	C99—C102—H1022	109.8
C86—S89	1.759 (5)	C27—C28—C33	117.3 (5)	H1021—C102—H1022	109.1
C87—O88	1.313 (6)	C29—C28—C33	121.4 (5)	C99—C102—H1023	110.2
S89—C90	1.771 (5)	C28—C29—C30	110.1 (5)	H1021—C102—H1023	109.0
S89—O97	1.454 (4)	C28—C29—C31	111.3 (5)	H1022—C102—H1023	109.3
S89—O98	1.437 (4)	C30—C29—C31	106.3 (6)	C78—C103—C104	122.3 (5)
C90—C91	1.389 (7)	C28—C29—C32	108.7 (5)	C78—C103—H1031	118.7
C91—C92	1.384 (8)	C30—C29—C32	108.8 (7)	C104—C103—H1031	119.0
C91—H911	0.934	C31—C29—C32	111.5 (7)	C103—C104—C105	115.4 (5)
C92—C93	1.387 (8)	C29—C30—H301	108.8	C103—C104—C106	123.6 (5)
C92—C94	1.530 (9)	C29—C30—H302	109.3	C105—C104—C106	120.9 (5)
C93—H931	0.938	H301—C30—H302	110.0	C104—C105—C75	122.8 (5)
C94—C95	1.524 (16)	C29—C30—H303	109.5	C104—C105—H1051	118.5

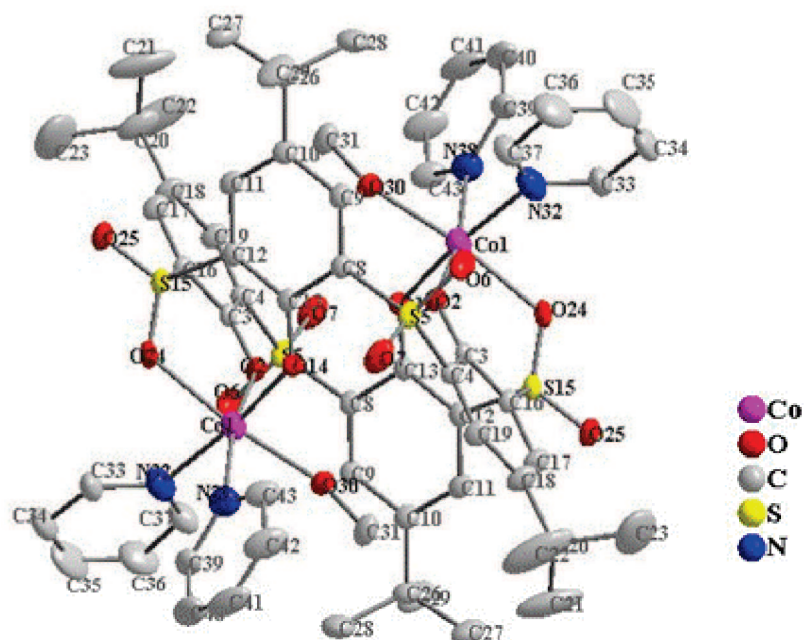
C94—C96	1.527 (12)	H301—C30—H303	109.5	C75—C105—H1051	118.7
C94—C122	1.512 (12)	H302—C30—H303	109.7	C104—C106—C107	108.9 (5)
C95—H951	0.963	C29—C31—H311	109.2	C104—C106—C108	111.5 (5)
C95—H952	0.968	C29—C31—H312	109.2	C107—C106—C108	110.1 (6)
C95—H953	0.964	H311—C31—H312	108.9	C104—C106—C109	109.6 (5)
C96—H961	0.963	C29—C31—H313	110.2	C107—C106—C109	108.9 (5)
C96—H962	0.965	H311—C31—H313	109.6	C108—C106—C109	107.8 (6)
C96—H963	0.966	H312—C31—H313	109.8	C106—C107—H1071	109.5
C99—C100	1.537 (9)	C29—C32—H321	108.9	C106—C107—H1072	109.2
C99—C101	1.514 (8)	C29—C32—H322	109.4	H1071—C107—H1072	109.6
C99—C102	1.545 (9)	H321—C32—H322	109.8	C106—C107—H1073	109.4
C100—H1001	0.965	C29—C32—H323	109.1	H1071—C107—H1073	109.5
C100—H1002	0.974	H321—C32—H323	109.5	H1072—C107—H1073	109.7
C100—H1003	0.968	H322—C32—H323	110.1	C106—C108—H1081	109.7
C101—H1011	0.963	C28—C33—C34	121.0 (5)	C106—C108—H1082	110.1
C101—H1012	0.966	C28—C33—H331	119.3	H1081—C108—H1082	108.9
C101—H1013	0.967	C34—C33—H331	119.7	C106—C108—H1083	109.4
C102—H1021	0.970	C33—C34—C35	121.9 (5)	H1081—C108—H1083	109.5
C102—H1022	0.970	C33—C34—S37	121.7 (4)	H1082—C108—H1083	109.3
C102—H1023	0.964	C35—C34—S37	116.2 (4)	C106—C109—H1091	109.8
C103—C104	1.392 (7)	C26—C35—C34	116.3 (5)	C106—C109—H1092	109.7
C103—H1031	0.935	C26—C35—O36	120.7 (5)	H1091—C109—H1092	109.6
C104—C105	1.404 (8)	C34—C35—O36	123.0 (5)	C106—C109—H1093	109.5
C104—C106	1.532 (8)	Co4—O36—C35	127.0 (3)	H1091—C109—H1093	109.2
C105—H1051	0.930	C34—S37—C38	109.8 (2)	H1092—C109—H1093	109.1
C106—C107	1.525 (9)	C34—S37—O46	107.7 (2)	C71—C110—C113	118.1 (15)
C106—C108	1.531 (9)	C38—S37—O46	107.9 (2)	C71—C110—H1101	120.8
C106—C109	1.541 (8)	C34—S37—O47	107.8 (2)	C113—C110—H1101	121.1
C107—H1071	0.965	C38—S37—O47	107.1 (2)	C71—C111—C112	122.7 (15)
C107—H1072	0.965	O46—S37—O47	116.4 (2)	C71—C111—H1111	118.5
C107—H1073	0.966	S37—C38—C7	122.4 (4)	C112—C111—H1111	118.8
C108—H1081	0.966	S37—C38—C39	114.4 (4)	C111—C112—C114	116.3 (15)
C108—H1082	0.970	C7—C38—C39	123.0 (5)	C111—C112—C116	125.1 (13)
C108—H1083	0.970	C38—C39—C40	122.8 (5)	C114—C112—C116	118.5 (13)
C109—H1091	0.964	C38—C39—H391	118.3	C110—C113—C115	118.7 (15)
C109—H1092	0.967	C40—C39—H391	118.9	C110—C113—C117	114.7 (13)
C109—H1093	0.966	C39—C40—C41	115.7 (5)	C115—C113—C117	126.6 (14)
C110—C113	1.38 (2)	C39—C40—C42	122.7 (5)	C112—C114—C68	120.4 (16)
C110—H1101	0.932	C41—C40—C42	121.5 (5)	C112—C114—H1141	120.0
C111—C112	1.41 (2)	C8—C41—C40	122.6 (5)	C68—C114—H1141	119.7
C111—H1111	0.932	C8—C41—H411	118.2	C68—C115—C113	122.7 (16)
C112—C114	1.39 (2)	C40—C41—H411	119.2	C68—C115—H1151	118.3
C112—C116	1.507 (18)	C40—C42—C43	108.6 (5)	C113—C115—H1151	119.0
C113—C115	1.38 (2)	C40—C42—C44	109.8 (5)	C112—C116—C118	111.4 (9)
C113—C117	1.523 (18)	C43—C42—C44	109.0 (5)	C112—C116—C119	112.7 (10)
C114—H1141	0.935	C40—C42—C45	111.6 (5)	C118—C116—C119	113.9 (8)

C115—H1151	0.934	C43—C42—C45	109.1 (6)	C112—C116—C121	112.4 (10)
C116—C118	1.511 (8)	C44—C42—C45	108.7 (5)	C118—C116—C121	104.3 (10)
C116—C119	1.537 (8)	C42—C43—H431	109.8	C119—C116—C121	101.5 (10)
C116—C121	1.52 (2)	C42—C43—H432	109.5	C113—C117—C118	113.8 (10)
C117—C118	1.553 (8)	H431—C43—H432	109.6	C113—C117—C119	112.4 (10)
C117—C119	1.509 (8)	C42—C43—H433	109.0	C118—C117—C119	113.1 (8)
C117—C120	1.54 (2)	H431—C43—H433	109.4	C113—C117—C120	110.4 (11)
C118—H1181	0.964	H432—C43—H433	109.6	C118—C117—C120	110.7 (10)
C118—H1182	0.965	C42—C44—H441	109.9	C119—C117—C120	94.9 (10)
C118—H1183	0.965	C42—C44—H442	109.7	C116—C118—H1181	109.4
C118—H1184	0.964	H441—C44—H442	109.3	C116—C118—H1182	109.7
C118—H1185	0.966	C42—C44—H443	109.5	H1181—C118—H1182	109.5
C118—H1186	0.963	H441—C44—H443	109.5	C116—C118—H1183	109.3
C119—H1194	1.015	H442—C44—H443	109.0	H1181—C118—H1183	109.5
C119—H1195	1.013	C42—C45—H451	109.9	H1182—C118—H1183	109.3
C119—H1196	1.013	C42—C45—H452	109.3	C117—C118—H1184	109.4
C119—H1191	1.102	H451—C45—H452	109.6	C117—C118—H1185	109.5
C119—H1192	1.105	C42—C45—H453	110.2	H1184—C118—H1185	109.7
C119—H1193	1.108	H451—C45—H453	108.5	C117—C118—H1186	108.9
C120—H1201	0.959	H452—C45—H453	109.3	H1184—C118—H1186	109.7
		Co4—O46—S37	116.5 (2)	H1185—C118—H1186	109.7
		C22—C48—C49	121.5 (5)	C116—C119—H1194	107.5
		C22—C48—H481	119.6	C116—C119—H1195	107.0
		C49—C48—H481	118.9	H1194—C119—H1195	111.2
		C48—C49—C50	116.0 (5)	C116—C119—H1196	108.3
		C48—C49—C51	121.6 (5)	H1194—C119—H1196	111.4
		C50—C49—C51	122.2 (5)	H1195—C119—H1196	111.2
		C19—C50—C49	122.8 (5)	C117—C119—H1191	106.2
		C19—C50—H501	118.6	C117—C119—H1192	106.3
		C49—C50—H501	118.6	H1191—C119—H1192	113.1
		C49—C51—C52	108.1 (5)	C117—C119—H1193	105.7
		C49—C51—C53	112.1 (5)	H1191—C119—H1193	112.5
		C52—C51—C53	110.2 (7)	H1192—C119—H1193	112.4
		C49—C51—C54	109.8 (5)	C117—C120—H1201	109.7
		C52—C51—C54	108.9 (6)	C117—C120—H1202	109.4
		C53—C51—C54	107.8 (6)	H1201—C120—H1202	109.4

**Tableau 3:** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 15.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C85—H851 $\cdots$ O11 <sup>i</sup>	0.93	2.42	3.329 (11)	164 (1)
C102—H1023 $\cdots$ O11 <sup>i</sup>	0.96	2.57	3.469 (11)	155 (1)
C105—H1051 $\cdots$ O25 <sup>ii</sup>	0.93	2.37	3.294 (11)	177 (1)
C109—H1092 $\cdots$ O18 <sup>iii</sup>	0.97	2.54	3.478 (11)	165 (1)
C119—H1195 $\cdots$ C120	1.01	1.43	2.244 (11)	133 (1)

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

**ANNEXE 11**

**Figure 1:** Ortep du complexe (16). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 16.

	<b>Composé 16</b>
Formule	C <sub>62</sub> H <sub>72</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub>
Poids moléculaire	1343,38
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a(Å)	12,763 (2)
b(Å)	19,697 (3)
c(Å)	13,520 (2)
β (°)	110,14 (2)
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0,72
Volume (V/Å <sup>3</sup> )	3191,0 (9)
Z	2
Nombre de réflexions indépendantes	7776 [Rint = 0,057]
Nombre de réflexions observées	5424 [I > 2,0σ(I)]
θ range/°	3,4 – 29,5
Data/parameter ratio	21901/388



Tableau 2: longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 16.

Co1—O24 <sup>i</sup>	2.147 (3)	O24 <sup>i</sup> —Co1—O14 <sup>i</sup>	86.89 (13)	C20—C22—H223	104.9
Co1—O14 <sup>i</sup>	2.020 (3)	O24 <sup>i</sup> —Co1—O2	89.06 (12)	H222—C22—H223	111.8
Co1—O2	2.026 (3)	O14 <sup>i</sup> —Co1—O2	94.02 (13)	H221—C22—H223	113.7
Co1—O30	2.145 (3)	O24 <sup>i</sup> —Co1—O30	168.74 (13)	C20—C23—H231	107.9
Co1—N32	2.146 (4)	O14 <sup>i</sup> —Co1—O30	92.65 (13)	C20—C23—H233	107.5
Co1—N38	2.168 (4)	O2—Co1—O30	79.75 (13)	H231—C23—H233	111.4
O2—C3	1.276 (5)	O24 <sup>i</sup> —Co1—N32	87.11 (15)	C20—C23—H232	105.3
C3—C16 <sup>i</sup>	1.414 (6)	O14 <sup>i</sup> —Co1—N32	173.72 (15)	H231—C23—H232	112.2
C3—C4	1.423 (6)	O2—Co1—N32	87.72 (15)	H233—C23—H232	112.2
C4—C19 <sup>i</sup>	1.383 (6)	O30—Co1—N32	93.60 (16)	Co1 <sup>i</sup> —O24—S15	117.67 (17)
C4—S5	1.760 (4)	O24 <sup>i</sup> —Co1—N38	102.73 (14)	C10—C26—C27	111.4 (5)
S5—O6	1.444 (4)	O14 <sup>i</sup> —Co1—N38	88.58 (15)	C10—C26—C28	108.8 (5)
S5—O7	1.438 (4)	O2—Co1—N38	168.06 (14)	C27—C26—C28	108.5 (6)
S5—C8	1.761 (4)	O30—Co1—N38	88.49 (14)	C10—C26—C29	108.5 (5)
C8—C9	1.370 (6)	N32—Co1—N38	90.95 (17)	C27—C26—C29	108.2 (6)
C8—C13	1.433 (6)	Co1—O2—C3	132.9 (3)	C28—C26—C29	111.5 (6)
C9—C10	1.392 (7)	C16 <sup>i</sup> —C3—O2	124.8 (4)	C26—C27—H273	109.0
C9—H91	0.933	C16 <sup>i</sup> —C3—C4	113.1 (4)	C26—C27—H271	110.3
C10—C11	1.378 (7)	O2—C3—C4	122.1 (4)	H273—C27—H271	109.3
C10—C26	1.521 (7)	C3—C4—C19 <sup>i</sup>	123.7 (4)	C26—C27—H272	109.8
C11—C12	1.401 (6)	C3—C4—S5	121.7 (3)	H273—C27—H272	109.5
C11—H111	0.938	C19 <sup>i</sup> —C4—S5	114.0 (3)	H271—C27—H272	108.9
C12—C13	1.417 (6)	C4—S5—O6	106.0 (2)	C26—C28—H283	109.5
C12—S15	1.754 (4)	C4—S5—O7	107.7 (2)	C26—C28—H281	108.9
C13—O14	1.270 (5)	O6—S5—O7	115.9 (3)	H283—C28—H281	110.0
S15—C16	1.765 (4)	C4—S5—C8	112.5 (2)	C26—C28—H282	109.0
S15—O24	1.429 (4)	O6—S5—C8	106.7 (2)	H283—C28—H282	109.7
S15—O25	1.425 (3)	O7—S5—C8	108.2 (2)	H281—C28—H282	109.7
C16—C17	1.388 (6)	S5—C8—C9	115.3 (3)	C26—C29—H291	109.2
C17—C18	1.387 (7)	S5—C8—C13	120.8 (3)	C26—C29—H293	109.1
C17—H171	0.918	C9—C8—C13	123.6 (4)	H291—C29—H293	109.9
C18—C19	1.396 (7)	C8—C9—C10	122.3 (4)	C26—C29—H292	109.5
C18—C20	1.539 (7)	C8—C9—H91	118.7	H291—C29—H292	109.6
C19—H191	0.911	C10—C9—H91	119.0	H293—C29—H292	109.5
C20—C21	1.457 (11)	C9—C10—C11	116.3 (4)	Co1—O30—C31	130.4 (3)
C20—C22	1.415 (11)	C9—C10—C26	120.7 (5)	Co1—O30—H301	108.6
C20—C23	1.581 (15)	C11—C10—C26	123.0 (5)	C31—O30—H301	108.0
C21—H211	0.961	C10—C11—C12	122.1 (4)	O30—C31—H311	108.7
C21—H212	0.948	C10—C11—H111	119.3	O30—C31—H313	108.5
C21—H213	0.962	C12—C11—H111	118.7	H311—C31—H313	110.9
C22—H222	1.018	C11—C12—C13	123.1 (4)	O30—C31—H312	110.3
C22—H221	1.021	C11—C12—S15	114.5 (3)	H311—C31—H312	109.5
C22—H223	1.034	C13—C12—S15	122.4 (3)	H313—C31—H312	108.8
C23—H231	1.036	C8—C13—C12	112.5 (4)	Co1—N32—C33	122.4 (4)
C23—H233	1.024	C8—C13—O14	120.1 (4)	Co1—N32—C37	118.8 (4)

C23—H232	1.047	C12—C13—O14	127.3 (4)	C33—N32—C37	118.7 (5)
C26—C27	1.523 (8)	Co1 <sup>i</sup> —O14—C13	129.8 (3)	N32—C33—C34	123.5 (8)
C26—C28	1.532 (10)	C12—S15—C16	106.1 (2)	N32—C33—H331	118.0
C26—C29	1.541 (10)	C12—S15—O24	108.8 (2)	C34—C33—H331	118.5
C27—H273	0.965	C16—S15—O24	110.3 (2)	C33—C34—C35	117.4 (8)
C27—H271	0.959	C12—S15—O25	108.4 (2)	C33—C34—H341	121.3
C27—H272	0.951	C16—S15—O25	107.4 (2)	C35—C34—H341	121.4
C28—H283	0.959	O24—S15—O25	115.5 (2)	C34—C35—C36	120.7 (7)
C28—H281	0.949	S15—C16—C3 <sup>i</sup>	120.6 (3)	C34—C35—H351	119.7
C28—H282	0.959	S15—C16—C17	116.2 (3)	C36—C35—H351	119.7
C29—H291	0.962	C3 <sup>i</sup> —C16—C17	123.2 (4)	C35—C36—C37	118.0 (9)
C29—H293	0.957	C16—C17—C18	122.0 (5)	C35—C36—H361	120.3
C29—H292	0.956	C16—C17—H171	118.5	C37—C36—H361	121.7
O30—C31	1.377 (6)	C18—C17—H171	119.6	C36—C37—N32	121.7 (7)
O30—H301	0.808	C17—C18—C19	116.7 (4)	C36—C37—H371	119.4
C31—H311	0.961	C17—C18—C20	121.7 (5)	N32—C37—H371	118.9
C31—H313	0.959	C19—C18—C20	121.6 (5)	Co1—N38—C39	124.2 (4)
C31—H312	0.957	C18—C19—C4 <sup>i</sup>	121.3 (4)	Co1—N38—C43	119.3 (4)
N32—C33	1.337 (7)	C18—C19—H191	120.1	C39—N38—C43	116.0 (5)
N32—C37	1.315 (8)	C4 <sup>i</sup> —C19—H191	118.6	N38—C39—C40	123.3 (7)
C33—C34	1.356 (10)	C18—C20—C21	110.8 (6)	N38—C39—H391	118.2
C33—H331	0.929	C18—C20—C22	114.1 (6)	C40—C39—H391	118.4
C34—C35	1.381 (15)	C21—C20—C22	118.5 (9)	C39—C40—C41	119.8 (7)
C34—H341	0.922	C18—C20—C23	106.8 (7)	C39—C40—H401	120.1
C35—C36	1.354 (14)	C21—C20—C23	100.4 (9)	C41—C40—H401	120.1
C35—H351	0.927	C22—C20—C23	104.4 (10)	C40—C41—C42	118.5 (6)
C36—C37	1.402 (8)	C20—C21—H211	110.5	C40—C41—H411	120.8
C36—H361	0.924	C20—C21—H212	109.4	C42—C41—H411	120.7
C37—H371	0.930	H211—C21—H212	109.1	C41—C42—C43	119.1 (7)
N38—C39	1.344 (7)	C20—C21—H213	108.5	C41—C42—H421	121.5
N38—C43	1.310 (7)	H211—C21—H213	109.5	C43—C42—H421	119.4
C39—C40	1.361 (8)	H212—C21—H213	109.7	C42—C43—N38	123.3 (7)
C39—H391	0.930	C20—C22—H222	106.9	C42—C43—H431	118.4
C40—C41	1.350 (12)	C20—C22—H221	106.9	N38—C43—H431	118.2
C40—H401	0.939	H222—C22—H221	112.0		

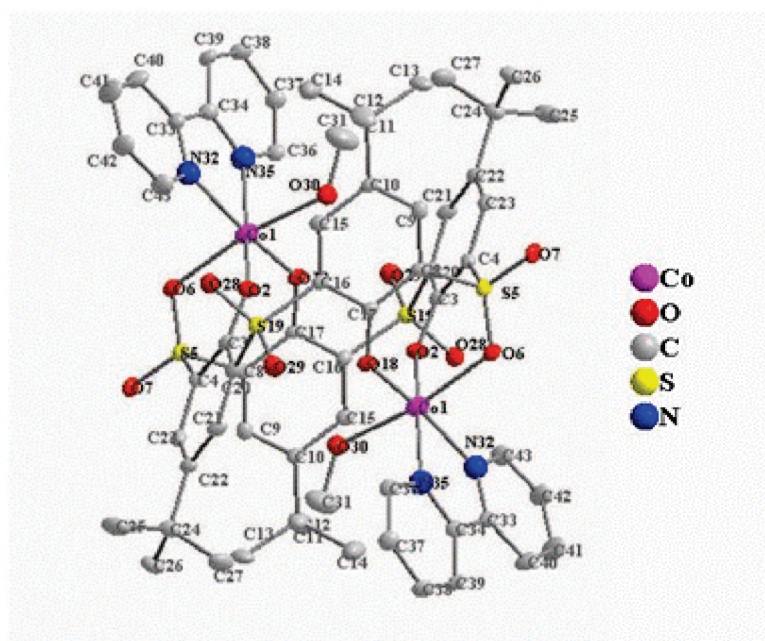
Code de symétrie: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Tableau 3: liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 16.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C37—H371 $\cdots$ O30	0.93	2.54	3.131 (10)	122
C43—H431 $\cdots$ O14 <sup>i</sup>	0.94	2.27	2.905 (10)	124 (1)
C42—H421 $\cdots$ O25 <sup>ii</sup>	0.92	2.31	3.208 (10)	165 (1)
C40—H401 $\cdots$ O6 <sup>iii</sup>	0.94	2.46	3.231 (10)	139 (1)
C39—H391 $\cdots$ N32	0.93	2.55	3.139 (10)	122

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

## ANNEXE 12



**Figure 1:** Ortep du complexe (17). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 17

<b>Composé 17</b>	
Formule	$C_{61}H_{63}Co_2N_4O_{14}S_4$
Poids moléculaire	1322,29
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a(Å)	12,310 (3)
b(Å)	19,326 (4)
c(Å)	13,649 (3)
$\beta$ (°)	112,42 (2)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,76
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	3001,7 (12)
Z	2
Nombre de réflexions indépendantes	$[R_{int} = 0,079]$

**Tableau 2:** longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 17.

Co1—O2	2.007 (5)	O2—Co1—O6	86.17 (19)	S19—C20—C21	116.1 (5)
Co1—O6	2.181 (5)	O2—Co1—O18	102.8 (2)	C3 <sup>i</sup> —C20—C21	123.8 (7)
Co1—O18	2.001 (5)	O6—Co1—O18	86.26 (19)	C20—C21—C22	121.6 (6)
Co1—O30	2.171 (6)	O2—Co1—O30	85.1 (2)	C20—C21—H211	119.4
Co1—N32	2.136 (6)	O6—Co1—O30	169.63 (19)	C22—C21—H211	119.1
Co1—N35	2.117 (5)	O18—Co1—O30	90.2 (2)	C21—C22—C23	115.5 (6)

O2—C3	1.294 (8)	O2—Co1—N32	90.8 (2)	C21—C22—C24	120.4 (6)
C3—C20 <sup>i</sup>	1.409 (9)	O6—Co1—N32	92.7 (2)	C23—C22—C24	124.1 (7)
C3—C4	1.421 (9)	O18—Co1—N32	166.2 (2)	C4 <sup>i</sup> —C23—C22	123.0 (6)
C4—C23 <sup>i</sup>	1.401 (9)	O30—Co1—N32	93.0 (2)	C4 <sup>i</sup> —C23—H231	118.5
C4—S5	1.763 (7)	O2—Co1—N35	165.4 (2)	C22—C23—H231	118.5
S5—O6	1.455 (5)	O6—Co1—N35	101.7 (2)	C22—C24—C25	109.0 (6)
S5—O7	1.440 (5)	O18—Co1—N35	90.1 (2)	C22—C24—C26	111.5 (6)
S5—C8	1.740 (7)	O30—Co1—N35	88.0 (2)	C25—C24—C26	108.6 (7)
C8—C9	1.402 (9)	N32—Co1—N35	76.6 (2)	C22—C24—C27	110.1 (7)
C8—C17	1.431 (9)	Co1—O2—C3	134.4 (5)	C25—C24—C27	109.2 (8)
C9—C10	1.382 (9)	C20 <sup>i</sup> —C3—O2	120.7 (7)	C26—C24—C27	108.4 (7)
C9—H91	0.935	C20 <sup>i</sup> —C3—C4	114.0 (6)	C24—C25—H252	109.7
C10—C11	1.530 (10)	O2—C3—C4	125.3 (6)	C24—C25—H251	109.7
C10—C15	1.415 (10)	C3—C4—C23 <sup>i</sup>	122.0 (6)	H252—C25—H251	109.5
C11—C12	1.538 (12)	C3—C4—S5	121.3 (5)	C24—C25—H253	109.4
C11—C13	1.528 (11)	C23 <sup>i</sup> —C4—S5	116.7 (5)	H252—C25—H253	109.4
C11—C14	1.526 (12)	C4—S5—O6	109.8 (3)	H251—C25—H253	109.0
C12—H121	0.964	C4—S5—O7	107.5 (3)	C24—C26—H261	109.3
C12—H123	0.962	O6—S5—O7	116.0 (3)	C24—C26—H262	109.6
C12—H122	0.957	C4—S5—C8	104.4 (3)	H261—C26—H262	109.5
C13—H131	0.963	O6—S5—C8	110.5 (3)	C24—C26—H263	109.5
C13—H133	0.963	O7—S5—C8	107.9 (3)	H261—C26—H263	109.8
C13—H132	0.965	Co1—O6—S5	117.1 (3)	H262—C26—H263	109.1
C14—H142	0.961	S5—C8—C9	114.5 (5)	C24—C27—H273	109.4
C14—H141	0.963	S5—C8—C17	121.9 (5)	C24—C27—H272	109.8
C14—H143	0.961	C9—C8—C17	123.1 (6)	H273—C27—H272	109.6
C15—C16	1.383 (9)	C8—C9—C10	122.5 (7)	C24—C27—H271	109.4
C15—H151	0.935	C8—C9—H91	118.4	H273—C27—H271	109.2
C16—C17	1.436 (9)	C10—C9—H91	119.1	H272—C27—H271	109.5
C16—S19	1.764 (7)	C9—C10—C11	123.4 (7)	Co1—O30—C31	126.2 (13)
C17—O18	1.289 (7)	C9—C10—C15	116.3 (6)	O30—C31—H311	109.7
S19—C20	1.773 (7)	C11—C10—C15	120.3 (6)	O30—C31—H312	109.5
S19—O28	1.448 (5)	C10—C11—C12	109.1 (7)	H311—C31—H312	109.4
S19—O29	1.439 (5)	C10—C11—C13	111.7 (6)	O30—C31—H313	109.4
C20—C21	1.388 (9)	C12—C11—C13	108.1 (7)	H311—C31—H313	109.5
C21—C22	1.415 (10)	C10—C11—C14	109.5 (7)	H312—C31—H313	109.4
C21—H211	0.931	C12—C11—C14	109.8 (8)	Co1—N32—C33	115.8 (5)
C22—C23	1.392 (10)	C13—C11—C14	108.5 (8)	Co1—N32—C43	124.5 (5)
C22—C24	1.525 (10)	C11—C12—H121	109.7	C33—N32—C43	119.6 (6)
C23—H231	0.929	C11—C12—H123	109.9	N32—C33—C34	115.5 (6)
C24—C25	1.513 (11)	H121—C12—H123	109.6	N32—C33—C40	121.2 (7)
C24—C26	1.540 (11)	C11—C12—H122	109.6	C34—C33—C40	123.3 (7)
C24—C27	1.536 (12)	H121—C12—H122	109.1	C33—C34—N35	115.4 (6)
C25—H252	0.961	H123—C12—H122	108.9	C33—C34—C39	124.0 (6)
C25—H251	0.965	C11—C13—H131	109.6	N35—C34—C39	120.5 (6)
C25—H253	0.962	C11—C13—H133	109.9	Co1—N35—C34	116.5 (4)

C26—H261	0.961	H131—C13—H133	108.9	Co1—N35—C36	124.2 (4)
C26—H262	0.963	C11—C13—H132	110.2	C34—N35—C36	119.1 (6)
C26—H263	0.964	H131—C13—H132	109.2	N35—C36—C37	122.2 (7)
C27—H273	0.961	H133—C13—H132	109.1	N35—C36—H361	118.8
C27—H272	0.963	C11—C14—H142	109.1	C37—C36—H361	119.0
C27—H271	0.963	C11—C14—H141	109.6	C36—C37—C38	119.0 (7)
O30—C31	1.31 (2)	H142—C14—H141	109.4	C36—C37—H371	120.8
C31—H311	0.962	C11—C14—H143	109.5	C38—C37—H371	120.1
C31—H312	0.963	H142—C14—H143	109.5	C37—C38—C39	118.7 (7)
C31—H313	0.962	H141—C14—H143	109.7	C37—C38—H381	120.2
N32—C33	1.353 (9)	C10—C15—C16	121.4 (6)	C39—C38—H381	121.0
N32—C43	1.334 (9)	C10—C15—H151	119.4	C34—C39—C38	120.3 (6)
C33—C34	1.472 (10)	C16—C15—H151	119.2	C34—C39—H391	119.6
C33—C40	1.390 (10)	C15—C16—C17	124.1 (6)	C38—C39—H391	120.1
C34—N35	1.353 (8)	C15—C16—S19	115.7 (5)	C33—C40—C41	119.0 (8)
C34—C39	1.401 (9)	C17—C16—S19	120.1 (5)	C33—C40—H401	120.6
N35—C36	1.337 (9)	C16—C17—C8	112.4 (6)	C41—C40—H401	120.5
C36—C37	1.396 (10)	C16—C17—O18	121.3 (6)	C40—C41—C42	119.2 (8)
C36—H361	0.934	C8—C17—O18	126.3 (6)	C40—C41—H411	120.3
C37—C38	1.380 (10)	Co1—O18—C17	131.4 (5)	C42—C41—H411	120.5
C37—H371	0.933	C16—S19—C20	110.3 (3)	C41—C42—C43	119.0 (8)
C38—C39	1.369 (10)	C16—S19—O28	105.9 (3)	C41—C42—H421	121.0
C38—H381	0.934	C20—S19—O28	106.6 (3)	C43—C42—H421	120.1
C39—H391	0.934	C16—S19—O29	109.0 (3)	C42—C43—N32	122.1 (7)
C40—C41	1.382 (12)	C20—S19—O29	107.8 (3)	C42—C43—H431	119.0
C40—H401	0.934	O28—S19—O29	117.1 (3)	N32—C43—H431	119.0
C41—C42	1.393 (12)	S19—C20—C3 <sup>i</sup>	119.7 (5)		

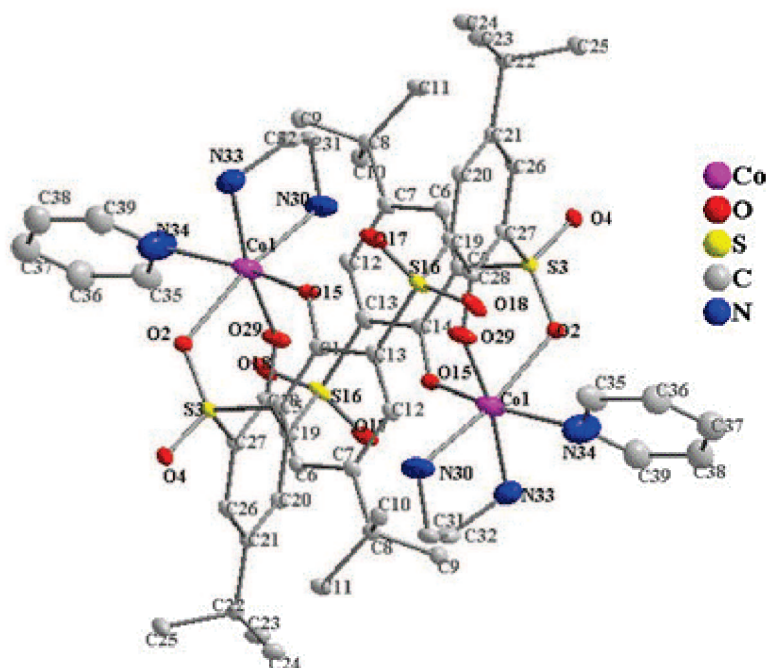
**Code de symétrie:** (i)  $-x, -y+1, -z+1$

**Tableau 3 :** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 17.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C38—H381 $\cdots$ O28 <sup>ii</sup>	0.93	2.45	3.187 (13)	136 (1)
C37—H371 $\cdots$ O7 <sup>iii</sup>	0.93	2.30	3.190 (13)	159 (1)

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

## ANNEXE 13



**Figure 1:** Ortep du complexe (18). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

**Tableau 1:** Données cristallographiques et expérimentales pour le composé 18.

<b>Composé 18</b>	
Formule	$C_{54}H_{62}Co_2N_6O_{12}S_4$
Poids moléculaire	1233,24
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a(Å)	11,9696 (9)
b(Å)	20,207 (2)
c(Å)	11,4836 (8)
$\beta$ (°)	94,434 (7)
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	0,82
Volume ( $V/\text{Å}^3$ )	2769,2 (4)
Z	2
Nombre de réflexions indépendantes	6214
Nombre de réflexions observées	5244 [ $I > 2,0\sigma(I)$ ]
$\theta$ range/°	3,4 – 28,2
Data/parameter ratio	6214/353

Tableau 2: longueur de liaisons (Å) et angles (°) au sein du complexe 18.

Co1—O29 <sup>i</sup>	2.017 (4)	O29 <sup>i</sup> —Co1—O2	86.31 (15)	C20—C21—C26	116.7 (4)
Co1—O2	2.197 (4)	O29 <sup>i</sup> —Co1—O15	98.59 (17)	C22—C21—C26	120.4 (4)
Co1—O15	2.040 (4)	O2—Co1—O15	83.94 (14)	C21—C22—C23	112.0 (4)
Co1—N30	2.119 (5)	O29 <sup>i</sup> —Co1—N30	88.23 (17)	C21—C22—C24	109.2 (4)
Co1—N33	2.165 (5)	O2—Co1—N30	171.85 (17)	C23—C22—C24	108.4 (4)
Co1—N34	2.205 (6)	O15—Co1—N30	90.89 (18)	C21—C22—C25	109.2 (4)
O2—S3	1.456 (4)	O29 <sup>i</sup> —Co1—N33	168.34 (17)	C23—C22—C25	108.4 (5)
S3—C27 <sup>i</sup>	1.763 (5)	O2—Co1—N33	105.33 (16)	C24—C22—C25	109.6 (5)
S3—O4	1.439 (3)	O15—Co1—N33	82.51 (17)	C22—C23—H233	109.5
S3—C5	1.758 (5)	N30—Co1—N33	80.14 (18)	C22—C23—H231	110.2
C5—C6	1.400 (7)	O29 <sup>i</sup> —Co1—N34	93.8 (2)	H233—C23—H231	109.3
C5—C14	1.429 (6)	O2—Co1—N34	81.2 (2)	C22—C23—H232	109.4
C6—C7	1.395 (7)	O15—Co1—N34	160.0 (2)	H233—C23—H232	109.3
C6—H61	0.941	N30—Co1—N34	105.3 (2)	H231—C23—H232	109.2
C7—C8	1.535 (7)	N33—Co1—N34	88.6 (2)	C22—C24—H241	109.8
C7—C12	1.406 (7)	Co1—O2—S3	118.6 (2)	C22—C24—H243	109.4
C8—C9	1.540 (7)	C27 <sup>i</sup> —S3—O2	109.9 (2)	H241—C24—H243	110.3
C8—C10	1.544 (7)	C27 <sup>i</sup> —S3—O4	107.8 (2)	C22—C24—H242	108.6
C8—C11	1.536 (7)	O2—S3—O4	115.8 (2)	H241—C24—H242	109.9
C9—H91	0.963	C27 <sup>i</sup> —S3—C5	105.1 (2)	H243—C24—H242	108.8
C9—H92	0.955	O2—S3—C5	109.5 (2)	C22—C25—H253	110.2
C9—H93	0.960	O4—S3—C5	108.2 (2)	C22—C25—H251	109.6
C10—H101	0.959	S3—C5—C6	115.8 (3)	H253—C25—H251	109.1
C10—H102	0.968	S3—C5—C14	121.6 (4)	C22—C25—H252	110.3
C10—H103	0.963	C6—C5—C14	122.6 (4)	H253—C25—H252	108.6
C11—H112	0.954	C5—C6—C7	122.1 (4)	H251—C25—H252	109.1
C11—H113	0.961	C5—C6—H61	119.2	C21—C26—C27	121.8 (4)
C11—H111	0.956	C7—C6—H61	118.7	C21—C26—H261	119.4
C12—C13	1.379 (7)	C6—C7—C8	123.4 (4)	C27—C26—H261	118.8
C12—H121	0.927	C6—C7—C12	116.6 (4)	S3 <sup>i</sup> —C27—C26	117.5 (4)
C13—C14	1.433 (7)	C8—C7—C12	120.0 (4)	S3 <sup>i</sup> —C27—C28	119.2 (4)
C13—S16	1.762 (5)	C7—C8—C9	108.8 (4)	C26—C27—C28	123.2 (5)
C14—O15	1.290 (6)	C7—C8—C10	109.5 (4)	C27—C28—C19	112.8 (4)
S16—O17	1.452 (5)	C9—C8—C10	108.4 (4)	C27—C28—O29	126.2 (5)
S16—O18	1.439 (4)	C7—C8—C11	112.5 (4)	C19—C28—O29	120.9 (4)
S16—C19	1.776 (5)	C9—C8—C11	109.0 (5)	Co1 <sup>i</sup> —O29—C28	135.8 (3)
C19—C20	1.391 (7)	C10—C8—C11	108.5 (4)	Co1—N30—C31	110.5 (4)
C19—C28	1.413 (7)	C8—C9—H91	109.8	Co1—N30—H301	111.0
C20—C21	1.388 (6)	C8—C9—H92	110.2	C31—N30—H301	110.4
C20—H201	0.925	H91—C9—H92	109.1	Co1—N30—H302	108.9
C21—C22	1.545 (7)	C8—C9—H93	109.6	C31—N30—H302	109.3
C21—C26	1.387 (7)	H91—C9—H93	108.8	H301—N30—H302	106.6
C22—C23	1.521 (7)	H92—C9—H93	109.3	N30—C31—C32	108.2 (4)
C22—C24	1.536 (7)	C8—C10—H101	110.0	N30—C31—H312	111.3
C22—C25	1.533 (7)	C8—C10—H102	109.7	C32—C31—H312	110.0

C23—H233	0.963	H101—C10—H102	108.8	N30—C31—H311	108.2
C23—H231	0.960	C8—C10—H103	109.0	C32—C31—H311	109.6
C23—H232	0.963	H101—C10—H103	109.6	H312—C31—H311	109.5
C24—H241	0.964	H102—C10—H103	109.7	C31—C32—N33	108.4 (5)
C24—H243	0.957	C8—C11—H112	109.3	C31—C32—H322	109.4
C24—H242	0.962	C8—C11—H113	109.4	N33—C32—H322	110.6
C25—H253	0.963	H112—C11—H113	109.2	C31—C32—H321	109.1
C25—H251	0.961	C8—C11—H111	109.6	N33—C32—H321	109.6
C25—H252	0.959	H112—C11—H111	109.8	H322—C32—H321	109.5
C26—C27	1.388 (7)	H113—C11—H111	109.4	Co1—N33—C32	107.3 (3)
C26—H261	0.935	C7—C12—C13	121.6 (4)	Co1—N33—H331	109.5
C27—C28	1.434 (6)	C7—C12—H121	118.9	C32—N33—H331	109.5
C28—O29	1.271 (6)	C13—C12—H121	119.5	Co1—N33—H332	109.6
N30—C31	1.456 (7)	C12—C13—C14	123.7 (4)	C32—N33—H332	109.3
N30—H301	0.888	C12—C13—S16	116.9 (4)	H331—N33—H332	111.6
N30—H302	0.889	C14—C13—S16	119.0 (4)	Co1—N34—C35	118.7 (6)
C31—C32	1.500 (8)	C13—C14—C5	113.4 (4)	Co1—N34—C39	120.2 (5)
C31—H312	0.968	C13—C14—O15	119.2 (4)	C35—N34—C39	117.5 (7)
C31—H311	0.962	C5—C14—O15	127.4 (4)	N34—C35—C36	117.3 (9)
C32—N33	1.480 (8)	Co1—O15—C14	131.0 (3)	N34—C35—H351	121.3
C32—H322	0.968	C13—S16—O17	107.4 (2)	C36—C35—H351	121.4
C32—H321	0.967	C13—S16—O18	106.6 (2)	C35—C36—C37	123.2 (9)
N33—H331	0.898	O17—S16—O18	115.9 (3)	C35—C36—H361	118.8
N33—H332	0.887	C13—S16—C19	112.8 (2)	C37—C36—H361	118.1
N34—C35	1.375 (10)	O17—S16—C19	106.7 (2)	C36—C37—C38	118.7 (8)
N34—C39	1.460 (12)	O18—S16—C19	107.7 (2)	C36—C37—H371	120.4
C35—C36	1.447 (11)	S16—C19—C20	114.0 (4)	C38—C37—H371	120.9
C35—H351	0.920	S16—C19—C28	121.9 (4)	C37—C38—C39	117.4 (9)
C36—C37	1.409 (14)	C20—C19—C28	123.6 (4)	C37—C38—H381	122.4
C36—H361	0.954	C19—C20—C21	121.8 (4)	C39—C38—H381	120.2
C37—C38	1.417 (13)	C19—C20—H201	119.7	N34—C39—C38	125.7 (9)
C37—H371	0.948	C21—C20—H201	118.5	N34—C39—H391	117.7
C38—C39	1.344 (12)	C20—C21—C22	122.9 (4)	C38—C39—H391	116.6

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

**Tableau 3:** liaisons d'Hydrogène (Å) possibles au sein du complexe 18.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C9—H92 $\cdots$ O18 <sup>ii</sup>	0.96	2.53	3.410 (8)	154 (1)
C12—H121 $\cdots$ O18 <sup>ii</sup>	0.93	2.44	3.345 (8)	166 (1)
N33—H331 $\cdots$ C37 <sup>iii</sup>	0.90	2.60	3.268 (8)	132 (1)
N33—H332 $\cdots$ O17 <sup>iv</sup>	0.89	2.19	2.995 (8)	151 (1)

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



## Calcul de $k_{app}$

A  $\rightarrow$  B constante de vitesse k

$d[B]/dt = k [A]$  (La vitesse de formation de B est proportionnelle à la concentration de A et au flux d'éclairement supposé constant).

$$[A] = [A]_0 - [B] \quad [A]_0 = C_A \text{ (mol.L}^{-1}\text{) Concentration initiale de A}$$

$$d[B]/dt = k ([A]_0 - [B]) \rightarrow \ln([A]_0 - [B]) = -kt + cte$$

$$\text{A } t = 0, [B] = 0 \text{ et donc } cte = \ln([A]_0)$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0 - [B]}{[A]_0}\right) = -kt \quad \ln\left(1 - \frac{[B]}{[A]_0}\right) = -kt$$

Or  $[B] = \alpha \cdot \text{Absorbance}$ .

$$\alpha \cdot \text{Absorbance maximale} = [A]_0 \quad \text{Absorbance maximale} = A_{max} .$$

$$\text{Donc : } \ln\left(1 - \frac{\text{Absorbance}}{A_{max}}\right) = -kt$$

# **Publications Principales**

## Tetranuclear manganese(II) complexes of sulfonylcalix[4]arene macrocycles: synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties†

Meriem Lamouchi,<sup>a,c</sup> Erwann Jeanneau,<sup>a</sup> Anne Pillonnet,<sup>b</sup> Arnaud Brioude,<sup>a</sup> Matteo Martini,<sup>b</sup> Olivier Stéphan,<sup>d</sup> Faouzi Meganem,<sup>c</sup> Ghenadie Novitchi,<sup>a</sup> Dominique Luneau<sup>a</sup> and Cédric Desroches<sup>\*a</sup>

Received 20th September 2011, Accepted 12th December 2011

DOI: 10.1039/c2dt11786j

Two tetranuclear manganese(II) complexes  $\{K^+[Mn_4(ThiaSO_2)_2(OH)]^-\}$  (**1**) and  $\{K^+[Mn_4(ThiaSO_2)_2(F)]^-\}$  (**2**) have been synthesized under solvothermal conditions in methanol with *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arene (ThiaSO<sub>2</sub>). For both complexes, the structure has been established from single-crystal X-ray diffraction. The two complexes are best described as manganese squares sandwiched between two thiacalixarene macrocycles. In both complexes, in the center of the square formed by the four manganese(II) atoms, the unexpected presence of  $\mu_4$ -OH<sup>-</sup> or  $\mu_4$ -F<sup>-</sup> gives a negative charge to the cluster. The two tetranuclear complexes exhibit strong orange luminescence behavior resulting from the symbiosis between the ThiaSO<sub>2</sub> and the Mn<sup>2+</sup>. Despite similar chemical formulation, (**1**) and (**2**) present difference in emission intensity and lifetime  $\tau$ .

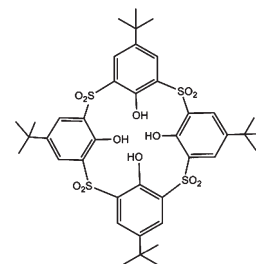
## Introduction

The elaboration of Werner transition-metal complexes through supramolecular and multimetallic systems is of growing interest for both their elaboration mechanisms and their potential electronic, optical and magnetic properties.<sup>1</sup> Even though the number of papers concerning such complexes is increasing daily, the elaboration strategy with a finite number of metallic atoms of multi-metallic complexes still remains quite vague. Therefore their synthesis remains a challenge. Using an organic multidentate ligand is one way to obtain such compounds.<sup>2</sup> We have investigated thiacalixarene macrocycle co-ordination chemistry: the chemistry of which has been deeply studied by our group.<sup>3</sup>

The vicinity of four phenolic functions separated by sulfoxide, sulfone or sulfur atoms in this type of ligand gives it a strong multichelatant effect found generally in polymetallic complexes.<sup>4,5</sup> This has been demonstrated by structural characterization of complexes of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene with different

metal atoms.<sup>5</sup> In a previous publication, we have reported the syntheses, crystal structures, and magnetic properties of two tetranuclear manganese complexes, [Mn<sub>4</sub>(thiaS)<sub>2</sub>] and [Mn<sub>4</sub>(thiaSO)<sub>2</sub>], respectively obtained with *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene and *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arene.<sup>5g</sup> In both clusters, manganese geometry is a rare example of a trigonal prism. To go further, we focused on the same system by using the *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arene abbreviated ThiaSO<sub>2</sub> (Scheme 1). The obtained complex with the ligand (ThiaSO<sub>2</sub>) showed original structural features with notably capped biprism trigonal environment of manganese(II) and the  $\mu_4$ -hydroxo or  $\mu_4$ -fluoride group equally attached to four metal centers and coplanar with them. In addition these complexes exhibit unexpected strong luminescence properties (emission at 600 nm).

The present report describes syntheses, crystal structures, magnetic properties and optical properties of two tetranuclear complexes,  $\{K^+[Mn_4(ThiaSO_2)_2(OH)]^-\}$  (**1**) and  $\{K^+[Mn_4(ThiaSO_2)_2(F)]^-\}$  (**2**), obtained with *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arene.



**Scheme 1** The *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arene (abbreviated ThiaSO<sub>2</sub>).

<sup>a</sup>Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615) Université Claude Bernard Lyon1, Campus de La Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France. E-mail: cedric.desroches@univ-lyon1.fr

<sup>b</sup>Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (UMR 5620) Université Claude Bernard Lyon1, Campus de La Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>c</sup>Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté de Sciences de Bizerte, Jarzouna, 7021 Bizerte, Tunisie

<sup>d</sup>Laboratoire de Spectrométrie Physique (SPECTRO) Université Joseph Fourier et CNRS UMR 5588, B.P. 87 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Further details of the luminescence and magnetic experiments. CCDC reference numbers 835636 (for **1**) and 824786 (for **2**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2dt11786j

## Experimental

All chemicals and solvents were used as received (solvents: Carlo Erba RPE; chemicals: Aldrich); all preparations and manipulations were performed under aerobic conditions. The ligands, *p*-tert-butylthiacalix[4]arene (ThiaS)<sup>4a,4b</sup> and *p*-tert-butylsulfonylcalix[4]arene (ThiaSO<sub>2</sub>)<sup>4c-d</sup> were synthesized by the published procedures. FT-IR spectra were recorded on a Nicolet 380 spectrometer. Mass spectra were performed on MicroTOF-QII Bruker mass spectrometer (ESI Source)

### K{Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)}·2CH<sub>3</sub>OH (1)

Compound (1) was obtained in the form of pale yellow crystals from the reaction mixture of *p*-tert-butylsulfonylcalix[4]arene (ThiaSO<sub>2</sub>) (0.05 g, 0.059 mmol) with MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.05 g, 0.252 mmol), KOH (0.02 g, 0.357 mmol) or KSCN (0.02 g, 0.206 mmol), methanol (10 mL) and water (1 ml) in a 23 mL Teflon-lined autoclave under an autogenous pressure at 170 °C for 3 days. The crystals were isolated upon filtration and were washed with methanol. Compound (1) is a little soluble in dimethylformamide, pyridine and dimethyl sulfoxide. Compound (1). Yield: 35%. IR (cm<sup>-1</sup>) (drying at 150 °C, 1 day): 3540(w), 2958(s), 2908(w), 2872(w), 1605(s), 1519(w), 1455(s), 1356(w), 1325(w), 1256(s), 1221(w), 1192(w), 1135(s), 1085(s), 906(w), 847(w), 795(s), 747(w), 649(w), 628(w), 561(s), 521(w), 485(w), 419(w). MS ESI (negative mode): [(Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH)<sup>-</sup>] calc.: 1925 *m/z*, found: 1925. 1 *m/z*.

### K{Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(F)}·2CH<sub>3</sub>OH (2)

Compound (2) was obtained in the form of pale yellow crystals from the reaction mixture of *p*-tert-butylsulfonylcalix[4]arene (ThiaSO<sub>2</sub>) (0.05 g, 0.059 mmol) with MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.05 g, 0.252 mmol), KF (0.02 g, 0.357 mmol), methanol (10 mL) and water (1 ml) in a 23 mL Teflon-lined autoclave under an autogenous pressure at 170 °C for 3 days. The crystals were isolated upon filtration and were washed with methanol. Compound (2) is a little soluble in dimethylformamide, pyridine and dimethyl sulfoxide. Compound (2). Yield: 40%. IR (cm<sup>-1</sup>) (drying at 150 °C, 1 day): 2958(s), 2908(w), 2872(w), 1605(s), 1519(w), 1455(s), 1356(w), 1325(w), 1256(s), 1221(w), 1192(w), 1135(s), 1085(s), 906(w), 795(s), 747(w), 649(w), 628(w), 561(s), 521(w), 485(w), 419(w). MS ESI (negative mode): [(Mn<sub>4</sub>(ThiaSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F)<sup>-</sup>] calc.: 1927 *m/z*, found: 1927.09 *m/z*.

### Magnetic measurements

Magnetic susceptibility data (2–300 K) were collected on powdered polycrystalline samples on a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer under an applied magnetic field of 0.1 T. Magnetisation isotherms were collected at 2 K between 0 and 5 T. All data were corrected for the contribution of the sample holder and the diamagnetism of the samples estimated from Pascal's constants and measured diamagnetism for the *p*-tert-butylsulfonylcalix[4]arene ligands.<sup>6</sup> The fitting procedure was carried out with an adapted version of Visualiseur-Optimiseur for Matlab<sup>®7,8</sup> using a Lavenberg–Marquard nonlinear least-squares algorithm.

### Optical measurements

The photoluminescence spectra were performed on a Varian Fluorimeter Cary Eclipse. Some spectra were recorded using as excitation source a Xe lamp at 300 nm selected by a Gemini 180 Jobin-Yvon monochromator. The photoluminescence was collected by an optical fibre and analysed by a TRIAX 320 Jobin-Yvon monochromator and a Peltier cooled charge coupled device detector.

### Crystallography

Suitable crystals were selected and mounted on a Gemini kappa-geometry diffractometer (Agilent Technologies UK Ltd) equipped with an Atlas CCD detector and using Mo radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Intensities were collected at 100 K by means of the CrysAlis-Pro software.<sup>9</sup> Reflection indexing, unit-cell parameters refinement, Lorentz-polarization correction, peak integration and background determination were carried out with the CrysAlisPro software.<sup>9</sup> An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal.<sup>10</sup> The structures were solved by direct methods with SIR97<sup>11</sup> and the least-square refinement on F2 was achieved with the CRYSTALS software.<sup>12</sup>

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were all located in a difference map, but those attached to carbon atoms were repositioned geometrically. The H atoms were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C–H in the range 0.93–0.98, N–H in the range 0.86–0.89 and O–H = 0.82 (Å) and *U*<sub>iso</sub>(H) (in the range 1.2–1.5 times *U*<sub>eq</sub> of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints. (for the experimental details see Table 1).

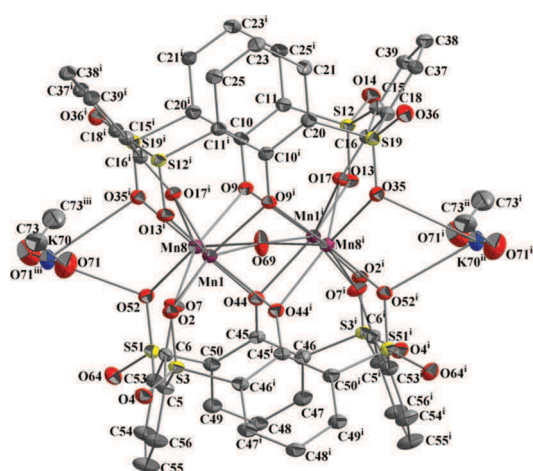
**Table 1** Crystal data and the diffraction experiments details for compounds 1 and 2

	1	2
Chemical composition	C <sub>82</sub> H <sub>93</sub> KMn <sub>4</sub> O <sub>29</sub> S <sub>8</sub>	C <sub>82</sub> H <sub>92</sub> FKMn <sub>4</sub> O <sub>28</sub> S <sub>8</sub> ·2(CH <sub>3</sub> OH)
Formula weight	2056.00	2058
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.78	0.83
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.083	0.063
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.232	0.161
<i>a</i> /Å	12.2087(4)	12.1491(6)
<i>b</i> /Å	18.8106(5)	12.9634(7)
<i>c</i> /Å	22.2153(7)	17.3393(9)
$\alpha$ (°)	90	72.172(5)
$\beta$ (°)	105.222(3)	81.666(4)
$\gamma$ (°)	90	64.773(5)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4922.8(3)	2351.4(2)
<i>T</i> /K	100	100
<i>Z</i>	2	1
Number of independent reflections	13520 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.059]	11882 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.065]
Number of observed reflections	11032 [ <i>I</i> > 2.0σ( <i>I</i> )]	9549 [ <i>I</i> > 2.0σ( <i>I</i> )]
$\theta$ range/°	3.4 to 30.1	3.3 to 29.6
Data/parameter ratio	13520/661	11882/590

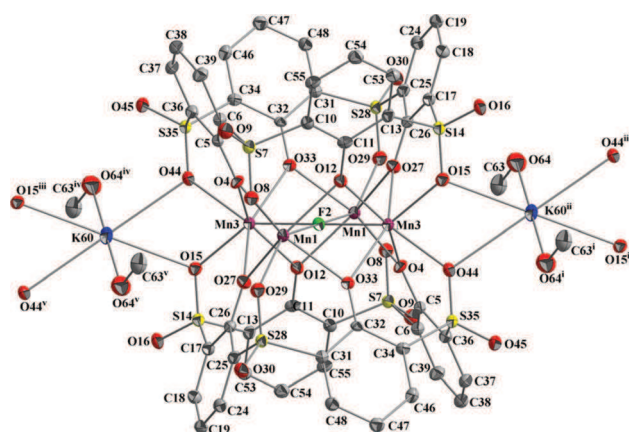
## Results and discussion

The tetranuclear (**1**) and (**2**) were obtained as pale-yellow colored crystals with a relatively high yield by solvothermal reaction of  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *p*-*tert*-butylsulfonylcalix[4]arene ( $\text{ThiaSO}_2$ ) and  $\text{KSCN}$  for (**1**) or  $\text{KF}$  for (**2**) in a 1/10 (v/v)  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  mixed solvents (total 11 ml) at 170 °C during at least 2 days. If a mixture of  $\text{KSCN}$  and  $\text{KF}$  is used only compound (**2**) is obtained. It is possible to get (**1**) using  $\text{KOH}$  but the final product includes a manganese impurity at a superior oxidation number.

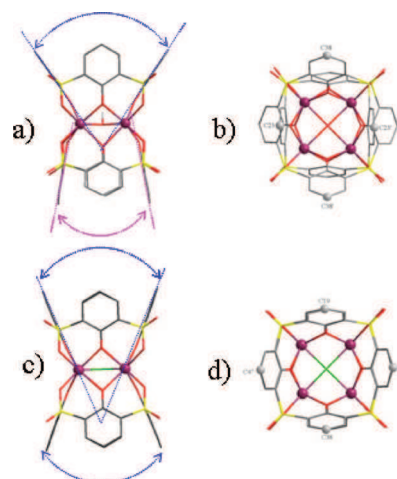
Compounds (**1**) and (**2**) are composed of a square of four manganese(II) ions sandwiched between two  $\text{ThiaSO}_2$  macrocycles as shown in Fig. 1–3. In the middle of the square formed



**Fig. 1** Ortep diagram of (**1**) with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms and *tert*-butyl groups are omitted for clarity. Selected atom–atom distances [Å]: Mn1–O69 2.1777(6); Mn8–O69 2.1985(6); Mn1–Mn8 3.1006(8); Mn1–O2 2.147(2) < Mn–O < Mn1–O17<sup>i</sup> 2.301 (2). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i)  $-x, y, 0.5 - z$  (ii)  $1 + x, y, z$  (iii)  $-1 - x, y, 0.5 - z$ .



**Fig. 2** Ortep diagram of (**2**) with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms and *tert*-butyl groups are omitted for clarity. Selected atom–atom distances [Å]: Mn1–Mn3<sup>i</sup> 3.0972(7); Mn1–F2 2.2018(5); F2–Mn3 2.1732(5); Mn1–O8 2.169(2) < Mn–O < Mn1–O4 2.242 (2). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$  (ii)  $-1 + x, y, z$  (iii)  $-3 - x, 1 - y, 1 - z$  (IV)  $1 + x, y, z$  (v)  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ .



**Fig. 3** Crystal structure of (**1**)<sup>-</sup> and (**2**)<sup>-</sup>. (a) Side view of (**1**)<sup>-</sup>. (b) Top view of (**1**)<sup>-</sup>. (c) Side view of (**2**)<sup>-</sup>. (d) Top view of (**2**)<sup>-</sup>. Hydrogen atoms and *t*Bu groups are omitted for clarity. Each atom is depicted as follows: Mn, violet; S, yellow; O, red; C, gray; fluorine, green.

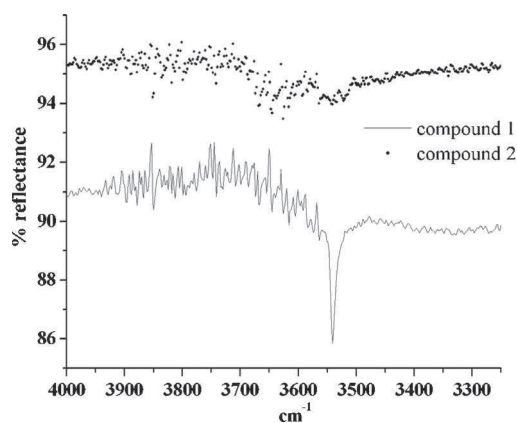
by the four manganese(II), the presence of  $\mu_4\text{-OH}^-$  or  $\mu_4\text{-F}^-$  gives a negative charge to the cluster. The electroneutrality of the complex is achieved by the presence of the  $\text{K}^+$  cation, coordinated by sulfonyl and methanol groups.

The deviations of  $\mu_4\text{-OH}^-$  and  $\mu_4\text{-F}^-$  from the  $[\text{Mn}_4^{2+}]$  mean plane is found to be respectively 0 Å for (**1**) and (**2**) (Fig. 3). A search for previous tetranuclear compounds with such geometrical features in the Cambridge database gives 37 results with  $\mu_4\text{-OH}^-$  but none having 0 Å deviation while there are 29 results for  $\mu_4\text{-F}^-$  but just one has a 0 Å deviation. Besides, Mn–O(H)–Mn angles are both near 180° (Mn1–O69–Mn1': 175.9°; Mn8–O69–Mn8': 176.5°). If it is  $\mu\text{-OH}^-$ , a smaller angle of Mn–O(H)–Mn would be expected. For example, in the hydroxyl-bridging  $[\text{Ni}_4(\mu_4\text{-OH})]$  unit, both Ni–O(H)–Ni angles are 147°.<sup>13</sup>

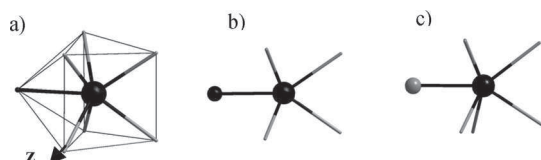
It is difficult to evidence the difference between fluoride and hydroxide by X-ray diffraction but mass spectrometry study allows us to validate our models for the two compounds [MS ESI (negative mode): 1925.1 *m/z* (100)  $[(\text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2\text{OH})^-]$ ; 1927.09 *m/z* (100)  $[(\text{Mn}_4(\text{ThiaSO}_2)_2\text{F})^-]$ ]. In addition, after prolonged drying, in order to eliminate the solvated methanol in compounds (**1**) and (**2**), the infrared spectrum of (**1**) shows a fine band at 3540  $\text{cm}^{-1}$  assigned to the  $\mu_4\text{-OH}^-$  group while no band is detected for (**2**) in this region (Fig. 4). Finally, the thermal variation of magnetic susceptibility measurement for (**1**) and (**2**) confirms that complexes are formed of four  $\text{Mn}^{2+}$ . For the four manganese atoms, a deformed  $C_{2v}$  for (**1**) and  $C_{2v}$  for (**2**) symmetry corresponding to a capped biprism trigonal polyhedron is found. Therefore, a symmetry center is found in (**2**) while no symmetry center appears in (**1**) (Fig. 5).

The tetranuclear clusters (**1**)<sup>-</sup> or (**2**)<sup>-</sup> are linked through the coordinated potassium ion and sulfonyl group, making (**1**) and (**2**) one dimensional networks (Fig. 6, 7).

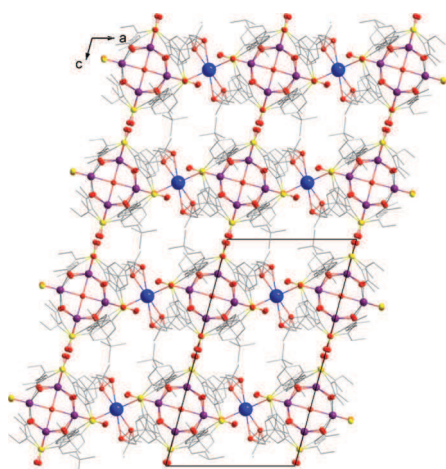
The magnetic susceptibility measurement results for polycrystalline cluster (**1**) are depicted in Fig. 8. For (**1**) at room temperature, the  $\chi T$  product is 16.25  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  and is lower than the expected value (17.5  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ ) with four Mn(II) ions



**Fig. 4** Infrared spectra between 3300 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  for compounds (1) and (2).



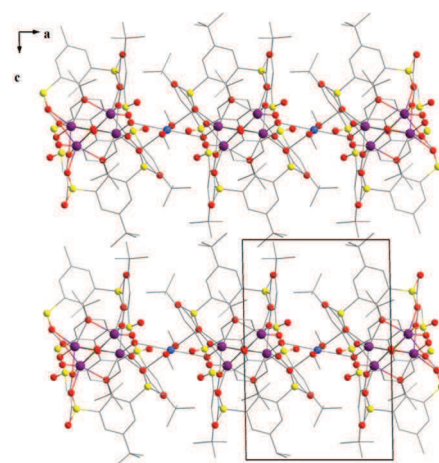
**Fig. 5** (a) Representation of the manganese(II) coordination polyhedrons for (2). (b)  $C_{2v}$  coordination for (2), view along z. (c) distorted  $C_{2v}$  coordination for (1), view along axis z.



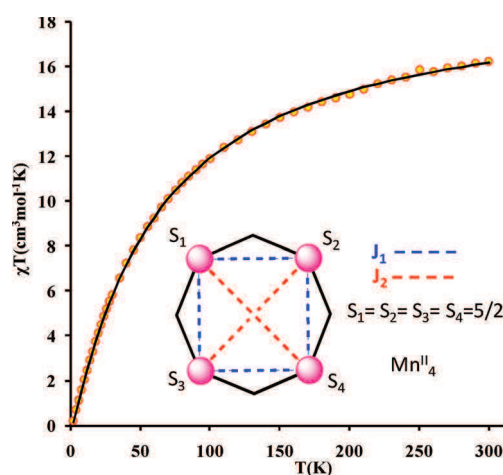
**Fig. 6** Projection of the crystal packing of compound (1) in the (a, b) plane.

( $S = 5/2$ ,  $g = 2$ ). Upon decreasing the temperature, the  $\chi T$  product at 0.1 T continuously decreases reaching  $0.23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K suggesting dominant antiferromagnetic interactions within the tetranuclear cluster complex. The magnetic susceptibility evolution of (2) is similar to (1) and presented in the ESI† (fig. SM1). The value of  $\chi T$  for (2) (at 0.1T) decreases with decreasing temperature from  $16.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  at room temperature to  $0.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  at 2 K, which suggests the presence of a dominant antiferromagnetic interaction.

According to the crystallographic data the temperature dependence of magnetic susceptibility of  $[\text{Mn}^{\text{II}}_4]$  clusters ((1) and (2)) can be calculated using the general spin-Hamiltonian, describing



**Fig. 7** Projection of the crystal packing of compound (2) in the (a, c) plane.



**Fig. 8** Magnetic susceptibility  $\chi T$  versus  $T$  plots data for (1). The black solid line corresponds to the best fit according to the model and parameters indicated in text.

the isotropic exchange interactions in tetranuclear clusters (Fig. 8).

$$H_t = -2J_1(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4) - 2J_2(S_1S_3 + S_2S_4)$$

Where  $J_1$  and  $J_2$  are exchange parameters and  $S_i = 5/2$  is the spin on the  $\text{Mn}(\text{II})$  ions.

The  $J_1$  parameters describe the magnetic interaction *via* calixarene ligand and  $J_2$  *via*  $\mu_4\text{-OH}^-$  or  $\mu_4\text{-F}^-$ . The eigenvalues of the spin-Hamiltonian are determined by using the Kambe vectors coupling method<sup>14</sup> with the following coupling schemes:

$$S_{13} = S_1 + S_3, S_{24} = S_2 + S_4, S_t = S_{13} + S_{24}$$

$$E(S_t, S_{13}, S_{24}) = -J_1[S_t(S_t + 1) - S_{13}(S_{13} + 1) - S_{24}(S_{24} + 1)] - J_2[S_{13}(S_{13} + 1) + S_{24}(S_{24} + 1)]$$

Fits of the experimental data of (1) and (2) based on the above spin Hamiltonian yield satisfactory sets of parameters (1)

$J_1 = -2.24(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -1.87(4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Mn}} = 2.096(2)$  agreement factor  $R = 1.1 \times 10^{-4}$ ; and (2)  $J_1 = -2.31(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -2.17(8) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Mn}} = 2.084(6)$  agreement factor  $R = 9.8 \times 10^{-4}$ . These results of magnetic analysis are consistent with other phenoxo-bridged Mn(II)-coupled systems.<sup>5g,i</sup>

An other important feature of (1) and (2) is the unexpected strong orange luminescence. The luminescence properties have been studied in the solid state and in solution.

The absorption, excitation and emission properties of the two complexes were investigated in DMF solution. (1), (2) and ThiaSO<sub>2</sub> present relatively strong absorption bands localized at 360 nm. ( $\pi-\pi^*$ ,<sup>5j</sup>  $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}}$  (1) = 100000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon_{\text{max}}$  (2) = 122580 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> and  $\epsilon_{\text{max}}$  (ThiaSO<sub>2</sub>) = 32258 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) (Fig. 9). Despite the difference in conformation of (1) and (2) in the solid state, no bathochromic effect is observed between the two complexes in solution. Excitation at 350 nm of (1) and (2) exhibits a small band in the blue region ( $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ ) for both and an emission band in the visible red part of the spectrum with a maximum at 695 nm for (1) and 650 nm for (2). (Fig. 10) The luminescence quantum yield has been calculated to be of 0.0009 for (1) and 0.004 for (2). The blue (420 nm) and red band (around 600 nm) are attributed respectively to fluorescence (ligand S1"SO)<sup>5j</sup> and phosphorescence. (cf. ESI fig LU2†).<sup>15</sup>

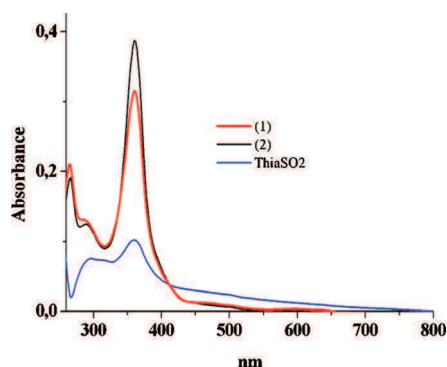


Fig. 9 Absorption spectra of (1),(2) and ThiaSO<sub>2</sub> in dmf ( $3.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) at room temperature and aerobic condition.

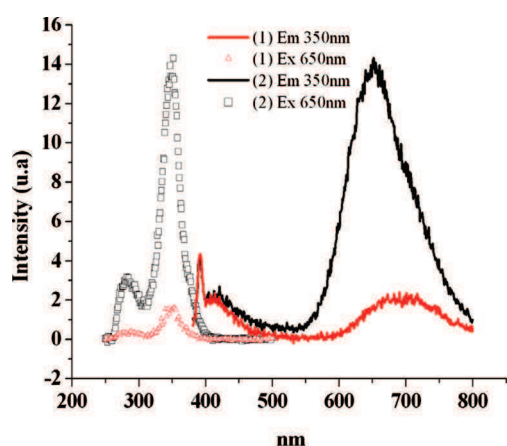


Fig. 10 Excitation and emission spectra of (1) and (2) in solution in dmf ( $3.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) at room temperature and aerobic condition. The fine peak at 392 nm on emission spectra of (1) and (2) is attributed to Raman resonance of solvent.

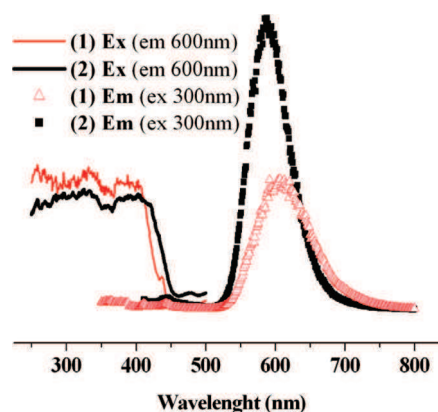


Fig. 11 Excitation and emission spectra of (1) and (2) in solid state. Measured at room temperature.

Mass spectrometry of (1) or (2) in dmf solution shows one peak due to the complex and proves that the luminescence emission at 420 nm is not due to a dissociation of the complex in solution. Different explanations can be given for the observed phosphorescence phenomena. First, phosphorescence could be due to a ligand emission by intersystem crossing between S1 and T1. The spin correlation effect is pronounced for spatially overlapping HOMO and LUMO orbitals, such as an energy between S1 and T1 are around 1 eV ( $8712 \text{ cm}^{-1}$  for (1) and  $9600 \text{ cm}^{-1}$  for (2)). Secondly, the ligand ThiaSO<sub>2</sub> unit could work as a good antenna chromophore for UV and near-visible light. <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(4G)-6A<sub>1</sub> excitation (300 from to 550 nm) and emission (500 from to 650 nm) of Mn<sup>2+</sup> are located in the same energy range to emission and excitation of (1) and (2). The luminescence properties of Mn<sup>2+</sup> depend of ligand field strength and symmetry.<sup>17</sup> To our knowledge, this complex presents the first well defined seven coordination in C<sub>2v</sub> symmetry of Mn<sup>2+</sup>, thus tentative assignment on the emissive state is difficult.

Fig. 11 shows the excitation and emission spectra of (1) and (2) in the solid state under ambient temperature. Irradiated by UV light, compounds (1) and (2) exhibit a strong orange emission. The strongest  $\lambda_{\text{max}}$  is located at 607 nm for (1) and 585 nm for (2), which is clearly red-shifted compared with the free ligand ThiaSO<sub>2</sub> (420 nm) (cf. ESI fig. LU1†). The absorption spectra in the solid state, for (1) and (2), shows a broad band of UV to visible. (cf. ESI fig. LU5†)

In agreement with the literature, the cone conformation of the ThiaSO<sub>2</sub> in compound (2) leads to a bathochromic shift compared to the compound (1).<sup>5j</sup> The ligand in (1) adopts a pinched-cone conformation with a distance ratio dc23-c23'/dc38-c38' = 0.75, while in (2), it takes a cone conformation with a ratio of dc19-c38/dc47-c54 = 0.92 (Fig. 1-3). The excitation and emission properties of the two complexes were also investigated in solid state at 77 K (Fig. 12-13). The emission and excitation spectra are very similar to the spectra obtained at room temperature and confirm a large band of excitation, for the emission around 600 nm, between 250 and 450 nm (three maxima around 260, 320 and 400 nm). Even if (1) and (2) are closely similar in their chemical formulation, they show a difference between the intensity of the emission spectra of (1) and (2) in the solid state (Fig. 10, 11 and 12) (cf. ESI fig. LU3†). (2) presents a higher luminescence around 600 nm than (1). Moreover the emission

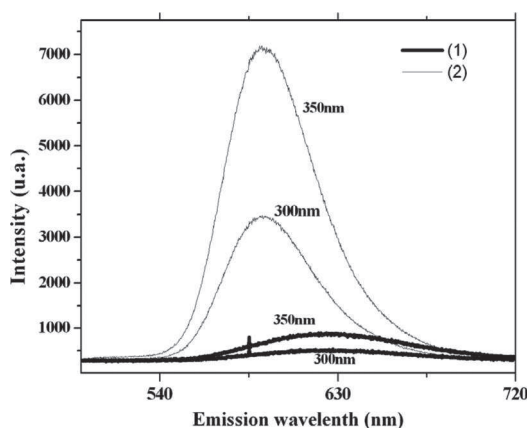


Fig. 12 Emission spectra of (1) and (2) in the solid state. Measured at 77 K.

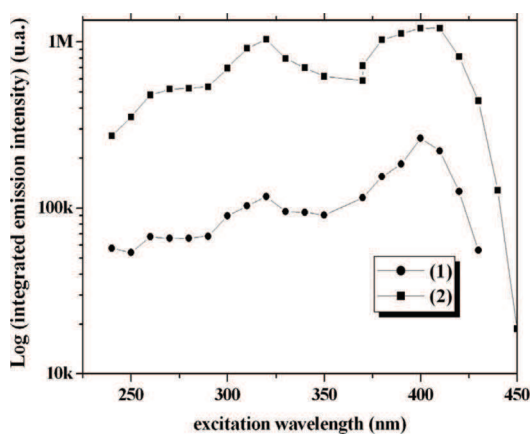


Fig. 13 Excitation ( $E_m$  600 nm) spectra of (1) and (2) in the solid state. Measured at 77 K.

lifetime  $\tau$  (exponential decay *cf.* ESI fig. LU4†) in the solid state at room temperature of (2) is measured at 1.5 ms, which is obviously longer than (1) ( $\tau = 0.56$  ms).<sup>15</sup>

Different approaches could be given to explain these differences. Firstly, the role of OH vibrations in the quenching of electronic transitions has been pointed out in crystal structures of some lanthanide and manganese complexes.<sup>16,17b</sup> It increases the energy loss through a non-radiative pathway. Secondly, a symmetry center is found in (2) and not in (1). So, the possibility of authorized transitions in (2) is superior to (1). All these possibilities should be further investigated, due to the complicated photoluminescence mechanism. Besides, Mn(II) luminescence behavior is rather weak, because a paramagnetic transition-metal ion can quench or weaken the ligand emission.<sup>17</sup> Thus, we must deepen our understanding of this system which presents unexpected strong luminescence.

These luminescence results in solution or in the solid state demonstrate that the intersystem crossing possibility could be different and more effective in the solid state for this complex.

## Conclusions

In conclusion, the two complexes reported here and which were obtained *via* a solvothermal route confirm the high coordination

ability of the thiacalixarene macrocycle family. Serendipity allowed us to discover the luminescence properties of compound (1) that was the modified in (2) in order to improve its properties. In both clusters, the manganese ( $C_{2v}$  symmetry) and  $\mu_4$ -OH<sup>-</sup> and  $\mu_4$ -F<sup>-</sup> (square plane) geometry are rare examples in the literature. This system presents an unexpected symbiosis between ThiaSO<sub>2</sub> and Mn<sup>2+</sup> leading to interesting luminescence properties. Considering their excellent properties and high thermal stability (above 300 °C see ESI DSC curves fig DSC1†), this cluster family possesses a high potential for applications as efficient luminescence materials.

## Acknowledgements

The structure measurements were performed at the “Centre de Diffractométrie Longchambon” of the University of Lyon. The authors thank R. Vera for performing X-ray diffraction. We thank F. Albrieux, C. Duchamp and N. Henriques from the Centre Commun de Spectrométrie de Masse (ICBMS UMR-5246), for their assistance and access to the Mass Spectrometry facilities

## Notes and references

- (a) G. Schmid *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004; (b) B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893–3946; (c) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer and P. Mialane, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6009–6048; (d) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759–833.
- (a) W. Wang, S. Banerjee, S. Jia, M. L. Steigerwald and I. P. Herman, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 2573–2580; (b) T. Murahashi, R. Inoue, K. Usui and S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9888–9889.
- (a) C. Desroches, S. Parola, F. Vocanson, M. Perrin, R. Lamartine, J.-M. Letoffe and J. Bouix, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 651–655; (b) C. Desroches, C. Lopes, V. Kessler and S. Parola, *Dalton Trans.*, 2003, 2085–2092; (c) S. Parola and C. Desroches, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2004, **69**, 966–983; (d) C. Desroches, V. Kessler and S. Parola, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 6329–6331.
- (a) H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyano, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama and S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **8**, 3971–3972; (b) N. Iki, H. Kumagai, N. Morohashi, K. Ejima, M. Hasegawa, S. Miyano and S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 7559; (c) G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton and A. H. White, *Chem. Commun.*, 1999, 373–374; (d) N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori and S. Miyano, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5291.
- (a) N. Iki, N. Morohashi, F. Narumi and S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1597–1603; (b) A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. Mislin, B. W. Skelton, C. Taylor and A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 823–826; (c) T. Kajiwara, S. Yokozawa, K. Ito, N. Iki, N. Morohashi and S. Miyano, *Chem. Lett.*, 2001, 6; (d) Z. Asfari, A. Bilyk, J. W. C. Dunlop, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton and A. H. White, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 721–723; (e) T. Kajiwara, S. Yokozawa, K. Ito, N. Iki, N. Morohashi and S. Miyano, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2076–2078; (f) T. Kajiwara, N. Kon, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki and S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11274–11275; (g) C. Desroches, G. Pilet, S. A. Borshch, S. Parola and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9112–9120; (h) C. Desroches, G. Pilet, P. A. Szilagy, G. Molnár, S. A. Borshch, A. Boussekou, S. Parola and D. Luneau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 357; (i) T. Kajiwara, T. Kobashi, R. Shinagawa, T. Ito, S. Takaishi, M. Yamashita and N. Iki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 1765–1770; (j) T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita and N. Iki, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4880–4882; (k) Y. Bi, X.-T. Wang, W. Liao, X. Wang, R. Deng, H. Zhang and S. Gao, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**,



- 11743–11747; (l) Y. Bi, X.-T. Wang, W. Liao, X. Wang, R. Deng, H. Zhang and S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11650–11651; (m) A. J. Bilyk, W. Dunlop, R. O. Fuller, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. Wais Hosseini, G. A. Koutsantonis, I. W. Murray, B. W. Skelton, R. L. Stamps and A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 2106–2126; (n) N. Iki, *Supramol. Chem.*, 2011, **23** (1–2), 160–168.
- 6 P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, **19**, 5.
- 7 *MATLAB*, The MathWorks Inc, 2000.
- 8 F. Yerly, *EPFL*, Lausanne, 2001.
- 9 CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171.NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).
- 10 R. C. Clark and J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1995, **A51**, 887–897.
- 11 A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Grazia, G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115–119.
- 12 P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout and D. J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 1487.
- 13 M. Bell, A. J. Edwards, B. F. Hoskins, E. H. Kachab and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111** (10), 3603–3610.
- 14 K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1950, **5**, 48–51.
- 15 The spectra were performed on a Varian Fluorimeter Cary Eclipse. Lifetime experiment: Ex 400 nm Em 600 nm.
- 16 (a) G. Stein and E. Wurzburg, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62** (1), 208–213; (b) W. Dew, Jr. Horrocks and D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 334–340.
- 17 (a) H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, A. J. P. White and D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3868–3873; (b) H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, A. J. P. White and D. J. Williams, *Chem. Commun.*, 1999, 1565–1566; (c) W. Yongqin, Y. Yunfang and W. Kechen, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8** (7), 2087–2089; (d) D. Jingui, Z. Baishu, B. Junfeng, Z. Qiang and Z. Congyu, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363** (13), 3172–3177.



## Monosubstituted lower rim thiacalix[4]arene derivatives

Meriem Lamouchi<sup>a,b</sup>, Erwann Jeanneau<sup>a</sup>, Rodica Chiriac<sup>a</sup>, Didier Ceroni<sup>a</sup>, Faouzi Meganem<sup>b</sup>,  
Arnaud Brioude<sup>a</sup>, Anthony W. Coleman<sup>a</sup>, Cédric Desroches<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615), Université Claude Bernard Lyon1, Campus de La Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté de Sciences de Bizerte, Jarzouna, 7021 Bizerte, Tunisia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 December 2011

Revised 2 February 2012

Accepted 8 February 2012

Available online 15 February 2012

#### Keywords:

Thiacalix[4]arene

Synthesis

Disubstitution

Monosubstitution

Solid state structure

### ABSTRACT

A clean and partially green route to monoalkylated thiacalix[4]arenes has been demonstrated. We have discovered that tetraalkylammonium halide can cleave selectively one of the two aryl alkyl ethers of dialkylated *para-tert*-butylthiacalix[4]arenes. Thus, *p-tert*-butyl thiacalix[4]arenes differently monoalkylated at the lower rim with acetyl, propyl, and benzyl group were synthesized in good yield.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

In 1997 Miyano et al. described the first synthesis of *para-tert*-butylthiacalix[4]arene, with sulfur atom bridges between the phenolic units instead of the CH<sub>2</sub> groups.<sup>1</sup> Their ease of preparation and their high potential for numerous applications has increased the popularity of this class of macrocycles.<sup>2</sup> The first investigations on the chemistry of thiacalix[4]arenes concerned essentially modifications at the lower rim. The Williamson synthesis of ethers, using alkyl halides and a base, is general and the commonly used derivatization for such modifications of thiacalixarenes. Depending on reaction conditions and the ratio of thiacalixarenes to alkylation reagent and base, the reaction provides essentially 1,3-di or tetra-substituted products. Dialkylation of thiacalixarenes leads normally to distally (1,3-)di-substituted products.<sup>3</sup> Nevertheless, a few reactions relate to the synthesis of mono or tri substituted macrocycles.<sup>4</sup> Initially, we carried out a study on the monoalkylation of thiacalix[4]arenes using alkyl halides. In this Letter, we report a general synthetic method with several alkyl halides to obtain in high yield monoalkylated thiacalix[4]arenes.

This study initially used ethyl 2-bromoacetate as the alkylation reagent. O-alkylation by ethyl 2-bromoacetate is of particular interest as the ester function introduced is a versatile starting unit for further modifications: hydrolysis, aminolysis, reduction to aldehydes and alcohols, preparation of acylchlorides. The general synthesis uses various ratios of thiacalixarenes/ethyl 2-bromoacetate/alkaline carbonate salts in refluxing acetone. So, in the first place only the nature and proportion

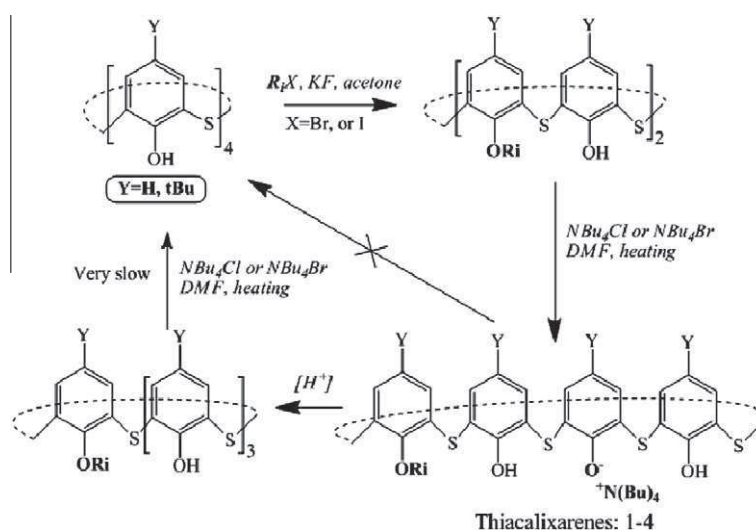
of the base was studied. Several types of bases were studied including carbonate, bicarbonate alkaline salts, fluoride, basic oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

The proportion of base to macrocycle has been varied from 0.1 to 10. Each reaction was followed by silica gel TLC with tetraalkylated and dialkylated *para-tert*-butylthiacalix[4]arenes as references. Even at low ratios of bases/macrocycle it was difficult to observe other products than the di or tetra-substituted. Indeed all these tests yielded either the di-alkylated compound, or a varied mixture of tetra, dialkylated, and non-substituted *para-tert*-butylthiacalix[4]arene. Of this set of manipulation, one was to be retained. With KF as the base and an excess of alkyl halide, in contrast to the reaction on calix[4]arene which leads to monoalkylated derivatives,<sup>5</sup> only the 25,27-dialkoxy compound is obtained. This represents a very simple method for a high yield synthesis of the 25,27-dialkoxy thiacalix[4]arenes.

In further investigations to obtain monoalkylated thiacalixarenes, other classes of bases were investigated. Initially our attempts at the preparation of mono-substituted thiacalixarene using various amine bases, mixture of dialkylated products, and starting materials were isolated. However after prolonged stirring of the reaction mixture, the 25,27-dialkoxy product disappeared and mono-substituted thiacalixarene was obtained. After different trials, it was shown that treatment of the mixture of 25,27-dialkoxy thiacalixarene with tetraalkylammonium chloride or bromide salts in a polar solvent such as DMF yields the mono-alkylated thiacalixarene (70–95%). Excess of tetrabutylammonium increased the reaction speed (Scheme 1). Suitable tetraalkylammonium halides can be used as both reagent and solvent (at a temperature

\* Corresponding author. Tel.: +33 472448166; fax: +33 472440618.

E-mail address: [cedric.desroches@univ-lyon1.fr](mailto:cedric.desroches@univ-lyon1.fr) (C. Desroches).



Scheme 1. Synthesis of di and mono-substituted thiacalixarene.<sup>11,12</sup>

superior to the melting point of the salt). With per-*O*-tetra-alkylated thiacalixarene the reaction does not occur. A hypothesis about these unexpected reactions can be given. It is well-known that the high nucleophilicity of halide ions can be used for the nucleophilic displacement of an alkyl group to regenerate phenol from the corresponding aryl alkyl ether.<sup>6</sup> Nucleophilic substitution reactions are solvent dependent, so our reaction media, melting salt, or dimethylformamide, allow obtention of the enhanced halide nucleophilicity necessary for the selective removal of one substitution group from dialkylated thiacalixarene.<sup>7</sup> Moreover, a driving-force could be the symbiotic phenomena between soft base (thiacalixarene) and soft acid (tetrabutylammonium).<sup>8</sup>

The salt is stable and the addition of acidic reagent is necessary to reprotonate the phenolate group. Different alkylammonium halide salts have been tested with more and less efficiencies. The best salt is tetraalkylammonium (ethyl, propyl or butyl) chloride or bromide. This reaction has been validated with other 25,27-dialkoxy thiacalixarene (Table 1).

The structure of compound **1a** was solved using single crystal X-ray diffraction. Suitable crystals for diffraction were obtained by slow diffusion of methanol into a dichloromethane solution of **1a**.<sup>10</sup> The compound is obtained as the tetrabutylammonium salt. The conformation is a distorted pinched cone. The phenolate anion is stabilized by a strong hydrogen bond (dH91–O4 = 1.70 Å, dH331–O4 = 1.79 Å; (O9–H31–O4) = 170°, (O33–H331–O4) = 164°) (Fig. 1). Another interesting feature of the derivative **1a** complex is represented by its molecular packing. Figure 2a shows that along the *c* axis they pack as anti-parallel columns and along the *b*-axis as head to head to bilayers, with the polar *O* substituents forming the interior of the bilayers. The presence of the *tert*-butyl head groups precludes insertion of the short alkyl chains into the macrocyclic cavity as observed for the *de-tert*-butyl-calix[4]arene analogues.<sup>9</sup> The integrity of the structure is assured by two CH(ammonium)–O(phenolic) contacts and one bifurcated CH(ammonium)–S.

Table 1  
De-alkylation of dialkylated thiacalix[4]arenes using the tetraBuCl/DMF system

Compounds	Y	Ri	Yield (%)
1a	tBu	–CH <sub>2</sub> COOEt	95
1b	H	–CH <sub>2</sub> COOEt	71
2	tBu	–CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –	78
3	tBu	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	75

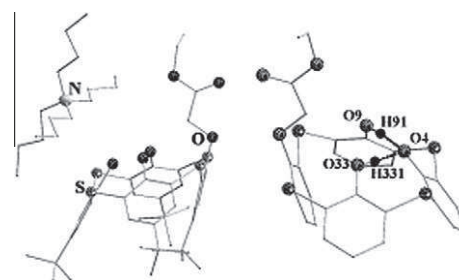


Figure 1. Structure of **1a** complex (left) and a view demonstrating intramolecular hydrogen bonds (right). Hydrogen atoms are omitted for clarity.<sup>10</sup>

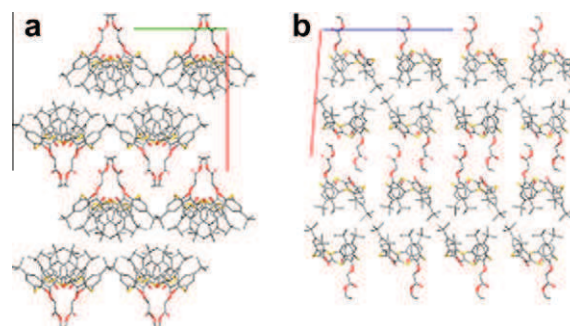


Figure 2. Crystal packing of **1a** complex: (a) view along the *c*-axis, and (b) view along the *b*-axis. Tetrabutylammonium cations are omitted for clarity. Each atom is depicted as follows: S, yellow; O, red; C, gray.

In conclusion, a clean and partially green route to monoalkylated thiacalix[4]arenes has been demonstrated. Work is underway to extend the studies to acylated analogues.

#### Acknowledgments

The structure measurements were performed at the 'Centre de Diffractométrie Longchambon' of the University of Lyon. The authors thank R. Vera for performing the X-ray diffraction analysis. We thank F. Albrieux, C. Duchamp and N. Henriques from the Centre Commun de Spectrométrie de Masse (ICBMS UMR-5246),

for the assistance and access to the Mass Spectrometry facilities. We thank Pr. Parola S. for his joviality.

## References and notes

- Kumagai, H.; Hasegawa, M.; Miyanari, S.; Sugawa, Y.; Sato, Y.; Hori, T.; Ueda, S.; Kamiyama, H.; Miyano, S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *8*, 3971–3972.
- For review on thiacalixarenes: (a) Morohashi, N.; Narumi, F.; Iki, N.; Hattori, T.; Miyano, S. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5291–5316; (b) Iki, N.; Miyano, S. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *41*, 99–105; (c) Hosseini, M. W. *Calixarenes* **2001**, 110–129; (d) Shokova, E. A.; Kovalev, V. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1–28; (e) Parola, S.; Desroches, C. C. *Czech. Chem. Commun.* **2004**, *69*, 966–983; (f) Lhotak, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1675–1692.
- (a) Iki, N.; Narumi, F.; Fujimoto, T.; Morohashi, N.; Miyano, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2745–2750; (b) Akdas, H.; Mislin, G.; Graf, E.; Hosseini, M. W.; DeCian, A.; Fisher, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2113–2116; (c) Iki, N.; Morohashi, N.; Narumi, F.; Fujimoto, T.; Suzuki, T.; Miyano, S. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7337–7341; (d) Didic, M.; Lhotak, P.; Stibor, I.; Dvorakova, H.; Lang, K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5475–5482; (e) Himl, M.; Pojarova, M.; Stibor, I.; Korab, J. S.; Lhotak, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 461–464.
- (a) Kovalev, V.; Shokova, E.; Vatsouro, I.; Khomich, E.; Motomaya, A.; SL14, CALIX 8th International Conference on Calixarenes, Prague, 25–29 July 2005.; (b) Antipin, I. S.; Stoikov, I. I.; Solovieva, S. E.; Kononov, A. I.; P6, CALIX 8th International Conference on Calixarenes, Prague, 25–29 July 2005.; (c) Kon, N.; Iki, N.; Sano, Y.; Ogawaa, S.; Kabutob, C.; Miyano, S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2004**, *69*, 1080–1096; (d) Omran, A. O. *Molecules* **2009**, *14*, 1755–1761; (e) Zhang, C.-L.; Jin, Y.; Gong, S.-L.; Zhang, X.-F.; Chen, Y.-Y. *J. Chem. Res.* **2006**, *9*, 596–599.
- Mbamba, C.; Sigaud, K.; Perret, F.; Suwinska, K.; Shkurenko, O.; Coleman, A. W. *J. Inclusion Phenom.* **2008**, *58*, 29–40.
- (a) Boovanahalli, S. K.; Kim, D. W.; Chi, D. Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3340–3344; (b) Kemperman, G. J.; Roeters, T. A.; Hilberink, P. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1681–1686.
- Mc Mullan, R.; Jeffery, G. A. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1231–1234.
- (a) Pearson, R. G. *Science* **1966**, *151*, 172; (b) Pearson, R. G.; Sobel, H.; Songstad, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 319.
- Suwinska, K.; Shkurenko, O.; Mbamba, C.; Leydier, A.; Jebors, S.; Coleman, A. W.; Matar, R.; Falson, P. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1988–1998.
- Crystallographic data:  $C_{60}H_{89}N_1O_6S_4$ , fw = 1048.63, monoclinic, P 1 21/c 1 (14),  $a = 20.307(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.913(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.853(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.574(6)^\circ$ , 6154.49 (400)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ , 14992 independent reflections, 10903 reflections were observed ( $I > 2.0\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.055$ ,  $wR2 = 0.166$  (observed). Crystallographic data reported in this Letter have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication No. CCDC 847210.
- Dialkylation of thiacalixarene **10**—To a suspension of thiacalix[4]arenes or para-tert-butylthiacalix[4]arenes (5.55 mmol) and KF (34 mmol) in dry acetone (100 mL) was added propyl iodide or benzyl bromide or ethyl 2-bromoacetate (70 mmol). The reaction mixture was refluxed for 72 h and then allowed to cool to room temperature. After evaporation of the solvent with a rotary evaporator, the mixture was taken up in  $CHCl_3$  (50 mL) and washed with 1 M HCl solution (50 mL) and with brine (50 mL). The organic layer was dried over  $MgSO_4$ , and the solvent was evaporated. Recrystallization from acetone gave pure 25,27-dialkylated thiacalix[4]arene (60–80%) as white crystals.
- De-alkylation of 25,27-dialkoxy thiacalix[4]arenes, Method A: A mixture of 25,27-dialkoxy thiacalix[4]arenes (4.82 mmol) and tetrabutylammonium chloride or bromide (14 mmol) was dissolved in 6 mL of dimethylformamide. The yellow solution was stirred for 6 h at 120 °C and hydrolyzed with 1 M HCl solution (50 mL). The resulting precipitate was filtered and was taken up in  $CHCl_3$  (50 mL). The organic phase was extracted and washed with water (50 mL) and with brine (50 mL). The organic layer was dried over  $MgSO_4$ , and the solvent was evaporated. The product was obtained by precipitation from methanol. Recrystallization from acetone gave pure 25-monoalkylated thiacalix[4]arene (70–95%) as white powder.  
Method B: A mixture of dialkylated thiacalix[4]arenes TTBi or TDBi (4.82 mmol) and tetrabutylammonium chloride or bromide (14 mmol) was dissolved in minimum of  $CH_2Cl_2$  to give solution.  $CH_2Cl_2$  was removed and the solid was heated at 120 °C during 6 h. The mixture was taken up in  $CHCl_3$  (50 mL). The organic phase was extracted and washed with water (50 mL) and with brine (50 mL). The organic layer was dried over  $MgSO_4$ , and the solvent was evaporated. The product was obtained by precipitation from methanol. Recrystallization from acetone gave pure 25-monoalkylated thiacalix[4]arene (70–95%) as white powder.  
Synthesis of 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-(ethoxycarbonyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene (**1a**): mp: 320 °C.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ H (ppm): 9.53 (s, 2H, -OH), 9.23 (s, 1H, -OH), 7.58 (2s, 2H, Ar), 7.62 (m, 6H, Ar), 5.21 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 4.45 (q, 2H, J = 7.05 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42 (t, 3H, J = 7.3 Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 9H, C-CH<sub>3</sub>), 1.21 (s, 18H, C-CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 9H, C-CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ C (ppm) 169.6 (O=C-O), 158.06 (Ar C-O-Acetate), 157.7, 156.73 (Ar C-OH), 137.12, 136.5, 136.27 (Ar CH), 128.47 (Ar C-S), 121.65, 121.07, 121.02 (Ar C-tertbutyl), 72.47 (Ar-O-CH<sub>2</sub>), 62.02 (O-CH<sub>2</sub>-C), 34.75, 34.45, 34.4 (tert-butyl C), 31.6, 31.57, 31.33 (tert-butyl CH<sub>3</sub>), 14.66 (-CH<sub>3</sub>). IR  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) 3332, 2958, 1751, 1447, 1211, 1095, 893, 743, 553 (s). MS-ESI: calcd for  $C_{44}H_{54}O_6S_4$ : 806, found ESI (+)  $m/z = 807$  [M+H]<sup>+</sup>, 1635.5 [2M+Na]<sup>+</sup>; ESI(-) 805 [M-H]<sup>-</sup>.  
Synthesis of 25-(ethoxycarbonyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene (**1b**): mp: 219 °C.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ H (ppm) 9.04 (m, 3H, -OH), 7.6 (m, 6H, Ar), 7.51 (m, 2H, Ar), 6.92 (t, 1H, Ar), 6.7 (m, 3H, Ar), 5.21 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 4.46 (q, 2H, J = 7.2 Hz -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.445 (t, 3H, J, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ C (ppm) 169.09 (O=C-O), 159.89 (Ar C-O-Acetate), 158.77, 158.08 (Ar C-OH), 139.22, 138.55, 138.39 (Ar CH), 128.83 (Ar C-S), 126.57, 121.52, 121.11 (Ar C-H), 72.24 (Ar-O-CH<sub>2</sub>-), 61.73 (O-CH<sub>2</sub>-C), 14.16 (-CH<sub>3</sub>). IR  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) 3280, 1745, 1414, 1190, 825, 730. MS-ESI: calcd for  $C_{28}H_{22}O_6S_4$ : 582; found: ESI(+)  $m/z = 583$  [M+H]<sup>+</sup>, 605 [M+Na]<sup>+</sup>, 621 [M+K]<sup>+</sup>.  
Synthesis of 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-(benzoyl)methoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene (**2**): mp: 247.8 °C.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ H (ppm) 8.89 (s, 1H, -OH), 7.7 (m, 2H, Ar) 7.55 (m, 4H, Ar) 7.49 (m, 4H, Ar), 7.4 (m, 3H, Ar), 5.34 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 1.12 (m, 36H, C-CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ C (ppm) 157.49 (C-O-Benzyl), 156.64, 156.04, (Ar C-OH), 136.54, 135.82, 135.66 (Ar C-H), 129.4 (Ar C-S), 128.72, 128.63, 128.58 (Benz C-H), 122.19 (Ar C-CH<sub>2</sub>), 120.24, 120.64, 120.83 (Ar C-tertbutyl), 79.67 (O-CH<sub>2</sub>), 34.42, 34.10, 34.05 (tert-butyl C-), 31.74, 31.69, 31.51 (tert-butyl CH<sub>3</sub>). IR  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) 3332, 2961, 1457, 1236, 887, 746, 550. MS-ESI calcd for  $C_{47}H_{54}S_4O_4$ : 810; found ESI(+)  $m/z = 811$  [M+H]<sup>+</sup>, 833 [M+Na]<sup>+</sup>.  
Synthesis of 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25-propoxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene (**3**): mp: 247.8 °C.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ H (ppm) 9.27 (s, 1H, -OH),  $\delta$ H 9.14 (s, 1H, -OH), 7.56 (m, 4H, Ar), 7.51 (m, 4H, Ar), 4.28 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH<sub>2</sub>), 2.139 (m, 2H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.59 (m, 39H, -CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ C (ppm) 157.12 (Ar C-O-propyl), 149.38, 143.98 (Ar C-OH), 136.49, 136.24, 136.14 (Ar CH), 128.86 (Ar C-S), 121.28, 121.17, 120.84 (Ar C-tertbutyl) 80.49 (O-CH<sub>2</sub>), 34.84, 34.56, 34.5 (tert-butyl C-), 31.73, 31.67, 31.48 (tert-butyl CH<sub>3</sub>), 23.53 (CH<sub>2</sub>), 10.9 (propyl CH<sub>3</sub>). IR  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) 3286, 2952, 1457, 1248, 988, 890, 743. MS-ESI calcd for  $C_{43}H_{54}S_4O_4$ : 762; found ESI (+)  $m/z = 763.3$  [M+H]<sup>+</sup>, 785.3 [M+Na]<sup>+</sup>, ESI(-) 761.3 [M-H]<sup>-</sup>.