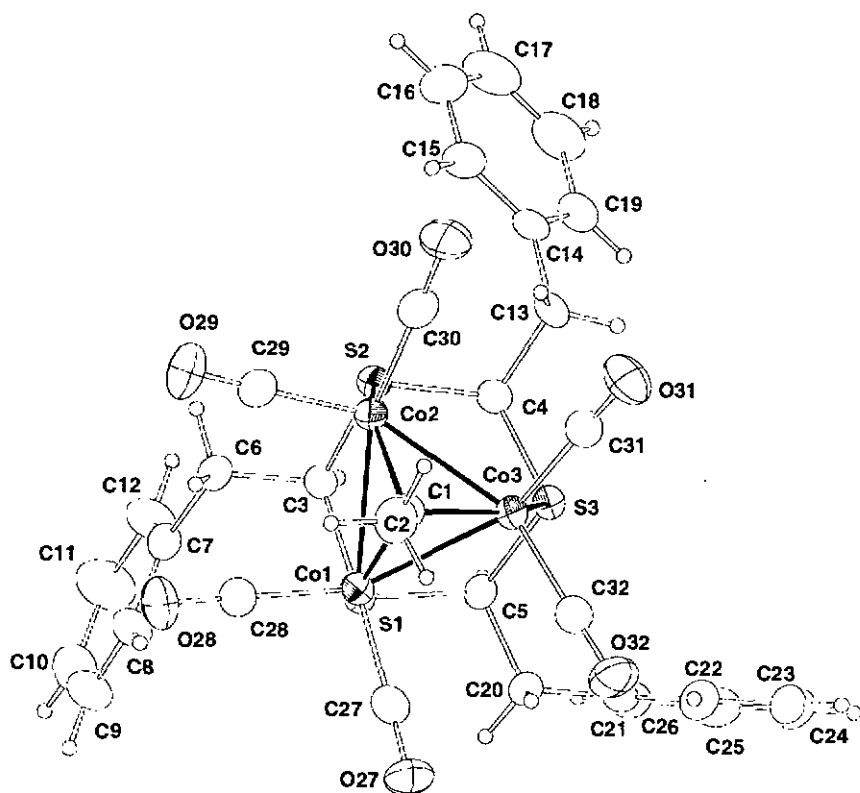


Clusters trinocléaires de cobalt et de ruthénium
contenant des ligands soufrés



Corinne Rannou Renouard

**Clusters trinocléaires de cobalt et de ruthénium
contenant des ligands soufrés**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

Corinne Rannou Renouard

Chimiste diplômée de l'université de Rennes
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie de
l'Université de Neuchâtel

Octobre 1996

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Clusters trinuécléaires de cobalt et de ruthénium
contenant des ligands soufrés

de Mme Corinne Rannou Renouard

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

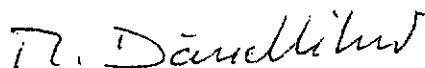
Messieurs G. Süss-Fink, R. Deschenaux
et H. LeBozec (Rennes)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 6 décembre 1996

Le doyen:

R. Dändliker



La partie expérimentale de la présente thèse a été effectuée sous la direction du Prof. Dr. Georg Süss-Fink entre octobre 1992 et septembre 1996 à l'institut de chimie, université de Neuchâtel, Suisse.

J'aimerais exprimer ma gratitude à

M. le Prof. Dr. Georg Süss-fink

mon directeur de thèse, pour sa confiance, sa disponibilité, ses conseils et ses nombreux encouragements dans les moments difficiles et pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe.

J'adresse mes remerciements à Mme le Prof. Dr. Helen Stoeckli-Evans pour sa disponibilité et les analyses cristallographiques de mes cristaux. J'aimerais aussi remercier très sincèrement le Dr. Gerd Rheinwald qui a déterminé la plus grande partie de mes structures cristallographiques. Mes remerciements s'adressent également au Prof. Dr. Dario Braga de l'université de Bologna (Italie) avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer, au Prof. Dr. Reinhard Neier pour ses discussions scientifiques et autres, au Dr. Saturnin Claude et à M. Heinz Bursian pour la mesure de spectres RMN, au Dr. Gahor Laurency de l'université de Lausanne pour ses mesures de fluxionalité et au Prof. Dr. T. A. Jenny de l'université de Fribourg pour la mesure des spectres de masse.

Je remercie M. le Prof. Dr. Robert Deschenaux (université de Neuchâtel) et M. le Dr. Hubert Le Bozec (directeur de recherche au CNRS, université de Rennes) pour avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.

Je n'oublie pas non plus Stéphane Masi et Ibrahim Lahgaa qui ont participé à ce travail pendant leur apprentissage ainsi que les étudiants Alessia Laghi, Manuel Tharin, Michel Pfenninger et Steve Muriset.

Enfin, j'exprime mes remerciements à mes anciens collègues le Dr. Jean-Marc Soulié, les Dr. Annette et Götz Meister, le Dr. Alain Béguin et le Dr. Lisa Hoferkamp pour leur sympathique accueil et mes collègues actuels Manfred Jahncke, Isabelle Godefroy, Susanne Haak, Laurent Plasseraud et Vincent Ferrand pour la bonne entente qui règne dans ce groupe.

Je remercie bien sûr l'Etat de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique d'avoir financé mon assistantat.

à Hervé

Clusters trinucéaires de cobalt et de ruthénium contenant des ligands soufrés

I	Introduction	1
II	Les clusters tricobalt	5
1	Réaction des complexes du type $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ avec le disulfure de tétraéthylthiurame	5
1.1	Le ligand disulfure de tétraéthylthiurame	5
1.2	Synthèse de $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (1)	6
1.3	Caractérisation spectroscopique	7
1.4	Structure moléculaire	8
2	Réaction du complexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CPh}$ avec la N, N'-ditertiobutylthiourée	12
2.1	Les ligands thiourées	12
2.2	Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})(^t\text{BuNC})$ (2)	13
2.3	Caractérisation spectroscopique	14
2.4	Structure moléculaire	15
3	Coordination des thioéthers couronne avec des clusters trinucéaires de cobalt	18
3.1	Les ligands thioéthers	18
3.2	Les thioéthers couronne dans les complexes	20
3.3	Les thioéthers couronne dans les clusters	21
3.4	Le ligand 1,3,5-trithiacyclohexane (6S3)	23
3.4.1	Les dérivés du thioéther couronne 6S3	24
3.4.2	Coordination des thioéthers sur les clusters de cobalt	27
3.4.3	Réaction du 6S3 avec $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ (R = Cl, Me, Ph)	28

3.4.4 Réaction des trithianes substitués avec $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$	33
- Structures moléculaires	33
- Structures cristallines	43
3.5 Le ligand 1,4,7-trithiacyclononane (9S3)	53
3.5.1 Coordination du 9S3 sur les clusters de cobalt ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)	54
3.5.2 Structure moléculaire	56
3.5.3 Structure cristalline	58
3.6 Le ligand 1,4,7-trithiacyclodécane (10S3)	59
3.6.1 Coordination du 10S3 sur les clusters de cobalt ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)	60
3.6.2 Structure moléculaire	61
3.7 Réactions de compétition entre les différents thioéthers cycliques et la triphénylphosphine.	64
3.8 Essai d'utilisation du cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CPh})$ en synthèse organique	67
Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})[\mu^3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ (25)	
 III Les clusters triruthénium	 70
1 Les ligands carbonimidodithioates	70
2 Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{SC})$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})$ (26-27)	72
Structure moléculaire	74
 IV Les clusters hexaruthénium	 77
1 Des clusters trinocléaires aux hexanucléaires de ruthénium	77
2 Réaction de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (30) avec H_2	81
3 Réaction de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{15}(\mu_5\text{-S})[\text{P}(\text{OPh})_3](\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (33) avec H_2	84
4 Evolution de $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (31) sous l'influence de la température	89

V Conclusions	92
VI Partie expérimentale	94
1 Appareillage	94
2 Solvants et gaz	94
3 Produits de départ	95
4 Analyses physico-chimiques	95
5 Synthèses	97
5.1 Synthèse de $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (1)	97
5.2 Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})(^t\text{BuNC})$ (2)	97
5.3 Synthèse des composés 3-24	98
5.4 Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})[\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ (25)	101
5.5 Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SMe})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{SC})$ (26)	101
5.6 Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SMe})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})$ (27)	102
5.7 Synthèse de $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (31)	102
VII Résumé	104
Summary	113
VIII Références	122
IX Données supplémentaires sur les structures moléculaires	130
1 Données cristallographiques	130
2 Coordonnées atomiques	141

1 - Introduction

La coordination des molécules organiques soufrées à des métaux de transition est intéressante dans la mesure où elle représente une des étapes du processus d'hydrodésulfurisation. Ce procédé catalytique industriel permet d'extraire le soufre du pétrole et des huiles fossiles par réaction avec l'hydrogène. Ce soufre contenu dans les huiles fossiles est présent dans les composés organiques tels que les thiols, les sulfures et disulfures ainsi que les composés plus réfractaires comme les thiophènes, benzothiophènes et dibenzothiophènes. Si l'on considère que la production actuelle de pétrole est de l'ordre de plusieurs dizaines de millions de barils par jour, alors c'est probablement l'application industrielle la plus importante de la catalyse des métaux de transition.¹ Les catalyseurs industriels les plus couramment utilisés sont hétérogènes, basés sur le MoS_2 supporté sur Al_2O_3 et activé par Co ou Ni.²

Une bonne compréhension des réactions impliquées dans l'hydrodésulfurisation est nécessaire pour le développement de nouveaux catalyseurs et pour l'optimisation des procédés déjà connus. En effet, malgré de nombreuses études faites sur les réactions d'hydrodésulfurisation, le mécanisme exact reste incertain.^{3,4} En particulier, des questions restent en suspens concernant la nature des sites actifs des catalyseurs, les modes de liaison des hétérocycles soufrés sur ces sites actifs⁵ et la façon dont la rupture des liaisons C-S s'opère.^{6,7} De plus, il n'est pas clair si la désulfurisation intervient avant ou après l'hydrogénation du cycle du thiophène. Toutes ces questions relancent l'intérêt de synthétiser de nouveaux complexes de métaux de transition contenant des ligands soufrés pour étudier les modes de coordination du soufre sur les atomes métalliques.

Les clusters de métaux de transition offrent plusieurs sites de coordination à une molécule organique et représentent donc mieux le support métallique de la catalyse hétérogène que les complexes mononucléaires. Ce terme de "cluster" que l'on pourrait remplacer par "complexe multinucléaire" a été défini par Cotton comme étant "un groupe de deux ou plusieurs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal".⁸ Le nombre important de métaux qu'ils contiennent en permet une comparaison significative avec les propriétés physiques et chimiques des surfaces métalliques puisqu'ils servent de modèles pour ces surfaces dans l'étude des processus de catalyse hétérogène.⁹

Cette analogie cluster-surface a été, et est encore, beaucoup discutée, surtout concernant le nombre d'atomes métalliques du cluster. Des calculs, basés sur la théorie des orbitales moléculaires, selon Hückel, montrent que pour qu'un cluster soit considéré comme une surface métallique, il doit contenir un nombre minimum d'atomes métalliques, nombre qui dépend de la nature même du métal.⁹ Par exemple il est de l'ordre de 13 à 19 atomes pour le nickel et le palladium alors qu'il peut varier de 30 à 51 atomes pour l'argent. Dans une récente revue, Johnson fait le point sur l'état actuel des connaissances.¹⁰ Deux autres aspects intéressants sont à l'actif de ces composés multinucléaires pour une utilisation en catalyse par rapport à des complexes mono ou dinucléaires; à savoir, le nombre accru de sites de coordination pour les molécules de substrat et la position périphérique des atomes métalliques dans la molécule.¹¹

Malgré cette polémique concernant l'analogie cluster-surface, il n'en reste pas moins intéressant d'étudier les réactions de produits soufrés avec des clusters métalliques. En effet, la molécule soufrée peut interagir simultanément avec plus d'un centre métallique comme c'est aussi possible lors des réactions de surface. La coordination du thiophène à plus d'un centre

métallique a été observée dans plusieurs cas. Par exemple, la réaction de $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ avec le thiophène permet la formation du dimère $(\text{CpCo})_2(\mu\text{-thiophène})$ dans lequel une liaison C-S a été coupée et les atomes de soufre et de carbone pontent tous deux la liaison métallique Co-Co.¹²

La désulfurisation du thiophène a également été observée lors de sa réaction avec le cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ pour mener à la formation du ferrole $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_4)$.¹³ Le cluster trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, sous activation thermique, favorise la désulfurisation du thiophène dont un des produits de la réaction est un cluster tétranucéaire contenant à la fois le butadiène coordonné à un atome de ruthénium et le soufre coiffant un triangle Ru_3 .¹⁴ De façon similaire, le benzothiophène réagit avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour mener à l'ouverture et à la désulfurisation du produit organique.¹⁵ Un autre exemple intéressant de désulfurisation du thiophène est provoqué par un cluster mixte tétranucéaire $\text{Cp}'\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ puisque cette réaction catalytique produit de l'éthane, du propane et du butane alors que le soufre est incorporé par le centre métallique pour former un nouveau cluster $\text{Cp}'\text{Mo}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{S}_4$.¹⁶

La synthèse de clusters contenant des ligands soufrés apparaît donc intéressante pour les nouveaux modes de coordination qu'elle met en évidence pour ces molécules organiques et pour l'influence de ces derniers dans l'élaboration d'un processus catalytique. Dans ce laboratoire, de précédents travaux ont concerné l'étude des différents modes de coordination de toute une série de thiourées sur le cluster trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.^{17,18} En effet, l'hydrogénodésulfurisation de la thiourée avait été mise en évidence par réaction avec le complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.¹⁹ Tous ces résultats nous ont incités à poursuivre l'étude des réactions du dodécacarbonyle de triruthénium avec d'autres molécules organiques contenant du soufre. Le cluster trinucéaire, $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$, est connu depuis les années 1970 pour catalyser

l'hydroformylation des alcènes.²⁰ Ces résultats, pourtant prometteurs, sont maintenant controversés par la mise en évidence d'une fragmentation du cluster au cours de la catalyse, montrée par Richmond en 1994.²¹ Pourtant, il nous apparut intéressant d'étudier la réactivité des clusters $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ (R = halogène, alkyle, aryle) avec les thiourées qui sont susceptibles de subir une hydrodésulfurisation et d'élargir nos investigations avec d'autres composés organiques contenant des atomes de soufre, tels les thioéthers couronne.

Il apparaît clairement que la difficulté de synthétiser un bon candidat à la catalyse provient de la nécessité de concilier à la fois une stabilité assez grande pour résister aux conditions souvent fortes des procédés catalytiques, et la présence de sites potentiellement vacants permettant la coordination de molécules de substrat. Les thioéthers, et plus particulièrement les thioéthers couronne, les analogues soufrés des éthers couronne, sont des ligands connus pour stabiliser les composés organométalliques, au même titre que les phosphines. Prenant en compte également, que ces thioéthers couronne montrent une facilité plus grande à être désulfurés que le thiophène et ses dérivés, il nous est apparu opportun de les faire réagir avec ces clusters trinocléaires de cobalt.²²⁻²⁴

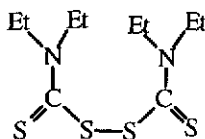
Le but de notre travail est donc de synthétiser de nouveaux composés multinocléaires mettant en évidence différents modes de coordination du soufre sur les centres métalliques et de tester certains de ces nouveaux clusters en catalyse homogène. On s'intéressera plus particulièrement aux réactions d'hydrodésulfurisation du thiophène et d'hydroformylation des oléfines; les clusters trinocléaires de cobalt ayant déjà montrés un certain potentiel catalytique dans ce domaine.^{20,25}

II - Les clusters tricobalt

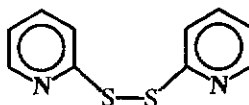
I Réaction des complexes du type $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ avec le disulfure de tétraéthylthiurame

1.1 Le ligand disulfure de tétraéthylthiurame

Les composés de type RSSR ou disulfures subissent, sous activation thermique, une fragmentation de la liaison S-S.²⁶ Deeming *et al.* ont étudié les réactions entre le carbonyle de ruthénium et le disulfure de 2,2'-dipyridyle pySSpy, ainsi que le disulfure de tétraéthylthiurame $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{NEt}_2$. Dans les deux cas, sous activation thermique, le disulfure se scinde en deux fragments identiques pour donner des composés mononucléaires tels que le $\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2$ et le $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{NCS})_2(\text{CO})_2]$ respectivement.



Disulfure de
tétraéthylthiurame



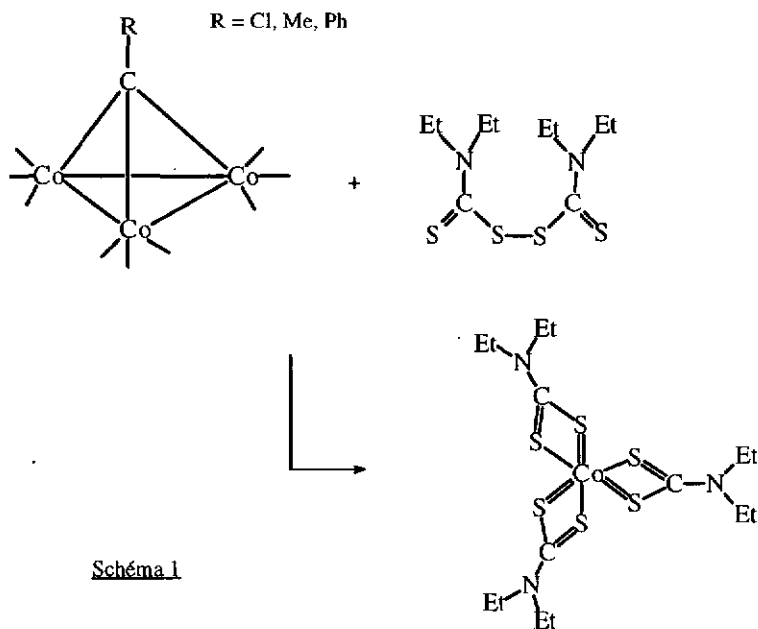
Disulfure de
2,2'-dipyridyle

Le composé mononucléaire contenant le ligand pyridine-2-thionato peut être synthétisé de manière plus directe à partir du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et du pyridine-2-thiol.²⁷ Le diéthylthiocarbamate de sodium réagit également avec les métaux tels que le tantale ou le niobium pour donner les composés du type $\text{MS}(\eta^2\text{-SCNEt}_2)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNEt}_2)_2$ (M = niobium ou tantale).²⁸ D'autres thiocarbamates tels que le di-*n*-propyldithiocarbamate ou le di-iso-propyldithiocarbamate se coordonnent aux métaux tels que le molybdène,²⁹ le cobalt et le

nickel pour former les complexes $\text{MoS}[\text{SCN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2][\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ ²⁹, $\text{Co}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_3$ et $\text{Ni}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$.³⁰

1.2 Synthèse de $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (1)

Les clusters de cobalt du type $(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9\text{Co}_3$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$) réagissent également, sous activation thermique, avec le disulfure de tétraéthylthiurame pour donner un complexe mononucléaire de cobalt (III), à savoir $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (1) (Schéma 1), précédemment synthétisé par Healy *et al.* selon une méthode plus directe.³⁰



(1)

Contrairement à notre attente, le complexe **1** résultant ne contient plus de ligand carbonyle et se différencie ainsi du complexe de ruthénium $\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$ obtenu par Deeming.²⁶ Ce complexe (**1**) est invariablement obtenu lors de cette réaction, quel que soit le substituant sur le carbone apical. Il est isolable par chromatographie sur couche mince et cristallise dans le dichlorométhane sous forme de cubes vert foncé. Une seconde bande, de couleur rose, est obtenue lorsque la réaction est faite avec $\text{R} = \text{Ph}$; on ne retrouve pas cette bande pour $\text{R} = \text{Cl}$ ou Me . Ce second produit migre plus lentement sur les plaques de chromatographie et son spectre infra-rouge ne montre aucune absorption dans la région des carbonyles. Ce composé n'a pu être déterminé mais son spectre RMN ^1H nous indique la présence d'un groupement phényle pour deux fragments éthyles.

1.3 Caractérisation spectroscopique

La bande ν_{CN} du composé **1** peut être attribuée à la bande de plus forte en intensité (Tableau 1), située à 1494 cm^{-1} (dans le ligand libre elle est positionnée à 1497 cm^{-1}).

Tableau 1: Données spectroscopiques du complexe **1**

IR (cm^{-1}) ^a	RMN ^1H (δ , ppm) ^b	RMN ^{13}C (δ , ppm) ^b
ν_{CN} 1494	3.71, dd, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ $^2J_{\text{HH}} \approx 14.3$ et 14.0 Hz	205.1, s, C(S)(N) 43.4, s, CH_2
ν_{CH} 2974, 2929 2869	1.26, t, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$	13.2, s, CH_3

a) dans KBr, b) dans CDCl_3

La coordination du ligand sur le centre métallique fait apparaître sur le spectre une nouvelle bande à 491 cm^{-1} que l'on pourrait attribuer aux liaisons Co-S. Les résultats spectroscopiques résumés dans le Tableau 1 sont en accord avec ceux de la littérature.³¹ Le spectre de masse FAB (NBA) confirme que $M^+ = 503$.

1.4 Structure moléculaire

Merlino *et al.* avaient déterminé que les liaisons intermoléculaires de type Van der Waals sont faibles et expliquent la fragilité des cristaux.³² La détermination de la structure de 1 par diffraction des rayons X ayant déjà été faite, nous avons la possibilité de comparer nos résultats avec ceux de la littérature.^{32, 33} Les longueurs et angles de liaisons importants de la molécule sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Distances (Å) et angles (°) des liaisons importantes du complexe 1

Co-S(1)	2.264(5)	S(1)-Co-S(2)	77.04(14)
Co-S(1')	2.264(5)	S(1')-Co-S(2')	77.04(14)
Co-S(2)	2.273(4)	S(3')-Co-S(3)	76.6(2)
Co-S(2')	2.273(4)	S(3')-Co-S(1)	166.9(2)
Co-S(3)	2.263(5)	S(3)-Co-S(1')	166.9(2)
Co-S(3')	2.262(5)	S(2)-Co-S(2')	166.9(3)
S(1)-C(1)	1.707(11)	S(3)-Co-S(1)	94.34(14)
S(2)-C(1)	1.745(11)	S(3')-Co-S(1')	94.34(14)
S(3)-C(1)	1.679(10)	S(1)-Co-S(1')	96.0(3)
N(1)-C(1)	1.269(13)	S(3')-Co-S(2)	94.3(2)
N(1)-C(4)	1.45(2)	S(3)-Co-S(2)	96.0(2)
N(1)-C(2)	1.483(13)	S(1')-Co-S(2)	94.1(2)
N(2)-C(6)	1.33(2)	S(3')-Co-S(2')	96.0(2)
N(2)-C(7)	1.457(14)	S(3)-Co-S(2')	94.3(2)
N(2)-C(7')	1.457(14)	S(1)-Co-S(2')	94.1(2)

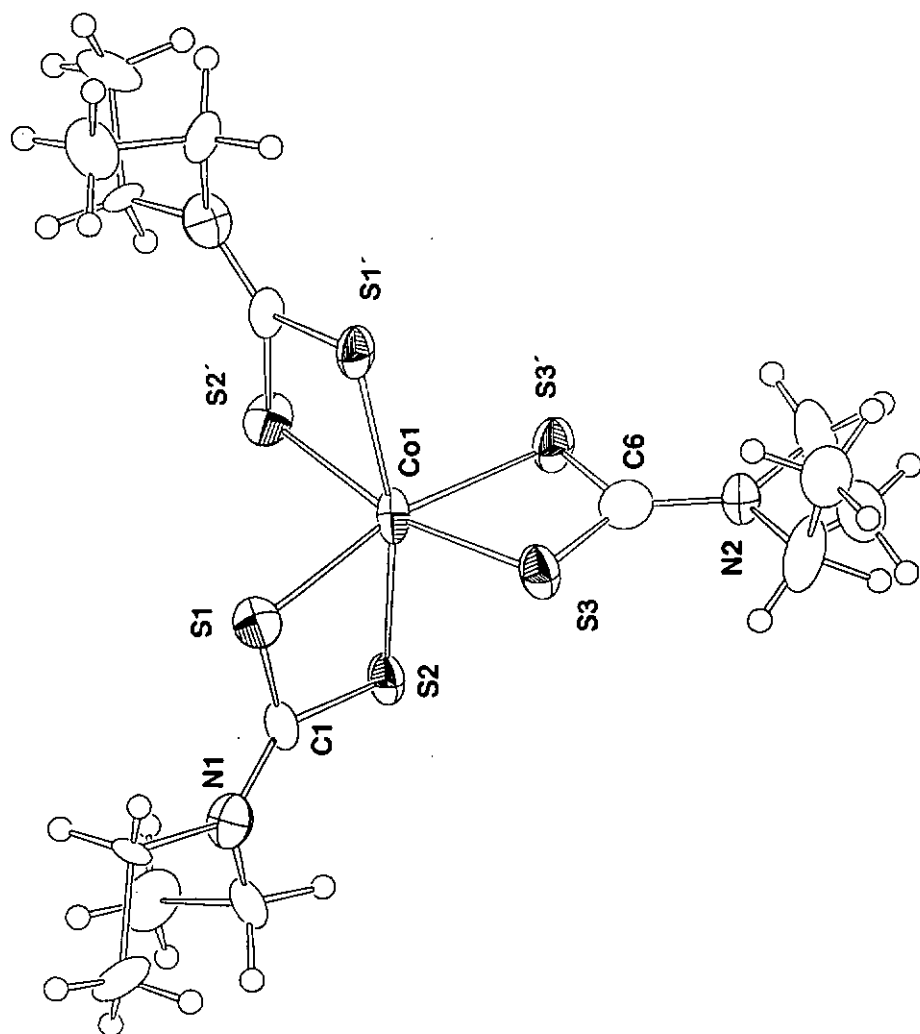
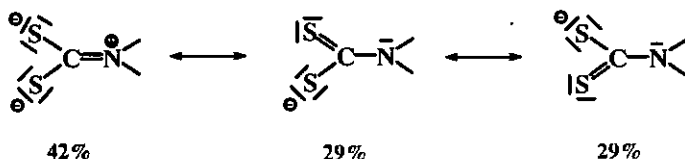


Figure 1: Structure moléculaire de $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$

La molécule possède un axe de symétrie C_2 qui passe par les atomes Co-C(6)-N(2). La représentation géométrique de cette molécule est décrite dans la littérature comme un octaèdre (non parfait) dont les six sommets sont formés par les atomes de soufre, l'atome de cobalt étant positionné au centre.^{32, 33} En effet, quatre des liaisons Co-S sont comprises entre 2.262(5) et 2.264(5) Å alors que les deux dernières sont plus longues: 2.273(4) Å pour Co-S(2) et Co-S(2') (Tableau 2). De même, l'angle S(3)-Co-S(3') est, avec une valeur de 76.6(2)°, plus faible que S(1)-Co-S(2) et S(1')-Co-S(2') qui ont tous deux une valeur de 77.04(14)°. Comme le soulignait Merlino, les liaisons intéressantes de cette molécule sont les Co-S, S-C et C-N.³² La valeur de 2.264(5)° pour la liaison Co-S est à peu près égale à la somme des rayons de covalence du Co(III) et des atomes de soufre: 1.22 et 1.04 Å respectivement. La quasi planarité du système Co-S-C-N, ainsi que les longueurs de liaisons indiquent une hybridation sp^2 des orbitales de valence de ces atomes. Les calculs théoriques des distances de liaison du ligand diéthylthiocarbamate permettent d'établir la répartition suivante de chacune des formules limites:



La synthèse du complexe **1**, réalisée habituellement sous azote, a été testée sous 3 bar d'hydrogène en conservant le même temps et la même température de réaction: les résultats

obtenus sont ceux précédemment décrits. Par contre, dans les mêmes conditions opératoires, mais sous 3 bars de monoxyde de carbone, la réaction n'a pas lieu.

Toute tentative de faire réagir ce complexe avec le monoxyde de carbone, sous activation thermique, a échoué, confirmant ainsi la grande stabilité de ce composé.

2 Réaction du complexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CPh}$ avec la N, N'-ditertiobutylthiourée

2.1 Les ligands thiourées

Le ligand thiourée et ses dérivés de formule générale $\text{SC}(\text{NR}^1\text{R}^2)_2$, sont connus pour se coordonner suivant différents modes sur les centres métalliques. Par exemple, la réaction de la diméthylthiourée avec le perchlorate de fer mène au complexe $[\text{Fe}\{\text{SC}(\text{NHMe})_2\}_6]^{2+}$ dans lequel l'atome de fer est positionné au centre d'un octaèdre de six soufres; chacun des ligands diméthylthiourées étant resté intact.³⁴ De même, en solution acide, la thiourée réagit avec le tétraoxide d'osmium pour mener au cation $[\text{Os}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_6]^{3+}$ dans lequel l'atome d'osmium est entouré de six ligands thiourées, intacts, coordonnés via leur atome de soufre.^{35, 36} Pourtant, des précédents travaux menés dans ce laboratoire ont montré que les modes de coordination des thiourées sur des centres métalliques peuvent être multiples.¹⁷ De nombreux composés, résultants des réactions de différentes thiourées sur le cluster trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, ont ainsi été synthétisés. A température ambiante, des clusters trinucéaires de type $(\mu_2\text{-H})\text{-}[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RNCSNRH})]$ sont obtenus avec la thiourée et ses dérivés diméthyle et diphenyle.³⁷ Le dérivé diéthyle fournit en plus de ce trinucéaire de ruthénium, deux clusters tétranucéaires $\text{Ru}_4(\text{CO})_{8-n}(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})[\text{C}(\text{NRH})]_n$ ($n = 1, 2$) alors que le dérivé diisopropyle mène uniquement à ces tétranucéaires.³⁸ L'activation d'une liaison C-H ainsi que la cassure d'une liaison C-S d'un des groupements méthyles de la N, N'-di(^tbutyl)thiourée peut être provoquée à température ambiante par le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour donner naissance aux clusters $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCN}^t\text{Bu})]$ et $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-S-Ru}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{-CMe}_2\text{NHCN}^t\text{Bu})\}]$.³⁹

Ces ligands, présentant des modes de coordination très variés, nous ont semblé propices à l'étude de leur réactivité avec des clusters trinucéaires de cobalt.

2.2 Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})(\text{CN}^t\text{Bu})$ (2)

Le chauffage d'un mélange équimolaire de $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$ avec la ditertiobutylthiourée $\text{SC}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$, à 100°C dans le toluène, provoque la cassure du ligand organique qui se coordonne sur un des centres métalliques sous forme d'un ligand isonitrile (Schéma 2).

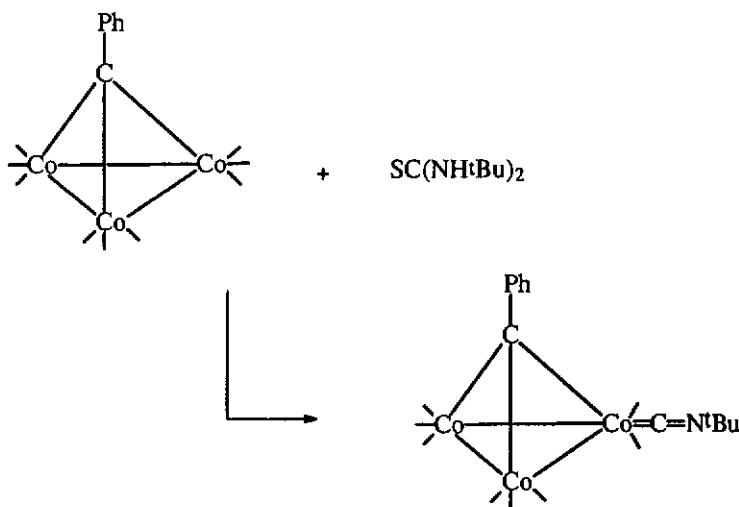


Schéma 2

(2)

La synthèse du composé 2 a été préalablement décrite par Manning *et al.* en 1974, à partir du même cluster tricobalt et du tertio-butylisonitrile, mais sans structure moléculaire; la description était basée uniquement sur les spectroscopies infra-rouge et RMN ^1H .⁴⁰ Le

composé **2** est isolé par chromatographie sur couche épaisse dans la deuxième fraction de couleur brune, la première étant constituée de produit initial n'ayant pas réagit.

2.3 Caractérisation spectroscopique

Le spectre infra-rouge du composé **2**, de part sa simplicité dans la région des ν_{CO} terminaux, indique qu'un seul isomère est présent en solution (Tableau 3).

Tableau 3: Caractérisations spectroscopiques de $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_8(\text{CN}^t\text{Bu})$ (**2**)

IR (cm^{-1}) ^a	RMN ^1H (δ , ppm) ^b
ν_{CN} 2161	7.57-7.20, m, 5H, Ph 1.38, s, 9H, ^tBu
ν_{CO} 2081m, 2040vs, 2032vs 2016m, 1996sh	

a) dans l'hexane, b) dans CDCl_3

La position de la bande ν_{CN} des isonitriles est située dans le domaine 2000 à 2200 cm^{-1} , domaine qui est aussi celui des carbonyles terminaux. En effet, les isonitriles et le monoxyde de carbone sont des ligands assez similaires dans les complexes organométalliques. La liaison métal-ligand peut être vue comme la somme d'une liaison σ -donneur impliquant les électrons de la paire libre du carbone et d'une liaison π -retour dans laquelle les électrons métalliques sont transférés dans les orbitales anti-liantes du ligand.⁴¹



La valeur ν_{CN} est considérée comme plus forte dans un complexe métallique contenant un ligand CNR par rapport à la valeur du composé organique libre. Cette bande est située à 2132 cm^{-1} pour le 'BuNC libre dans l'hexane, il est donc justifié de lui attribuer celle à 2161 cm^{-1} dans le cluster **2**. Par comparaison avec les spectres infra-rouge de ces clusters tricobalt substitués par un seul ligand monodenté de type phosphine, on peut attribuer les cinq autres bandes aux huit carbonyles terminaux du composé **2**.⁴²

2.4 Structure moléculaire

Des cristaux, utilisables pour la diffraction aux rayons X, ont été obtenus dans un mélange dichlorométhane-hexane. Ce cluster et celui synthétisé par Deschenaux *et al.* sont les deux seules structures cristallographiques de clusters tricobalt avec un carbone apical μ_3 -coiffant et comportant un ligand isonitrile.⁴³ La substitution d'un des carbonyles en position équatoriale par un ligand isonitrile ne perturbe que très peu la structure moléculaire du squelette de base CCo_3 par rapport aux valeurs du cluster parent.⁴⁴ La base du tétraèdre C(1)Co_3 , constituée des trois atomes métalliques, est un triangle pratiquement équilatéral avec des angles variants très peu de la valeur théorique 60° (Tableau 4). Le carbone apical C(1) est situé en position coiffante, centrale, par rapport aux trois atomes métalliques. La liaison N(1)-C(8) (1.148(6) Å) a un caractère de liaison double par rapport à la liaison N(1)-C(9) (1.453(7) Å) qui est plus proche des simples liaisons CN. La liaison C(8)-Co(3) (1.864(6) Å) est de l'ordre de grandeur d'une liaison classique entre le carbone des carbonyles et un centre métallique. Formellement, on attribuera donc une liaison double entre N(1) et C(8).

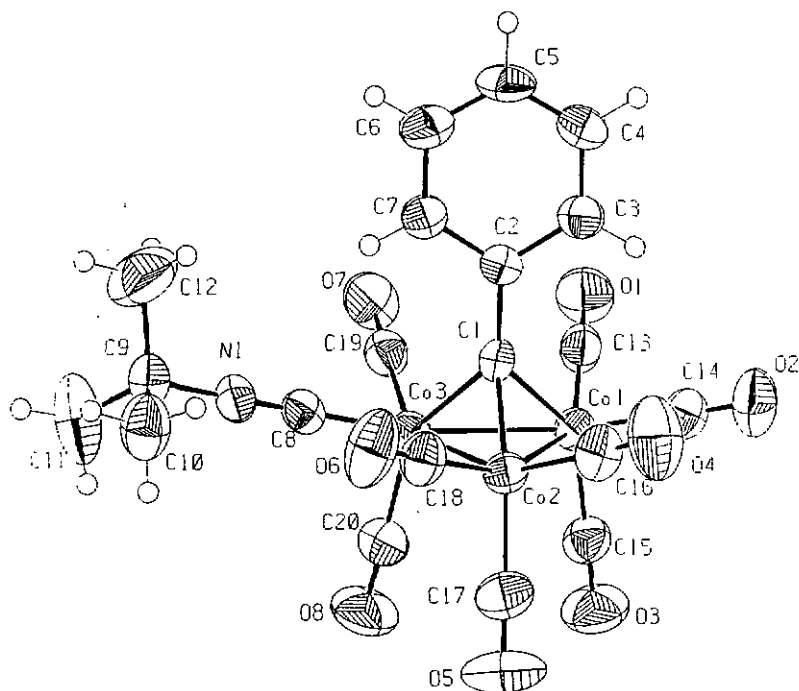


Figure 2: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})(\text{CN}^t\text{Bu})$ (2)

Tableau 4: Distances (Å) et angles (°) des liaisons importantes du cluster 2

Co(1)-Co(2)	2.4705(10)	Co(3)-Co(1)-Co(2)	60.05(3)
Co(1)-Co(3)	2.4657(9)	Co(3)-Co(2)-Co(1)	59.88(3)
Co(2)-Co(3)	2.4699(10)	Co(1)-Co(3)-Co(2)	60.07(3)
Co(1)-C(1)	1.933(5)	C(1)-Co(1)-Co(3)	49.46(14)
Co(2)-C(1)	1.912(5)	C(1)-Co(1)-Co(2)	49.65(14)
Co(3)-C(1)	1.903(5)	C(1)-Co(2)-Co(3)	49.48(14)

Tableau 4 (suite)

Co(1)-C(13)	1.785(6)	Co(3)-C(1)-Co(2)	80.7(2)
Co(1)-C(14)	1.792(6)	Co(3)-C(1)-Co(1)	80.0(2)
Co(1)-C(15)	1.821(6)	Co(2)-C(1)-Co(1)	80.0(2)
Co(2)-C(16)	1.790(6)	C(13)-Co(1)-C(14)	98.4(3)
Co(2)-C(17)	1.819(6)	C(13)-Co(1)-C(15)	104.2(3)
Co(2)-C(18)	1.778(6)	C(14)-Co(1)-C(15)	100.2(3)
Co(3)-C(8)	1.864(6)	C(18)-Co(2)-C(16)	95.7(3)
Co(3)-C(19)	1.780(6)	C(18)-Co(2)-C(17)	102.4(3)
Co(3)-C(20)	1.821(6)	C(16)-Co(2)-C(17)	104.3(3)
C(8)-N(1)	1.148(6)	C(19)-Co(3)-C(20)	103.2(3)
N(1)-C(9)	1.453(7)	C(19)-Co(3)-C(8)	94.4(2)
C(9)-C(10)	1.508(8)	C(20)-Co(3)-C(8)	97.2(2)
C(9)-C(11)	1.505(8)		
C(9)-C(12)	1.521(9)		

3 - Coordination des thioéthers couronne avec des clusters trinucéaires de cobalt

3.1- Les ligands thioéthers

C'est au siècle passé, en 1868, que A. W. Hofmann mit au point la première préparation du 1,3,5-trithiacyclononane (6S3).⁴⁵ Sa conformation était décrite comme planaire et ce n'est qu'en 1937 que Moerman réalisa la première structure aux rayons X et mit ainsi fin à la polémique en prouvant la conformation de type 'chaise' du plus petit thioéther couronne à trois atomes de soufre.⁴⁶ En 1934, Meadow et Reid ont pour la première fois synthétisés, par réaction de l'éthanedithiolate de sodium avec du bromure d'éthylène, une petite quantité d'un composé cyclique contenant six atomes de soufre: le 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadécane (18S6).⁴⁷ Cette découverte précédait de trente ans le travail de Rosen et Busch qui synthétisèrent plusieurs de ces thioéthers pour les coordonner ensuite à des complexes de nickel.⁴⁸ Il faut attendre les travaux de Black et McLean en 1969 pour que les propriétés de coordination de ces ligands soient enfin explorées.⁴⁹

Une convention d'écriture existe pour nommer plus simplement ces thioéthers cycliques; par exemple, le 1,3,5-trithiacyclononane qui est le plus simple de cette famille est symbolisé '6S3'.⁵⁰ Le premier chiffre correspond au nombre total d'atomes du cycle alors que le second détermine le nombre d'atomes de soufre coordinateurs, ceci, comme représenté sur la Figure 3, avec une symétrie maximale dans la molécule.

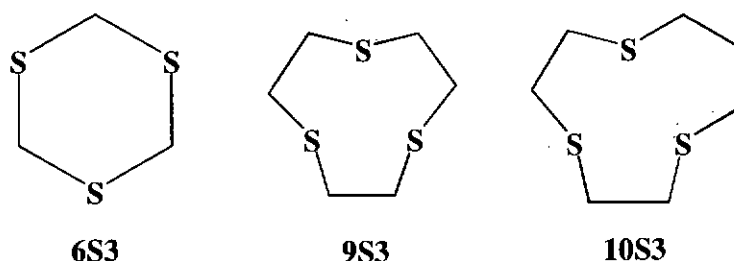


Figure 3 : Représentation schématique de quelques thioéthers

Dans la chimie de coordination, les thioéthers R_2S sont considérés comme des ligands peu électrodonneurs vis-à-vis des métaux de transition. Par comparaison avec les phosphines tertiaires, dont le caractère électrodonneur est parmi les plus forts, il semble que la différence réside dans la présence de deux doublets électroniques sur les atomes de soufre.⁵¹ En effet, un seul de ces doublets étant engagé dans la liaison métal-ligand, un phénomène de répulsion apparaît alors entre la paire libre restante et les électrons métalliques, affaiblissant ainsi la liaison métal-soufre; phénomène qui n'existe pas lors de la coordination d'une phosphine.⁵²

Les phosphines tertiaires ont un caractère σ -donneur $P \rightarrow M$ et un caractère π -accepteur $M \rightarrow P$ bien défini, deux effets électroniques complémentaires qui stabilisent la liaison phosphore-métal. Par contre, dans les cas des thioéthers, il reste une ambiguïté: un des doublets libres du soufre est engagé dans une liaison de type sigma avec le métal mais le second doublet peut également avoir un caractère π -donneur envers le métal. Mais on peut également considérer que lorsque le soufre a vidé ses orbitales p en engageant ses électrons lors de sa coordination sur le métal, celles-ci pouvant ensuite se comporter comme des orbitales à caractère π -accepteur vis-à-vis des électrons métalliques (Figure 4). En principe, on admettra que les thioéthers peuvent agir comme des ligands π -accepteurs ou π -donneurs.⁵¹

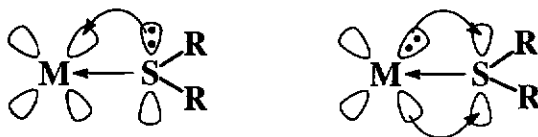


Figure 4: Illustration du caractère σ -donneur, π -donneur et σ -donneur, π -accepteur de l'atome de soufre

3.2- Les thioéthers couronne dans les complexes

La chimie de coordination des thioéthers cycliques, les analogues soufrés des éthers couronne, a débuté par l'étude de leur réactivité avec des ions métalliques simples. En comparaison, il a été montré que les thioéthers couronne se coordonnent plus fortement aux métaux que les simples thioéthers.⁵³ Il a ainsi été observé que les thioéthers couronne coordonnent un grand nombre de métaux de transition pour former des complexes métalliques stables;^{54, 55} une stabilité qui serait due à un effet thermodynamique de macrocycle, effet qui peut être diminué par une possible réorganisation de la molécule lors de sa coordination à un métal. Par exemple, le 14S4 et le 18S4 adoptent des conformations dans lesquelles les paires libres des atomes de soufre adoptent une conformation 'exo', c'est à dire, dirigées vers l'extérieur du cycle, permettant ainsi des liaisons entre deux fragments métalliques tels $\text{Cl}_2\text{Hg}(14\text{S4})\text{HgCl}_2$ et $\text{Cl}_5\text{Nb}(14\text{S4})\text{NbCl}_5$. Le ligand 14S4 peut également se réorganiser dans une conformation 'endo', c'est à dire avec les doublets libres des atomes de soufre pointant maintenant vers le centre du cycle, comme dans le cas du complexe $[\text{Ni}(14\text{S4})]^{2+}$.

Par contre, le thioéther 9S3 n'a pas besoin de se réorganiser pour se fixer sur un métal car ce ligand est prédisposé pour une coordination faciale sur un centre métallique, en effet, la structure cristalline de la molécule montre une orientation des soufres vers le centre du cycle.⁵⁶

cycle.⁵⁶ Cooper *et al.* ont étudié la réaction du 9S3 avec des sels de Ru^{II} dans les années 1980 alors que Schröder le faisait réagir sur des sels d'iridium; dans les deux cas, ce ligand était coordonné de manière faciale sur le centre métallique.^{57, 58} Plusieurs études ont confirmé que le 9S3 se lie de manière chélatante sur un ion ou un atome métallique alors que la plupart des autres thioéthers ne suivent pas cette règle.^{56, 59} Le complexe de Wilkinson, bien connu pour son activité en catalyse, réagit rapidement en présence du ligand 9S3 pour mener à un complexe jaune, stable à l'air: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mu_1-\eta^3\text{-9S3})$.⁶⁰ En effet, les conditions générales des processus catalytiques sont tellement fortes que la plupart des catalyseurs eux-mêmes subissent des dégradations en cours de réaction. C'est pourquoi, dans le but de les stabiliser, on a tenté de les coordonner avec des ligands pontants ou coiffants contenant plusieurs atomes coordinateurs. Le ligand 9S3 a aussi la possibilité de former des complexes sandwich de type $[\text{M}(\text{9S3})_2]^{x+}$ pour lesquels la coordination du ligand stabilise plusieurs états d'oxydation.⁶⁰

Le trithiacyclohexane, bien qu'ayant une conformation plus rigide que le 9S3, est connu pour former des complexes avec des chlorures de mercure ou d'argent.^{61, 62} Une structure aux rayons X a été réalisée avec des complexes de mercure montrant que le 6S3 se comporte comme un ligand monodenté vis-à-vis du métal.

3.3- Les thioéthers couronne dans les clusters

Le thioéther couronne 6S3, potentiellement ligand tridenté, peut se coordonner via ses trois atomes de soufre à une face triangulaire d'un cluster métallique. La réaction avec $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} \approx \text{Ir}, \text{Rh}$) mène aux complexes $\text{Ir}_4(\text{CO})_9[\mu_3-\eta^3\text{-S}_3(\text{CH}_2)_3]$ ⁶³ et $\text{Rh}_4(\text{CO})_9[\mu_3-\eta^3\text{-S}_3(\text{CH}_2)_3]$ ⁵⁸ dans lesquels le ligand trithiane est coordonné sur une des faces de l'ossature tétraédrique avec chaque atome de soufre lié à un atome métallique. Cette coordination tridentée provoque la formation de carbonyles pontants ainsi qu'un processus 'Merry-go-

round' de ces carbonyles.^{64, 65} De plus, la présence de trois atomes coordinateurs sur la molécule de thioéther mène souvent à des mélanges de produits pouvant être mono-, di- ou trisubstitués par ces ligands.

Par exemple, le 6S3 réagit avec $H_4Ru_4(CO)_{12}$ dans le THF à reflux pour donner le cluster papillon $H_2Ru_4(CO)_{12}(\mu_2-\eta^1-6S3)$ dans lequel un seul atome de soufre est lié à l'ossature métallique, mais également le produit disubstitué $H_4Ru_4(CO)_{10}(\mu_2-\eta^3-6S3)$ qui est majoritaire alors que le trisubstitué $H_2Ru_4(CO)_{10}(\mu_3-\eta^3-6S3)$ est formé en minorité. Par contre, l'utilisation d'un solvant approprié peut forcer la réaction vers les produits désirés. En effet, le chauffage du $HRuCo_3(CO)_{12}$ dans l'heptane à reflux en présence du 6S3 ne donne plus qu'un mélange de monosubstitué $HRuCo_3(CO)_{11}(6S3)$ et de trisubstitué $HRuCo_3(CO)_9(\mu_3-\eta^3-6S3)$. Dans les mêmes conditions, la trisubstitution de $H_3Ru_3Co(CO)_{12}$ et $Co_4(CO)_{12}$ est majoritaire pour former $HRu_3Co(CO)_{10}(6S3)$ et $Co_4(CO)_9(6S3)$.⁶⁶ Dans le cas du $Ru_3(CO)_{12}$, cette même réaction, à reflux du THF, mène au composé trisubstitué $Ru_3(CO)_8(\mu_2-CO)_3(\mu_3-\eta^3-6S3)$.^{67, 68}

La rupture d'une liaison carbone-soufre dans les hétérocycles soufrés est une étape importante dans le processus d'hydrogénodésulfurisation de ces molécules pour la purification des huiles fossiles. La molécule de thiéthane, en présence d'un catalyseur de rhénium, est capable, non seulement de subir cette coupure de liaison mais également de se réorganiser pour former des thioéthers cycliques tels que le 12S3, le 16S4 et le 24S6.^{69, 70} Après la formation catalytique du thioéther 12S3, sa réactivité a été étudiée avec le cluster $Ru_5(CO)_{15}(\mu_5-C)$. Dans les solvants apolaires, deux produits différents sont obtenus suivant la température, le $Ru_5(CO)_{13}(\mu_2-\eta^1-12S3)(\mu_5-C)$ et le $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2-\eta^3-12S3)(\mu_5-C)$ dont un des atomes de soufre forme un pont entre deux atomes métalliques.⁷¹

La coordination du 9S3, 12S3 et 16S4 sur le cluster $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu_6\text{-C})$ montre que ces ligands peuvent changer leur conformation en solution pour se lier plus facilement. De plus, ces ligands tels le 9S3, contenant des fragments C_2H_4 entre les atomes de soufre, peuvent se dégrader et éliminer une molécule d'éthylène pour former le cluster $\text{Ru}_6(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\mu_5\text{-C})$ sous activation thermique. Dans les mêmes conditions, la réaction de ce thioéther avec le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ provoque une cassure de la molécule pour donner le $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-1,4,7-trithiaheptane})$.⁷² Mais il peut également se coordonner sur un seul centre métallique et mener à $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_1\text{-}\eta^3\text{-9S3})$.⁷³

Le thioéther couronne 12S3 peut aussi avoir une réactivité variée en chimie de coordination. Il est susceptible de se coordonner sur un seul atome métallique du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour former le $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})(\mu_1\text{-}\eta^3\text{-12S3})$.⁷³ Il mène aussi, par réaction avec $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, dans l'octane à reflux, à la formation de deux produits différents, à savoir $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(12\text{S3})$ dans lequel un atome de soufre est en pont entre deux atomes d'osmium et $\text{Os}_4(\text{CO})_{13}(12\text{S3})$ dont la nucléarité est supérieure au composé initial. Ce phénomène est également observé par réaction avec le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, une fragmentation des liaisons métal-métal suivie d'un processus de réaggrégation mène aux trois produits suivants: $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(12\text{S3})$, $\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}(12\text{S3})$ et $\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(12\text{S3})$.⁷⁴

3.4- Le ligand 1,3,5-trithicyclohexane (6S3)

De nos jours, ce ligand est disponible dans le commerce et se présente sous forme d'un solide blanc, inodore dont le point de fusion est de 216°C. La conformation chaise de la molécule, que ce soit à l'état solide ou en solution, est une certitude depuis la détermination de

sa structure cristallographique en 1937.⁴⁶ Mais jusqu'à cette époque et depuis sa première synthèse en 1868 par Hofmann *et al.*, une conformation planaire était supposée et admise.⁴⁵

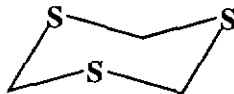


Figure 5: Représentation du thioéther couronne 6S3

Plus récemment, un affinement des paramètres de la structure cristallographique a été réalisé par Fleming.⁷⁵ Il y confirme les valeurs précédemment obtenues avec une moyenne de longueur des liaisons S-C de 1,818 Å et des angles S-C-S: 114,5° et C-S-C: 106,5°.

Le spectre infra-rouge du 6S3 à l'état solide, en pastille de KBr, présente une bande très forte (la plus intense) à 730 cm⁻¹ correspondant à la fréquence de vibration ν_{cac} .⁷⁶ Malgré la conformation chaise de la molécule, le spectre RMN ¹H ne présente qu'un seul pic à 4,12 ppm dans CDCl₃ pour les six protons. Ce singulet s'explique par un échange, rapide, entre les trois protons en position équatoriale et ceux en position axiale.⁷⁷

3.4.1- Les dérivés du thioéther couronne 6S3

Le trithiacyclohexane est très peu soluble dans les solvants apolaires à température ambiante et l'alkylation des groupements CH₂ peut faire varier ses propriétés de solubilité. Cette substitution se fait très simplement par l'arrachement d'un proton à l'aide d'une base

forte suivi de l'addition d'un halogénure d'alkyle.⁷⁸ Ce processus est répété autant de fois que l'on souhaite substituer un proton (Schéma 3).

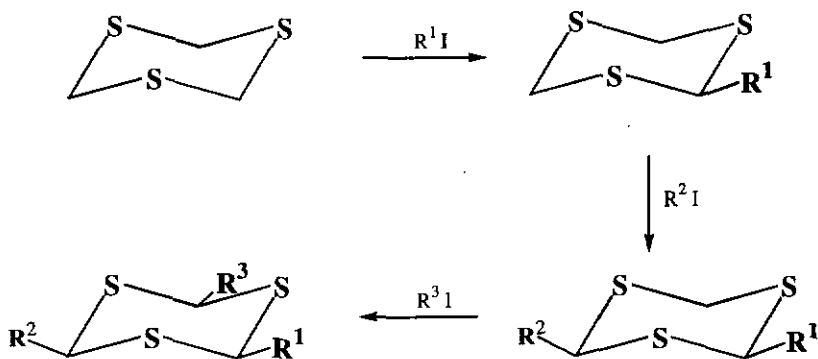


Schéma 3: Synthèse des dérivés du thioéther couronne 6S3

La conformation chaise de la molécule de trithiane permet de différencier deux types de protons: ceux en position équatoriale et ceux en position axiale. Que ce soit dans le cas de la mono-, di- ou trisubstitution d'un hydrogène par un groupement alkyle, elle s'opère toujours sur la position équatoriale. Ce phénomène s'expliquerait par une plus grande stabilité de l'anion équatorial.

Cet encombrement de la molécule, toujours dans le même plan, pourrait intervenir dans la facilité du ligand substitué à se coordonner. En effet ce plan de l'espace contient à la fois les substituants alkyles et les doublets libres des atomes de soufre. Dans le but de vérifier ce point nous avons cherché à encombrer, progressivement, le thioéther 6S3 pour former le 2-méthyle-1,3,5-trithiane, le 2,4-diméthyle-1,3,5-trithiane, le 2,4,6-triméthyle-1,3,5-trithiane, le 2-

méthyle-4-éthyle-1,3,5-trithiane, le 2-benzyle-1,3,5-trithiane et enfin le 2,4,6-tribenzyle-1,3,5-trithiane dont la structure aux rayons X a également été déterminée par Edema.⁷⁸ Les caractéristiques infra-rouge et RMN ^1H sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Données spectroscopiques des ligands dérivés du 6S3.

Composé	IR, ν_{osc} (cm^{-1}) ^a	RMN, ^1H (ppm) ^b
2-Me-6S3	731vs, 707s	4.36, d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz 4.22, q, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz 3.92, d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz 1.50, d, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz
2,4-diMe-6S3	734vs, 713vs	4.15, dd, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz 4.16, q, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7.08$ Hz 1.55, d, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.08$ Hz
2,4,6-trMe-6S3	734s, 714vs	4.10, q, 3H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz 1.59, d, 9H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz
2-Me-4-Et-6S3 ^c		1.12, t, 3H, CH_3 (Et) 1.54, d, 3H, CH_3 (Me) 1.86, m, 2H, CH_2 (Et) 4.02 et 4.28, dd, 2H, CH_2 4.18, q, 2H, CH
2-Bz-6S3	731vs, 696vs	7.38-7.22, m, 5H, Ph 4.42, t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz 3.91 et 4.32, dd, 2H, CH_2 (cycle) 3.06, d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz (Bz)
2,4,6-trBz-6S3	742s, 700vs	7.28, m, 15H, Ph ^d 4.25, t, 3H, CH 3.12, d, 6H, CH_2 (Bz)

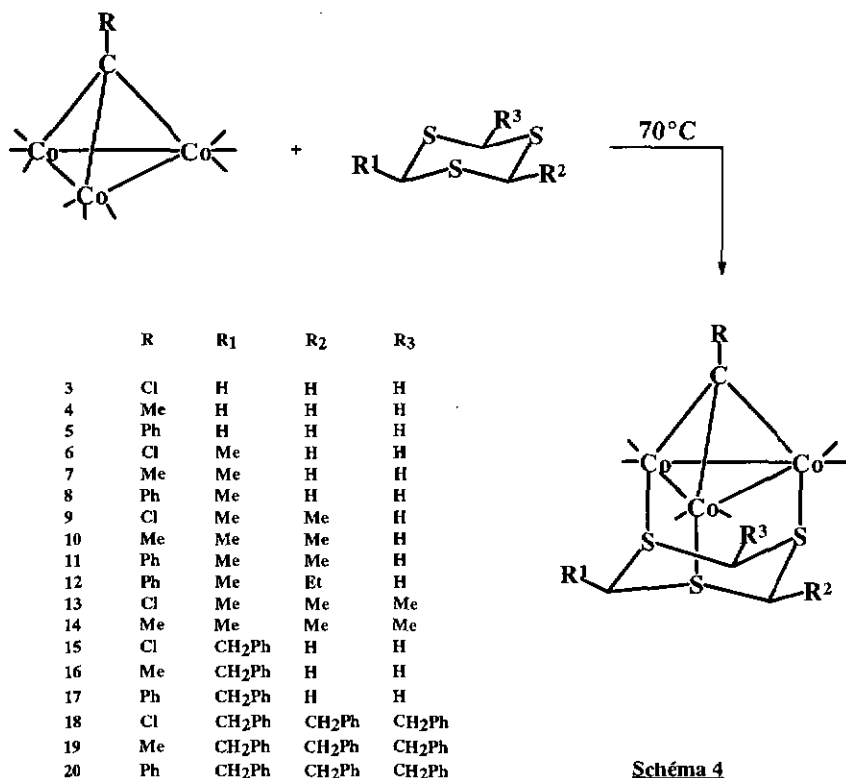
a) dans pastille de KBr, b) dans CDCl_3 , c) liquide à température ambiante

d) selon la littérature ref. 33.

3.4.2- Coordination des thioéthers sur les clusters de cobalt

Les clusters trinucléaires $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ (R = halogène, alkyle, aryle) sont connus pour réagir avec des ligands σ -donneurs tels que les phosphines qu'elles soient mono-, bi- ou tridentées; ces dernières pouvant coiffer la base du cluster.⁷⁹ Les clusters avec $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$ réagissent avec le 6S3, le 2-Mc-6S3, le 2,4-diMc-6S3, le 2,4,6-trMc-6S3, le 2-Mc-4-Et-6S3, le 2-Bz-6S3 et le 2,4,6-trBz-6S3 pour donner des produits de trisubstitution $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CR})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(SCHR}^1\text{SCHR}^2\text{SCHR}^3)]$ sous activation thermique. Ce coiffage de la base du cluster s'effectue aussi bien dans les solvants apolaires tels l'heptane ou l'hexane que dans le THF, la température nécessaire étant de 70°C (Schéma 4).

Les composés ainsi obtenus sont stables à l'air et généralement isolables par chromatographie sur couche épaisse bien que certains, particulièrement lorsque $\text{R} = \text{Cl}$, se décomposent sur le support. Les produits de trisubstitution sont le plus souvent brun-violet alors que les clusters initiaux sont violets.



3.4.3- Réaction du 6S3 avec $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$)

Les clusters parents sont très bien solubles dans les solvants apolaires alors que les produits obtenus ne sont solubles que dans des solvants tels que le dichlorométhane ou le THF. Nous avons utilisé cette propriété pour les cristalliser dans des mélanges dichlorométhane-hexane ou dichlorométhane-heptane.

Spectroscopie

Les spectres infra-rouge des produits 3-5 montrent la même allure dans le domaine ν_{CO} indépendamment du substituant sur la coiffe carbénique (Tableau 6). Il comprend trois bandes: une centrale, très forte, et deux petites de chaque côté, dans la région des carbonyles terminaux. Aucune trace de carbonyles pontants n'est observée.

Tableau 6: Données spectroscopiques des composés 3-5

	IR, ν_{CO} (cm^{-1}) ^a	RMN ^1H , δ (ppm) ^b
3	2045m, 2006vs, 1972w	5.10, d, 3H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz 2.99, d, 3H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz
4	2033m, 1992vs, 1956w	5.08, d, 3H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz 3.12, s, 3H, CH_3 2.95, d, 3H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz
5	2034m, 1996vs, 1960w	7.20-7.17, m, 5H, Ph 5.14, d, 3H, CH_2 3.05, d, 3H, CH_2

a) dans CH_2Cl_2 , b) dans CDCl_3

Les spectres RMN ^1H des composés 3-5 montrent, comme précédemment décrit dans le cas du cluster de ruthénium $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-S}_3(\text{CH}_2)_3]^{67}$ que la coordination du 6S3 à un squelette métallique trinucéaire cause une différenciation des deux atomes d'hydrogène des trois groupements méthylènes.

Alors que dans la molécule libre de 6S3 tous les hydrogènes sont équivalents, une fois coordonné à une face métallique, trois hydrogènes du ligand sont en position équatoriale et les

trois autres en position axiale.⁶⁸ Cette même différenciation entre les hydrogènes axiaux et équatoriaux des groupements méthylènes est également observée pour les clusters 3-5 (Tableau 6). Le spectre montre deux doublets d'égale intensité, le doublet à champ fort étant attribué aux hydrogènes équatoriaux à cause du déhblindage des atomes de cobalt.

Une détermination aux rayons X a été effectuée pour les composés avec R = Cl et Ph. Ces structures montrent toutes deux que le squelette Co_3C pyramidal des clusters parents est préservé avec les mêmes angles et longueurs de liaisons.⁸⁰ Le ligand trithiane se comporte comme un donneur de six électrons avec ses trois atomes de soufre coordonnés aux sites axiaux des atomes de cobalt, tout en conservant la conformation chaise de la molécule libre. Le plan formé par les trois atomes de soufre est approximativement parallèle au plan des trois atomes de cobalt, les angles sont de $0.28(0.07)^\circ$ pour **3** et $0.18(0.13)^\circ$ pour **5**. Les distances et angles de liaisons importants sont résumés dans les Tableau 7 et 8. Le complexe **3** possède un axe de symétrie C_3 et cristallise avec une molécule de CH_2Cl_2 .

Tableau 7: Distances [Å] et angles [$^\circ$] de liaisons importants de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**)

Co(1)-Co(2)	2.4662(12)	Co(2)-Co(1)-Co(2A)	60.24(5)
Co(1)-Co(2A)	2.4662(12)	Co(1)-Co(2)-Co(2A)	59.88(2)
Co(2)-Co(2A)	2.475(2)	Co(2)-C(1)-Co(1)	82.8(3)
Co(1)-C(1)	1.868(8)	Co(2)-C(1)-Co(2A)	83.3(3)
Co(2)-C(1)	1.863(6)	Co(2A)-C(1)-Co(1)	82.8(3)
Co(2A)-C(1)	1.863(6)	S(1)-Co(1)-Co(2)	97.34(6)
Co(1)-S(1)	2.280(3)	S(1)-Co(1)-Co(2A)	97.34(6)
Co(2)-S(2)	2.263(2)	S(2)-Co(2)-Co(1)	97.04(5)
S(1)-C(2)	1.805(7)	S(2)-Co(2)-Co(2A)	97.18(5)
S(1)-C(2A)	1.805(7)	C(2)-S(2)-C(3)	98.4(4)
S(2)-C(2)	1.808(6)	C(2A)-S(1)-C(2)	98.5(4)
S(2)-C(3)	1.804(5)		

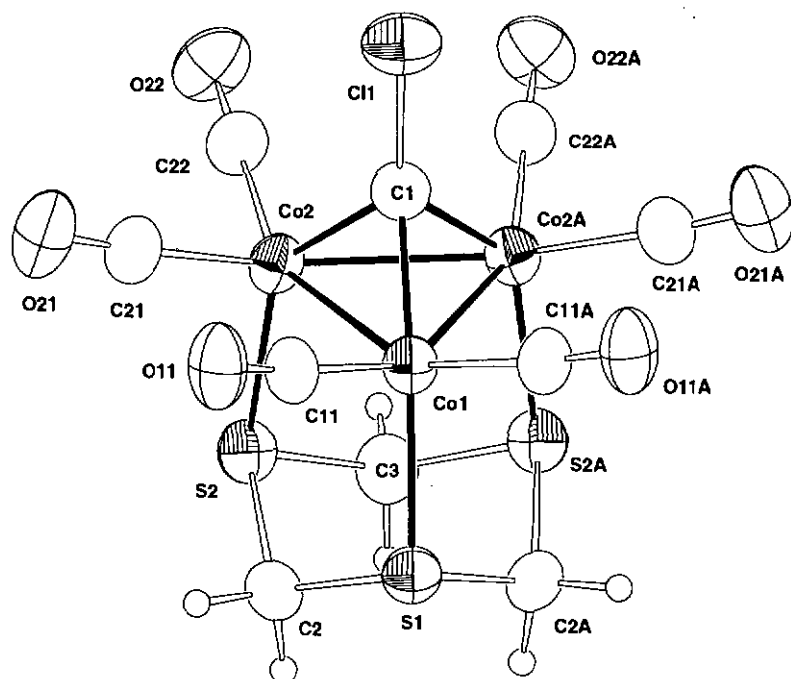


Figure 6: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3)
Dessin ZORTEP (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Tableau 8: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importants de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})$ (5)

Co(1A)-Co(2A)	2.467(2)	Co(3A)-Co(1A)-Co(2A)	60.29(5)
Co(1A)-Co(3A)	2.454(2)	Co(1A)-Co(2A)-Co(3A)	59.60(5)
Co(2A)-Co(3A)	2.471(2)	Co(1A)-Co(3A)-Co(2A)	60.11(5)
Co(1A)-C(1A)	1.900(8)	C(1A)-Co(1A)-Co(3A)	48.9(2)
Co(2A)-C(1A)	1.889(8)	C(1A)-Co(1A)-Co(2A)	49.2(2)
Co(3A)-C(1A)	1.872(8)	C(1A)-Co(2A)-Co(1A)	49.6(3)
Co(1A)-S(1A)	2.274(3)	Co(3A)-C(1A)-Co(2A)	82.1(3)
Co(2A)-S(2A)	2.268(2)	Co(3A)-C(1A)-Co(1A)	81.1(3)
Co(3A)-S(3A)	2.274(2)	Co(2A)-C(1A)-Co(1A)	81.2(3)
S(1A)-C(8A)	1.813(10)	S(1A)-Co(1A)-Co(3A)	97.28(8)

Tableau 8 (suite)

S(1A)-C(10A)	1.808(10)	S(1A)-Co(1A)-Co(2A)	96.44(8)
S(2A)-C(8A)	1.807(10)	S(2A)-Co(2A)-Co(1A)	98.09(8)
S(2A)-C(9A)	1.796(9)	S(2A)-Co(2A)-Co(3A)	96.39(7)
S(3A)-C(9A)	1.794(9)	S(3A)-Co(3A)-Co(1A)	97.54(8)
S(3A)-C(10A)	1.801(10)	S(3A)-Co(3A)-Co(2A)	97.69(7)

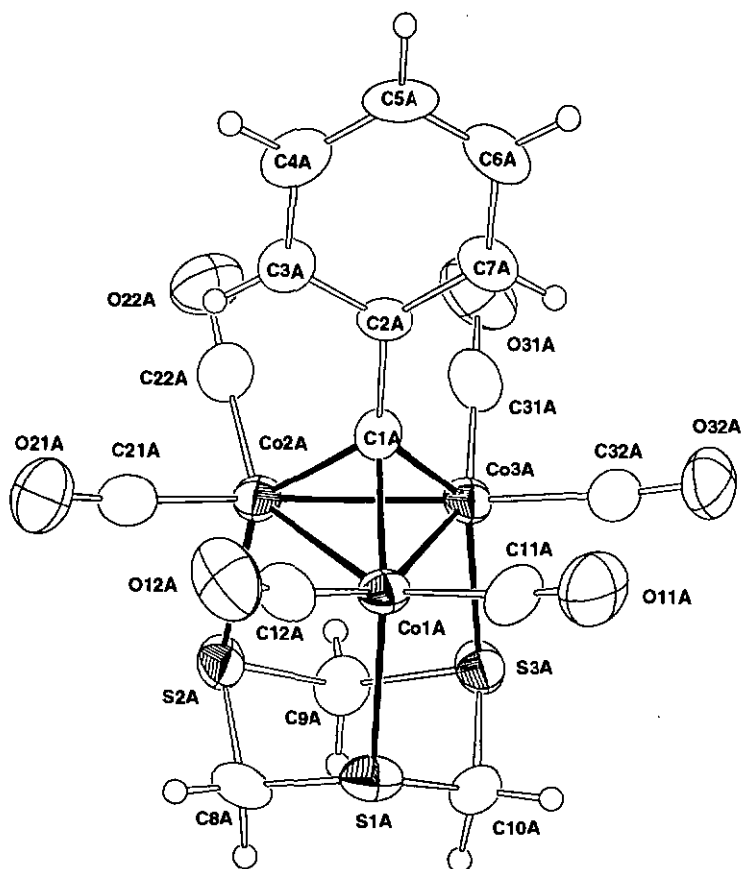


Figure 7: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})$ (5)
 Dessin ZORTEP (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

3.4.4- Réaction des trithianes substitués avec $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$)

La substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle sur la molécule de 6S3, bien qu'ayant lieu en position équatoriale, ne change en rien sa coordination sur le cluster de tricobalt. Les spectres infra-rouge des composés **6-20** sont similaires à ceux obtenus pour les clusters **3**, **4** et **5**; la substitution sur le ligand n'ayant aucune influence au niveau des carbonyles (Tableau 9). Les spectres RMN ^1H montrent que les substituants R^1 , R^2 et R^3 occupent toujours la position équatoriale, car seules les résonances des hydrogènes en position axiale sont observées.

Structures moléculaires

La molécule de trithiane conserve sa conformation chaise au cours de sa coordination sur le cluster métallique malgré la présence des substituants R^1 , R^2 et R^3 . L'augmentation du volume de ces substituants n'a pas d'influence sur la conformation. Le plan du cycle S1-S3 est approximativement parallèle au plan formé par les trois atomes de cobalt avec un angle diédral variant de 0.73° à 0.12° , décroissant au fur et à mesure que la taille des substituants du trithiane augmente (Tableau 10).

Tableau 9: Données infra-rouge et RMN ^1H des composés 6-20

Composés	ν_{CO} (cm^{-1}) a	δ (ppm)
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (6)	2044m, 2006vs, 1973w	5.62, s, 1H, CH 5.53, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz 3.72, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz 1.21, d, 3H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (7)	2032m, 1991vs, 1955w	5.60, m, 1H, CH 5.49, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz 3.58, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz 3.05, s, 3H, CH ₃ 1.17, d, 3H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (8)	2033m, 1995vs, 1960w	7.30-7.16, m, 5H, Ph 5.57, s, 1H, CH 5.56, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz 3.73, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz 1.25, d, 3H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (9)	2043m, 2005vs, 1971w	5.37, m, 2H, CH 5.36, d, 1H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz 3.84, d, 1H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz 1.26, d, 6H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (10)	2032m, 1991vs, 1954w	5.43, q, 2H, CH, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz 5.42, d, 1H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz 3.73, d, 1H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz 3.05, s, 3H, CH ₃ 1.22, d, 6H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz

Tableau 2 (suite)

$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (11)	2032m, 1994vs, 1959w	7.30-7.17, m, 5H, Ph 5.52, q, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz 5.49, d, 1H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz 3.87, d, 1H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz 1.30, d, 6H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (12)	2032m, 1994vs, 1962w	7.30-7.15, m, 5H, Ph 4.94 et 3.27, dd, 2H, CH ₂ 4.73, m, 2H, CH 1.50, t, 2H, CH ₂ 1.29, d, 3H, CH ₃ 1.10, t, 3H, CH ₃ , (Et)
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (13)	2042m, 2004vs, 1971w	5.42, q, 3H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz 1.31, d, 9H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (14)	2030m, 1990vs, 1959w	4.77, q, 3H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz 3.06, s, 3H, CH ₃ 1.45, d, 9H, CH ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_{10}\text{H}_{12})]$ (15)	2040m, 2001vs, 1967w	7.33-7.22, m, 5H, Ph 5.78, m, 1H, CH 5.51, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz 3.71, d, 2H, CH ₂ , $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz 2.76, d, 2H, CH ₂ , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz

Tableau 9 (fin)

$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_{10}\text{H}_{12})]$ (16)	2032m, 1992vs, 1956w	7.35-7.28, m, 5H, Ph 5.74, t, 1H, CH, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ 5.47, d, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.9 \text{ Hz}$ 3.57, d, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14.3 \text{ Hz}$ 3.09, s, 3H, CH ₃ 2.72, d, 2H, CH ₂ , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ 7.40-7.15, m, 10H, Ph 5.84, t, 1H, CH, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ 5.56, d, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$ 3.71, d, 2H, CH ₂ , $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14.3 \text{ Hz}$ 2.81, d, 2H, CH ₂ , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_{10}\text{H}_{12})]$ (17)	2033m, 1995vs, 1961w	7.30-7.22, m, 15H, Ph 5.73, t, 3H, CH, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ 2.82, d, 6H, CH ₂ , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_2\text{H}_4)]$ (18)	2042m, 2004vs, 1971w	7.32-7.21, m, 15H, Ph 5.64, t, 3H, CH, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ 3.18, s, 3H, CH ₃ 2.78, d, 6H, CH ₂ , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_2\text{H}_4)]$ (19)	2030m, 1991vs, 1954w	7.46-7.16, m, 20H, Ph 5.77, t, 3H, CH, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ 2.87, d, 6H, CH ₂ , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_2\text{H}_4)]$ (20)	2031m, 1994vs, 1959w	

Spectres RMN : dans l'acétone d₆
Spectres IR : dans CH₂Cl₂

Tableau 10: Comparaison des différentes structures moléculaires

Composé	angle interplan (déviation)	Moyenne Co-S (Å)	Moyenne S-Co-(CO) (°)
3	0.28 (0.07)	2.272	102.34
5	0.18 (0.13)	2.271	103.18
8	0.73 (0.07)	2.269	100.82
10	0.33 (0.06)	2.267	103.7
14	0.20 (0.05)	2.273	104.1
19	0.12 (0.05)	2.273	103.8

Il est connu que la coordination des thioéthers, tout comme celle des phosphines, augmente la densité électronique du squelette métallique, ce qui devrait normalement favoriser la formation de carbonyles pontants.⁷⁴ Malgré cela, aucun des clusters 3-20 ne présente de ponts carbonyles.

Tableau 11: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importantes de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_4\text{H}_9)$ (8)

Co(1)-Co(2)	2.4593(10)	Co(3)-Co(1)-Co(2)	59.84(3)
Co(1)-Co(3)	2.4498(8)	Co(3)-Co(2)-Co(1)	59.89(3)
Co(2)-Co(3)	2.4485(9)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	60.28(3)
Co(1)-C(1)	1.892(4)	C(1)-Co(1)-Co(3)	49.44(13)
Co(2)-C(1)	1.887(4)	C(1)-Co(2)-Co(1)	49.47(12)
Co(3)-C(1)	1.885(4)	C(1)-Co(3)-Co(1)	49.67(12)
Co(1)-S(1)	2.2664(13)	Co(3)-C(1)-Co(2)	80.9(2)
Co(2)-S(2)	2.2829(13)	Co(3)-C(1)-Co(1)	80.9(2)
Co(3)-S(3)	2.2580(13)	Co(2)-C(1)-Co(1)	81.2(2)
S(1)-C(8)	1.818(5)	S(1)-Co(1)-Co(3)	97.95(4)
S(1)-C(10)	1.800(5)	S(1)-Co(1)-Co(2)	97.10(4)
S(2)-C(8)	1.815(5)	S(2)-Co(2)-Co(3)	95.21(4)
S(2)-C(9)	1.797(5)	S(2)-Co(2)-Co(1)	97.15(4)
S(3)-C(9)	1.793(5)	S(3)-Co(3)-Co(2)	99.48(4)
S(3)-C(10)	1.791(5)	S(3)-Co(3)-Co(1)	96.63(4)

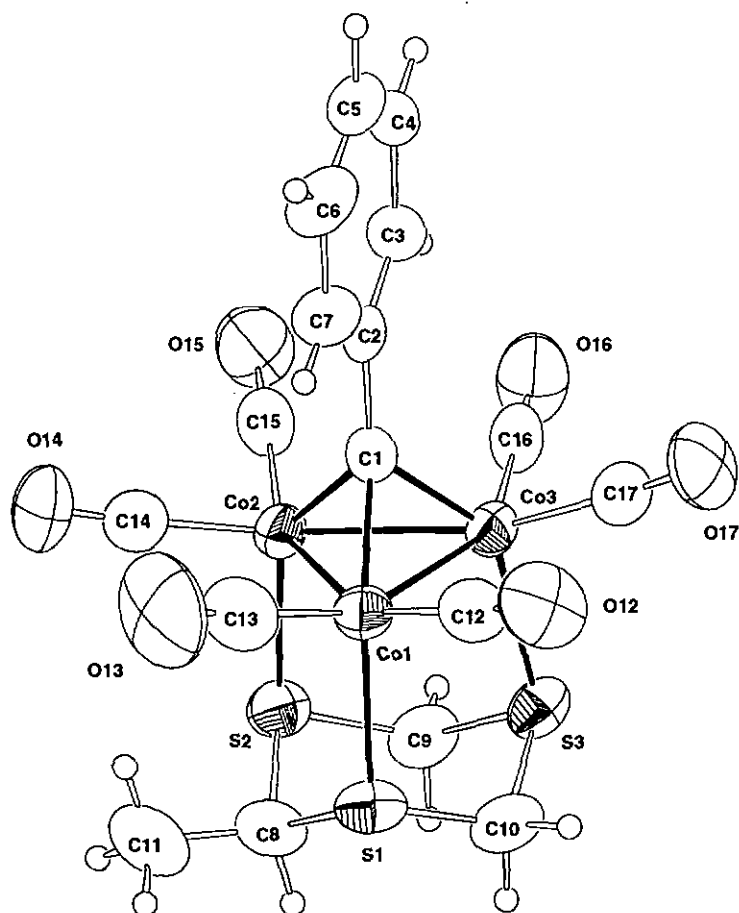


Figure 8 : Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (8)
Dessin ZORTEP (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

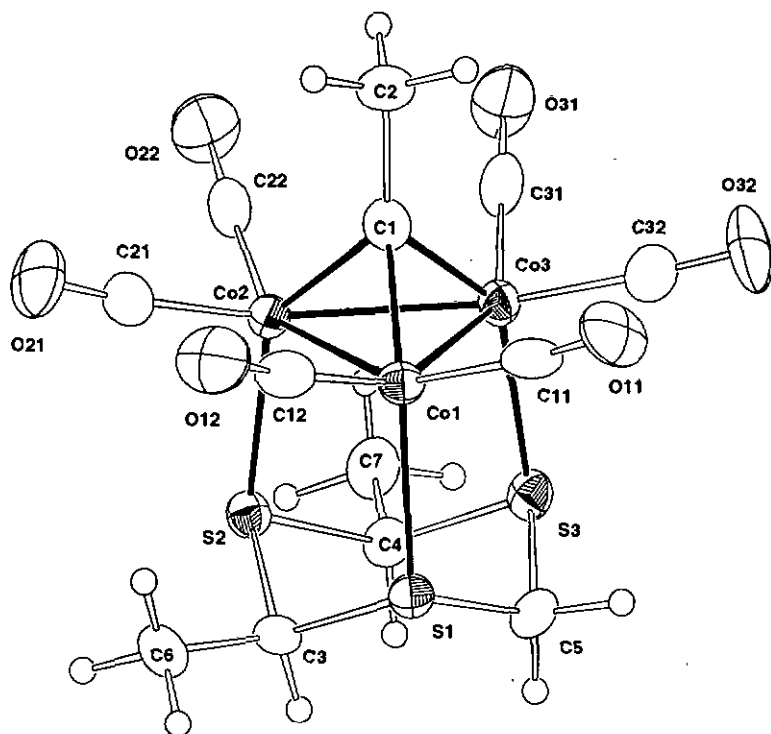


Figure 9: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (10)
 Dessin ZORTEP (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Tableau 12: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importantes de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_{10})$ (10)

Co(1)-Co(2)	2.4622(8)	Co(2)-Co(1)-Co(3)	60.15(2)
Co(1)-Co(3)	2.4665(8)	Co(1)-Co(2)-Co(3)	60.01(2)
Co(2)-Co(3)	2.4700(8)	Co(1)-Co(3)-Co(2)	59.84(2)
Co(1)-C(1)	1.872(4)	C(1)-Co(1)-Co(2)	49.08(12)
Co(2)-C(1)	1.878(4)	C(1)-Co(1)-Co(3)	48.79(13)
Co(3)-C(1)	1.872(4)	C(1)-Co(2)-Co(1)	48.86(12)
Co(1)-S(1)	2.2640(12)	Co(3)-C(1)-Co(1)	82.4(2)
Co(2)-S(2)	2.2762(12)	Co(3)-C(1)-Co(2)	82.4(4)
Co(3)-S(3)	2.2622(13)	Co(1)-C(1)-Co(2)	82.1(2)

Tableau 12 (suite)

S(1)-C(3)	1.826(4)	S(1)-Co(1)-Co(2)	97.09(3)
S(1)-C(5)	1.810(4)	S(1)-Co(1)-Co(3)	96.62(4)
S(2)-C(3)	1.817(4)	S(2)-Co(2)-Co(1)	97.47(3)
S(2)-C(4)	1.8258(4)	S(2)-Co(2)-Co(3)	96.76(4)
S(3)-C(4)	1.813(4)	S(3)-Co(3)-Co(1)	97.89(4)
S(3)-C(5)	1.805(4)	S(3)-Co(3)-Co(2)	97.31(4)

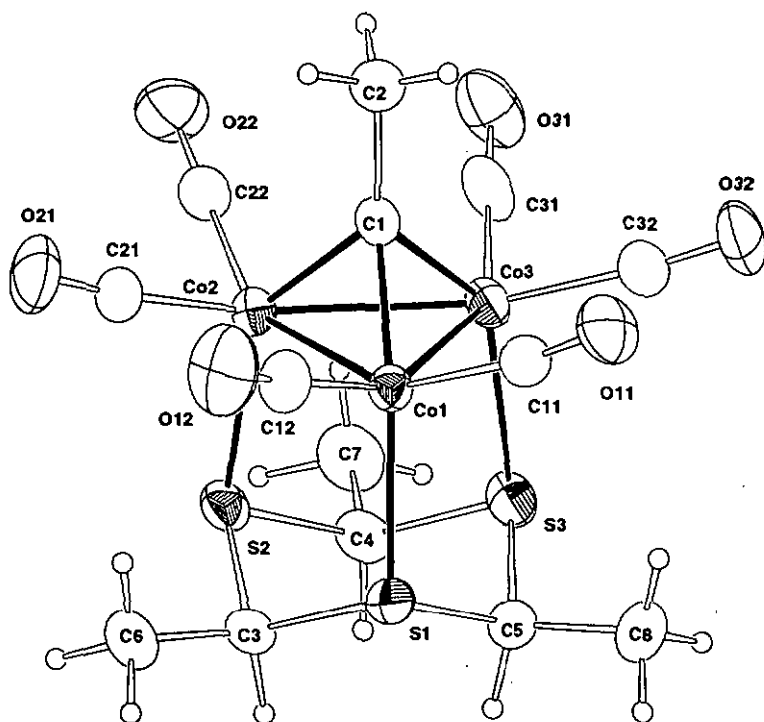


Figure 10 : Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (14)
 Dessin ZORTEP (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Tableau 13: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importantes de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{12})$ (14)

Co(1)-Co(2)	2.4662(6)	Co(1)-Co(2)-Co(3)	60.03(2)
Co(1)-Co(3)	2.4679(6)	Co(2)-Co(1)-Co(3)	60.02(2)
Co(2)-Co(3)	2.4677(6)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	59.96(2)
Co(1)-C(1)	1.894(3)	C(1)-Co(1)-Co(3)	48.95(8)
Co(2)-C(1)	1.876(3)	C(1)-Co(2)-Co(1)	49.47(9)
Co(3)-C(1)	1.881(3)	C(1)-Co(3)-Co(2)	48.85(9)
Co(1)-S(1)	2.2723(9)	Co(2)-C(1)-Co(3)	82.12(12)
Co(2)-S(2)	2.2700(9)	Co(2)-C(1)-Co(1)	81.70(11)
Co(3)-S(3)	2.2785(9)	Co(3)-C(1)-Co(1)	81.63(12)
S(1)-C(3)	1.829(3)	S(1)-Co(1)-Co(2)	96.34(3)
S(1)-C(5)	1.820(3)	S(1)-Co(1)-Co(3)	96.96(3)
S(2)-C(3)	1.818(3)	S(2)-Co(2)-Co(1)	98.05(3)
S(2)-C(4)	1.825(3)	S(2)-Co(2)-Co(3)	96.73(3)
S(3)-C(4)	1.812(3)	S(3)-Co(3)-Co(2)	97.28(3)
S(3)-C(5)	1.817(4)	S(3)-Co(3)-Co(1)	97.21(3)

Tableau 14: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importantes de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_{24}\text{H}_{24})$ (19)

Co(1)-Co(2)	2.4711(10)	Co(2)-Co(1)-Co(3)	59.84(3)
Co(1)-Co(3)	2.4730(10)	Co(3)-Co(2)-Co(1)	60.12(3)
Co(2)-Co(3)	2.4661(10)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	60.04(3)
Co(1)-C(1)	1.882(6)	C(1)-Co(2)-Co(1)	48.9(2)
Co(2)-C(1)	1.886(6)	C(1)-Co(3)-Co(2)	49.2(2)
Co(3)-C(1)	1.873(6)	C(1)-Co(3)-Co(1)	49.0(2)
Co(1)-S(1)	2.272(2)	Co(3)-C(1)-Co(1)	82.4(2)
Co(2)-S(2)	2.277(2)	Co(3)-C(1)-Co(2)	82.0(2)
Co(3)-S(3)	2.270(2)	Co(1)-C(1)-Co(2)	82.0(2)
S(1)-C(3)	1.828(5)	S(1)-Co(1)-Co(2)	97.36(5)
S(1)-C(5)	1.819(5)	S(1)-Co(1)-Co(3)	97.47(5)
S(2)-C(3)	1.824(5)	S(2)-Co(2)-Co(3)	97.68(5)
S(2)-C(4)	1.827(5)	S(2)-Co(2)-Co(1)	96.93(5)
S(3)-C(4)	1.823(5)	S(3)-Co(3)-Co(2)	96.84(5)
S(3)-C(5)	1.821(5)	S(3)-Co(3)-Co(1)	96.99(5)

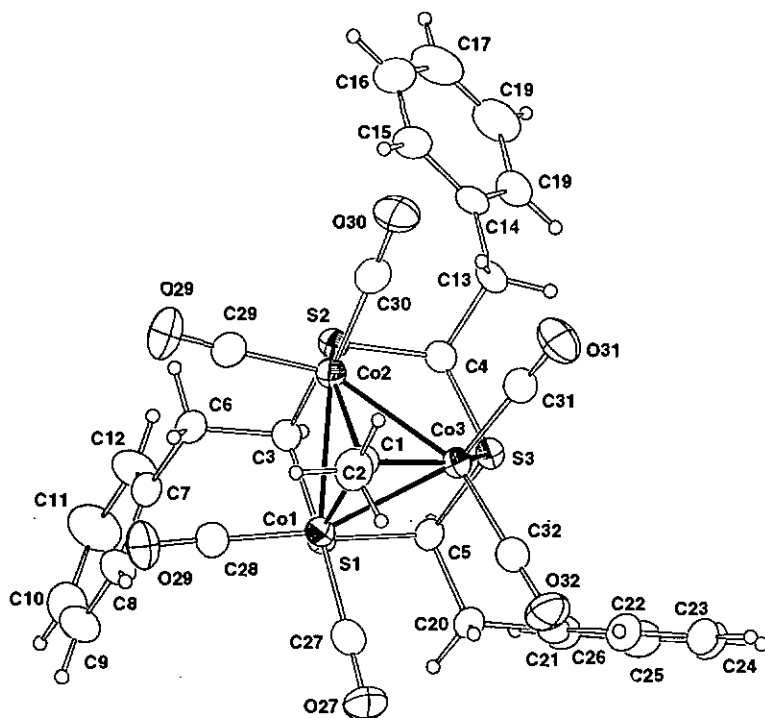


Figure 11: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^1\text{-(S}_3\text{C}_{24}\text{H}_{24})]$ (**19**)
 Dessin ZORTEP (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Structures cristallines

Récemment, les interactions intermoléculaires dans les cristaux de molécules organométalliques et de clusters ont été étudiées.⁸¹ Ces études ont donné un aperçu des facteurs qui gouvernent la construction et la cohésion d'un cristal en respectant ceux des molécules organiques. Il a été montré que les cristaux constitués de molécules neutres peuvent être traités comme des cristaux moléculaires assemblés par des interactions de type van der Waals⁸² et des liaisons hydrogène.⁸³ Il a également été montré que la cohésion dans les cristaux de molécules de clusters est due à une contribution importante des liaisons hydrogène du type C-H...O impliquant les ligands carbonyles presque toujours présents dans les clusters de métaux de transition.⁸⁴ C'est en étudiant les structures cristallines de deux isomères de $\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^3-\text{S}_3\text{C}_3\text{H}_6)$ que de courtes interactions intermoléculaires, entre les hydrogènes du 1,3,5-trithiacyclohexane et les ligands carbonyles, ont été pour la première fois détectées.⁸⁵

Les structures cristallines des composés **3**, **5**, **8**, **10**, **14** et **19** ont été comparées en termes d'arrangement spatial et d'interactions de liaisons hydrogène du type C-H...O. En effet, ces échantillons structuraux offrent une bonne opportunité pour étudier l'implication des hydrogènes appartenant aux thioéthers dans les liaisons hydrogène du type C-H...O. Dans le composé $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3-\eta^3-(\text{S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]$ les hydrogènes du thioéther forment des liaisons C-H...O avec des distances variant de 2,26 à 2,55 Å, les interactions les plus courtes faisant intervenir les ligands carbonyles pontants. De même, dans les composés $\text{Ir}_4(\mu_3-\text{CO})_3(\text{CO})_6[\mu_3-\eta^3-(\text{S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]$ et $\text{Ir}_4(\text{CO})_9[\mu_3-\eta^3-(\text{S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]$ les hydrogènes du thioéther forment des liaisons dans un éventail 2,23-2,48 et 2,26-2,45 Å respectivement. Les paramètres de ces liaisons pour les composés **3**, **5**, **8**, **10**, **14** et **19** sont résumés dans le Tableau 15.

Tableau 15: Interactions de liaisons hydrogène dans les cristaux 3, 5, 8, 10, 14 et 19

Composé	Donneur-H-Accepteur	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_2\text{C}_3\text{H}_6)]$ (3)	C(2)-H(2A)...O(11)	3.253	2.377	137.1
	C(2)-H(2A)...O(21)	3.282	2.412	136.6
	C(3)-H(3B)...O(22)	3.250	2.401	134.4
	C(2)-H(2B)...Cl(2)	3.795	2.902	140.0
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_2\text{C}_3\text{H}_6)]$ (5)	C(5)-H(5A)...O(31A)	3.348	2.698	118.3
	C(6)-H(6A)...O(15B)	3.368	2.675	121.5
	C(3B)-H(3B)...O(11B)	3.497	2.741	126.9
	C(4B)-H(4B)...O(32A)	3.336	2.455	137.9
	C(5B)-H(5B)...O(32A)	3.480	2.775	122.8
	C(9)-H(9A1)...O(12A)	3.489	2.734	126.7
	C(8B)-H(8B2)...O(12A)	3.499	2.498	153.7
	C(9B)-H(9B1)...O(14B)	3.451	2.496	146.8
	C(3)-H(3)...O(17)	3.665	2.800	137.1
	C(5)-H(5)...O(17)	3.513	2.595	142.4
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$ (8)	C(6)-H(6)...O(13)	3.293	2.730	112.2
	C(8)-H(8)...O(12)	3.296	2.454	133.9
	C(9)-H(9A)...O(17)	3.369	2.710	119.0
	C(10)-H(10A)...O(14)	3.549	2.681	137.1
	C(9)-H(9B)...O(16)	3.258	2.329	143.2
	C(3)-H(3)...O(31)	3.355	2.688	119.5
	C(4)-H(4)...O(21)	3.560	2.707	135.7
	C(5)-H(5A)...O(32)	3.379	2.410	148.5
	C(2)-H(2C)...O(11)	3.617	2.550	169.5
	C(5)-H(5B)...O(12)	3.432	2.380	164.3
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_2\text{C}_3\text{H}_6)]$ (10)	C(6)-H(6B)...O(11)	3.458	2.773	121.2
	C(6)-H(6C)...O(22)	3.386	2.551	133.5

Tableau 15 (suite)

Compound	Donor-H-Acceptor	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (14)	C(3)-H(3)---O(11)	3.473	2.591	138.3
	C(4)-H(4)---O(11)	3.424	2.538	138.6
	C(4)-H(4)---O(21)	3.724	2.749	150.0
	C(5)-H(5)---O(21)	3.453	2.424	158.9
	C(7)-H(7A)---O(22)	3.369	2.621	125.8
	C(6)-H(6C)---O(11)	3.629	2.665	148.4
	C(6)-H(6B)---O(12)	3.293	2.758	110.3
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_3\text{H}_3)]$ (19)	C(1S)-H(1S)---S(3)	3.883	2.873	155.7
	C(8)-H(8)---O(30)	3.323	2.618	122.2
	C(11)-H(11)---Cl(1S)	3.727	2.700	158.8
	C(23)-H(23)---O(28)	3.460	2.826	117.6
	C(24)-H(24)---O(30)	3.712	2.703	155.3
	C(1S)-H(1S2)---O(28)	3.490	2.575	141.9

Dans $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]$ (3) chacun des six atomes d'oxygène, appartenant aux ligands carbonyles, participe dans une faible interaction avec les hydrogènes en position radiale des groupements CH_2 . Chaque hydrogène interagit avec deux oxygènes [$\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(11)$ 2,377; $\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(21)$ 2,412; $\text{H}(3\text{B})\cdots\text{O}(22)$ 2,401 Å], ce motif croisé est, de plus, doublé d'un centre d'inversion reliant ainsi chaque molécule aux trois autres qui l'entourent, comme montré sur la Figure 12. Le cristal contient des molécules désordonnées de solvant (le dichlorométhane) qui ont pu être détectées par la présence de pics parasites dans la carte de Fourier. La Figure 13 montre qu'il existe effectivement un 'couloir' vide s'étendant le long de l'axe c du cristal, dans lequel, les molécules désordonnées de solvant pourraient bien se loger.

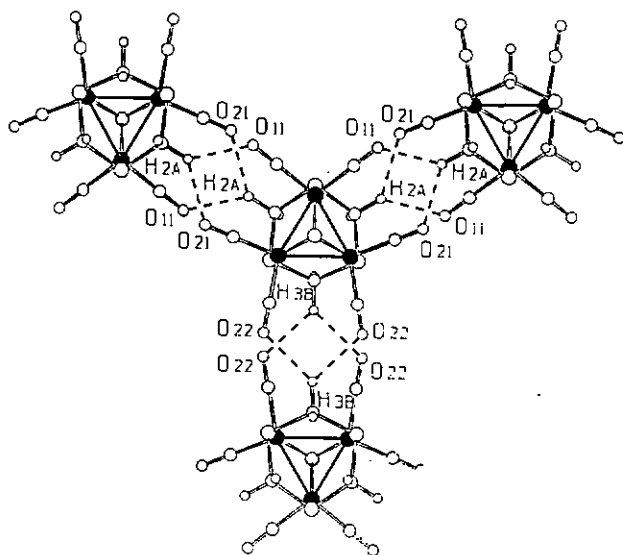


Figure 12: Croisement de liaisons hydrogène dans le cristal 3

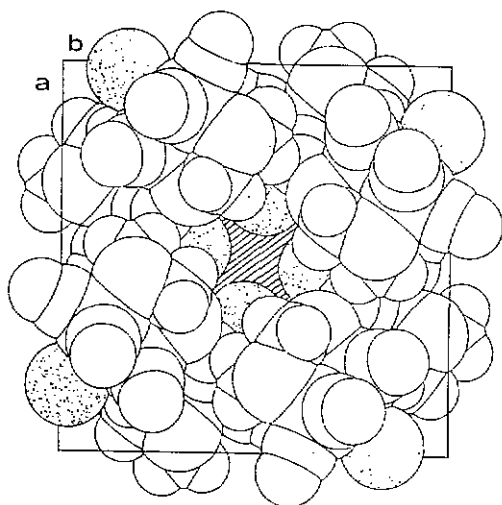


Figure 13: Projection le long de l'axe c des atomes du cristal 3

$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]$ (5) se différencie de (3) par la présence d'un groupement phényle remplaçant formellement l'atome de chlore situé sur le carbone apical. De faibles interactions sont observées entre les hydrogènes des phényles et les ligands carbonyles de deux molécules voisines du cristal [H(4B)---O(32A) 2,455; H(8B2)---O(12A) 2,498 Å] (A et B dans la Figure 14). Une troisième interaction [H(9B1)---O(14B) 2,496 Å], présente deux fois à cause d'un centre d'inversion, relie ensemble deux molécules de type B.

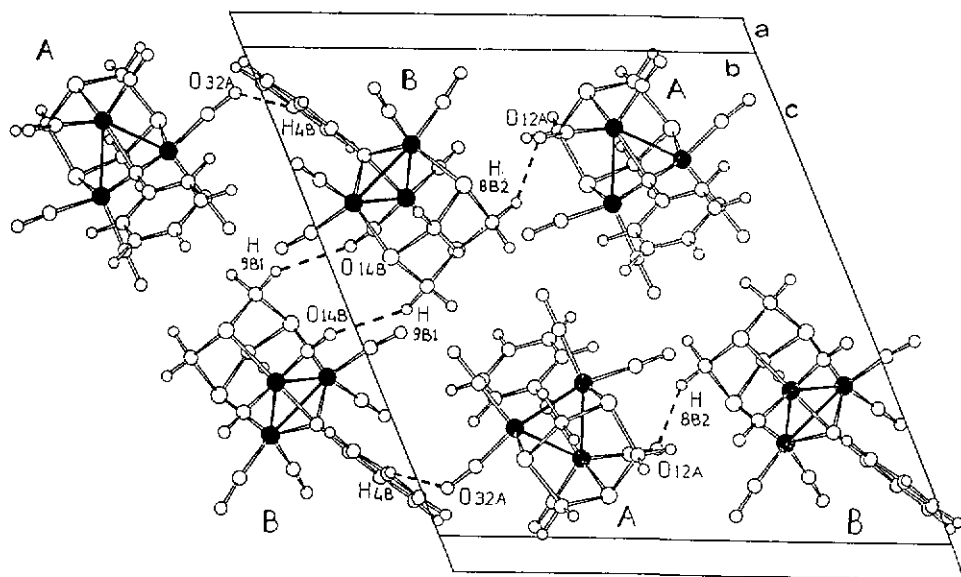


Figure 14: Liaisons hydrogène reliant deux molécules indépendantes A et B dans le cristal 5

Dans $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (8) un groupement méthyle remplace maintenant un hydrogène radial d'un CH_2 du ligand trithiane. Une très faible interaction $\text{CH}\cdots\text{O}$ est observée entre un ligand carbonyle et un hydrogène radial d'une molécule voisine [$\text{H}(9\text{B})\cdots\text{O}(16)$ 2,329 Å]. Cette interaction est encore présente deux fois à cause d'un centre d'inversion, ceci aboutissant à la formation d'un 'dimère' comme le montre la figure 15.

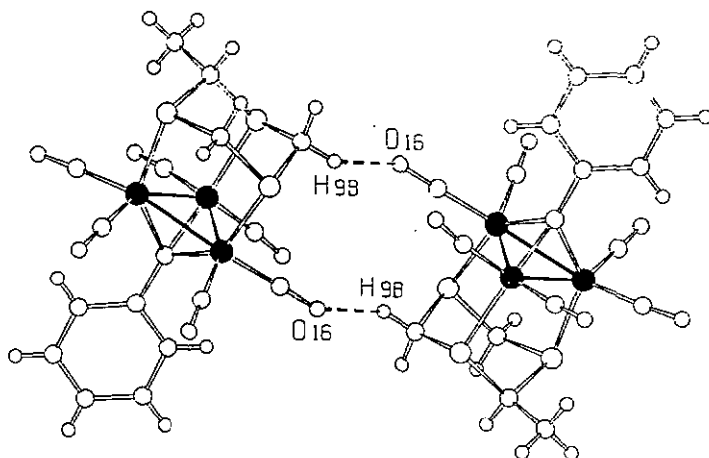


Figure 15: Formation d'un dimère via de courtes liaisons hydrogène dans le cristal 8

Dans $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_2\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (10) de courtes interactions hydrogène sont encore observées [H(5A)---O(32) 2,410; H(5B)---O(12) 2,380 Å], impliquant maintenant les hydrogènes appartenant à l'unique fragment CH_2 , alors que de plus grandes distances sont observées entre les hydrogènes des méthyles et les ligands carbonyles (Tableau 15).

Concernant le cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (**14**), quand les hydrogènes radiaux des CH_2 sont remplacés par des groupements méthyles, les plus courtes interactions $\text{CH}\cdots\text{O}$ (<2.6 Å) sont observées entre les hydrogènes axiaux des CH_2 et deux ligands carbonyles appartenant à deux molécules voisines dans le cristal [$\text{H}(3)\cdots\text{O}(11)$ 2.591, $\text{H}(4)\cdots\text{O}(11)$ 2.538, $\text{H}(5)\cdots\text{O}(21)$ 2.424] comme le montre la figure 16. Il y est également dessiné la longue distance $\text{O}(21)\cdots\text{H}(4)$ 2.749 Å pour indiquer la présence d'interactions croisées pour les deux atomes d'oxygène.

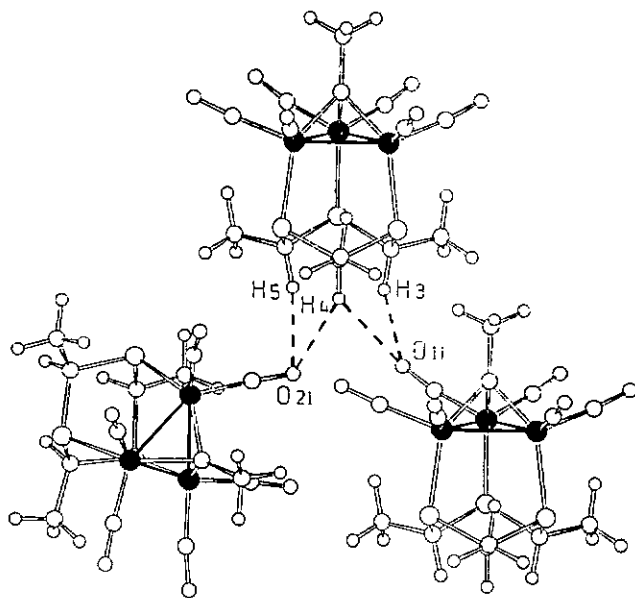


Figure 16: Croisement de liaisons hydrogène dans le cristal **14**

La structure cristalline de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})([\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_{24}\text{H}_{24})])$ (19) est particulièrement intéressante car elle apporte une preuve indirecte de l'importance des interactions C-H...O impliquant les hydrogènes des thioéthers. A cause de la présence des groupements benzyles distribués de façon hélicoïdale sous la base du cluster, l'optimisation de l'occupation du volume est atteinte en enclenchant très fortement les groupements benzyles de deux molécules différentes comme le montre la Figure 17. En conséquence de quoi, les hydrogènes des groupements CH du thioéther sont complètement encastrés dans la gaine des benzyles et ne sont plus disponibles pour des interactions avec les oxygènes des molécules voisines. Ceci a pour conséquence un allongement général des distances intermoléculaires H...O.

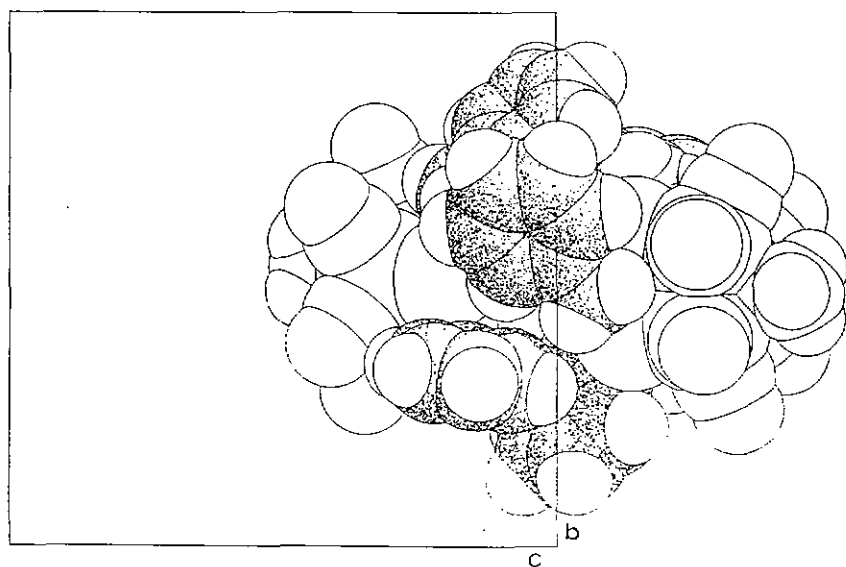


Figure 17: Engrenage des groupements benzyles appartenant à deux molécules reliées par un centre d'inversion dans le cristal 19

La structure cristalline de **19** représente un compromis différent entre la recherche de compacité et la maximisation des interactions CH...O, ces dernières sont sacrifiées pour permettre un meilleur encastrement des groupements encombrants. La molécule de solvant (CH₂Cl₂), au contraire, participe dans les liaisons hydrogène via un chlore [C(11)-H(11)---Cl(1) 2.700 Å] et deux atomes d'hydrogène [C(1S)-H(1S)---S(3) 2.873 Å, C(1S)-H(2S)---O(28) 2.575 Å].

3.5 Le ligand 1,4,7-trithiacyclononane (9S3)

Ce ligand, maintenant commercialement disponible, a été synthétisé pour la première fois en 1974 par Ochrymowycz *et al.* avec 0.04% de rendement.⁸⁶ C'est en 1985 que Sellman et Zapf publient une méthode de synthèse produisant ce thioéther couronne avec un rendement de 60% à partir de $(\text{NMe}_4)_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ et d'un complexe de molybdène $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$.⁸⁷ Une méthode de synthèse plus générale, en une seule étape, a été développée par Cooper *et al.* en 1987 à partir du mélange $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH}$ et $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ en présence de Cs_2CO_3 / DMF avec un rendement de 50%.⁸⁸ La structure moléculaire de ce composé a été effectuée par Glass *et al.* en 1980.⁸⁹ Celle-ci a montré que, contrairement aux autres thioéthers tels que le 12S4, le 14S4, le 15S4 etc., les atomes de soufre pointent vers le centre de la cavité et sont nommés ainsi endodontates (Figure 18).

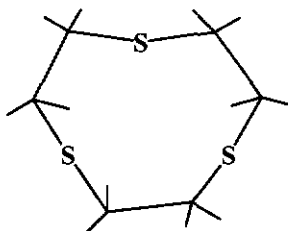


Figure 18: Conformation à l'état solide du thioéther couronne 9S3

La molécule adopte une symétrie d'axe C_3 avec les distances suivantes entre les atomes: S-C 1.820 (5) Å et C-C 1.510(6) Å. Cette conformation diffère de celle adoptée par les oxygènes dans l'analogue 1,4,7-trioxacyclononane qui montre en solution et à l'état solide une conformation non symétrique.⁹⁰

Le spectre infra-rouge, à l'état solide (dans une pastille de KBr) du 9S3 présente trois fortes bandes à 824, 878 et 923 cm^{-1} , ceci confirme qu'il n'existe qu'une seule conformation à l'état solide, contrairement à son analogue 1,4,7-trioxacyclononane qui présente plus de bandes dans cette même région. Le spectre RMN proton du 9S3 dans l'acétone se résume à un pic unique à 3.12 ppm, montrant ainsi que tous les CH_2 sont équivalents en solution.

3.5.1- Coordination du 9S3 sur les clusters de cobalt ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)

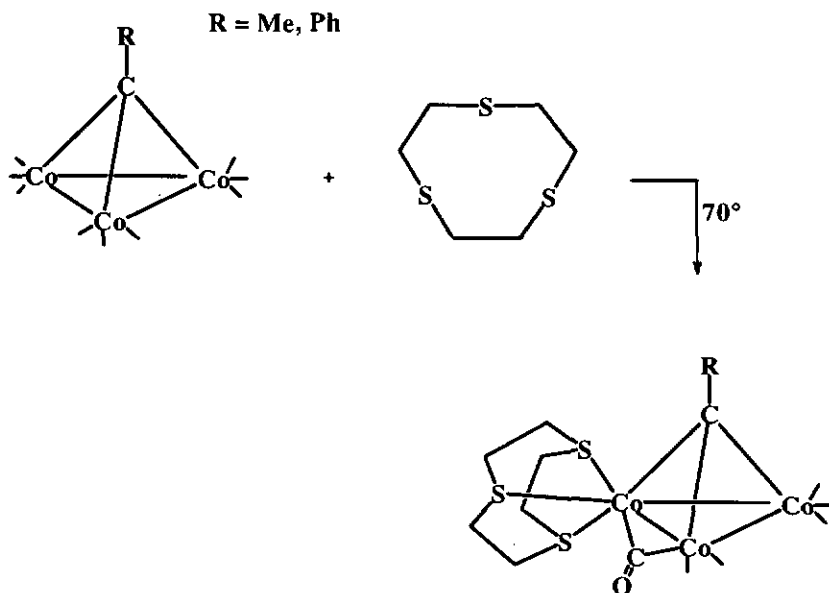


Schéma 5

Le chauffage d'une solution équimolaire du cluster de tricobalt et du 9S3 dans l'hexane à reflux, mène après 3h30 à la formation d'un précipité brun-noir. Les clusters **21** et **22** sont isolés et purifiés par cristallisation de ce précipité dans un mélange dichlorométhane-heptane. Les produits se décomposant sur les supports de chromatographie, la cristallisation est le seul moyen d'isolement et de purification. Les caractérisations spectroscopiques des produits **21-22** sont résumées dans le Tableau 16.

Tableau 16: Données spectroscopiques des composés **21-22**

	IR, ν_{co} (cm^{-1}) ^a	RMN ^1H , δ (ppm) ^b
21	2030s, 1983vs, 1958s, 1804w	3.60, s, 3H, Me 3.12-2.74, m, 12H, CH ₂
22	2034s, 1987vs, 1964s, 1805w	7.84-7.18, m, 5H, Ph 3.12-2.51, m, 12H, CH ₂

a) dans CH₂Cl₂, b) dans l'acétone d⁶

Le spectre RMN ^1H de ces composés à température ambiante montre un multiplet pour les groupements CH₂, mais à basse température (-50°C), le spectre de **22** montre que les atomes d'hydrogène sont différents et donnent naissance à quatre doublets avec des constantes de couplage en accord avec celles des clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_2-\eta^3-\text{S}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]^{68}$ et $\text{Ru}_6(\text{CO})_{14}(\mu_6-\text{C})[\mu_3-\eta^3-\text{S}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]^{72}$.

3.5.2- Structure moléculaire

Des cristaux adéquats pour une analyse cristallographique furent obtenus, à basse température, pour le composé **21** dans un mélange dichlorométhane-heptane. Le triangle métallique a perdu son caractère équilatéral suite à la coordination du 9S3. La déformation observée est un raccourcissement de la liaison Co(2)-Co(3) 2.4738(8) Å par rapport aux liaisons Co(1)-Co(3) et Co(1)-Co(2): 2.5021(8) Å et 2.5231(7) Å respectivement, le côté Co(2)-Co(3) étant celui opposé à l'atome Co(1) sur lequel le 9S3 est coordonné (Tableau 17). Le carbone C(1), carbone apical, n'est plus positionné tout à fait au centre du triangle métallique avec des liaisons Co(1)-C(1) 1.918(4) Å, Co(2)-C(1) 1.924(4) Å et Co(3)-C(1) 1.884(4) Å.

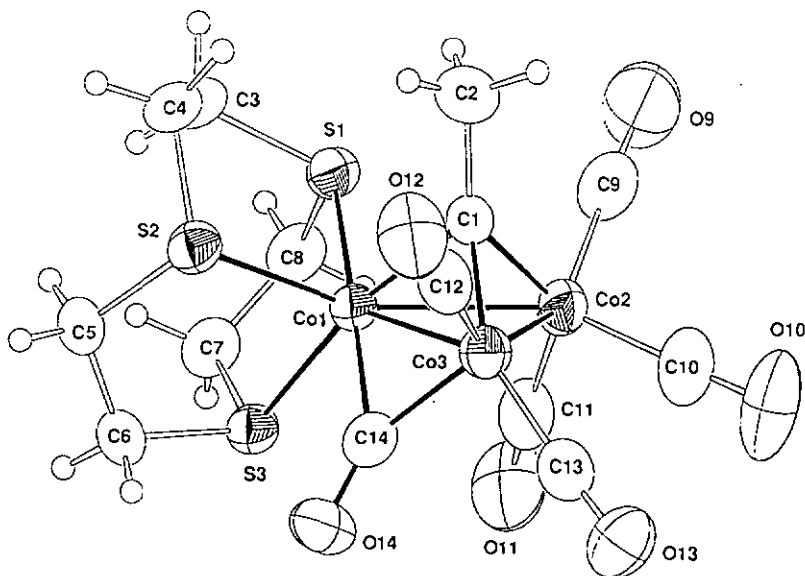


Figure 19: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_5(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-CMe})[\mu_1\text{-}\eta^3\text{-S}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]$ (**21**)

Tableau 17: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importantes de $\text{Co}_3(\text{CO})_5(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-CMe})(\mu_1\text{-}\eta^3\text{-S}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3)$ (21)

Co(1)-Co(2)	2.5231(7)	Co(3)-Co(1)-Co(2)	58.98(2)
Co(1)-Co(3)	2.5021(8)	Co(3)-Co(2)-Co(1)	60.09(2)
Co(2)-Co(3)	2.4738(8)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	60.93(2)
Co(1)-C(1)	1.918(4)	C(1)-Co(1)-Co(3)	48.26(12)
Co(2)-C(1)	1.924(4)	C(1)-Co(1)-Co(2)	49.06(12)
Co(3)-C(1)	1.884(4)	C(1)-Co(2)-Co(3)	48.78(12)
Co(1)-S(1)	2.2444(12)	C(1)-Co(2)-Co(1)	48.85(11)
Co(1)-S(2)	2.2543(11)	C(1)-Co(3)-Co(2)	50.20(12)
Co(1)-S(3)	2.3031(12)	C(1)-Co(3)-Co(1)	49.44(12)
Co(1)-C(14)	2.018(4)	Co(3)-C(1)-Co(1)	82.3(2)
Co(3)-C(14)	1.831(4)	Co(3)-C(1)-Co(2)	81.0(2)
Co(2)-C(9)	1.763(5)	Co(1)-C(1)-Co(2)	82.1(2)
Co(2)-C(10)	1.748(5)	C(1)-Co(1)-C(14)	94.4(2)
Co(2)-C(11)	1.782(6)	C(1)-Co(1)-S(1)	90.42(13)
Co(3)-Co(12)	1.757(5)	C(14)-Co(1)-S(1)	173.83(12)
Co(3)-Co(13)	1.776(5)	C(1)-Co(1)-S(2)	104.18(12)
S(1)-C(8)	1.809(4)	C(14)-Co(1)-S(2)	91.70(12)
S(1)-C(3)	1.835(4)	S(1)-Co(1)-S(2)	90.86(4)
S(2)-C(4)	1.819(4)	C(1)-Co(1)-S(3)	164.98(12)
S(2)-C(5)	1.841(4)	C(14)-Co(1)-S(3)	85.12(12)
S(3)-C(6)	1.815(4)	S(1)-Co(1)-S(3)	89.23(4)
S(3)-C(7)	1.819(4)	S(2)-Co(1)-S(3)	90.84(4)
C(1)-C(2)	1.497(6)	C(14)-Co(1)-Co(3)	46.28(12)
C(3)-C(4)	1.499(6)	S(1)-Co(1)-Co(3)	138.07(4)
C(5)-C(6)	1.511(5)	S(2)-Co(1)-Co(3)	104.45(4)
C(7)-C(8)	1.529(6)	S(3)-Co(1)-Co(3)	128.42(4)
		C(14)-Co(1)-Co(2)	89.82(12)
		S(1)-Co(1)-Co(2)	90.42(3)
		S(2)-Co(1)-Co(2)	153.21(4)
		S(3)-Co(1)-Co(2)	115.93(4)

La coordination de la molécule de 9S3 sur le cobalt Co(1) ne s'est pas faite avec des liaisons Co(1)-S identiques: Co(1)-S(1) 2.2444(12) Å, Co(1)-S(2) 2.2543(11) Å et Co(1)-S(3) 2.3031(12) Å; la liaison la plus longue Co(1)-S(2) étant la plus proche du carbonyle pontant. Même ce carbonyle pontant occupe une position asymétrique entre Co(1) et Co(3): Co(1)-C(14) 2.018(4) Å et Co(3)-C(14) 1.831(4) Å et il est situé en dessous du plan formé par les

trois atomes métalliques alors que le carbone apical est au dessus. Le plan formé par les trois atomes de soufre est pratiquement perpendiculaire à celui des trois atomes de cobalt (angle dihédral: 85.36(3)°).

3.5.3- Structure cristalline

Les plus courtes interactions de type liaisons hydrogène dans ce cristal sont des interactions croisées entre un carbonyle terminal et deux groupements CH₂ adjacents d'une molécule voisine [H(7A)---O(9) 2.493, H(8B)---O(9) 2.488 Å] (tableau 18). Le carbonyle pontant est impliqué dans une courte [H(4B)---O(14) 2.500 Å] et deux longues interactions (>2.7 Å), contrairement à ce qui est généralement observé avec les ligands carbonyles pontants.⁹¹

Tableau 18: Interactions de liaisons hydrogène de 21

Donneur-H-Accepteur	D---A (Å)	H---A (Å)	D-H---A(°)
C(2)-H(2A)---O(11)	3.775	2.765	155.6
C(4)-H(4A)---O(12)	3.616	2.631	151.3
C(6)-H(6B)---O(12)	3.454	2.605	135.0
C(7)-H(7A)---O(9)	3.216	2.493	123.3
C(8)-H(8A)---O(10)	3.646	2.746	140.7
C(3)-H(3B)---O(10)	3.293	2.750	110.8
C(4)-H(4B)---O(14)	3.324	2.500	132.3
C(6)-H(6B)---O(14)	3.490	2.735	126.7
C(8)-H(8B)---O(9)	3.216	2.488	123.8

3.6 Le ligand 1,4,7-trithiacyclodécane

Ce composé est maintenant commercialement accessible, mais pendant plusieurs années la méthode développée par Cooper a été utilisée pour le synthétiser.⁶⁸ Ce thioéther couronne se différencie du 9S3 par l'introduction d'un groupement CH_2 supplémentaire, perdant ainsi la symétrie d'axe C_3 du 9S3. Aucune détermination de structure moléculaire n'a été faite jusqu'à maintenant, alors la détermination de la conformation de cette molécule a été calculée par Setzer en 1990 en utilisant le programme MM2.⁹² Il fut suivi en 1992 par Lockhart qui en détermina la conformation en solution (dans CDCl_3) sur la base du spectre RMN.⁹³ Ces deux références nous permettent de le représenter selon la Figure 20.

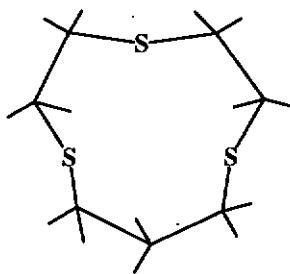


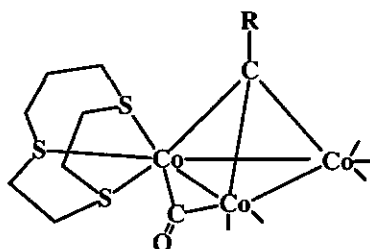
Figure 20: Représentation schématique du thioéther couronne 10S3

Cette conformation endodentate des atomes de soufre en solution le prédispose bien sûr à une coordination faciale sur un centre métallique. Ceci a été vérifié par Setzer *et al.* en 1990, où il a répertorié des complexes de nickel, de fer et de cobalt dans lesquels le 10S3 est μ_3 -coordonné sur le centre métallique.⁹² De même, Grant avait étudié la structure de $\text{Mo}(\text{CO})_3(10\text{S3})$ en 1989, dans lequel le 10S3 est coordonné de façon faciale sur le

molybdène.⁹⁴ Pourtant, ce mode de coordination, bien qu'il soit le plus probable, n'est pas le seul observé. En effet, Chandrasekhar a déterminé la structure de $\text{Pd}(\mu_2\text{-10S3})_2(\text{PF}_6)_2$ en 1992⁹⁵ et Blake celle de $\text{Pt}(\mu_2\text{-10S3})_2(\text{PF}_6)_2$ en 1993⁹⁶ pour lesquels le ligand 10S3 est coordonné via deux atomes de soufre sur le métal, le troisième soufre restant tout simplement non coordonné. Ce mode de coordination imprévu montre que même si les calculs de conformation du 10S3 en solution prédisposent ce ligand à une coordination faciale sur un métal, une certaine flexibilité du macrocycle est également possible.

3.6.1- Coordination du 10S3 sur les clusters de cobalt (R = Me, Ph)

Suivant le schéma décrit pour le 9S3, le 10S3 se coordonne sur les clusters de cobalt sous activation thermique (70°C) pour donner naissance aux composés **23** et **24** représentés sur la Figure 21.



23: R = Me

24: R = Ph

Figure 21: Représentation schématique des clusters **23** et **24**

Les spectres infra-rouge des complexes **23** et **24** sont tout à fait similaires avec ceux des composés **21** et **22**, la coordination du 10S3 ayant la même influence sur les carbonyles

que celle du 9S3 (Tableau 19). Les spectres RMN ^1H , à température ambiante, montrent, par la présence d'un multiplet mal résolu pour le ligand, que ce dernier est fluxionnel en solution. Cette observation avait déjà été faite pour les composés **21** et **22**.

Tableau 19: Caractéristiques spectroscopiques de **23** et **24**.

	IR, ν_{co} (cm^{-1}) ^a	RMN ^1H , δ (ppm) ^b
23	2033s, 1985vs, 1965s 1802w	3.36, s, 3H, CH_3 3.07, m, 14H, CH_2
24	2029s, 1981vs, 1957s 1802w	7.75-7.20, m, 5H, Ph 3.02, m, 14H, CH_2

a) dans CH_2Cl_2 , b) dans l'acétone d^6

3.6.2- Structure moléculaire

La structure moléculaire de **24** montre les mêmes caractéristiques que celle de **21**. Le triangle métallique est également déformé par rapport au triangle quasi équilatéral du cluster parent, avec un raccourcissement de la liaison Co(2)-Co(3) 2.440(3) Å opposée au Co(1) qui porte le thioéther. Une liaison moyenne est répertoriée pour Co(2)-Co(1) 2.476(4) Å qui porte le carbonyle pontant et une liaison assez longue pour Co(1)-Co(3) 2.548(4) Å. Le carbone apical C(1) n'est plus positionné à égale distance des atomes de cobalt mais plus près de la liaison Co(1)-Co(2): Co(1)-C(1) 1.903(12), Co(2)-C(1) 1.894(13) et Co(3)-C(1) 1.926(11) Å. Le carbonyle pontant occupe une position asymétrique entre Co(2) et Co(1) pour minimiser l'encombrement stérique avec le ligand thioéther: Co(2)-C(15) 1.83(2) et Co(1)-C(15) 2.07(2) Å; ce carbonyle pontant est également situé en dessous du plan formé par les trois atomes de cobalt.

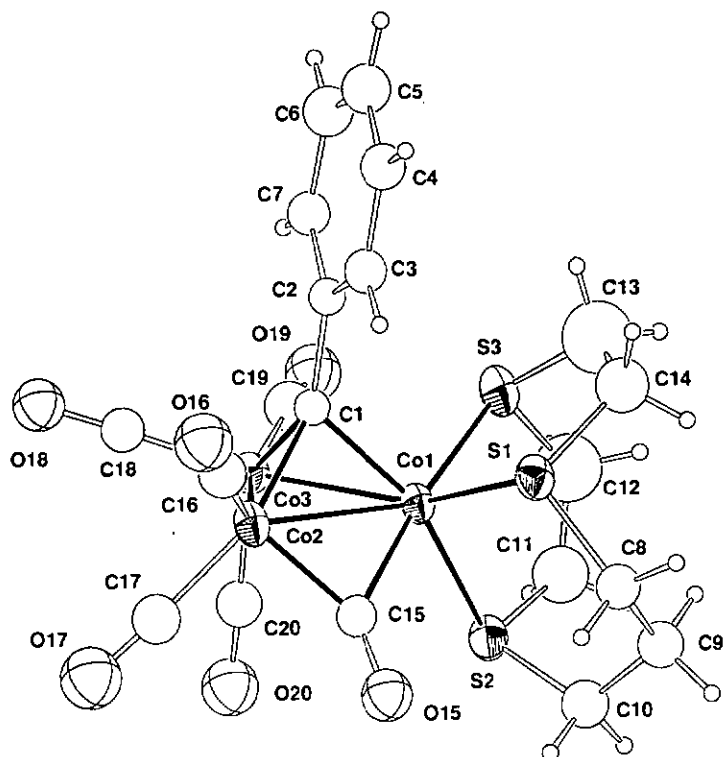


Figure 22: Structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{CO})_5(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-10S3})$ (**24**)

On observe une liaison assez longue pour $\text{Co}(1)\text{-S}(2)$ 2.277(4) Å alors que $\text{Co}(1)\text{-S}(3)$ est beaucoup plus courte avec 2.229(5) Å. $\text{Co}(1)\text{-S}(1)$ est, elle, intermédiaire entre les deux avec 2.254(6) Å. La position des trois atomes de soufre n'est pas symétrique par rapport à $\text{Co}(1)$. En effet, les angles $\text{S}(3)\text{-Co}(1)\text{-S}(1)$ et $\text{S}(3)\text{-Co}(1)\text{-S}(2)$ sont très proches avec les valeurs de $89.6(2)^\circ$ et $90.3(2)^\circ$ respectivement, mais l'angle $\text{S}(1)\text{-Co}(1)\text{-S}(2)$ est beaucoup plus ouvert avec une valeur de $101.0(2)^\circ$. Cet éloignement des atomes $\text{S}(1)$ et $\text{S}(2)$ est dû à la présence des trois groupements CH_2 entre ces deux atomes. Par contre, l'encombrement stérique du thioéther ne semble plus intervenir au niveau de la coiffe $\text{C}(1)$ car le phényle est

situé de façon oblique par rapport au plan métallique et non pas verticalement comme attendu :

C(2)-C(1)-Co(2) 134.1(9)°, C(2)-C(1)-Co(3) 134.2(10)° alors que C(2)-C(1)-Co(1) 125.0(8)°. Le phényle est en fait penché vers le ligand thioéther, un résultat assez surprenant par rapport à la position attendue.

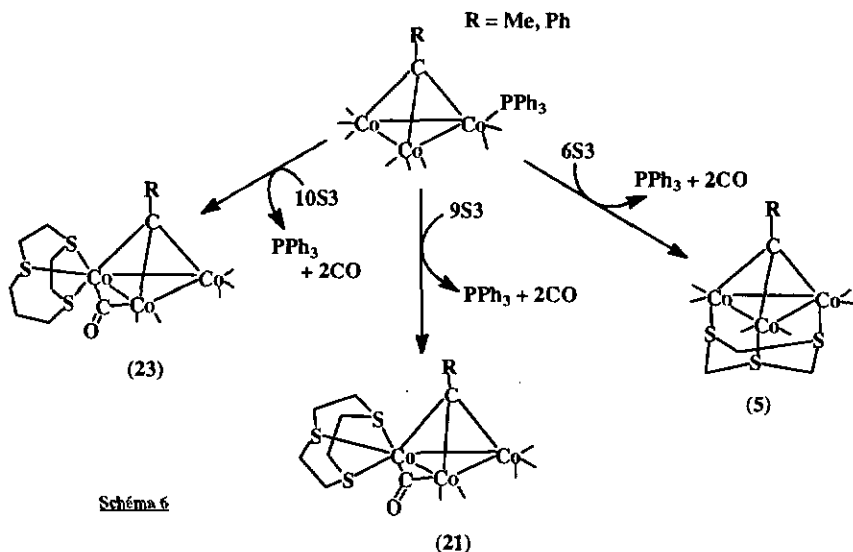
Tableau 20: Distances [Å] et angles [°] de liaisons importantes de $\text{Co}_3(\text{CO})_5(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-10S3})$ (24)

Co(1)-Co(2)	2.476(4)	Co(2)-Co(1)-Co(3)	58.09(7)
Co(1)-Co(3)	2.548(4)	Co(3)-Co(2)-Co(1)	62.44(10)
Co(2)-Co(3)	2.440(3)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	59.47(10)
Co(1)-C(1)	1.903(12)	C(1)-Co(1)-Co(2)	49.1(4)
Co(2)-C(1)	1.894(13)	C(1)-Co(1)-Co(3)	48.7(3)
Co(3)-C(1)	1.926(11)	C(1)-Co(2)-Co(3)	50.9(3)
Co(1)-C(15)	2.07(2)	C(1)-Co(2)-Co(1)	49.5(3)
Co(2)-C(15)	1.83(2)	C(1)-Co(3)-Co(2)	49.7(4)
Co(1)-S(1)	2.254(6)	C(1)-Co(3)-Co(1)	47.9(4)
Co(1)-S(2)	2.277(4)	Co(2)-C(1)-Co(1)	81.4(5)
Co(1)-S(3)	2.229(5)	Co(2)-C(1)-Co(3)	79.4(4)
Co(2)-C(16)	1.71(2)	Co(1)-C(1)-Co(3)	83.4(4)
Co(2)-C(17)	1.75(2)	C(1)-Co(1)-C(15)	94.6(6)
Co(3)-C(18)	1.765(13)	C(1)-Co(1)-S(3)	91.0(4)
Co(3)-C(19)	1.77(2)	C(15)-Co(1)-S(3)	173.9(4)
Co(3)-C(20)	1.78(2)	C(1)-Co(1)-S(1)	106.6(3)
S(1)-C(14)	1.77(2)	C(15)-Co(1)-S(1)	86.7(4)
S(1)-C(8)	1.803(14)	S(3)-Co(1)-S(1)	89.6(2)
S(2)-C(10)	1.796(14)	C(1)-Co(1)-S(2)	152.3(3)
S(2)-C(11)	1.82(2)	C(15)-Co(1)-S(2)	85.7(4)
S(3)-C(12)	1.75(2)	S(3)-Co(1)-S(2)	90.3(2)
S(3)-C(13)	1.82(2)	S(1)-Co(1)-S(2)	101.0(2)
C(8)-C(9)	1.52(2)	C(15)-Co(2)-C(1)	103.3(6)
C(9)-C(10)	1.50(2)	C(2)-C(1)-Co(2)	134.1(9)
C(11)-C(12)	1.39(2)	C(2)-C(1)-Co(1)	125.0(8)
C(13)-C(14)	1.36(2)	C(2)-C(1)-Co(3)	134.2(10)

3.7- Réactions de compétition entre les différents thioéthers cycliques et la triphénylphosphine.

La substitution d'un carbonyle équatorial de ces clusters trinucléaires de cobalt par un ligand phosphine se fait très facilement dans les solvants non polaires et à la température ambiante.⁹⁷ La coordination des ligands thioéthers nécessite, pour sa part, une activation thermique. Nous avons donc cherché à savoir s'il était possible de coordonner simultanément ces deux types de ligands et quel pourrait être leur arrangement stérique.

Les clusters $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CR})(\mu_1\text{-PPh}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) sont mis en réaction dans le THF, sous activation thermique, avec une quantité équimolaire de chacun des thioéthers cycliques (Schéma 6).



L'avancement de chacune des réactions est suivi par infra-rouge et montre, dans les trois cas, une progressive disparition des pics du composé substitué par la triphénylphosphine au profit de celui substitué par un thioéther. Ces résultats confirment la plus grande stabilité apportée à une structure métallique par les thioéthers couronnes, comparée à celle des phosphines, mais surtout ils montrent que la coordination simultanée de ces deux types de ligands n'est pas possible. Nous avons également tenté de coordonner la triphénylphosphine en deuxième étape mais dans aucun des trois cas une réaction n'a été observée.

Après avoir mis en évidence que les composés substitués par des thioéthers cycliques sont très stables, nous avons voulu savoir lesquels de ces composés sont les plus stables. Autrement dit, il semblait intéressant de comparer une tri-coordination axiale sur trois atomes de cobalt différents avec une autre tri-coordination mais sur un seul atome de cobalt.

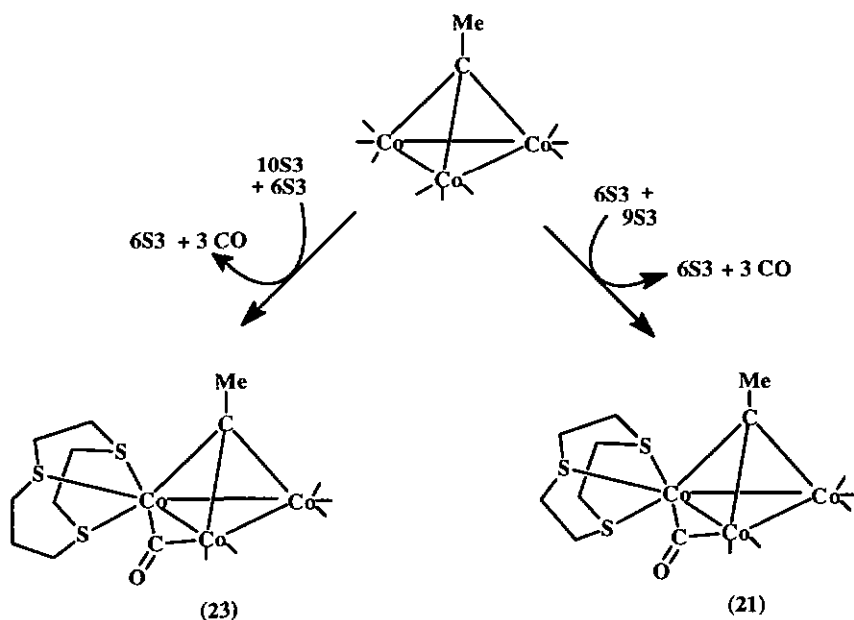


Schéma 7

Des quantités équimolaires de $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\text{CO})_9$, de 6S3 et de 9S3 d'une part, et de 10S3 d'autre part, sont mises en réaction dans le THF, sous activation thermique (Schéma 7). Les réactions sont suivies par infra-rouge et mènent toutes deux à la même conclusion. Bien que la tri-substitution des carbonyles axiaux par le ligand 6S3 mène à un composé parfaitement symétrique, c'est la tri-coordination sur un seul atome de cobalt qui, de façon surprenante et inattendu, est obtenue préférentiellement.

3.8- Essai d'utilisation du cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CPh})$ en synthèse organique

Cette famille de composés $\text{RCo}_3(\text{CO})_9$ a la particularité de posséder sur le carbone apical, un fragment organique dont la réactivité est très peu dépendante du reste de la molécule. Utilisant cette propriété, Seyferth a montré que pour $\text{R} = \text{phényle}$, celui-ci pouvait subir une acylation de Friedel-Crafts et que le ligand organique du produit résultant pouvait être détaché du complexe de cobalt pour donner un composé organique dans un très bon rendement mais avec une destruction totale du cluster de cobalt.⁹⁸ Tenant compte de l'inhabituelle stabilité de ces clusters substitués par un ligand trithiane, nous avons voulu vérifier si cette synthèse était toujours réalisable avec nos composés et s'il n'était pas possible de conserver l'ossature métallique après la deuxième étape de la réaction du Schéma 8.

L'acylation de Friedel-Crafts est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites par Seyferth, et après traitement du mélange réactionnel, en solution dans le dichlorométhane, du solide brun obtenu (25) montre la présence des trois bandes ν_{Co} habituelles des clusters substitués (2035, 1997 et 1962 cm^{-1}) et une nouvelle bande à 1775 cm^{-1} attribuée au $\nu_{\text{C=O}}$ du fragment organique. Le rendement de cette réaction est de 67%, rendement inférieur à celui obtenu par Seyferth mais nous n'avons pas eu pour ambition de l'améliorer.

Tableau 21: Données spectroscopiques de l'intermédiaire 25

IR, ν_{Co} (cm^{-1})	RMN ^1H , δ (ppm)
2035m, 1997vs	7.8-7.1, m, 4H, Ph
1962w, 1775w	4.9 et 3.0, dd, 6H, CH_2
	2.55, s, 3H, CH_3

La libération du ligand organique de ces complexes de cobalt est facilement obtenue avec $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ et le traitement du mélange réactionnel mène à l'obtention d'un solide jaune pâle. Aucune recristallisation ou autre forme de purification n'a été tentée mais le spectre RMN ^1H du produit brut montre la présence des pics attendus, avec deux doublets pour les hydrogènes du cycle, montrant ainsi que c'est l'isomère 'para' de l'acide 4-acétyl benzoïque qui est synthétisé, comme Seyferth l'avait montré.

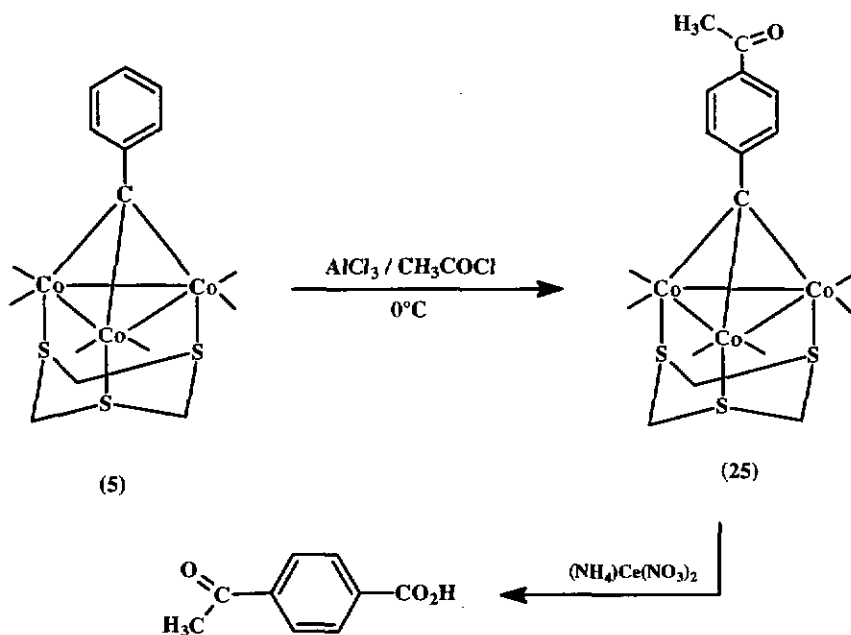


Schéma 8

Il est intéressant de noter que les facteurs qui influencent cette substitution en position 'para' ne dépendent pas directement des substituants sur l'ossature métallique. Par contre, l'identification d'un reste de cluster de cobalt n'a pas été possible et il est à craindre que sa destruction ait été totale malgré la stabilisation du ligand thioéther.

III- Les clusters triruthénium

1. Les ligands carbonimidodithioates

Les carbonimidodithioates dérivent de l'acide carbonique par le remplacement des deux fonctions OH par deux groupements SR et le remplacement de la fonction oxo par un groupement NR (Figure 23).

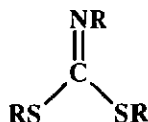
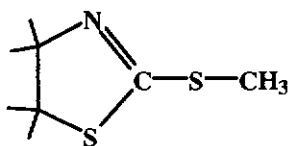


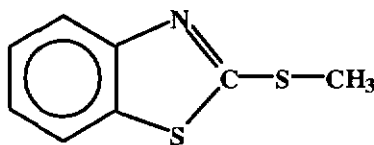
Figure 23 : Représentation schématique des carbonimidodithioates

Le cluster trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ manifeste une réactivité très variée vis-à-vis de systèmes trifonctionnels dérivés de l'acide carbonique. En effet, une précédente étude avait déjà été menée dans ce laboratoire avec des carbamates, des urées, des guanidines et des thiourées.¹⁷ Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux dérivés cycliques de l'acide carbonimidodithioïque: le 4,5-dihydro-2-(méthylthio)thiazole et le 2-(méthylthio)benzothiazole (Figure 24).

Ces molécules organiques sont plus connues en biologie que dans le domaine des organométalliques, puisque le 2-méthylthio-benzothiazole est réputé comme un des meilleurs défoliant⁹⁹ alors que le 4,5-dihydro-2-(méthylthio)thiazole sert de précurseur pour les radioprotecteurs utilisés dans le traitement du cancer.¹⁰⁰



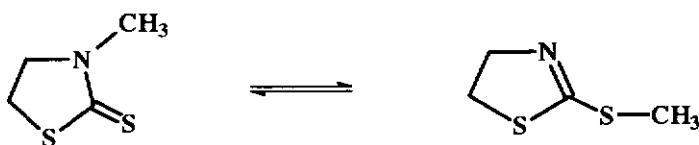
2-(méthylthio)-2-thiazoline



2-(méthylthio)-benzothiazole

Figure 24 : Dérivés cycliques de l'acide carbonimidodithioïque

Le 2-méthylthio-thiazoline est maintenant commercialisé mais sa synthèse a été mise au point par Foglia *et al.* en 1971 à partir de l'aziridine et du disulfure de carbone.¹⁰¹ Shenberg *et al.* ont également observé un tautomérisme entre les formes méthylthio et thione de ce type de composé (Figure 25).¹⁰²

**Figure 24**: Tautomérisme entre les formes thione et méthylthio de la 2-méthyl-thiazoline

Un autre procédé de synthèse a finalement été mis au point en 1978 par Dou *et al.* se résumant à une alkylation de la forme thione via catalyse par transfert de phase.¹⁰³

2. Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{SC})$ (**26**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})$ (**27**)

Un mélange équimolaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et du carbonimidodithioate adéquat mène, dans le THF à reflux à la formation des composés **26** et **27** (Schéma 9).

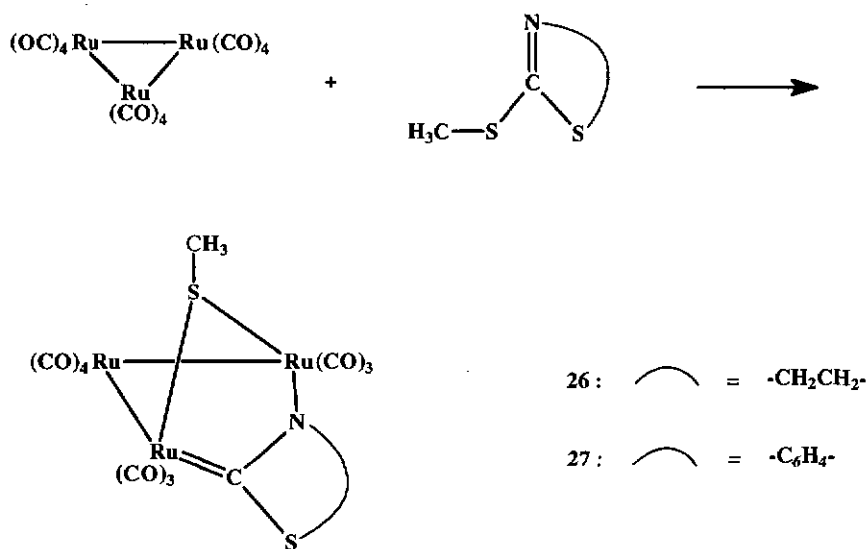


Schéma 9

Les composés **26** et **27** sont facilement isolables par chromatographie sur couche épaisse sous forme de solides jaune vif, stables à l'air. La grande similarité entre les spectres IR de ces deux composés dans le domaine des carbonyles indique une structure analogue. Les spectres IR présentent huit absorptions entre 2100 et 1900 cm^{-1} ce qui signifie que tous les ligands carbonyles sont liés de façon terminale (Tableau 22). Les spectres RMN ^1H montrent la

résonance du groupement MeS sous forme d'un singulet à 2.07 (26) respectivement 1.93 ppm (27) (Tableau 22), alors que les carbonimidodithioates libres résonnent à 2.52 respectivement 2.81 ppm. Ce déplacement est dû à un blindage plus prononcé par la coordination du groupement MeS sur l'atome de ruthénium.

Tableau 22: Données IR et RMN des complexes 26 et 27

	IR, $\nu_{\text{co}}(\text{cm}^{-1})$	RMN ^1H , $\delta(\text{ppm})^c$	RMN ^{13}C , $\delta(\text{ppm})^c$
26	2096m, 2065vs, 2047s	3.99, t, 2H, CH_2	219.6, s, $\text{Ru}=\text{C}$;
	2023vs, 2008s, 1999s	3.13, t, 2H, CH_2	201.7183.4,m, $\text{C}=\text{O}$
	1986m, 1962w ^a	2.07, s, 3H, Me	70.8, s, CH_2
			33.3, s, CH_2
27			27.3, s, Me
	2079m, 2065vs, 2048s	7.81-7.77, 2d, 2H, CH	212.4, s, $\text{Ru}=\text{C}$;
	2023vs, 2014s, 1999s	7.52, t, 1H, CH	201.6-183.4,m,CO
	1987s, 1965w ^b	7.32, t, 1H, CH	154.3-120.5,m, Ar;
		1.93, s, 3H, Me	120.5, m, Ar
			27.2, s, Me

a) dans l'heptane, b) dans le cyclohexane, c) dans CDCl_3

Sur les spectres RMN ^{13}C , l'atome de carbone carbénique se fait remarquer par une résonance autour de 215 ppm (Tableau 22), valeur qui se rapproche de celles de ligands aminocarbéniques, typiquement dans la région 240-250 ppm.¹⁰⁴

Structure moléculaire

La structure du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})$ (**27**) a été résolue par analyse aux rayons X d'un monocristal obtenu par cristallisation de **27** dans un mélange dichlorométhane-hexane (Figure 26).

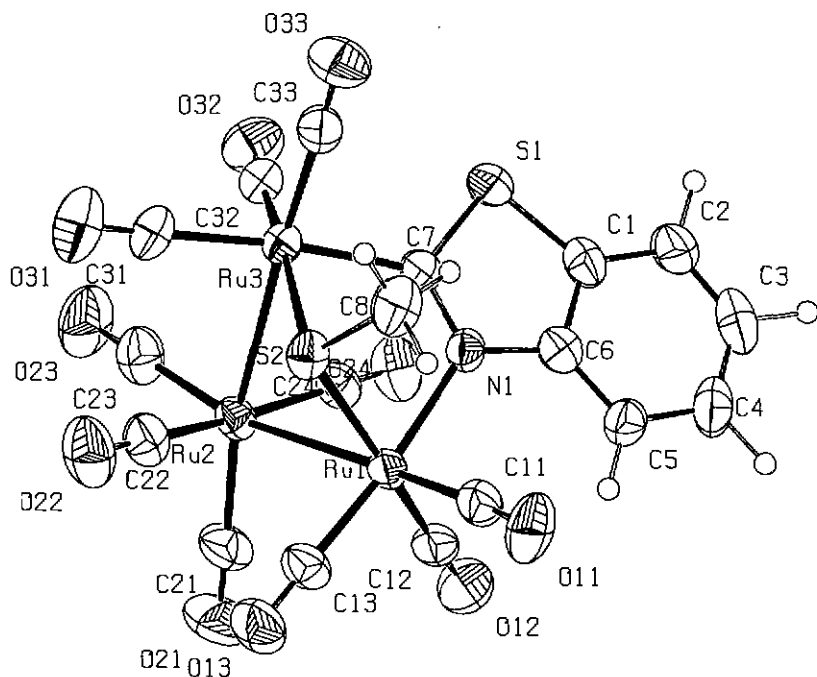


Figure 26: Structure moléculaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})$ (**27**)
Dessin Pluto¹⁰⁵; numérotation arbitraire.

La molécule consiste en une ossature de trois atomes de ruthénium arrangée en triangle ouvert. L'arête ouverte est pontée par un ligand μ_2 -SMe et par un ligand μ_2 - η^2 -aminylcarbène. Ces deux ligands fournissent trois électrons, la sphère de coordination est complétée par dix ligands CO terminaux. Les distances interatomiques et les angles de liaison du complexe **27** sont résumés dans le Tableau 23.

Tableau 23: Distances (Å) et angles (°) de liaisons importants du complexe **27**

Ru(1)-Ru(2)	2.8811(10)	S(2)-Ru(1)-N(1)	85.51(20)
Ru(1)-Ru(3)	3.5112(10)	S(2)-Ru(1)-C(11)	94.58(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.8830(10)	S(2)-Ru(1)-C(12)	167.3(3)
Ru(1)-S(2)	2.4152(24)	S(2)-Ru(1)-C(13)	91.7(3)
Ru(1)-N(1)	2.135(8)	N(1)-Ru(1)-C(11)	93.3(4)
Ru(1)-C(11)	1.936(11)	N(1)-Ru(1)-C(12)	90.1(4)
Ru(1)-C(12)	1.917(11)	N(1)-Ru(1)-C(13)	173.5(4)
Ru(1)-C(13)	1.887(10)	S(2)-Ru(3)-C(7)	85.9(3)
Ru(2)-C(21)	1.922(10)	S(2)-Ru(3)-C(31)	88.2(3)
Ru(2)-C(22)	1.940(11)	S(2)-Ru(3)-C(32)	167.1(3)
Ru(2)-C(23)	1.926(12)	S(2)-Ru(3)-C(33)	96.6(3)
Ru(2)-C(24)	1.930(11)	Ru(1)-S(2)-C(8)	106.8(4)
Ru(3)-S(2)	2.418(3)	Ru(3)-S(2)-C(8)	108.5(4)
Ru(3)-C(7)	2.075(9)	Ru(1)-N(1)-C(6)	127.3(6)
Ru(3)-C(31)	1.945(10)	Ru(1)-N(1)-C(7)	117.3(6)
Ru(3)-C(32)	1.917(11)	C(6)-N(1)-C(7)	114.7(8)
Ru(3)-C(33)	1.946(11)	S(1)-C(1)-C(2)	130.0(9)
S(1)-C(1)	1.724(11)	S(1)-C(1)-C(6)	109.5(7)
S(1)-C(7)	1.745(10)	N(1)-C(6)-C(1)	111.9(8)
S(2)-C(8)	1.797(11)	N(1)-C(6)-C(5)	128.3(10)
N(1)-C(6)	1.416(12)	Ru(3)-C(7)-S(1)	122.7(5)
N(1)-C(7)	1.309(12)	Ru(3)-C(7)-N(1)	125.6(7)
C(1)-C(2)	1.388(15)	S(1)-C(7)-N(1)	111.7(7)
C(1)-C(6)	1.415(15)		
C(2)-C(3)	1.343(18)		
C(3)-C(4)	1.374(20)		
C(4)-C(5)	1.377(15)		
C(5)-C(6)	1.375(13)		

Les distances Ru(1)-Ru(2) sont pratiquement identiques (valeur moyenne: 2.882 Å) et définissent ainsi un triangle isocèle. La distance Ru(1)-Ru(3) s'élève à 3.511 Å et ne correspond pas à une interaction liante. L'atome de soufre portant le groupement méthyle se trouve symétriquement coordonné entre Ru(1) et Ru(3) avec un angle diédral de 81.5°. Les liaisons Ru-S dans ce pont sont avec 2.416 Å (valeur moyenne) comparables à celles mesurées pour les complexes thiouréato $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})\{\mu_3\text{-NPhC(S)NH}\}$ (valeur moyenne: 2.391 Å)³⁷, $\{[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})]_2\{\text{SC(NHPh)N(Et)(CH}_2)_2\text{NH(PhN)CS}\}\}$ (valeur moyenne: 2.398 Å)¹⁰⁶ et $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})\{\mu_3\text{-SC(NHiPr)NHPH}\}]$ (valeur moyenne: 2.391 Å).¹⁰⁷ La longueur de liaison Ru(1)-N (2.135 Å) est sensiblement plus grande que celle observée pour le cluster mercaptobenzothiazolato $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NS}_2\text{C}_7\text{H}_4)$ (1.777 Å).¹⁰⁸ La liaison C(7)-N est avec 1.309 Å intermédiaire entre une liaison simple et double, indiquant une certaine délocalisation d'électrons π le long de l'axe N(1)-C(7)-Ru(3). En accord avec ceci, la liaison Ru(3)-C(7) est courte (2.075 Å) ce qui indique le caractère carbénique de l'atome C(7). Des valeurs similaires ont été trouvées dans les complexes carbéniques $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2\{\text{C(NMe}_2)_2\}_2$ (2.053 Å) et $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2\{\text{C(NMe}_2)_2\}$ (2.086 Å).¹⁰⁹

Les carbonimidodithioates cycliques engagés réagissent avec le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en subissant une rupture C-S pour donner des fragments thiolato et aminyliocarbènes qui sont fixés en tant que ligands à trois électrons au cluster trinucéaire. Contrairement aux autres dérivés d'acides carbiniques étudiés jusqu'ici, les carbonimidodithioates mènent à des clusters trinucéaires ouverts.

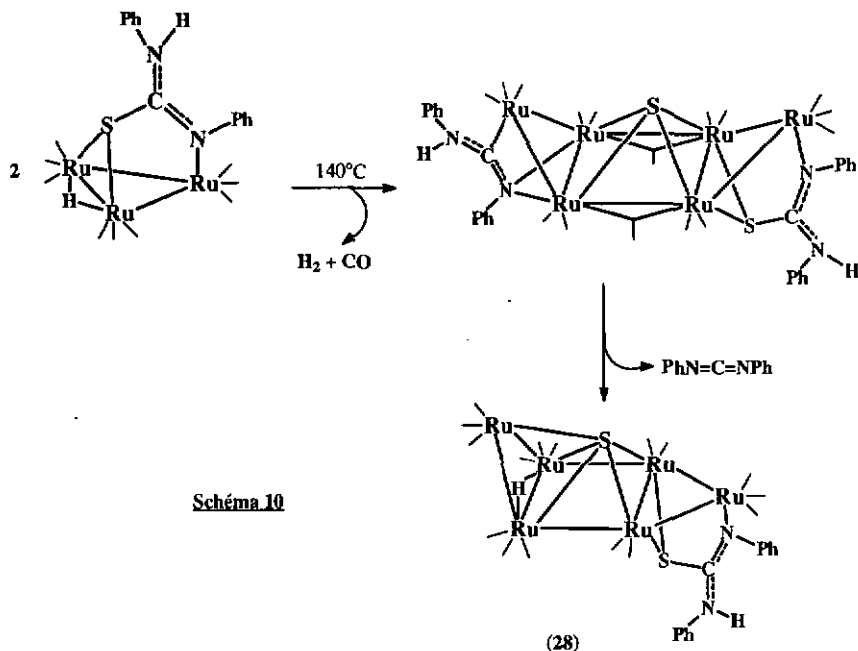
IV. Les clusters hexaruthénium

1. Des clusters trinucéaires aux hexanucléaires de ruthénium

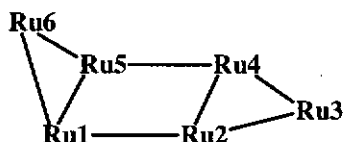
De précédents travaux ont été réalisés dans ce laboratoire concernant une étude systématique de la réactivité du dodécacarbonyle de triruthénium avec différentes thiourées.^{37, 109, 110} Cette étude a permis d'isoler et de caractériser le cluster trinucéaire $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPPhNPh})$ résultant de la réaction à température ambiante du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la diphenylthiourée. La fusion de ce composé trinucéaire, dans le THF à reflux, mène à deux clusters hexanucléaires dont un, majoritaire et de conformation dite 'chaise', a été identifié comme étant $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPPhNPh})$ (28) alors que le produit minoritaire $\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NPhCNHPh})$ possède une conformation de type 'bateau' (Schéma 10).¹¹¹

A ce jour, d'autres travaux similaires sont connus. Par exemple, la pyrolyse du composé trinucéaire $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{NOCH}_3$ à 140°C pendant 2 h fournit deux clusters hexanucléaires $\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-NH})(\mu_2\text{-OMe})[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N(H)C(O)OMe}]$ (vert) et $\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-NH})(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-NCO})$ (bleu) dont l'ossature métallique possède une conformation de type 'bateau'.¹¹² Le chauffage de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NOMe})$ à 90°C pendant 3 h permet la formation de $\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-NH})(\mu_2\text{-OMe})_2$ alors que la pyrolyse de $\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_9(\text{NOMe})$ à 140°C pendant 2 h fournit trois clusters hexanucléaires dont deux ont une conformation de type 'bateau' $\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_2\text{-CO})(\mu_4\text{-NH})(\mu_2\text{-OMe})[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N(H)C(O)OMe}]$ et $\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-NH})(\mu_2\text{-OMe})(\mu_2\text{-NCO})$ alors que le troisième $\text{Ru}_6(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_{14}(\mu_2\text{-}$

$\text{CO}[\mu_5\text{-}\eta^2\text{-NC(O)OMe}]$ possède une ossature métallique formant une pyramide à base carrée dont une des arêtes du carré est pontée par le sixième atome de ruthénium.¹¹³



L'ossature métallique du composé **28** rappelle la conformation chaise du cyclohexane. En effet, elle est constituée d'une base pratiquement plane de cinq atomes de ruthénium arrangés en forme d'enveloppe ouverte. Le côté Ru1-Ru5 est ponté par l'atome Ru6, situé dans un plan perpendiculaire au plan formé par les cinq autres ruthénium, la numérotation des atomes de ruthénium étant la suivante:



Le cluster **28** possède également un soufre, penta-coordonné à cinq atomes de ruthénium: les quatre métaux formant le plan de base du cluster (Ru1, Ru2, Ru4 et Ru5) et l'atome Ru6, situé dans l'autre plan de la molécule. Du côté opposé à ce μ_5 -S, le cluster possède un ligand μ_3 - η^2 -diphénylthiourée dont l'atome de soufre est μ_2 -coordonné à Ru2 et Ru4 et un des atomes d'azote relié de façon terminale à Ru3. Un hydruure pontant, provenant d'une activation C-H de la diphénylthiourée au cours de la réaction, est positionné entre Ru1 et Ru5. Ce composé **28**, dont l'ossature de base est peu commune, montre une réactivité assez forte vis-à-vis des petites molécules gazeuses. En effet, sous faible pression d'hydrogène (5 bar), il mène majoritairement à un autre cluster hexanucléaire de couleur rouge vif, contenant six hydrures pontants (**29**). La structure de base de ce composé est également une base carrée dont deux des côtés opposés sont pontés, chacun, par un atome de ruthénium; mais la conformation 'chaise' a disparu au profit d'une ossature métallique parfaitement plane (Figure 27).

De même, cet hexanucléaire **28** forme, sous atmosphère de monoxyde de carbone et à température ambiante, un composé de couleur bleue. Ce dernier se caractérise en infra-rouge par une bande dans la région des carbonyles pontants. Aucun des cristaux obtenus pour ce nouveau composé **30** n'ayant permis une analyse structurale par rayons-X, la structure proposée pour ce dernier s'appuie sur les caractéristiques IR, RMN ^1H et les résultats de spectroscopie de masse et d'analyses élémentaires (Figure 28).

Considérant que dans un cluster de métaux de transition les sites les plus fragiles sont les liaisons métal-métal, la structure proposée pour **30** résulte de **28** par la rupture de Ru4-Ru5 et la coordination d'une molécule de CO en pont entre Ru1 et Ru2. Ce composé est particulièrement instable, à température ambiante et sous atmosphère inerte (N₂) il perd une molécule de CO pour redonner le composé **28**, il doit donc être conservé à basse température et sous atmosphère de CO ou alors utilisé immédiatement.

2. Réaction de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**30**) avec H₂.

Le composé hexahydruure **29** et l'hexanucléaire **30** se formant à température ambiante sous atmosphère d'hydrogène d'une part et de monoxyde de carbone d'autre part, nous avons voulu vérifier si **30** exposé à une pression d'hydrogène pouvait reformer **29** via l'intermédiaire **28**. Après barbotage de CO dans une solution dichlorométhanique de **28**, le composé **30** est obtenu au bout de 30 min (la réaction est suivie par infra-rouge) et la solution réactionnelle est immédiatement transvasée dans un autoclave et mise sous pression d'hydrogène (10 bar). Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution est passée du bleu à un orange vif. La chromatographie sur couche épaisse permet de séparer quatre produits. La fraction de tête est constituée de Ru₃(CO)₁₂, la suivante s'avère être $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**28**), la troisième fraction est constituée du reste de **30** n'ayant pas réagi et la dernière, majoritaire, du composé **31** de couleur orange très vif. Ce composé est bien soluble dans les solvants polaires mais pas dans les alcanes.

Par comparaison avec le spectre infra-rouge de **28** dans le dichlorométhane, il semble que la distribution des carbonyles soit assez proche dans les deux produits. En effet, le spectre de **28** comporte six bandes dont l'allure est représentée sur la Figure 29 et dans le même

solvant, le spectre du composé orange 31 comporte cinq bandes et un épaulement. La bande caractéristique ν_{N-H} est présente à 3348 cm^{-1} et celle de ν_{N-C-N} à 1569 cm^{-1} alors que pour 28 elles étaient situées à 3374 cm^{-1} et 1565 cm^{-1} respectivement (Tableau 24).

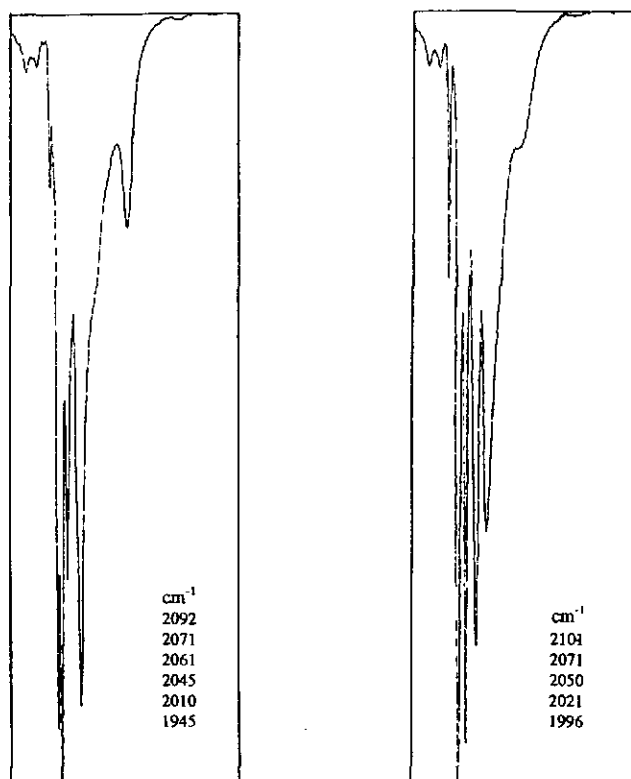


Figure 29: Spectres infra-rouge de 28(gauche) et 31(droite) dans CH_2Cl_2

Tableau 24: Données spectroscopiques du composé 31

	IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H, δ (ppm) ^c
V _{CO}	2101m, 2071vs, 2050vs 2021s, 1996s ^a	8.73, s, 1H, NH 7.60-7.10, m, 10H, Ph -12.42, s, 1H
V _{N-H}	3348 ^b	-17.09, s, 1H -18.84, s, 1H
V _{NCN}	1569 ^b	

a) dans CH₂Cl₂, b) dans KBr, c) dans l'acétone d⁶

Le spectre RMN ¹H confirme la présence d'un proton N-H et de deux phényles, caractéristiques du groupement diphenylthiourée du cluster parent **28**. Par ailleurs, dans la région des hydrures pontants on est maintenant en présence de trois singulets dont aucun n'est situé à un déplacement caractéristique des clusters de la même famille (-22.24 ppm pour **28** et -20.97 ppm pour **30**). Le seul composé ayant trois signaux distincts dans cette région est le cluster hexahydrure **29** dont les hydrures équivalents deux à deux résonnent sous formes de trois multiplets à -12.48, -13.14 et -16.05 ppm. Il apparaît donc probable que ce composé orange appartient à la même famille que les clusters hexanucléaires préalablement cités mais le positionnement des hydrures reste problématique. Le spectre de masse de **31** indique un pic moléculaire à 1346 et montre nettement le départ de 17 groupements carbonyles. La combinaison de ces données et les résultats des analyses élémentaires permettent de proposer la formule brute suivante (μ₂-H)₃Ru₆(CO)₁₇(μ₃-S)(μ₃-η²-SCNHPhNPh) pour **31**.

La résonance des hydrures sous forme de trois singulets suppose d'un premier abord qu'il n'existe pas de couplage entre eux, mais il faut aussi tenir compte de la faiblesse de certains couplages entre les hydrures de ces grands clusters.¹¹³ Le cluster hexanucléaire

$\text{Ru}_6(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_{14}(\mu_2\text{-CO})_2[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NC(O)OMe}]$ synthétisé par W. T. Wong *et al* possède deux hydrures pontants situés de part et d'autre d'un même atome de ruthénium et ceux-ci résonnent sous forme de deux singulets à -12.97 et -16.23 ppm. Dans le but d'observer un couplage entre un de ces hydrures et un ligand phosphoré, situé sur une position connue du cluster **28**, nous avons élargi cette réaction à un de ses dérivés.

3. Réaction de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{15}(\mu_5\text{-S})\{\text{P(OPh)}_3\}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**33**) avec H_2 .

La réaction du triphénylphosphite avec le cluster **28** mène dans un solvant polaire ou non, à température ambiante, à un composé de mono-substitution (**32**) parfaitement connu (Figure 30).¹¹⁴

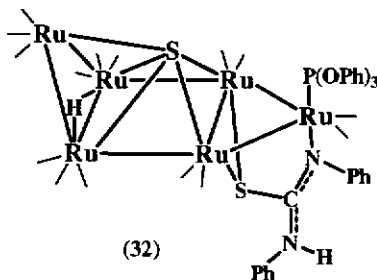


Figure 30: Représentation schématique de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_5\text{-S})[\text{P(OPh)}_3](\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**32**)

Le composé **32**, de couleur rouge, possède un groupement P(OPh)_3 sur le Ru_3 et montre une réactivité tout à fait similaire à celle de **28** sous atmosphère de monoxyde de carbone. En effet,

le composé **33**, de couleur bleue également, est obtenu après barbotage de monoxyde de carbone dans une solution de **32** (Figure 31).

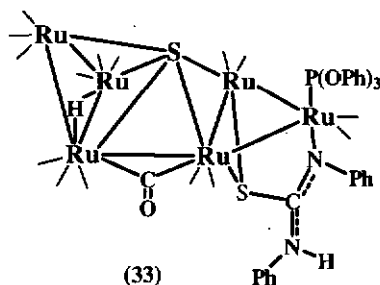


Figure 31: Constitution proposée pour $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{15}[\text{P}(\text{OPh})_3](\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**33**)

Si la structure de **32** est connue, celle de **33** est basée sur les caractéristiques IR, RMN ^1H et ^{31}P ainsi que les résultats de spectrométrie de masse car aucune analyse cristallographique n'a pu confirmer la structure proposée pour **33** (Tableau 25).

Tableau 25: Données spectroscopiques du composé **33**

IR, ν_{∞} (cm^{-1}) ^a	RMN ^1H , δ (ppm) ^b	RMN ^{31}P , δ (ppm) ^b
2094m, 2059w, 2040vs, 2032s, 1988m, 1978sh, 1855w	7.55-6.66, m, 25H, Ph 6.60, s, 1H, NH -21.3, s, 1H, Ru_2H	110.6, s, $\text{P}(\text{OPh})_3$

a) dans le cyclohexane, b) dans CDCl_3

Nous avons donc soumis **33** à une pression d'hydrogène (10 bar) pendant une nuit, à température ambiante. La solution résultante est de nouveau de couleur orange et une chromatographie sur couche épaisse permet d'isoler en quatrième fraction un composé orange

vif. Les spectres infra-rouge et RMN ^1H de ce dernier sont identiques à ceux de **31**. Par contre, aucun pic n'est visible en RMN ^{31}P alors que la résonance de $\text{P}(\text{OPh})_3$ était observée sous forme d'un singulet à 112.97 ppm pour **32** et à 110.6 ppm pour **33**. Ce résultat, pour le moins surprenant, semble indiquer que l'hydrogénation de **33** a provoqué l'exclusion du ligand phosphite. Ceci pourrait signifier qu'un hydruure pontant est lié à cet atome de ruthénium qui portait le ligand phosphite. Tenant compte de tous ces paramètres, nous proposons deux constitutions possibles pour **31** (Figure 32).

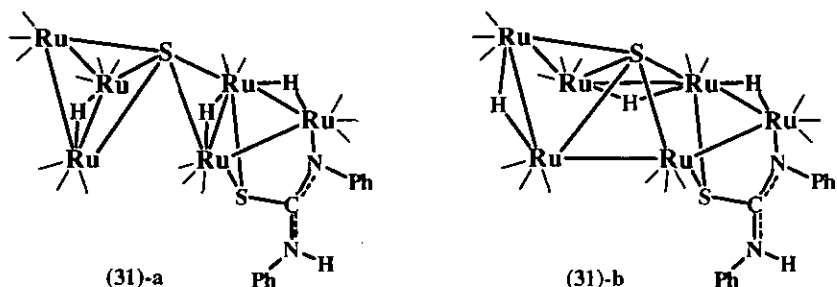


Figure 32: Constitutions proposées (a et b) pour $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**31**)

Si on estime que le soufre apporte six électrons, que le ligand thiourée en apporte cinq et chacun des hydrures un électron, alors en tenant compte des 17 carbonyles et des six atomes de ruthénium, le cluster **31** contient 96 électrons. Si on estime que **31** est électroniquement saturé alors il ne faut que six liaisons métal-métal. Chacune des formulations (31)-a et (31)-b respecte ces règles.

La couleur orange de ce composé rappelle celle de nombreux composés trinocléaires de ruthénium et la représentation **a** composée de deux ossatures trinocléaires reliées par un soufre penta-coordonné pourrait en être une explication. Elle représenterait également une première cristallographique car aucune structure de ce genre n'est connue à ce jour avec des clusters de métaux de transition. La représentation **b** est basée sur la conservation de la conformation 'chaise' de l'ossature métallique mais elle mène à une structure semblant moins probable que **a** car elle nécessite la cassure de deux liaisons ruthénium-ruthénium et la formation d'une autre liaison métal-métal par rapport à la structure proposée pour **30**. Un schéma récapitulatif de tous ces résultats est présenté ci-après (Schéma 11).

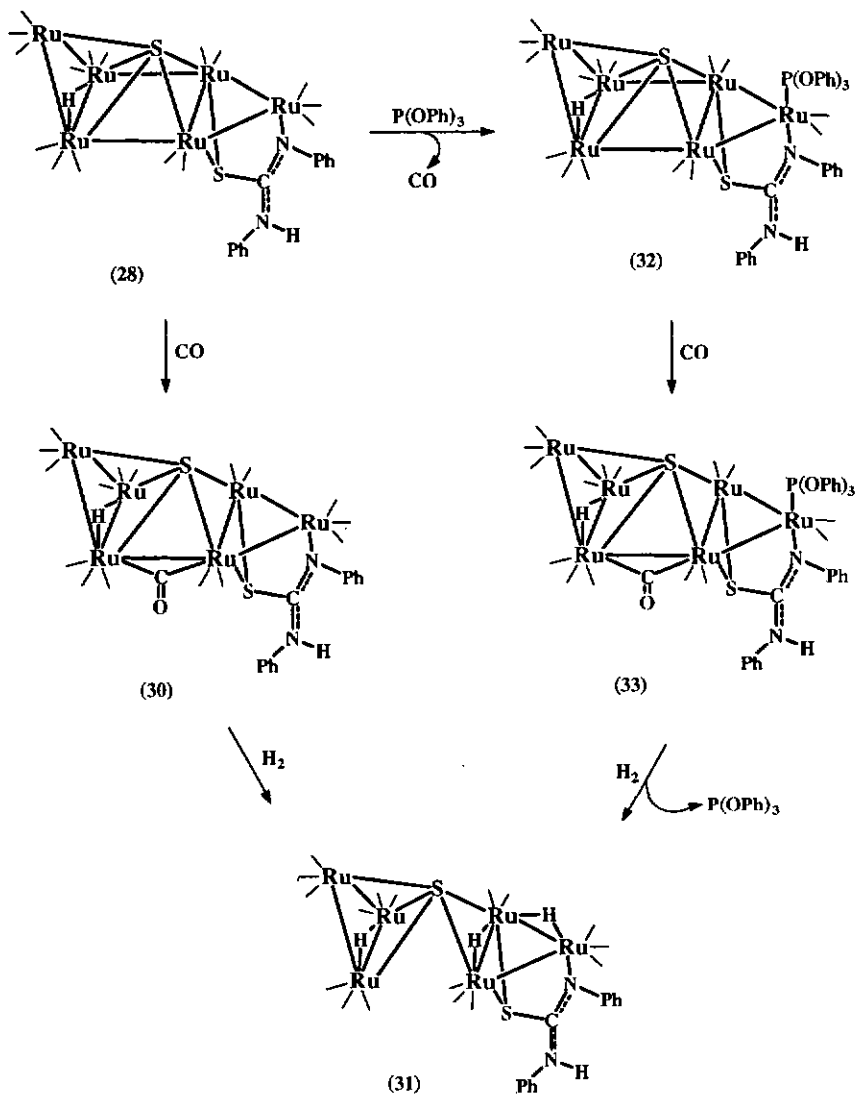
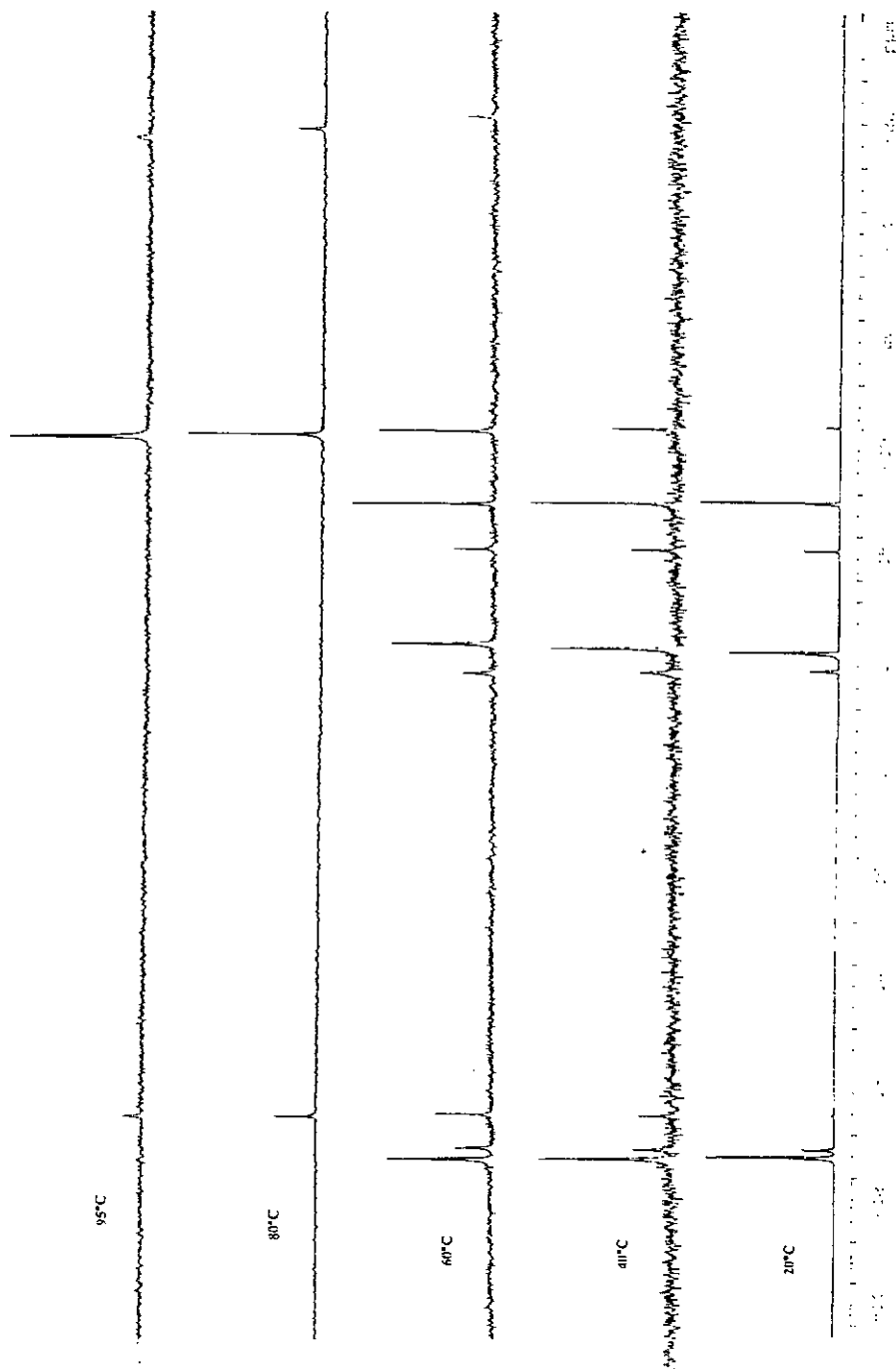


Schéma 11

4. Evolution de **31** sous l'influence de la température

La structure de **31** posant problème, nous avons voulu vérifier que nous n'étions pas en présence de plusieurs isomères dans une même fraction de chromatographie. Dans le spectre RMN ^1H , l'intégration de chacun des singulets dans la région des hydrures étant égale, nous avons voulu forcer la présence de l'un ou l'autre des isomères possibles par activation thermique. La réaction a directement lieu dans le tube RMN. Le composé **31** est mis en solution dans le toluène deutéré et une montée en température est effectuée entre 20°C et 95°C par paliers de 20°. Dès 20°C, un pic supplémentaire à -19.2 ppm est présent, avec une faible intensité. A 40°C puis à 60 °C, son intensité augmente au détriment des autres. A 80°C, une barrière énergétique a sûrement été dépassée car le spectre se simplifie au niveau des hydrures avec un singulet majoritaire à -19.11 ppm. Il est encadré de deux autres signaux à -12.76 et -21.92 ppm. L'augmentation de la température à 95°C confirme ce résultat. La température est ensuite ramenée à 21°C et un nouveau spectre est tracé: le singulet situé à -19.2 ppm est très majoritairement présent et aucun autre des pics hydrures de départ n'est réapparu. Par ailleurs, les signaux des protons restent inchangés mais la solution est passée de l'orange au rouge. Pour confirmer ce résultat, une solution du composé **31** dans l'acétone est chauffée pendant 5h à 50°C, (**31** est plus soluble dans l'acétone que dans le toluène). Le spectre montre qu'un seul hydrure est présent à -18.8 ppm, cette position faisant partie des trois pics hydrures du composé **31** (Figure 33).

Figure 33: Evolution du spectre RMN ^1H de **31** avec la température



En conclusion, malgré ce dernier résultat, il paraît peu probable que **31** soit formé de trois isomères possédant chacun un hydruire caractéristique car **31** est un produit cristallin, qui cristallise sous forme d'aiguilles oranges très fines avec un seul type de cristaux observé. On ne peut donc pas exclure que le composé **31** possède 3 hydrures distincts et que le chauffage de celui-ci en provoque un réarrangement, puis une perte d' H_2 pour mener à un nouveau composé ne contenant plus qu'un seul hydruire, de couleur rouge et on pourrait supposer qu'il s'agit d'un isomère du cluster hexanucléaire **28**.

Conclusions

Toute une famille de clusters tricobalt substitués par des ligands thioéthers couronne $\mu_3\text{-}\eta^3$ -coordonnés au squelette métallique a été synthétisée et caractérisée au cours de ce travail. Ces nouveaux clusters ont montré une grande stabilité vis-à-vis de toute réaction ultérieure visant à substituer un ou plusieurs des six carbonyles équatoriaux restants.

Les structures moléculaires obtenues montrent toutes la conservation de la conformation 'chaise' du ligand soufré ainsi qu'un quasi parallélisme entre le plan formé par les atomes de soufre et celui des atomes de cobalt, quel que soit l'encombrement stérique des substituants alkyles des thioéthers. La présence d'interactions de type liaisons hydrogène entre les atomes de carbone des groupes carbonyles et les substituants aliphatiques des ligands soufrés a été détectée d'après les données cristallographiques. A l'état solide, nous avons pu montrer que les hydrogènes des ligands thioéthers sont, en général, suffisamment polaires pour former des interactions avec les oxygènes des carbonyles des molécules voisines. Ces interactions jouent un rôle important dans l'arrangement des molécules dans les cristaux et dans la stabilité de ces derniers.

Le cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})$ (5) a été testé comme catalyseur d'hydroformylation des alcènes dans les conditions publiées par Ryan, montrant l'activité catalytique du cluster parent $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CPh})$.²⁰ Les résultats obtenus ne montrent que peu ou pas d'hydroformylation de l'éthylène, ni du cyclohexène, dans les conditions décrites par Ryan, et surtout, mettent en évidence la dégradation de la totalité du cluster ainsi que la formation de $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CPh})$. Les résultats peu encourageants obtenus ne nous ont pas

incités à poursuivre ces investigations. Le cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CMe})$ a également fait l'objet de tests pour l'hydrodésulfurisation du thiophène, mais aucune présence de H_2S n'a été détectée ni une quelconque coordination de la molécule organique sur le cluster de cobalt.

Les clusters hexanucléaires de ruthénium ont également fait l'objet d'essais catalytiques, en particulier le composé **28** qui réagit à la fois avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Mais les tests d'hydroformylation de l'éthylène n'ont menés qu'à une destruction totale du cluster, due aux trop fortes conditions opératoires nécessaires à la réaction. Nous pouvons faire ces mêmes conclusions quant aux essais d'hydrodésulfurisation du thiophène par le composé **28**.

Les composés **30** et **33** sont très réactifs, mais surtout très instables et leur cristallisation doit être faite sous atmosphère de monoxyde de carbone, à basse température, pour éviter une trop grande décomposition. Le composé **31**, quoique plus stable à l'état solide, se dégrade très rapidement en solution. Tous ces inconvénients ne nous ont donc pas permis d'obtenir des cristaux de bonne qualité et suffisamment stables pour en déterminer la structure moléculaire. Un travail de cristallisation de ces clusters, ou de dérivés plus stables, reste encore à faire. On pourrait suggérer de remplacer le carbonyle pontant de **30** et **33** par un ligand de petite taille, pouvant se fixer en pont entre deux ruthénium, mais n'ayant pas l'inconvénient de se dé-coordonner aussi facilement que le CO.

VI- Partie expérimentale

I- Appareillage

Les réactions à température ambiante et à reflux ont été effectuées dans des tubes de Schlenk¹¹⁵ sous une atmosphère d'azote. Les réactions de thermolyse et les réactions sous faible pression de gaz ont été exécutées dans des tubes de Schlenk à pression de 100 ml résistants à une pression interne de 8 bars. Pour des réactions nécessitant de plus fortes pressions de gaz, telle la synthèse du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, des autoclaves de 100 ou 500 ml, équipés de doublures de verre, sont utilisés.

La plupart des produits ont été purifiés par chromatographie sur couche épaisse¹¹⁶, en utilisant des plaques de verre de 20x20 cm, recouvertes du support approprié (Al_2O_3 ou SiO_2 ; G/UV₂₅₄, Macherey-Nagel)¹¹⁷ et préalablement chauffées pendant 12h à 130°C. Le produit brut, en solution dans le minimum de dichlorométhane est déposé, suivant une ligne, à 2 cm du bas des plaques. Celles-ci sont ensuite déposées dans une cuve à séparation en verre contenant l'éluant. Après séparation, chacune des fractions est extraite du support à l'aide de dichlorométhane et filtrée sur fritte de verre poreux.

2- Solvants et gaz

Tous les solvants standards ont été purifiés et séchés suivant la méthode de D. Perrin.¹¹⁸ Tous les solvants ont été distillés sous une atmosphère d'azote et stockés sous atmosphère inerte. Les gaz de laboratoire proviennent de Carbagas ou Messer Griesheim et ont été utilisés directement à partir des cylindres, sans aucune purification.

3- Produits de départ

Le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹¹⁹, les clusters trinucéaires $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$) ¹²⁰ et les clusters hexanucléaires $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**28**) ¹¹¹, $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_5\text{-S})[\text{P}(\text{OPh})_3](\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**32**) ¹¹⁴ ont été préparés suivant les méthodes publiées. Tous les autres réactifs proviennent du commerce et ont été utilisés sans autre purification.

4- Analyses physico-chimiques

Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre FT-IR Perkin-Elmer 1720 X en mode transmission, les fréquences sont données en nombre d'onde (cm^{-1}). Les spectres en solution ont été mesurés dans une cellule de CaF_2 . Les spectres à l'état solide ont été enregistrés sous forme de pastilles de KBr. Les intensités sont décrites suivant les abréviations suivantes: vs = very strong (très intense), s = strong (intense), m = medium (moyen), w = weak (faible) et sh = shoulder (épaulement).

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été mesurés à l'aide des spectromètres VARIAN Gemini 200 BB et BRUKER AMX-400. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Les spectres RMN ^1H sont calibrés sur le signal du solvant non deutéré résiduel, ces solvants (deutérés à 99.8%) proviennent de ICN Chemicals. La multiplicité des signaux est donnée

suivant les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet et m = multiplet.

Analyses structurales aux rayons-X

Les mesures de monocristaux ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Stoe-Siemens AED 2, avec un rayonnement Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å) et un monochromateur au graphite. Les mesures à basse température ont été faites sous contrôle de la température par flux d'azote. Les données structurales ont été analysées par les paquets de programmes SHELXS¹²¹, SHELXL¹²² et NRCVAX¹²³ à partir des paquets de données obtenus sur le cluster VAX du Centre de Calcul de l'Université de Neuchâtel. Les structures ont été dessinées grâce aux programmes PLUTO¹²³, ZORTEP¹²⁴ ou SHAKAL¹²⁵. Pour chaque composé caractérisé, les tableaux de distances et angles de liaisons les plus importants ainsi que le dessin des molécules figurent dans la partie générale et les données supplémentaires sont répertoriées dans le chapitre VII. L'intégralité des données des structures publiées dans la littérature a été déposée au Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Angleterre).

Spectres de masse

Les spectres de masse ont été mesurés par le professeur T. A. Jenny de l'Université de Fribourg, Fribourg (Suisse).

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés ont été effectuées au Mikroelementaranalytisches Laboratorium, ETH, Zurich (Suisse).

5- Synthèses

5.1- Synthèse de $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ (1)

Une solution de $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$ (100 mg, 0.193 mmol) et de disulfure de tétraéthylthiurame (120 mg, 0.500 mmol) dans le THF (20 ml) est portée à reflux pendant 2h30. Après évaporation du solvant, le résidu est repris dans le minimum de dichlorométhane et chromatographié sur couches épaisses de SiO_2 . L'élution avec le mélange dichlorométhane: hexane 1:1, fournit 3 bandes. La première, brune, est constituée de $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$ n'ayant pas réagi, la seconde de couleur rose n'a pu être identifiée et la troisième, verte, contient le composé **1** (100 mg, 60%).³⁰

5.2- Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})(^i\text{BuNC})$ (2)

Une solution de $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$ (50 mg, 0.097 mmol) et de di-tertiobutylthiourée (19 mg, 0.101 mmol) dans le toluène (15 ml) est chauffée à 100°C pendant 3 h dans un tube de Schlenk à pression. Après évaporation du solvant, le résidu est repris dans 2 ml d'hexane, filtré sur coton et chromatographié sur plaques de SiO_2 en utilisant l'hexane comme éluant. Le produit **2** est extrait de la deuxième fraction, de couleur brune, alors que la première est

constituée de $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$ n'ayant pas réagi. Le composé 2 cristallise par évaporation de l'hexane (11 mg, 20%).



Trouvé: C, 42.53; H, 2.72; N, 2.44; Calculé: C, 41.91; H, 2.46; N, 2.44.

5.3- Synthèse des composés 3-24

Les ligands dérivés du 6S3 sont synthétisés suivant la méthode publiée par J. J. Edema et les données spectroscopiques de ces ligands sont résumées dans la partie générale.⁷⁸ Tous les composés 3-24 ont été préparés suivant une des trois méthodes suivantes et les informations complémentaires (méthode et ligand utilisés, rendement et analyses élémentaires) sont données dans le Tableau 26.

Méthode A

Un mélange du cluster de cobalt (100 mg) et du thioéther couronne (1 équivalent) est porté à reflux dans le THF (20 ml). Après refroidissement de la solution, le solvant est évaporé à sec et le résidu lavé deux fois avec 5 ml d'hexane pour enlever les produits de départ n'ayant pas réagi. Le produit désiré est extrait deux fois avec 5 ml de dichlorométhane et cette solution filtrée. Une diffusion lente de 25 ml d'hexane dans la solution de dichlorométhane permet la cristallisation du produit.

Méthode B

Un mélange du cluster de cobalt (100 mg) et du thioéther couronne (1 équivalent) est porté à reflux dans l'heptane (20 ml). Le précipité rouge-brun formé est filtré à chaud sur fritté en maintenant le montage sous azote. Il est ensuite dissous dans 8 ml de dichlorométhane et la diffusion lente de 10 ml d'heptane dans cette solution permet la cristallisation du produit désiré.

Méthode C

Un mélange du cluster de cobalt (100 mg) et du ligand (1 équivalent) est porté à reflux dans le THF. Le solvant est évaporé à sec et le résidu chromatographié sur plaques de SiO_2 . L'élution avec le mélange dichlorométhane: hexane 3:2 donne trois fractions: la première est constituée du cluster parent n'ayant pas réagi, la seconde n'a pas été identifiée et la troisième, extraite avec du dichlorométhane, donne le produit désiré. La lente évaporation d'un mélange de dichlorométhane-hexane mène à la formation de cristaux.

Tableau 26

Données expérimentales, méthodes de synthèse et analyses élémentaires des composés 3-24

Composé	Méthode/Ligand (Temps/h)	Formule	% C (trouvé)	% H (trouvé)	
3	A (5)	66 mg (59%)			
4	B (5)	72 mg (64%)			
5	C (4)	35 mg (32%)			
6	C (2)	42 mg (37%)			
7	C (7)	36 mg (31%)			
8	C (3)	32 mg (29%)			
9	B (3)	65 mg (56%)			
10	C (6)	35 mg (30%)			
11	C (3)	81 mg (70%)			
12	C (3.5)	63 mg (51%)			
13	B (5)	75 mg (62%)			
14	C (6)	35 mg (30%)			
15	A (4)	60 mg (46%)			
16	B (5)	79 mg (60%)			
17	C (4)	39 mg (31%)			
18	A (4.5)	54 mg (43%)			
19	C (6)	82 mg (48%)			
20	C (5.5)	80 mg (50%)			
21	B (3.5)	65 mg (62%)			
22	B (3.5)	58 mg (50%)			
23	B (1.5)				
24	B (1.5)				

a) I: 1,3,5-trithiane, II: 2-méthyle-1,3,5-trithiane, III: 2,4-diméthyle-1,3,5-trithiane, IV: 2-méthyle-4-éthyle-1,3,5-trithiane, IV: 2,4,6-triméthyle-1,3,5-trithiane, VI: 2-benzyle-1,3,5-trithiane, VII: 2,4,6-tribenzyle-1,3,5-trithiane, VIII: 1,4,7-trithiaeyclononane, IX: 1,4,7-trithiaeyclodécane.

5.4- Synthèse de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})[\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ (25)

Une quantité précisément pesée de AlCl_3 (27 mg, 0.2 mmol) est préalablement séchée pendant une nuit. Elle est ensuite dissoute dans 5 ml de CH_2Cl_2 et la solution est refroidie à 0°C avant l'addition de CH_3COCl (14 μl , 0.2 mmol). Après 10 mn d'agitation à cette température, une solution de $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-6S3})$ (100 mg, 0.2 mmol) est additionnée goutte à goutte et le mélange est maintenu à 0°C pendant 15 mn après la fin de l'addition. Après 2 h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans 30 ml d'eau glacée. Après décantation, le produit **25** est extrait de la phase aqueuse avec (10+5) ml de CH_2Cl_2 et séché sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, on obtient 82 mg (67%) d'un solide brun (**25**).

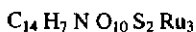
Libération de l'acide 4-acéthyle benzoïque

La totalité du composé **25** (82 mg, 0.13 mmol) est dissoute dans un mélange acétone: eau 9:1. 10 équivalents de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (0.7 g, 1.3 mmol) sont ajoutés par portions au mélange réactionnel vigoureusement agité. Après 1 h d'agitation, l'acétone est évaporée. L'acide est ensuite extrait de la phase aqueuse avec 2x5 ml d'acétate d'éthyle, séché sur MgSO_4 et l'évaporation du solvant fournit 46 mg de produit brut.

5.5-Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SMe})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{SC})$ (26)

Une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.16 mmol) et de 4,5-dihydro-2-(méthylthio)thiazole (17 μl , 0.16 mmol) dans le THF (20 ml) est portée à reflux pendant 2 h. Après refroidissement de la solution, le solvant est évaporé et le résidu dissous dans le

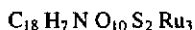
minimum de dichlorométhane avant d'être chromatographié sur plaques d'alox (éluant: dichlorométhane: heptane 1:2). Le produit **26** est extrait de la deuxième bande avec de l'hexane (52 mg, 45%) et cristallise sous forme de cristaux jaune vif.



Trouvé: C, 23.73; H, 0.94; N, 1.92; Calculé: C, 23.48; H, 0.98; N, 1.95.

5.6- Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SMe})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})$ (**27**)

Une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.16 mmol) et de 2-(méthylthio)benzothiazole (29 mg, 0.16 mmol) est portée à reflux pendant 1h30. Après refroidissement de la solution et évaporation du solvant, le résidu est repris dans le minimum de dichlorométhane et chromatographié sur plaques d'alox (éluant: dichlorométhane: cyclohexane 1:5). Des quatre bandes obtenues, la troisième est extraite avec du cyclohexane et le produit **27** cristallise à température ambiante sous forme de cristaux jaune vif (60 mg, 49%).

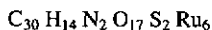


Trouvé: C, 28.58; H, 1.03; N, 1.84; Calculé: C, 28.28; H, 0.92; N, 1.83.

5.7- Synthèse de $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**31**)

Une solution de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**30**) (70 mg, 0.052 mmol) dans 20 ml de CH_2Cl_2 est placée dans un autoclave et mise sous pression de 20 bar d'hydrogène. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution résultante est concentrée et chromatographiée sur couche épaisse dans un mélange CH_2Cl_2 : cyclohexane 30: 40. La première fraction est constituée de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, la seconde de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-$

S)(μ_3 - η^2 -SCNHPPhNPh) (**28**), la troisième d'un reste de **30** n'ayant pas réagit et la dernière fraction fournit le composé **31** sous forme d'un solide orange (41 mg, 59%).



Trouvé: C, 26.85; H, 1.18; N, 2.03; Calculé: C, 26.79; H, 1.05; N, 2.08.

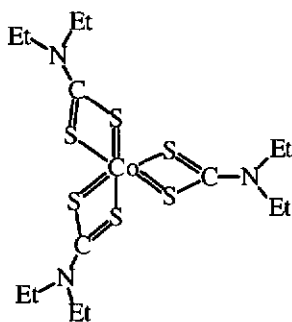
Note

Les composés (μ_2 -H)Ru₆(μ_2 -CO)(CO)₁₆(μ_5 -S)(μ_3 - η^2 -SCNHPPhNPh) (**30**) et (μ_2 -H)Ru₆(μ_2 -CO)(CO)₁₅(μ_5 -S)[P(OPh)₃](μ_3 - η^2 -SCNHPPhNPh) (**33**) ont été synthétisés *in situ* par barbotage de monoxyde de carbone dans une solution dichlorométhanique de (μ_2 -H)Ru₆(CO)₁₆(μ_5 -S)(μ_3 - η^2 -SCNHPPhNPh) (**28**) et de (μ_2 -H)Ru₆(CO)₁₅(μ_5 -S)[P(OPh)₃](μ_3 - η^2 -SCNHPPhNPh) (**32**) respectivement comme décrit par L. Hoferkamp.¹⁸

VII Résumé

Le présent travail a eu pour but d'étudier la réactivité de clusters trinucéaires de cobalt et de ruthénium avec des molécules organiques contenant des atomes de soufre, mettant ainsi en évidence de nouveaux modes de coordination et surtout la stabilisation que peut apporter la coordination sur une ossature métallique.

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à la réactivité des complexes du type $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ où R est un halogène (Cl) ou un organyle (Me, Ph). Ces clusters réagissent sous activation thermique avec le disulfure de tétraéthylthiurame pour donner un complexe mononucléaire de cobalt, à savoir $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (1).

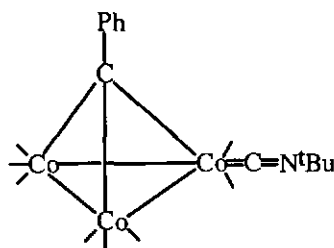


(1)

Le composé **1**, précédemment synthétisé par P. C. Healy *et al.* par une autre voie, cristallise très bien sous forme de cubes vert foncé. La molécule possède une symétrie C_3 et est décrite comme un octaèdre déformé dont les six sommets sont constitués par les atomes de soufre,

l'atome de cobalt étant positionné au centre. Ce complexe montre une grande stabilité vis-à-vis d'une évolution par activation thermique et ne permet pas de réactivité ultérieure.

Les clusters $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ réagissent également avec la ditiobutylthiourée $\text{SC}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ sous activation thermique, mais les 100°C nécessaires à la réaction provoque la cassure du ligand organique qui se coordonne sur un des centres métalliques sous forme d'un ligand isonitrile.



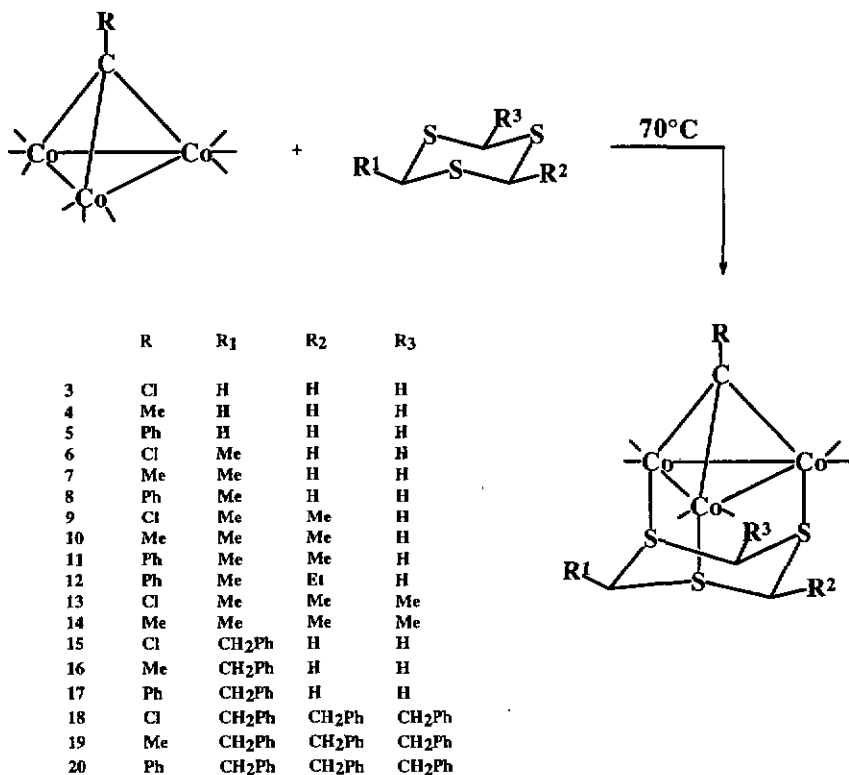
(2)

La synthèse du composé 2 a été préalablement décrite à partir du même cluster tricobalt et du tertibutylisonitrile, mais sans structure moléculaire. Comme le montre la radiocristallographie, la substitution d'un des carbonyles du cluster parent par un ligand isonitrile, ne perturbe que très peu la structure moléculaire du squelette de base CCo_3 , dont les trois atomes métalliques forment un triangle pratiquement équilatéral. La liaison CN du fragment isonitrile a un caractère de double liaison.

Nous avons poursuivi cette étude avec quelques membres de la famille des thioéthers couronne. Le plus petit de tous, le 1,3,5-trithiacyclohexane (6S3) possède la conformation 'chaise' du cyclohexane. La substitution d'un des hydrogènes des groupements CH_2 par un

groupement alkyle se fait facilement et s'opère toujours en position équatoriale. Ceci nous a permis de synthétiser quelques dérivés alkylés du 6S3 possédant un environnement stérique plus ou moins encombré.

Le 6S3 et ses dérivés possèdent la taille idéale pour se coordonner de manière faciale sur la base d'un cluster trinucléaire de cobalt et c'est toujours ce type de coordination qui a été observé, quelque soit l'encombrement stérique du thioéther couronne.

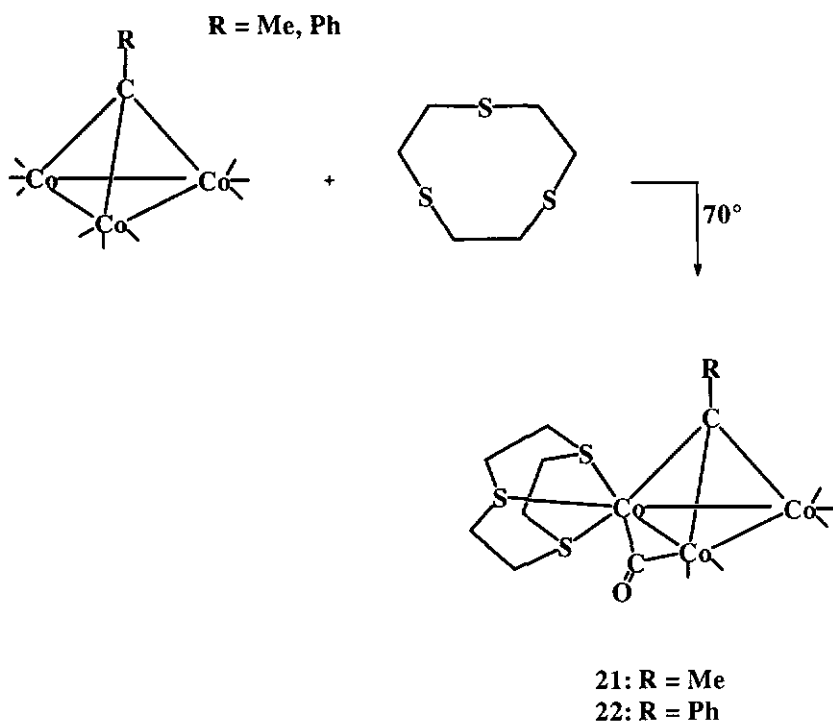


Les produits ainsi obtenus **3-20** montrent tous le même type de spectre infra-rouge, quelque soit le substituant sur la coiffe carbénique et quelque soit la substitution effectuée sur le thioéther couronne. Dans aucun cas nous n'avons observé la formation de carbonyle pontant.

Une analyse moléculaire aux rayons X a été effectuée pour quelques composés substitués soit par le **6S3** soit par un de ses dérivés. Ces structures montrent toutes que le squelette Co_3C pyramidal des clusters parents est préservé avec des angles et des longueurs de liaisons très proches. Pour chacune de ces familles de clusters, la conformation 'chaise' du **6S3**, et de ses dérivés, est conservée après la coordination sur l'ossature métallique et le plan formé par les trois atomes de soufre est approximativement parallèle à celui des trois atomes de cobalt.

Les structures cristallines de ces composés ont été comparées en terme d'arrangement spatial et d'interactions de liaisons hydrogènes du type $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Cette étude nous permet de visualiser comment les molécules s'organisent dans un cristal afin d'en optimiser l'occupation dans l'espace.

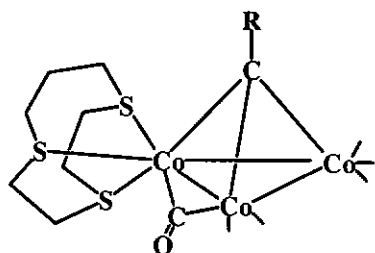
Par la suite, pour compléter cette étude avec les thioéthers couronnes, nous nous sommes intéressés au 1,4,7-trithiacyclononane (**9S3**) qui contient maintenant un groupement $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ entre chaque atome de soufre. Ce dernier adopte une symétrie C_3 avec les atomes de soufre pointant vers le centre de la cavité. La coordination du **9S3** sur les clusters de cobalt se fait également sous activation thermique mais elle implique la substitution de trois carbonyles situés sur le même atome métallique.



La structure moléculaire de **21** montre que le triangle métallique a perdu sa symétrie équilatérale suite à la coordination du 9S3 et que le carbone apical n'est plus positionné tout à fait au centre de ce triangle. Contrairement aux thioéthers précédents, cette coordination a provoqué la formation d'un carbonyle pontant asymétriquement positionné entre deux atomes métalliques. De plus, le plan formé par les trois atomes de soufre est maintenant pratiquement perpendiculaire à celui des trois atomes de cobalt.

Cette étude concernant les thioéthers couronnes s'est achevée avec le ligand 1,4,7-trithiacyclodécane (10S3) qui se différencie du 9S3 par l'introduction d'un groupement CH_2 supplémentaire, perdant ainsi la symétrie d'axe C_3 du 9S3. De même que le 9S3, le 10S3 se

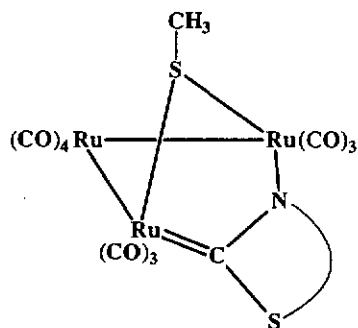
coordonne sur les clusters de cobalt sous activation thermique avec une substitution de trois carbonyles sur un même atome de cobalt et la formation d'un carbonyle pontant.



23: R = Me

24: R = Ph

En second lieu, notre étude s'est portée sur la réactivité du cluster triruthénium $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec des dérivés de l'acide carbonimidodithioïque: le 2-(méthylthio)-2-thiazoline et le 2-(méthylthio)-benzothiazole. Un mélange équimolaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et du carbonimidodithioate adéquat mène, dans le THF à reflux, à la formation des clusters 26 et 27.

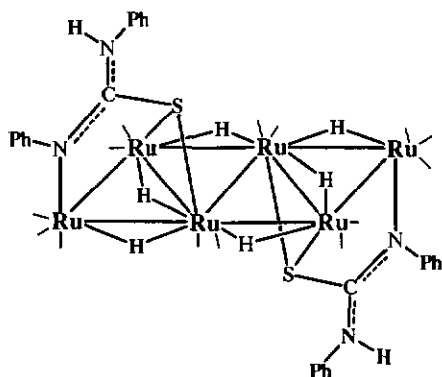


26 :  = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

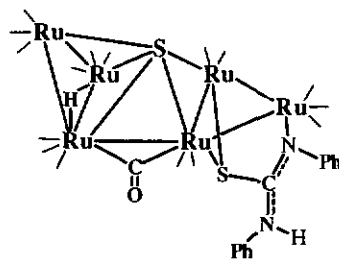
27 :  = $-\text{C}_6\text{H}_4-$

La structure moléculaire de **27** montre que la molécule consiste en une ossature de trois atomes de ruthénium arrangée en triangle ouvert. L'arête ouverte est pontée par des fragments μ_2 -SMe et μ_2 - η^2 -aminyliocarbène qui sont fixés en tant que ligands à trois électrons au cluster trinucéaire.

Enfin, pour compléter ce travail et poursuivre de précédents travaux effectués dans ce domaine au sein de notre laboratoire, nous avons étudié la réactivité d'un composé issu de la réaction du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la diphenylthiourée $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$ (**28**). L'ossature métallique de ce composé rappelle la conformation 'sofa' du cyclohexane. Sur cette ossature sont coordonnés: un soufre penta-coordonné à cinq atomes de ruthénium, un ligand μ_3 - η^2 -diphenylthiourée et un hydru pontant provenant d'une activation C-H de la diphenylthiourée au cours de la réaction. Ce composé **28** dont l'ossature de base est peu commune, montre une réactivité assez forte vis-à-vis des petites molécules gazeuses. En effet, sous faible pression d'hydrogène, il mène à un cluster hexanucléaire contenant six hydru pontants (**29**) alors que sous atmosphère de monoxyde de carbone, il additionne une molécule de CO qui se coordonne en pont (**30**).



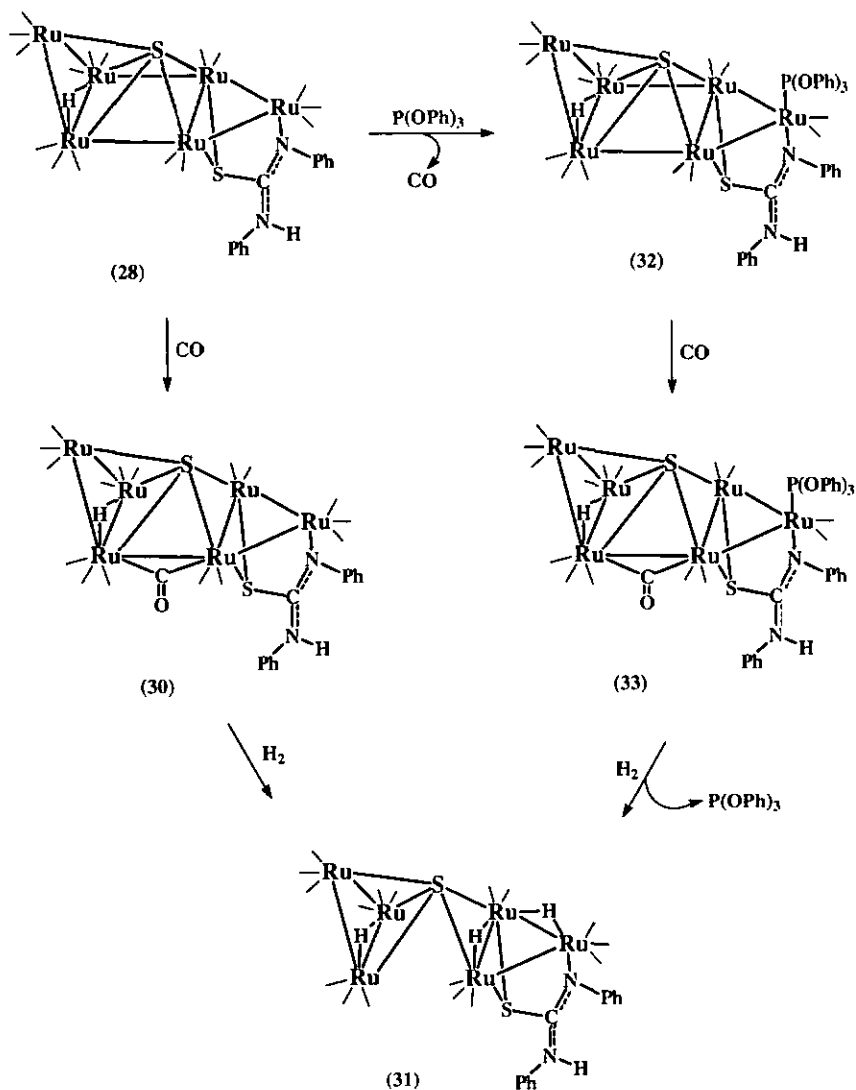
(29)



(30)

La constitution de **30** est fondée sur les caractéristiques IR, RMN ^1H et des résultats de spectroscopie de masse et de l'analyse élémentaire. Nous avons voulu vérifier si **30** soumis à une pression d'hydrogène pouvait reformer **29** via l'intermédiaire **28**. En exposant le composé **30** à une pression moyenne d'hydrogène pendant une nuit, on obtient le composé **31** pour lequel les données IR, RMN ^1H et de spectrométrie de masse sont en accord avec la formulation $(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh})$.

Dans le but d'observer un couplage entre un des ces hydrures et un ligand phosphoré, situé sur une position connue du cluster **28**, nous avons élargi cette réaction au composé de monosubstitution **32**, résultant de la réaction du triphénylphosphite avec le cluster **28**. Ce composé **32** montre une réactivité tout à fait similaire à celle de **28** quand il est soumis à une faible pression de monoxyde de carbone. Un produit de couleur bleu se forme dont la constitution **33** est déduite des données IR, RMN ^1H et ^{31}P . Finalement, en exposant **33** à une faible pression d'hydrogène pendant une nuit, on obtient un composé orange ayant les mêmes caractéristiques infra-rouge et RMN ^1H que **31** avec disparition dans le spectre RMN ^{31}P du

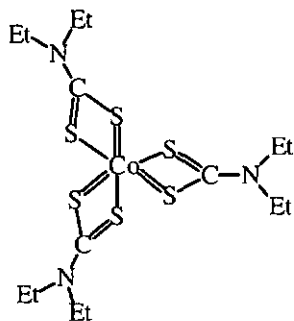


singulet relatif à P(OPh)_3 . On en déduit que c'est à nouveau le composé 31 qui s'est formé avec l'exclusion du ligand phosphite au cours de la réaction.

VII Summary

The goal of the present work was to study the reactivity of trinuclear cobalt and ruthenium clusters with organic molecules containing sulfur atoms, thus showing new coordination modes and particularly, the stabilisation achieved by the coordination to a metallic skeleton.

At first, we investigated the reactivity of complexes of the type of $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ in which R is an halogen atom (Cl) or an organyl fragment (Me, Ph). These clusters react under thermal conditions with tetraethylthiuram disulfide to give a mononuclear complex of cobalt $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (**1**).

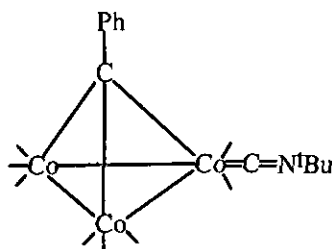


(1)

Compound **1**, previously synthesised by P. C. Healy *et al.* by an other way, crystallises very well as deep green bricklets. The molecule possesses C_3 symmetry and is described as a deformed octahedron whose six vertices are defined by the sulfur atoms, the cobalt atom

being situated in the centre. This complex shows a great stability towards thermal activation and does not permit any subsequent reactivity.

The clusters $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CR}$ react also with the ditertiobutylthiourea $\text{SC}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ under thermal conditions, but the 100°C requested for the reaction cause the break of the organic ligand which coordinate as an isonitrile ligand on one of the metal centres.



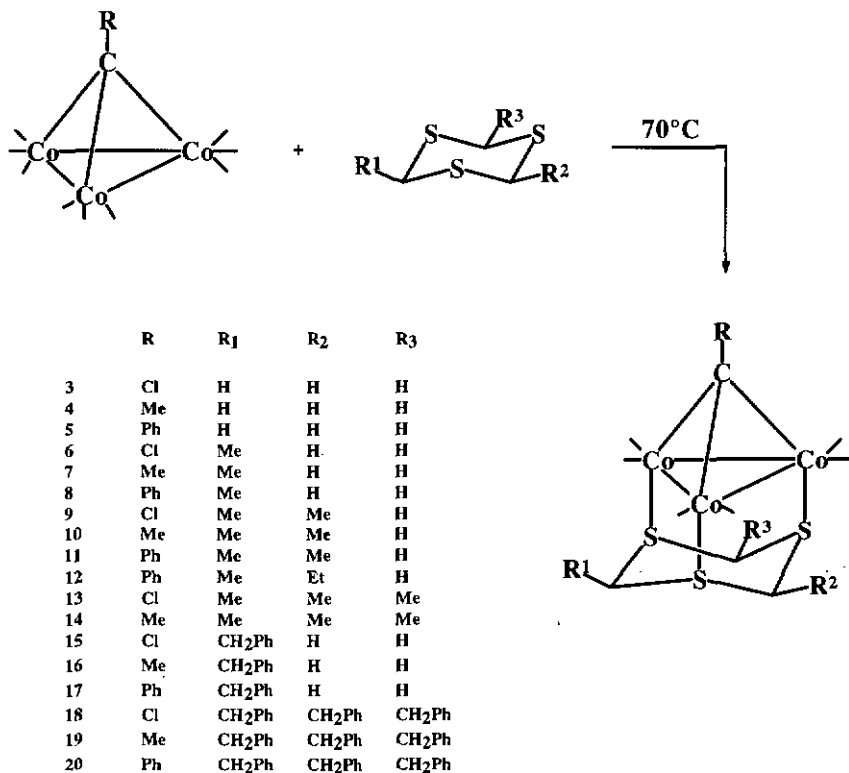
(2)

The synthesis of compound 2 has already been described from the same tricobalt cluster and the tertibutylisonitrile, but no molecular structure was reported. As shown by X-ray crystallography, the substitution of one carbonyl of the parent cluster with an isonitrile ligand does not disrupt the molecular structure of the basic skeleton Co_3 whose three metal atoms form a practically equilateral triangle. The CN bond of the isonitrile fragment has double bond character.

We pursued this study with a few members of the crown thioether family. The smallest, 1,3,5-trithiacyclohexane (6S3) has the chair-like configuration of cyclohexane. The substitution of one hydrogen atom of the CH_2 fragments by an alkyl fragment is easily

achieved and always occurs in an equatorial position. This allowed us to synthesise several alkylated derivatives of 6S3 having a sterical environment more or less bulky.

The 6S3 and its derivatives have the ideal size to coordinate the base of a trinuclear cobalt cluster in a facial manner and this kind of coordination was always observed, whatever the sterical environment of the crown thioether was.

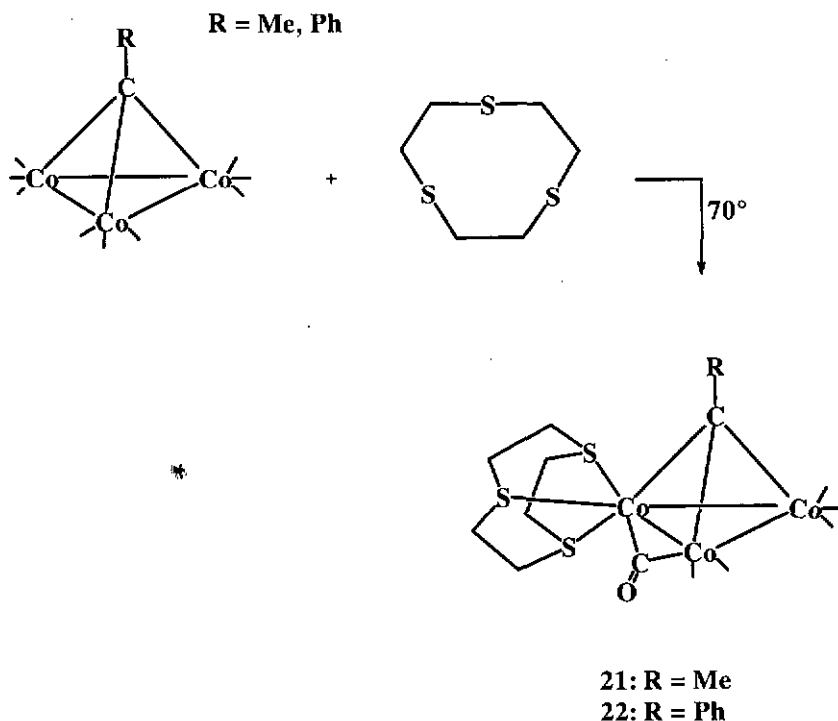


All the products obtained, **3-20**, show the same infrared pattern in the $\nu_{\text{C=O}}$ region, irrespective of the substituent on the carbyne carbon and the substitution at the crown thioether. In no case we observed the formation of bridging carbonyls.

An X-ray structure analysis was carried out for several clusters substituted with either the **6S3** or one of its derivatives. All molecular structures show that the pyramidal Co_3C skeleton of the parent clusters is preserved with similarly bond lengths and bond angles. For each one of these different cluster families, the chair conformation of the **6S3** and its derivatives is preserved after the coordination on the metal framework and the plane formed by the three sulfur atoms is approximately parallel to the one of the three cobalt atoms.

Crystal structures of those compounds were compared in term of spatial arrangement and hydrogen bonding interactions of the $\text{C-H}\cdots\text{O}$ type. This study enables us to visualise how the molecules are organised in a crystal to optimise the spatial occupation.

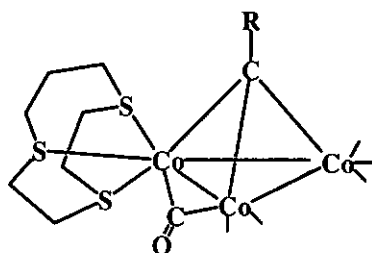
Afterwards, in order to complete this study of crown thioethers, we were interested in the 1,4,7-trithiacyclononane (**9S3**) which contains a fragment $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ between each sulfur atom. The **9S3** adopts a C_3 symmetry with all sulfur atoms pointing at the middle of the cavity. The coordination of the **9S3** on these cobalt clusters occurs under thermal conditions as well, but it implies the substitution of three carbonyl ligands at the same cobalt atom.



The molecular structure of **21** shows that the metallic triangle has lost its equilateral symmetry as a result of the coordination of 9S3 and the apical carbon is no longer situated exactly in the middle of this triangle. Contrary to previous crown thioethers, this coordination causes the formation of a bridging carbonyl asymmetrically positioned between two metal atoms. Moreover, the plane formed by the three sulfur atoms is now practically perpendicular to the plane of the three cobalt atoms.

This study concerning crown thioethers was completed with 1,4,7-trithiacyclodecane (10S3) which differs from 9S3 by the introduction of one supplementary CH_2 group, thus losing the C_3 symmetry of 9S3. As 9S3, 10S3 coordinates on cobalt clusters under thermal

conditions with the substitution of three carbonyls on the same cobalt atom and formation of a bridging carbonyl).

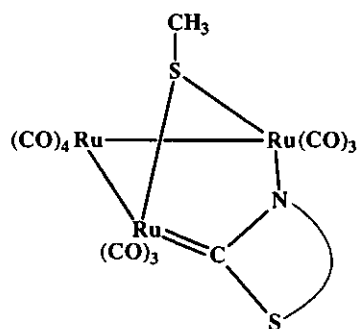


23: R = Me

24: R = Ph

#

Secondly, our study pointed to the reactivity of the triruthenium cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with two derivatives of carbonimidodithioic acid: the 2-(methylthio)-2-thiazolin and the 2-(methylthio)-benzothiazol. An equimolar mixture of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and the appropriate carbonimidodithioate gives, in refluxing THF, the clusters 26 and 27.

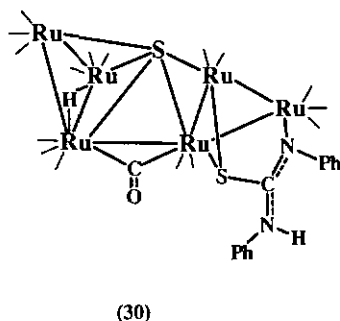
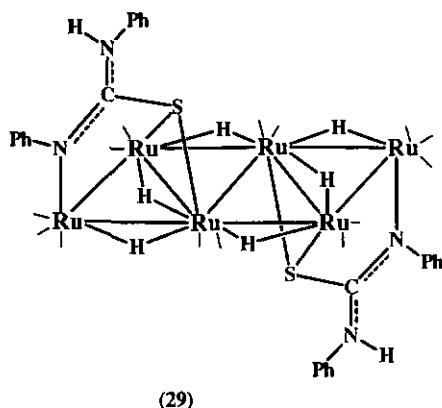


26 :  = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

27 :  = $-\text{C}_6\text{H}_4-$

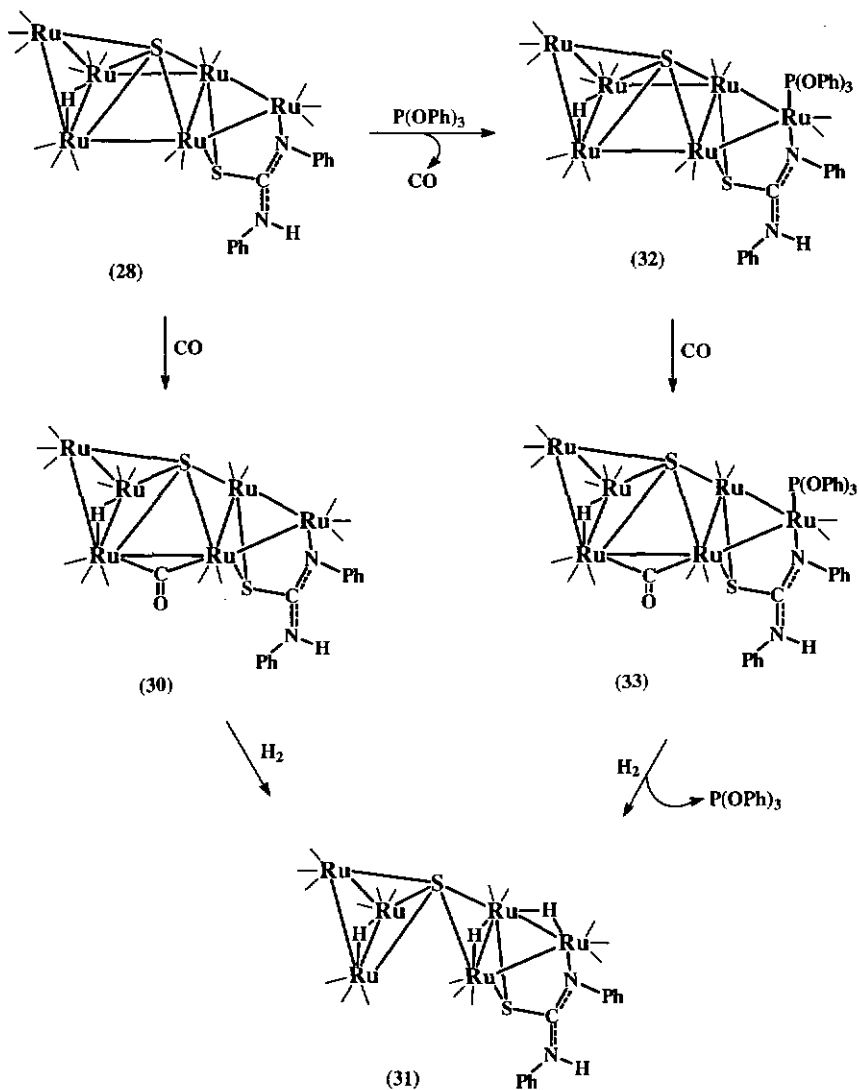
The molecular structure of **27** shows that the molecule consists of a three ruthenium atom framework arranged as an open triangle. The open edge is bridged by the fragments μ_2 -SMe and μ_2 -aminyliocarbonyl which are linked by three-electron donor ligands to the trinuclear cluster.

Finally, to complete this work and to pursue some previous researches done on this subject in this laboratory, we studied the reactivity of a compound obtained by the reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with diphenylthiourea (μ_2 -H) $\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPhNPh}$) (**28**). The metal framework of this compound can be compared to the chair-like conformation of cyclohexane. The metal skeleton carries a sulfur atom penta-coordinated to five ruthenium atoms, a $\mu_3\text{-}\eta^2$ -diphenylthioureato ligand and a bridging carbonyl coming from a C-H activation of the diphenylthiourea during the reaction. This compound **28** with a very rare framework geometry shows a strong reactivity towards small molecules. In fact, exposing **28** to a weak pressure of hydrogen, hexanuclear cluster containing six bridging hydrides (**29**) is formed, whereas, under a weak pressure of carbon monoxide an hexanuclear cluster containing a bridging carbonyl ligand (**30**) is obtained.



The composition of compound **30** is based on IR and ¹H NMR data and mass spectroscopy and elemental analysis results. We wanted to know if compound **30**, exposed to hydrogen under pressure, could give back compound **29** via the intermediate **28**. By exposing compound **30** to a medium hydrogen pressure over night, compound **31** is obtained whose ¹H NMR and IR data and mass spectrometry results agree with the formula (μ₂-H)₃Ru₆(CO)₁₇(μ₅-S)(μ₃-η²-SCNHPhNPh).

With the aim to observe a coupling constant between one of these hydride and a phosphorous ligand situated at a known position of cluster **28**, we did the same reaction with compound **32**, the triphenylphosphite derivative of **28**. Compound **32** shows a similar reactivity as **28** when exposed to a weak pressure of carbon monoxide. A blue product **33** is formed, whose composition is based on IR, ¹H and ³¹P NMR data. Finally, by exposing **33** overnight to a weak pressure of carbon monoxide, an orange compound is obtained having the same characteristics as **31** in its infra-red and ¹H NMR spectra with disappearance of the singlet related to P(OPh)₃ in its ³¹P NMR spectrum.



The formation of **31** from **33** reveals that the uptake of hydrogen must imply the expulsion of the phosphite ligand.

VIII Références

- ¹ R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal.*, 1994, **86**, 287.
- ² C. Bianchini, V. Herrera, M. V. Jimenez, A. Meli, R. Sánchez-Delgado et F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8567.
- ³ C. M. Friend et J. T. Roberts, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 394.
- ⁴ R. Prins, V. H. J. de Beer et G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1989, **31**, 1.
- ⁵ R. J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **105**, 61.
- ⁶ a) S. C. Hockett, L. L. Miller, R. A. Jacobson et R. J. Angelici, *Organometallics*, 1988, **7**, 686.
b) J. Chen, Y. Su, R. A. Jacobson et R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **428**, 415.
- ⁷ a) J. W. Benson et R. J. Angelici, *Organometallics*, 1992, **11**, 922.
b) R. A. Sánchez-Delgado, V. Herrera, C. Bianchini, D. Masi et C. Mealli, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3766.
- ⁸ F. A. Cotton et R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York, 1982.
- ⁹ E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker et W. R. Pretzer, *Chem. Rev.*, 1979, **79**(2), 91.
- ¹⁰ B. F. G. Johnson, M. Gallup et Y. V. Roberts, *J. Mol. Catal.*, 1994, **86**, 51.
- ¹¹ G. Süß-Fink et G. Meister, *Adv. Inorg. Chem.*, 1993, **35**, 41.
- ¹² W. D. Jones et R. M. Chin, *Organometallics*, 1992, **11**, 2698.
- ¹³ A. Ogilvy, M. Draganjac, T. B. Rauchfuss et S. R. Wilson, *Organometallics*, 1988, **7**, 1171.

-
- ¹⁴ A. Arce, P. Arrojo, A. J. Deeming et Y. de Sanctis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 2423.
- ¹⁵ A. Arce, communication personnelle.
- ¹⁶ U. Riaz, O. Cumow et M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1416.
- ¹⁷ U. Bodensieck, *Thèse de doctorat*, Université de Neuchâtel, 1992.
- ¹⁸ L. Hoferkamp, *Thèse de doctorat*, Université de Neuchâtel, 1995.
- ¹⁹ W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **172**, 415.
- ²⁰ R. C. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1986.
- ²¹ M. J. Don, H-Y. Chien et R. G. Richmond, *J. Mol. Catal.*, 1994, **88**, 133.
- ²² R. Bartsch et C. Tanelian, *J. Catal.*, 1974, **35**, 353.
- ²³ D. R. Kilanowski et B. C. Gates, *J. Catal.*, 1980, **62**, 70.
- ²⁴ G. D. Galpern, in S. Gronowitz, Ed., *Thiophene and its Derivatives*, **Part I**, Wiley, New York, 1985.
- ²⁵ C. U. Pittman, Jr et R. C. Ryan, *CHEMTECH*, 1978, **8**, 170.
- ²⁶ A. J. Deeming et R. Vaish, *J. Organomet. Chem.*, **460**, 1993, C8.
- ²⁷ a) A. J. Deeming, K. I. Hardcastle et M. Karim, *Inorg. Chem.*, **31**, 1992, 4792..
b) A. J. Deeming et M. Karim, *Polyhedron*, **10**, 1991, 837.
- ²⁸ P. F. Gilletti, D. A. Femec, F. I. Keen et T. M. Brown, *Inorg. Chem.*, **31**, 1992, 4008.
- ²⁹ L. Ricard, J. Estienne et R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **12**, 1973, 2182.
- ³⁰ P. C. Healy, J. W. Connor, B. W. Skelton et A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **43**, 1990, 1083.
- ³¹ P. C. Healy, J. V. Hanna, N. V. Duffy, B. W. Skelton et A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **43**, 1990, 1335.
- ³² S. Merlino, *Acta Cryst.*, **B24**, 1968, 1441.
- ³³ T. Brennan et I. Bernal, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1969, 443.

- ³⁴ J. P. Fackler, T. Moyer, J. A. Costamagna, R. Latorre et J. Granifo, *Inorg. Chem.*, **26**, 1987, 836.
- ³⁵ R. D. Sauerbrunn et E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1953, 3554.
- ³⁶ F. Cristiani et A. Diaz, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 1977, L7.
- ³⁷ U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 1603.
- ³⁸ U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 255.
- ³⁹ U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 267.
- ⁴⁰ J. Newman et A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 2549.
- ⁴¹ P. M. Treichel, *Adv. Organometallic Chem.*, **11**, 1973, 21.
- ⁴² B. de Montauzon et R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, **54**, 1973, 291.
- ⁴³ R. Deschenaux, C. Masoni, H. Stoeckli-Evans, S. Vaucher, J. Ketterer, R. Steiger et A. L. Weisenhorn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1051.
- ⁴⁴ P. W. Sutton et L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1967, 261.
- ⁴⁵ A. W. Hofmann, *Ann.*, **145**, 1868, 360.
- ⁴⁶ N. F. Moerman et E. H. Wibenga, *Z. Krist.*, **97**, 1937, 323.
- ⁴⁷ J. R. Meadow, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1934, 2177.
- ⁴⁸ a) W. Rosen, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1969, 4694.
b) W. Rosen, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **9**, 1970, 262.
- ⁴⁹ a) D. St. C. Black et I. A. McLean, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 3961.
b) D. St. C. Black et I. A. McLean, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1971, 1401.
- ⁵⁰ A. F. Hill, N. W. Alcock, J. C. Cannadine et G. R. Clark, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **426**, C40.

- ⁵¹ A. J. Blake et M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 1990, 1.
- ⁵² S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **81**, 1981, 365.
- ⁵³ S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 1988, 141.
- ⁵⁴ F. W. Ainscough, E. J. Birch et A. M. Brodie, *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 1976, 187.
- ⁵⁵ I. R. Young, L. A. Ochrymowycz et D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **25**, 1986, 2576.
- ⁵⁶ R. S. Glass, G. S. Wilson et W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1980, 5068.
- ⁵⁷ S. C. Rawle, T. J. Sewel et S. R. Cooper, *Inorg. Chem.*, **26**, 1987, 3769.
- ⁵⁸ A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, G. Reid et M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1759.
- ⁵⁹ B. de Broot et S. J. Loeb, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1990, 1755.
- ⁶⁰ M. N. Bell, A. J. Blake, A. J. Holder, T. I. Hyde et M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3841.
- ⁶¹ W. R. Costello, A. T. McPhail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc (A)*, 1966, 1190.
- ⁶² J. A. W. Dalziel et T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc (A)*, 1966, 233.
- ⁶³ G. Suardi, A. Strawczynski, R. Ros, R. Roulet, F. Grepioni et D. Braga, *Helv. Chim. Acta*, **73**, 1990, 154.
- ⁶⁴ R. J. Crowte, J. Evans et M. Webster, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1984, 1344.
- ⁶⁵ A. Orlandi, U. Frey, G. Suardi, A. E. Merbach et R. Roulet, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1304.
- ⁶⁶ S. Rossi, J. Pursiainen et T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **436**, 1992, 55.
- ⁶⁷ L. Hoferkamp, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1992, 2227.
- ⁶⁸ S. Rossi, K. Kallinen, J. Pursiainen, T. T. Pakkanen et T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **440**, 1992, 367.

- ⁶⁹ R. D. Adams et S. B. Falloon, *Organometallics*, **14**, 1995, 1748.
- ⁷⁰ R. D. Adams, J. Cortopassi et S. Falloon, *J. Organomet. Chem.*, **463**, 1993, C5.
- ⁷¹ R. D. Adams, S. B. Falloon et K. T. McBride, *Organometallics*, **13**, 1994, 4870.
- ⁷² R. D. Adams, S. B. Falloon, K. T. McBride et J. H. Yamamoto, *Organometallics*, **14**, 1995, 1739.
- ⁷³ R. D. Adams et J. H. Yamamoto, *Organometallics*, **14**, 1995, 3704.
- ⁷⁴ A. J. Edwards, B. F. G. Johnson, F. K. Khan, J. Lewis et P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **426**, 1992, C44.
- ⁷⁵ J. E. Fleming et H. Lynton, *Can. J. Chem.*, **45**, 1967, 353.
- ⁷⁶ P. Klaboe, *Spect. Acta*, **25A**, 1968, 1437.
- ⁷⁷ E. Campaigne, N. F. Chamberlain et B. E. Edwards, *J. Org. Chem.*, **27**, 1962, 1.
- ⁷⁸ J. J. H. Edema, M. Hoogenraad, F. S. Schoonbeek, R. M. Kellogg, H. Kooijman et A. L. Spek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **112**, 1993, 370.
- ⁷⁹ M. F. D'Agostino, C. S. Frampton et M. J. McGlinchey, *Organometallics*, **10**, 1991, 1383.
- ⁸⁰ S. B. Colbran, B. H. Robinson et J. Simpson, *Acta Crystallogr.*, Sect C, **42**, 1986, 972.
- ⁸¹ D. Braga et F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **27**, 1994, 51.
- ⁸² a) D. Braga et F. Grepioni, *Organometallics*, **10**, 1991, 2563.
b) D. Braga et F. Grepioni, *Organometallics*, **11**, 1992, 711.
c) D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino et A. J. Gavezzotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1185.
- ⁸³ D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino et G. R. Desiraju, *Organometallics*, **13**, 1994, 3532.
- ⁸⁴ D. Braga, K. Biradha, F. Grepioni, V. R. Pedireddi et G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1995, 3156.

- ⁸⁵ D. Braga et F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 1223.
- ⁸⁶ L. A. Ochrymowycz, D. Gerber, R. Chongsawangvirod et A. K. Leung, *J. Org. Chem.*, **42**, 1977, 2644.
- ⁸⁷ D. Sellman et L. Zapf, *J. Organomet. Chem.*, **289**, 1985, 57.
- ⁸⁸ P. J. Blower et S. R. Cooper, *Inorg. Chem.*, **26**, 1987, 2009.
- ⁸⁹ R. S. Glass, G. S. Wilson et W. S. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1980, 5068.
- ⁹⁰ G. Borgen, J. Dale, F. A. L. Anet et J. Krane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 243.
- ⁹¹ D. Braga, F. Grepioni, H. Wadepohl, S. Gebert, M. J. Calhorda et L. F. Veiros, *Organometallics*, **14**, 1995, 5350.
- ⁹² W. N. Setzer, E. L. Cacciopo, Q. Guo, G. J. Grant, D. D. Kim, J. L. Hubbard et D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, **29**, 1990, 2672.
- ⁹³ J. C. Lockhard et N. P. Tomkinson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1992, 533.
- ⁹⁴ G. J. Grant, J. P. Carpenter, W. N. Setzer et D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, **28**, 1989, 4128.
- ⁹⁵ S. Chandrasekhar et A. McAuley, *Inorg. Chem.*, **31**, 1992, 2663.
- ⁹⁶ A. J. Blake, R. D. Crofts et M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2259.
- ⁹⁷ B. H. Robinson et W. S. Tham, *J. Organomet. Chem.*, 1969, P45.
- ⁹⁸ D. Seyferth et A. T. Wehman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **18**, 5520.
- ⁹⁹ a) N. K. Rozhkova, *Mater. Vses. Soveshch. Defoliatsii Desikatstii S-kh. Kul't.*, 1st 1972, 137.
- b) O. Ya. Vesmanova, A. E. Ergashev, R. K. Koblov, *Tsitol. Genet.*, 1988, **22**, 17
- ¹⁰⁰ J. Laduranty, F. Barbot et L. Miginiac, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 859.
- ¹⁰¹ T. A. Foglia, L. M. Gregory, G. Maerker et S. F. Osman, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1068.

- ¹⁰² N. A. Shenberg, S. M. Ramsh, A. I. Ginak et E. G. Sochilin, *Zh. Org. Khim.*, 1979, **15**, 1305.
- ¹⁰³ H. J. M. Dou, P. Hassanaly, J. Kister, G. Vernin et J. Metzger, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 3147.
- ¹⁰⁴ R. D. Adams, G. Chen, J. T. Tanner et J. Yin, *Organometallics*, 1990, **9**, 595.
- ¹⁰⁵ W. D. S. Motherwell et W. Clegg, PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, England, 1978.
- ¹⁰⁶ E. Boroni, G. Predieri, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **451**, 163.
- ¹⁰⁷ E. Boroni, G. Predieri, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio Camellini, *Organometallics*, 1992, **11**, 3456.
- ¹⁰⁸ S. Jeannin, Y. Jeannin et G. Lavigne, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2103.
- ¹⁰⁹ U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **433**, 149.
- ¹¹⁰ a) U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 1126.
- b) U. Bodensieck, G. Meister, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 2131.
- c) U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Rheinwald et G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **433**, 167.
- ¹¹¹ U. Bodensieck, L. Hoferkamp, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 127.
- ¹¹² K. K. H. Lee et W. T. Wong, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **503**, C43.
- ¹¹³ K. K. H. Lee et W. T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1707.
- ¹¹⁴ L. A. Hoferkamp, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *Organometallics*, 1996, **15**, 1122

- ¹¹⁵ S. Herzog et J. Dehnert, *Z. Chem.*, 1969, **4**, 1.
- ¹¹⁶ E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch*, 2. Aufl., Springer, Berlin, 1967.
- ¹¹⁷ Merk, *Mitteilungen zur Dünnschichtchromatographie*, 1985.
- ¹¹⁸ D. D. Perrin et W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3e édition, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- ¹¹⁹ M. I. Bruce, C. M. Jensen et N. L. Jones, *Inorg. Synth.*, 1989, **25**, 259.
- ¹²⁰ G. Bor, L. Markó et B. Markó, *Chem. Ber.*, 1962, **95**, 333.
- ¹²¹ G. M. Sheldrick, "SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*", University of Göttingen, German Federal Republic, 1986.
- ¹²² G. M. Sheldrick, "SHELXL-93", *J. Appl. Cryst.*, 1993,
- ¹²³ E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland et F. L. Lee, *NRCVAX-an Interactive Program System for Structure Analysis*, *J. Appl. Crystallogr.*, 1989, **22**, 384.
- ¹²⁴ C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, modified for PC (ZORTEP) by L. Zsolnai and H. Pritzkow, University of Heidelberg, Germany, 1994.
- ¹²⁵ E. Keller, SCHAKAL 88, *a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, University Freiburg, 1988.

IX. Données supplémentaires sur les structures moléculaires

1. Données cristallographiques



Formule	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Co
Poids moléculaire	503,71
Forme et couleur du cristal	bloc vert foncé
Dimension du cristal (mm)	0,65 * 0,57 * 0,30
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	C 2/c
a (Å)	13,965(7)
b (Å)	10,218(5)
c (Å)	16,886(8)
α (°)	90
β (°)	109,63(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2269(2)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,474
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	24
Domaine angulaire	14 < θ < 24
μ(MoKα) (mm ⁻¹)	1,313
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	
Nb de réflexions mesurées	3446
Nb de réflexions observées	2807
Nb de réflexions utilisées	3203
Eventail de θ	2 à 30°
Indices de réflexion	-19 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 23
Indice R final ^a	R1 = 0,0342; wR2 = 0,0814 ^b
Indice R (all data)	R1 = 0,0467; wR2 = 0,1015
Nb de paramètres affinés	229
GooF(S)	1,073
Max delta/sigma	2,087
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,592
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0,449

$$a) R = \sum (|F_0 - F_c|) / \sum |F_0|$$

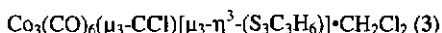
$$b) wR = \sum [w (F_0 - F_c)^2 / \sum (wF_0^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2 (F_0) + 0.001 (F_0^2).$$

$\text{Co}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})(\text{CN}^t\text{Bu})$ (2)

Formule	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{NO}_8$
Poids moléculaire	573.14
Forme et couleur du cristal	
Dimension du cristal (mm)	0.53 * 0.23 * 0.08
Système cristallin	monoclinic
Groupe spatial	P21/c
a (Å)	11.700(1)
b (Å)	11.780(1)
c (Å)	17.395(2)
α (°)	90
β (°)	104.32(1)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2323.0(4)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1.639
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	
Domaine angulaire	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2.101
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	0.481, 1.000
Nb de réflexions mesurées	5334
Nb de réflexions observées	5334
Nb de réflexions utilisées	5334
Eventail de θ	2 à 28°
Indices de réflexion	-15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 22
Indice R final	R1= 0.0610, wR2= 0.1155
Indice R (all data)	R1= 0.1126, wR2= 0.1305
Nb de paramètres affinés	
Goof(S)	1.026
Max delta/sigma	
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0.386
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0.395

$$a) R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum |F_o|$$

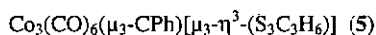
$$b) wR = \sum [w(F_o - F_c)^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001(F_o^2)$$



Formule	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	615,49
Forme et couleur du cristal	bloc rouge-foncé
Dimension du cristal (mm)	0,34 * 0,34 * 0,34
Système cristallin	tétragonal
Groupe spatial	I4/m
a (Å)	16,580(1)
b (Å)	16,580(1)
c (Å)	13,350(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3669,9(6)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	2,228
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	20
Domaine angulaire	14 <théta < 22
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	3,485
Température (K)	193(2)
Transmission max et min	
Nb de réflexions mesurées	3344
Nb de réflexions observées	2459
Nb de réflexions utilisées	3080
Eventail de théta	2 à 32,5°
Indices de réflexion	$0 \leq h \leq 25, 0 \leq k \leq 25, 0 \leq l \leq 20$
Indice R final	R1 = 0,0725; wR2 = 0,2159
Indice R (all data)	R1 = 0,0991; wR2 = 0,2486
Nb de paramètres affinés	122
GooF(S)	1,102
Max delta/sigma	0,067
Densité électronique max (e.Å ⁻³)	3,870
Densité électronique min (e.Å ⁻³)	-2,117

$$a) R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum |F_o|$$

$$b) wR = \sum [w(F_o - F_c)^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001(F_o^2)$$



Formule	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	572.22
Forme et couleur du cristal	feuille rouge-foncé
Dimension du cristal (mm)	0,87 * 0,36 * 0,04
Système cristallin	triclinic
Groupe spacial	P-1
a (Å)	8,411(2)
b (Å)	15,756(4)
c (Å)	16,933(5)
α (°)	111,57(2)
β (°)	100,85(1)
γ (°)	97,86(1)
Volume (Å ³)	1996,8(9)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,903
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	25
Domaine angulaire	14 < θ < 20
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2,807
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	
Nb de réflexions mesurées	6994
Nb de réflexions observées	4817
Nb de réflexions utilisées	6257
Eventail de θ	2 à 25°
Indices de réflexion	-9 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 20
Indice R final	R1 = 0,0661; wR2 = 0,1546
Indice R (all data)	R1 = 0,1067; wR2 = 0,1896
Nb de paramètres affinés	505
GooF(S)	1,065
Max delta/sigma	-0,003
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,903
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-1,037

$$a) R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum |F_o|$$

$$b) wR = \sum [w(F_o - F_c)^2 / \sum (wF_o)^2]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001(F_o)^2.$$

$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (8)

Formule	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	586,24
Forme et couleur du cristal	aiguilles violet foncé
Dimension du cristal (mm)	0,76 * 0,57 * 0,11
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	P21/c
a (Å)	14,828(2)
b (Å)	8,821(2)
c (Å)	16,528(5)
α (°)	90
β (°)	104,07(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2097,0(8)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,857
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	25
Domaine angulaire	14 < θ < 19,5
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2,675
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	0,173 et 0,073
Nb de réflexions mesurées	6119
Nb de réflexions observées	3298
Nb de réflexions utilisées	5328
Eventail de θ	2 à 30°
Indices de réflexion	-20 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 0, -23 ≤ l ≤ 0
Indice R final	R1 = 0,0471; wR2 = 0,0969
Indice R (all data)	R1 = 0,1064; wR2 = 0,1180
Nb de paramètres affinés	262
Goof(S)	0,907
Max delta/sigma	0,001
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,883
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0,434

a) $R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum |F_o|$

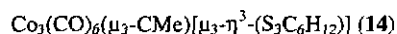
b) $wR = \sum [w (F_o - F_c)^2 / \sum (wF_o)^2]^{1/2}$; $w^{-1} = \sigma^2 (F_o) + 0.001 (F_o)^2$.

$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (10)

Formule	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	538,20
Forme et couleur du cristal	bâtonnet rectangulaire violet foncé
Dimension du cristal (mm)	0,46 * 0,19 * 0,15
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	P2/c
a (Å)	13,608(2)
b (Å)	8,750(2)
c (Å)	15,815 (2)
α (°)	90
β (°)	91,04(1)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1882,8(6)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,899
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	26
Domaine angulaire	14 < θ < 18,5
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2,870
Température (K)	193(2)
Transmission max et min	1,000 et 0,730
Nb de réflexions mesurées	6632
Nb de réflexions observées	2398
Nb de réflexions utilisées	3221
Eventail de θ	2 à 25°
Indices de réflexion	-16 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18
Indice R final	R1 = 0,0322; wR2 = 0,0591
Indice R (all data)	R1 = 0,0527; wR2 = 0,0641
Nb de paramètres affinés	278
GooF(S)	0,904
Max delta/sigma	-0,002
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,387
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0,381

$$a) R = \sum (|F_0 - F_c|) / \sum |F_0|$$

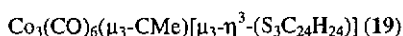
$$b) wR = \sum [w (F_0 - F_c)^2 / \sum (wF_0^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2 (F_0) + 0.001 (F_0^3).$$



Formule	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	552,23
Forme et couleur du cristal	bâtonnets violet foncé
Dimension du cristal (mm)	0,72 * 0,46 * 0,19
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	P 21/c
a (Å)	15,119(1)
b (Å)	9,010(1)
c (Å)	15,477(1)
α (°)	90
β (°)	108,86(1)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1995,1(3)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,838
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	26
Domaine angulaire	14 <théta < 19,5
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2,805
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	0,1911 et 0,0987
Nb de réflexions mesurées	7024
Nb de réflexions observées	2708
Nb de réflexions utilisées	3324
Eventail de théta	2 à 25°
Indices de réflexion	-17 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18
Indice R final	R1 = 0,0270; wR2 = 0,0554
Indice R (all data)	R1 = 0,0430; wR2 = 0,0610
Nb de paramètres affinés	295
GooF(S)	0,967
Max delta/sigma	-0,003
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,303
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0,221

$$\text{a) } R = \sum (|F_0 - F_c|) / \sum |F_0|$$

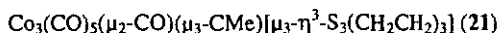
$$\text{b) } wR = \sum [w (F_0 - F_c)^2 / \sum (wF_0)^2]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2 (F_0) + 0.001 (F_0^2).$$



Formule	$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	865,43
Forme et couleur du cristal	bloc rouge foncé
Dimension du cristal (mm)	0,57 * 0,46 * 0,27
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	P 21/n
a (Å)	12,526(2)
b (Å)	16,780(1)
c (Å)	17,029(1)
α (°)	90
β (°)	93,87(1)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3571,1(6)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,745
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	24
Domaine angulaire	13 < θ < 19
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	1,745
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	0,2654 et 0,1873
Nb de réflexions mesurées	6264
Nb de réflexions observées	3730
Nb de réflexions utilisées	5542
Eventail de θ	2 à 25°
Indices de réflexion	-14 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 0
Indice R final	R1 = 0,0498; wR2 = 0,1119
Indice R (all data)	R1 = 0,0975; wR2 = 0,1310
Nb de paramètres affinés	425
GooF(S)	0,962
Max delta/sigma	0,002
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,331
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0,719

$$\text{a) } R = \sum (|F_0 - F_c|) / \sum |F_0|$$

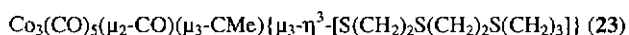
$$\text{b) } wR = \sum [w(F_0 - F_c)^2 / \sum (wF_0^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0,001(F_0^2).$$



Formule	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S}_3\text{Co}_3$
Poids moléculaire	552,23
Forme et couleur du cristal	bâtonnet rouge foncé
Dimension du cristal (mm)	0,91 * 0,30 * 0,30
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	P 21/n
a (Å)	16,130(1)
b (Å)	7,600(1)
c (Å)	17,218(1)
α (°)	90
β (°)	115,08(1)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1911,7(3)
Z	4
Densité (g.cm ⁻³)	1,919
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	22
Domaine angulaire	13 < θ < 20
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2,928
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	0,1522 et 0,1061
Nb de réflexions mesurées	4379
Nb de réflexions observées	2784
Nb de réflexions utilisées	3971
Eventail de θ	2 à 28°
Indices de réflexion	-18 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 0
Indice R final	R1 = 0,0736; wR2 = 0,0748
Indice R (all data)	R1 = 0,0736; wR2 = 0,0855
Nb de paramètres affinés	236
GooF(S)	0,917
Max delta/sigma	0,000
Densité électronique max (e. Å ⁻³)	0,435
Densité électronique min (e. Å ⁻³)	-0,367

$$a) R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum |F_o|$$

$$b) wR = \sum [w (F_o - F_c)^2]^{1/2} / \sum (wF_o^2)^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2 (F_o) + 0.001 (F_o^2).$$



Formule	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Co}_3\text{O}_6\text{S}_3$
Poids moléculaire	628.32
Forme et couleur du cristal	octaèdre noir
Dimension du cristal (mm)	0.46 * 0.46 * 0.42
Système cristallin	monoclinic
Groupe spacial	P bca
a (Å)	15.833(13)
b (Å)	16.52(2)
c (Å)	18.30(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	4786(13)
Z	8
Densité (g.cm ⁻³)	1.744
Paramètres affinés de la cellule	
Réflexions	
Domaine angulaire	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2.351
Température (K)	293(2)
Transmission max et min	
Nb de réflexions mesurées	2606
Nb de réflexions observées	1576
Nb de réflexions utilisées	2606
Eventail de θ	2 à 25°
Indices de réflexion	$0 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 21$
Indice R final	$R1 = 0.0677, wR2 = 0.1852$
Indice R (all data)	$R1 = 0.1115, wR2 = 0.2104$
Nb de paramètres affinés	159
GooF(S)	1.046
Max delta/sigma	0.083
Densité électronique max (e. Å ³)	0.865
Densité électronique min (e. Å ³)	-0.675

$$\text{a) } R = \sum (|F_0 - F_c|) / \sum |F_0|$$

$$\text{b) } wR = \sum [w(F_0 - F_c)^2 / \sum (wF_0^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.001(F_0^2).$$

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[(\mu_2\text{-SMe})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})]$ (27)

Formule	$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{NO}_{10}\text{Ru}_3\text{S}_2$
Poids moléculaire	764,6
Forme et couleur du cristal	bloc jaune
Dimension du cristal (mm)	0,49 * 0,38 * 0,23
Système cristallin	orthorhombique
Groupe spacial	Fdd2
a (Å)	18,178(1)
b (Å)	30,822(3)
c (Å)	17,008(1)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90

2. Coordonnées atomiques

Tableau 27: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_3$ (1)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	0	7508(3)	2500	30(1)
Co(2)	-5000	7493(3)	-2500	12(1)
S(1)	-1272(3)	8990(4)	2259(2)	33(1)
S(2)	-531(3)	7762(4)	1081(2)	29(2)
S(3)	-1006(3)	5771(3)	2496(2)	33(1)
S(4)	-3730(2)	5999(3)	-2236(2)	22(1)
S(5)	-4466(3)	7239(4)	-1090(2)	18(1)
S(6)	-3990(2)	9238(3)	-2501(2)	20(1)
N(1)	-2029(9)	9485(12)	604(8)	32(3)
N(2)	0	3567(18)	2500	29(4)
N(3)	-2894(8)	5493(11)	-567(7)	24(3)
N(4)	-5000	11546(18)	-2500	36(4)
C(1)	-1421(8)	8860(12)	1217(7)	27(4)
C(2)	-2691(6)	10515(8)	761(4)	24(2)
C(3)	-3749(8)	10651(10)	100(6)	50(4)
C(4)	-2076(9)	9403(9)	-266(7)	35(4)
C(5)	-1559(7)	10580(11)	-536(7)	47(4)
C(6)	0	4867(19)	2500	42(5)
C(7)	887(11)	2793(12)	2530(7)	56(4)
C(8)	918(7)	2417(11)	1689(6)	51(3)
C(9)	-3617(8)	6150(11)	-1198(5)	20(3)
C(10)	-2214(9)	4495(12)	-741(7)	60(4)
C(11)	-1261(7)	4390(11)	-101(8)	58(5)
C(12)	-2949(8)	5621(11)	288(5)	29(4)
C(13)	-3429(8)	4474(12)	524(8)	42(5)
C(14)	-5000	10219(11)	-2500	13(3)
C(15)	-4079(8)	12241(10)	-2502(6)	32(3)
C(16)	-4146(10)	12622(14)	-3396(6)	74(5)

Tableau 28: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CPh})\text{-}(\text{CN}^t\text{Bu})$ (2)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	2860(1)	1102(1)	585(1)	40(1)
Co(2)	4239(1)	742(1)	1887(1)	41(1)
Co(3)	2178(1)	70(1)	1622(1)	38(1)
C(1)	2787(4)	1570(4)	1637(3)	35(1)
C(2)	2467(4)	2655(4)	1929(3)	36(1)
C(3)	2677(5)	3688(4)	1602(3)	49(1)
C(4)	2378(5)	4702(5)	1900(4)	59(2)
C(5)	1863(6)	4721(5)	2516(4)	62(2)
C(6)	1645(7)	3730(5)	2851(4)	73(2)
C(7)	1943(6)	2708(5)	2561(3)	59(2)
C(8)	2089(4)	-218(4)	2659(3)	44(1)
N(1)	1995(4)	-401(4)	3289(3)	47(1)
C(9)	1836(5)	-640(5)	4075(3)	51(1)
C(10)	3031(6)	-800(6)	4640(4)	75(2)
C(11)	1114(7)	-1707(7)	4028(4)	104(3)
C(12)	1198(8)	380(7)	4308(5)	108(3)
O(1)	563(4)	1970(4)	-280(3)	71(1)
C(13)	1454(5)	1618(5)	49(3)	50(1)
O(2)	4310(4)	2791(4)	43(3)	82(1)
C(14)	3766(5)	2133(5)	262(3)	51(1)
O(3)	3298(5)	-889(4)	-344(3)	89(2)
C(15)	3124(5)	-127(5)	18(3)	54(1)
O(4)	5992(5)	2501(5)	1880(3)	104(2)
C(16)	5321(5)	1808(6)	1865(3)	58(2)
O(5)	5259(5)	-1389(4)	1445(3)	98(2)
C(17)	4884(5)	-561(6)	1623(4)	62(2)
O(6)	4770(4)	612(5)	3611(3)	91(2)
C(18)	4552(5)	648(5)	2938(4)	55(2)
O(7)	-327(4)	586(4)	1060(3)	72(1)
C(19)	644(5)	360(5)	1268(3)	48(1)
O(8)	2384(5)	-2316(4)	1152(3)	91(2)
C(20)	2301(5)	-1400(5)	1328(4)	56(2)

Tableau 29: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCl})\text{-}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	7959(1)	7539(1)	10000	32(1)
Co(2)	8923(1)	6685(1)	9073(1)	34(1)
S(1)	6907(1)	6655(1)	10000	37(1)
S(2)	8098(1)	5611(1)	8860(1)	39(1)
Cl(1)	9768(1)	8307(1)	10000	56(1)
C(1)	9082(3)	7511(3)	10000	36(1)
C(2)	7071(2)	5966(2)	8976(3)	39(1)
C(3)	8149(3)	5027(3)	10000	42(1)
C(11)	7720(2)	8212(2)	9007(3)	38(1)
O(11)	7611(2)	8673(2)	8386(2)	54(1)
C(21)	8869(2)	7203(2)	7907(3)	41(1)
O(21)	8869(2)	7565(2)	7185(2)	59(1)
C(22)	9874(2)	6212(2)	8867(3)	41(1)
O(22)	10487(2)	5934(2)	8724(2)	57(1)

Tableau 30: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})\text{-}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_3\text{H}_6)]$ (5)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1A)	9280(1)	6633(1)	8448(1)	33(1)
Co(2A)	10096(1)	6002(1)	7057(1)	32(1)
Co(3A)	10883(1)	7701(1)	7984(1)	32(1)
S(1A)	11471(3)	6399(2)	9296(2)	44(1)
S(2A)	12512(3)	5674(2)	7586(2)	40(1)
S(3A)	13452(3)	7751(2)	8747(2)	41(1)
C(1A)	8791(10)	6885(6)	7425(5)	31(2)
C(2A)	7196(10)	6987(6)	6951(5)	33(2)
C(3A)	6062(11)	6215(7)	6291(6)	47(2)
C(4A)	4585(11)	6324(8)	5859(7)	55(3)
C(5A)	4251(12)	7200(8)	6051(6)	52(3)
C(6A)	5335(13)	7956(8)	6707(8)	57(3)
C(7A)	6835(11)	7853(7)	7151(7)	46(2)
C(8A)	12313(13)	5516(7)	8570(6)	49(2)
C(9A)	14085(10)	6743(6)	8079(6)	41(2)
C(10A)	13170(11)	7395(6)	9617(6)	43(2)

Tableau 30 (suite)

C(11A)	8606(13)	7521(7)	9232(6)	50(2)
O(11A)	8037(11)	8062(6)	9675(5)	78(2)
C(12A)	7637(13)	5668(7)	8243(7)	47(2)
O(12A)	6484(9)	5098(5)	8056(6)	72(2)
C(21A)	8848(12)	4857(7)	6638(6)	46(2)
O(21A)	7999(10)	4114(5)	6324(5)	75(2)
C(22A)	10126(10)	6053(6)	6036(6)	41(2)
O(22A)	10003(10)	6099(6)	5368(5)	69(2)
C(31A)	11164(11)	8071(7)	7154(7)	47(2)
O(31A)	11224(11)	8302(6)	6574(6)	73(2)
C(32A)	10608(11)	8785(7)	8714(6)	42(2)
O(32A)	10429(10)	9497(5)	9127(5)	72(2)
Co(18)	3223(1)	2529(1)	7675(1)	33(1)
Co(28)	5202(1)	2010(1)	6793(1)	33(1)
Co(38)	2526(1)	942(1)	6505(1)	32(1)
S(18)	1952(3)	3214(2)	6837(2)	42(1)
S(28)	4403(3)	2573(2)	5763(2)	43(1)
S(38)	1107(3)	1248(2)	5394(2)	44(1)
C(18)	4325(10)	1526(6)	7528(5)	30(2)
C(28)	5064(10)	1091(6)	8095(5)	31(2)
C(38)	6701(11)	1009(6)	8190(5)	39(2)
C(48)	7369(12)	518(7)	8664(6)	48(2)
C(58)	6405(14)	109(6)	9043(6)	50(3)
C(68)	4743(12)	204(7)	8985(6)	50(2)
C(78)	4103(10)	682(6)	8509(6)	39(2)
C(88)	3373(13)	3481(6)	6229(6)	52(3)
C(98)	2633(12)	1711(6)	4941(6)	45(2)
C(108)	400(11)	2304(6)	5909(6)	43(2)
C(118)	1669(12)	2352(7)	8218(6)	43(2)
O(118)	751(10)	2259(7)	8602(6)	82(3)
C(128)	4589(12)	3475(7)	8600(7)	47(2)
O(128)	5444(11)	4052(6)	9230(5)	80(3)
C(218)	7048(12)	2881(7)	7498(7)	47(2)
O(218)	8216(9)	3409(6)	7960(6)	82(3)
C(228)	6203(12)	1139(7)	6259(6)	45(2)
O(228)	6887(10)	558(6)	5978(5)	68(2)
C(318)	3066(11)	-135(7)	5967(6)	44(2)
O(318)	3424(10)	-841(5)	5690(5)	61(2)
C(328)	840(12)	449(6)	6824(6)	42(2)
O(328)	-152(9)	123(6)	7052(5)	65(2)

Tableau 31: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CPh})\text{-}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_4\text{H}_8)]$ (8)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	8256(1)	1761(1)	6325(1)	43(1)
Co(2)	7404(1)	3428(1)	5206(1)	43(1)
Co(3)	6559(1)	1947(1)	6037(1)	39(1)
S(1)	8608(1)	3548(1)	7339(1)	52(1)
S(2)	7486(1)	5581(1)	5988(1)	51(1)
S(3)	6512(1)	3664(1)	7039(1)	51(1)
C(1)	7330(3)	1313(5)	5347(3)	42(1)
C(2)	7229(3)	45(5)	4758(3)	44(1)
C(3)	6385(3)	-189(6)	4183(3)	59(1)
C(4)	6263(4)	-1397(6)	3631(3)	69(2)
C(5)	6989(5)	-2371(6)	3646(3)	74(2)
C(6)	7827(5)	-2152(6)	4187(3)	71(2)
C(7)	7946(4)	-948(5)	4747(3)	58(1)
C(8)	8508(3)	5405(5)	6848(3)	57(1)
C(9)	6611(3)	5470(5)	6570(3)	55(1)
C(10)	7615(3)	3635(5)	7783(3)	57(1)
C(11)	9350(3)	5753(7)	6551(4)	83(2)
C(12)	8305(3)	104(6)	6939(3)	56(1)
O(12)	8334(3)	-987(4)	7306(3)	89(1)
C(13)	9342(4)	1560(7)	6065(4)	75(2)
O(13)	10022(3)	1376(6)	5887(4)	132(2)
C(14)	8322(4)	3667(6)	4714(3)	66(1)
O(14)	8903(3)	3759(6)	4376(3)	106(2)
C(15)	6494(4)	3874(6)	4318(3)	60(1)
O(15)	5933(3)	4075(5)	3721(2)	96(2)
C(16)	5471(3)	2398(5)	5374(3)	52(1)
O(16)	4768(2)	2683(5)	4945(2)	85(1)
C(17)	6250(3)	239(5)	6480(3)	49(1)
O(17)	6042(3)	-861(4)	6723(3)	81(1)

Tableau 32: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})\text{-}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_5\text{H}_{10})]$ (10)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	1548(1)	1726(1)	1721(1)	23(1)
Co(2)	3343(1)	2049(1)	1674(1)	22(1)
Co(3)	2280(1)	3226(1)	572(1)	23(1)
S(1)	1241(1)	3726(1)	2585(1)	23(1)
S(2)	3455(1)	4136(1)	2531(1)	24(1)
S(3)	2157(1)	5563(1)	1173(1)	26(1)
C(1)	2449(3)	1182(5)	893(3)	27(1)
C(2)	2527(4)	-218(6)	347(3)	34(1)
C(3)	2367(3)	4171(5)	3180(2)	24(1)
C(4)	3199(3)	5826(5)	1888(3)	26(1)
C(5)	1183(3)	5418(5)	1928(3)	27(1)
C(6)	2480(4)	3049(6)	3898(3)	33(1)
C(7)	4109(3)	6230(6)	1382(3)	34(1)
C(11)	406(3)	1396(5)	1202(3)	31(1)
O(11)	-301(2)	1084(4)	843(2)	52(1)
C(12)	1523(3)	105(5)	2396(3)	34(1)
O(12)	1507(3)	-1003(4)	2777(2)	55(1)
C(21)	3641(3)	516(5)	2360(3)	32(1)
O(21)	3841(3)	-547(4)	2756(2)	52(1)
C(22)	4462(3)	2050(5)	1122(3)	33(1)
O(22)	5166(2)	1948(5)	732(2)	56(1)
C(31)	3204(3)	3377(5)	-203(3)	36(1)
O(31)	3776(2)	3356(4)	-722(2)	58(1)
C(32)	1245(3)	3273(5)	-125(3)	35(1)
O(32)	608(3)	3280(4)	-607(2)	61(1)

Tableau 33: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})\text{-}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_6\text{H}_{12})]$ (**14**)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	6787(1)	1028(1)	2424(1)	41(1)
Co(2)	7808(1)	-632(1)	1901(1)	43(1)
Co(3)	8399(1)	534(1)	3423(1)	44(1)
S(1)	6082(1)	-786(1)	2986(1)	47(1)
S(2)	7365(1)	-2814(1)	2369(1)	49(1)
S(3)	8056(1)	-1370(1)	4230(1)	54(1)
C(1)	7953(2)	1371(3)	2248(2)	45(1)
C(2)	8291(3)	2652(5)	1838(3)	62(1)
C(3)	6198(2)	-2539(4)	2437(2)	51(1)
C(4)	8017(2)	-3053(3)	3579(2)	53(1)
C(5)	6831(2)	-1209(4)	4140(2)	55(1)
C(6)	5503(3)	-2592(6)	1481(3)	70(1)
C(7)	8994(3)	-3574(5)	3683(3)	75(1)
C(8)	6707(4)	-43(5)	4796(3)	72(1)
C(11)	6679(2)	2689(4)	2971(2)	52(1)
O(11)	6634(2)	3852(3)	3251(2)	83(1)
C(12)	5927(2)	1523(4)	1381(2)	61(1)
O(12)	5397(2)	1963(4)	727(2)	108(1)
C(21)	7117(2)	-490(4)	751(2)	57(1)
O(21)	6696(2)	-290(3)	-3(2)	88(1)
C(22)	8865(2)	-1083(4)	1692(2)	60(1)
O(22)	9528(2)	-1256(3)	1506(2)	93(1)
C(31)	9595(3)	249(4)	3566(2)	63(1)
O(31)	10370(2)	160(3)	3641(2)	94(1)
C(32)	8564(2)	2054(4)	4194(2)	58(1)
O(32)	8699(2)	3065(3)	4652(2)	87(1)

Tableau 34: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CMe})\text{-}[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-(S}_3\text{C}_{24}\text{H}_{24})]$ (19)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	2148(1)	9423(1)	2324(1)	43(1)
Co(2)	2001(1)	10891(1)	2364(1)	43(1)
Co(3)	463(1)	10086(1)	1849(1)	43(1)
S(1)	1706(1)	9182(1)	3574(1)	44(1)
S(2)	1540(1)	10986(1)	3632(1)	45(1)
S(3)	-365(1)	10004(1)	2992(1)	44(1)
C(1)	1852(4)	10171(3)	1514(3)	50(1)
C(2)	2246(5)	10213(4)	703(3)	64(2)
C(3)	1992(4)	10084(3)	4151(3)	44(1)
C(4)	95(4)	10829(3)	3622(3)	45(1)
C(5)	253(4)	9189(3)	3563(3)	43(1)
C(6)	3196(4)	10154(3)	4376(3)	52(2)
C(7)	3596(4)	9507(4)	4937(3)	48(1)
C(8)	4060(5)	8820(4)	4668(4)	59(2)
C(9)	4395(5)	8234(4)	5165(5)	73(2)
C(10)	4298(6)	8314(5)	5953(5)	82(2)
C(11)	3843(7)	8985(5)	6242(4)	98(3)
C(12)	3492(6)	9592(4)	5721(4)	77(2)
C(13)	-506(4)	11585(3)	3372(3)	51(2)
C(14)	-450(5)	12218(3)	3998(3)	47(1)
C(15)	348(5)	12773(4)	4042(4)	62(2)
C(16)	405(6)	13332(4)	4637(5)	82(2)
C(17)	-353(8)	13338(5)	5177(5)	93(3)
C(18)	-1156(7)	12802(5)	5134(4)	82(2)
C(19)	-1198(5)	12238(4)	4543(4)	62(2)
C(20)	-180(4)	8392(3)	3229(3)	47(1)
C(21)	-1355(4)	8290(3)	3332(4)	47(1)
C(22)	-2089(5)	8328(4)	2692(4)	63(2)
C(23)	-3184(5)	8247(4)	2797(5)	73(2)
C(24)	-3517(6)	8108(4)	3532(6)	80(2)
C(25)	-2800(6)	8058(4)	4170(5)	74(2)
C(26)	-1723(5)	8157(3)	4068(4)	59(2)
C(27)	1915(5)	8488(4)	1848(4)	59(2)
O(27)	1796(4)	7912(3)	1509(3)	88(2)
C(28)	3568(5)	9369(4)	2410(4)	56(2)
O(28)	4484(4)	9331(3)	2438(3)	88(2)
C(29)	3368(5)	11134(4)	2392(4)	57(2)
O(29)	4245(4)	11308(3)	2322(3)	89(2)
C(30)	1571(5)	11827(4)	1981(4)	60(2)
O(30)	1342(4)	12432(3)	1712(3)	92(2)

Tableau 34 (suite)

C(31)	-198(5)	10857(4)	1285(4)	55(2)
O(31)	-565(4)	11318(3)	861(3)	89(2)
C(32)	-103(5)	9286(4)	1279(4)	54(2)
O(32)	-445(4)	8794(3)	880(3)	83(2)
Cl(1S)	-2959(2)	11193(2)	1719(2)	129(1)
Cl(2S)	-3465(4)	9660(2)	1064(2)	210(2)
C(1S)	-3153(10)	10189(5)	1865(6)	134(4)

Tableau 35: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_5(\mu_2\text{-CO})-(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-S}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]$ (21)

	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	1337(1)	1856(1)	-972(1)	35(1)
Co(2)	2998(1)	1112(1)	-544(1)	47(1)
Co(3)	2379(1)	1122(1)	548(1)	43(1)
S(1)	1337(1)	3620(1)	-2018(1)	43(1)
S(2)	202(1)	3442(1)	-878(1)	43(1)
S(3)	286(1)	70(1)	-1999(1)	42(1)
C(1)	2436(3)	2953(5)	-166(3)	42(1)
C(2)	2623(3)	4884(6)	-24(3)	63(1)
C(3)	385(3)	5146(5)	-2226(3)	50(1)
C(4)	236(3)	5456(5)	-1434(3)	49(1)
C(5)	-857(3)	2460(5)	-1682(3)	45(1)
C(6)	-737(3)	544(5)	-1845(3)	46(1)
C(7)	46(3)	1138(6)	-3018(2)	46(1)
C(8)	866(3)	2230(6)	-2958(3)	48(1)
C(9)	3530(4)	2600(8)	-975(4)	83(2)
O(9)	3914(3)	3593(6)	-1192(4)	142(2)
C(10)	3910(3)	-51(7)	229(3)	64(1)
O(10)	4530(3)	-831(7)	691(2)	105(2)
C(11)	2499(3)	-615(7)	-1299(3)	59(1)
O(11)	2216(3)	-1774(5)	-1771(3)	92(1)
C(12)	2214(3)	2608(6)	1252(3)	53(1)
O(12)	2055(2)	3581(5)	1674(2)	81(1)
C(13)	2851(3)	-778(6)	1182(3)	51(1)
O(13)	3192(2)	-1954(5)	1613(2)	75(1)
C(14)	1291(3)	62(6)	-127(3)	43(1)
O(14)	775(2)	-1048(4)	-155(2)	57(1)

Tableau 36: Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et U_{eq} ($\times 10^3$) ($\text{\AA}^2$) pour $\text{Co}_3(\text{CO})_5(\mu_2\text{-CO})-(\mu_3\text{-CMe})[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-[S(CH}_2\text{)}_2\text{S(CH}_2\text{)}_2\text{S(CH}_2\text{)}_3\text{]}]$ (23)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	1191(1)	1797(1)	1090(1)	42(1)
Co(2)	919(1)	3170(1)	601(1)	50(1)
Co(3)	2023(1)	2369(1)	15(1)	47(1)
S(1)	699(3)	1776(2)	2245(2)	55(1)
S(2)	530(3)	695(2)	608(2)	53(1)
S(3)	2275(3)	1024(2)	1432(2)	62(1)
C(1)	1909(9)	2717(6)	1015(5)	39(3)
C(2)	2511(10)	2986(6)	1584(5)	40(3)
C(3)	2234(10)	3286(7)	2250(6)	56(4)
C(4)	2808(11)	3513(8)	2799(7)	63(4)
C(5)	3668(12)	3400(8)	2685(8)	75(5)
C(6)	3948(11)	3118(8)	2040(8)	75(4)
C(7)	3387(11)	2902(7)	1489(7)	54(4)
C(8)	-249(9)	1180(7)	2345(7)	59(4)
C(9)	-322(10)	364(8)	1965(7)	63(4)
C(10)	-359(10)	373(8)	1145(7)	67(4)
C(11)	1291(11)	-123(10)	730(9)	96(5)
C(12)	2004(14)	46(13)	1146(11)	139(8)
C(13)	2160(15)	966(15)	2420(12)	152(9)
C(14)	1427(11)	1182(10)	2749(8)	86(5)
C(15)	103(12)	2423(7)	821(6)	51(4)
O(15)	-602(9)	2243(6)	821(5)	80(3)
C(16)	816(10)	4020(9)	1126(8)	69(4)
O(16)	720(7)	4608(7)	1493(6)	102(4)
C(17)	424(10)	3511(9)	-193(8)	70(4)
O(17)	139(8)	3738(7)	-731(7)	112(4)
C(18)	2448(10)	3251(7)	-386(7)	57(4)
O(18)	2682(7)	3842(6)	-644(5)	79(3)
C(19)	2896(11)	1706(9)	-49(8)	72(4)
O(19)	3408(7)	1241(7)	-146(6)	95(4)
C(20)	1298(11)	1989(8)	-647(7)	62(4)
O(20)	871(8)	1724(6)	-1103(6)	96(4)