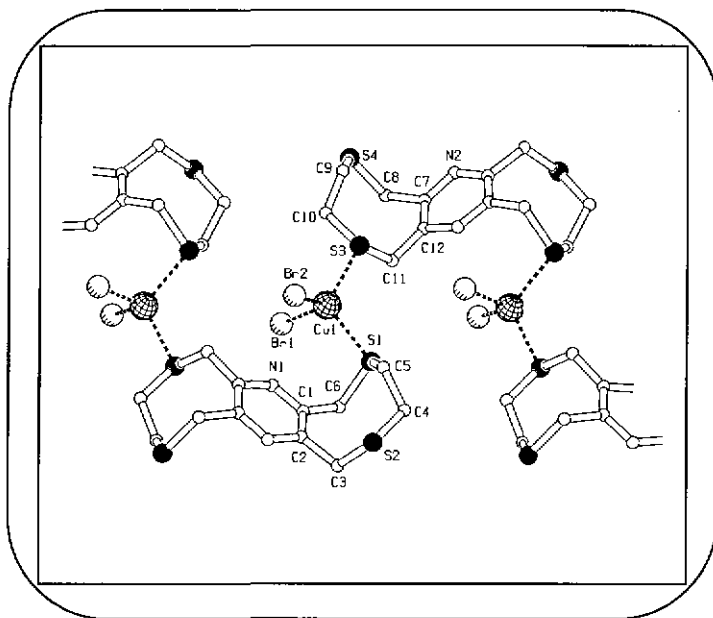


**NOUVEAUX LIGANDS DE PYRAZINE AUX SITES N,S_y
POUR LA FORMATION DE POLYMERES DE COORDINATION**



Tokouré ASSOUMATINE

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

**NOUVEAUX LIGANDS DE PYRAZINE AUX SITES N,S,
POUR LA FORMATION DE POLYMERES DE COORDINATION**

Travail de thèse présenté à la faculté des Sciences par

Tokouré ASSOUMATINE

Chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du grade de

Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Nouveaux ligands de pyrazine aux sites N_xS_y pour
la formation de polymères de coordination**

de M. Tokouré Assoumatine

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

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

Mme H. Stoeckli-Evans (directrice de thèse),
MM. R. Neier et E.C. Constable (Bâle)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 23 décembre 1999

Le doyen:



J.-P. Derendinger

A ma mère

et

A mon père

Rappelé à Dieu

« Why are macrocyclic ligands of interest ?

Above all, macrocyclic chemistry is fun. »

Edwin C. Constable, August 1998

Le présent travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel durant la période de février 1996 à novembre 1999, au sein du département de Chimie Physique II dirigé par Madame le professeur Helen Stoeckli-Evans.

Au début de ces premières lignes de ma thèse, qu'il me soit permis de saisir l'occasion pour exprimer avec empressement ma profonde gratitude à Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans ma directrice de thèse qui m'a accueilli un matin de février 1996 dans son groupe recherche. Je suis redevable du choix et de la réalisation de mon sujet à sa bonne intuition, à l'excellent cadre matériel et professionnel dont j'ai bénéficié, à son savoir-faire reconnu en cristallographie chimique, à sa grande force tranquille et à sa générosité.

Je remercie les membres du jury de thèse, à savoir Monsieur le Professeur Edwin C. Constable de l'Université de Bâle et Monsieur le Professeur Reinhard Neier de l'Université de Neuchâtel, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour m'avoir prodiguer leurs précieuses suggestions à cet effet.

J'exprime ma reconnaissance à Madame le Docteur Antonia Neels pour avoir effectué la détermination structurale des composés microcristallines par la méthode cristallographique des poudres et pour ses utiles instructions d'utilisation des programmes de cristallographie. Je profite de cette occasion pour adresser un merci particulier à son fils Sébastien pour sa grande gentillesse alors que sa maman le portait encore en son sein durant tout son travail. Il vit le jour aussi discrètement, lorsque le travail fut achevé.

J'adresse mes remerciements aux personnels des services d'analyses spectroscopiques RMN et MS de notre Institut et ceux des services d'analyses élémentaires de l'ancien Ciba-Geigy de Fribourg, de l'Ecole d'Ingénieurs de Fribourg et de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich, sans oublier Monsieur Andreas Schindler du Département de Chimie et de Biochimie de l'Université de Berne pour les mesures magnétiques effectuées.

Un grand merci à Monsieur Piotr Goetzen pour ses conseils du bon usage de l'ordinateur et pour les précieuses astuces apprises grâce à son concours.

J'adresse aussi un grand merci à Madame le Docteur Montserrat Alfonso de m'avoir donné, en pleine rédaction de sa thèse, un précieux coup de main pour le traitement Excel des mesures magnétiques en vue de leur analyse plus aisée.

Je remercie vivement Monsieur François Bettinelli, dit-Monsieur-Betti, pour nous avoir plus distribuer sa bonne humeur que sa collection de produits qu'il préfère conserver précieusement d'un hiver à l'autre.

Dire également merci au chef concierge, j'ai nommé Monsieur Philippe Stauffer, pour sa bonne humeur c'est le moins qu'on puisse faire. En ces temps de fusion sa loge toute seule fait bien Coop et HK réunies. C'est-à-dire un véritable arsenal pour les dépannages manuels.

Je tiens à dire merci également à Monsieur Lucien Vuilleumier, apprenti à l'époque, pour sa patience durant la longue aventure de la synthèse du composé tétrabromé. "Il appréciait" lorsque nous lancions une colonne un vendredi !

Je me souviendrai encore des anciens Messieurs les Docteurs Yi Wang et Maciej Posel pour leurs encouragements et conseils.

Des autres membres actuels de notre groupe, à savoir Ana Tesouro Vallina d'Oviédo, Jessica Pacifico, Caroline Kiener, Gilles Gasser, Dilovan Catti, Olivier Vallat, je garde le souvenir d'athlètes passionnés pour la course aux cristaux et aux réactions.

J'exprime ma grande reconnaissance à Monsieur le Professeur Fritz Stoeckli de m'avoir accordé un poste d'assistant, ainsi qu'à l'Etat du Canton de Neuchâtel pour leur soutien financier.

ABREVIATIONS

BS	benzènesulfonate
ccm, TLC (angl.)	chromatographie sur couche mince
1D, 2D, 3D	un, deux, trois dimensions (de l'espace)
DMF	N,N-diméthylformamide
EI (angl.)	Impact électronique
eV	électronvolt
IR	Spectroscopie Infrarouge
J	constante de couplage
K	degré Kelvin
L, M	Ligand, Métal
mn	minutes
mp (angl.)	point de fusion
MS (angl.)	Spectroscopie de masse
ppm	parties par million
Ph	phényle
Py	pyridine
Pz	pyrazine
RMN	Résonance Magnétique nucléaire
Rf (angl.)	facteur de rétention
s, vs, m, w, b (IR)	fort, très fort, moyen, faible, large
s, d, m (RMN)	singulet, doublet, multiplet
T	Température
THF	tétrahydrofurane

UV	rayonnement ultra-violet
<i>L-2</i>	linéaire
<i>OC-6</i>	octaèdre
<i>SP-4</i>	plan carré
<i>SPY-5</i>	pyramide à base carrée
<i>T-4</i>	tétraèdre
<i>TP-3</i>	plan triangulaire de forme T
<i>TPY-3</i>	trigonale pyramidale
<i>TBPY-5</i>	bipyramide trigonale
ΔH°	différence d'enthalpie
ΔG°	différence d'enthalpie libre
ΔS°	différence d'entropie
τ	index du degré de trigonalité des métaux pentacoordonnés
ν	fréquence d'absorption à l'infrarouge
δ	déplacement chimique
λ	longueur d'onde
$\chi(\chi_m)$	susceptibilité magnétique(molaire)

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	1
1.1	Généralités	1
1.2	La chimie de coordination : terminologie de la branche	3
1.2.1	Éléments d'une définition	3
1.2.2	La nature du cation métallique	4
1.2.3	Le type de ligand	9
1.2.4	L'effet du solvant	11
1.2.5	Complexation et cinétique en bref	12
1.2.6	Quelques aspects de la stéréochimie	12
1.3	Quelques techniques de cristallisation des composés en phase liquide	14
1.3.1	Remarques générales	14
1.3.2	Lente évaporation à la température ambiante	17
1.3.3	La diffusion de vapeurs	18
1.3.4	La diffusion de solvants	19
1.4	But du travail	21

2	RESULTATS ET DISCUSSION	23
2.1	Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(bromométhyl)pyrazine (TBr₄)	
	23	
2.2	Synthèse de ligands de pyrazine Bis-(N_xS_y) à chaînes ouvertes	30
2.2.1	Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(phénylthiométhyl)pyrazine (T1)	30
2.2.2	Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(pyridinthiométhyl)pyrazine (T2)	35
2.2.3	Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(méthylthiométhyl)pyrazine (T3)	40
2.3	Synthèse de ligands de pyrazine Bis-(N_xS_y) macrocycliques	46
2.3.1	Synthèse de 2,5,8,11-Tétrathia-[6.6](2,3,5,6)-pyrazinophane (T4)	48
2.3.2	Synthèse de 2,5-Dithia-[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane (T5)	52
2.3.3	Synthèse de 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,6,3,5)-pyrazinophane (T6)	56
2.4	Synthèses et structures des complexes du ligand T1	67
2.4.1	$\{[Cu_2Br_2(T1)]\}_n$ (1)	67
2.4.2	$\{[Cu_2(T1)]\}_n$ (2)	72
2.4.3	$\{[Ag_2(NO_3)_2(T1)]\}_n$ (3)	73
2.4.4	$[Hg_2Br_4(T1)](4)$	78
2.4.5	Remarque	81
2.5	Synthèses et structures des complexes du ligand T2	84
2.5.1	$[Cu_2I_2(T2)]$ (5)	84
2.5.2	$\{[Ag_3(NO_3)_2(T2)](NO_3)(H_2O)_{0.5}\}_n$ (6)	86
2.5.3	$[Hg_2I_4(T2)]$ (7)	90
2.5.4	Remarques	92
2.6	Synthèses et structures des complexes du ligand T3	94

2.6.1	$[\text{Cu}_2\text{Br}_4(\text{T3})]$ (8)	94
2.6.2	$\{[\text{Ag}(\text{T3})(\text{NO}_3)]_n\}$ (9)	98
2.6.3	$[\text{Hg}_2(\text{hal})_4(\text{T3})]$ (10 et 11)	101
2.6.4	Remarque	105
2.7	Synthèses et structures des complexes du ligand T4	108
2.7.1	$\{[\text{CuBr}_2(\text{T4})]_n\}$ (12)	108
2.7.2	$\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T4})]_n\}$ (13)	110
2.7.3	$\{[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T4})]_n\}$ (14)	114
2.7.4	$\{[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{T4})]_n\}$ (15)	117
2.7.5	$[\text{Hg}_y\text{I}_z(\text{T4})]$ (16, 17)	119
2.7.6	$\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{T4})]_n\}$ (18)	123
2.7.7	Remarque	126
2.8	Synthèses et structures des complexes du ligand T5	128
2.8.1	$\{[\text{CuX}_2(\text{T5})]_n\}$ (19, 20)	128
2.8.2	$\{[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{T5})]_n\}$ (21)	132
2.8.3	$\{[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T5})]_n\}$ (22)	135
2.8.4	$\{[\text{ClAu}(\text{T5})\text{AuCl}]_n\}$ (23)	138
2.8.5	Remarque	140
2.9	Synthèses et structures des complexes du ligand T6	142
2.9.1	$[(\text{NO}_3)_2\text{Ni}(\text{T6})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ (24)	142
2.9.2	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{T6})\text{Br}_2]$ (25)	144
2.9.3	$\{[\text{I}_2\text{Cu}_2(\text{T6})\text{Cu}_2\text{I}_2]_n\}$ (26)	147
2.9.4	Remarque	151
2.10	Résultats inattendus	153
2.10.1	Formation du diphenyldisulfide (27)	153

2.10.2	$\{[\text{Zn}(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ (28)	154
2.10.3	Cristallisation d'un conformère de T6 (T6') (29)	157
2.10.2	Formation de 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,5,3,6)-pyrazinophane (T6*) (30)	158
2.11	Aperçu général	162
2.11.1	Aspects synthétiques et spectroscopiques	162
2.11.2	Aspects cristallographiques	166
a)	Comparaison des complexes de cuivre(II)	167
b)	Comparaison des complexes de cuivre(I)	169
c)	Comparaison des complexes d'argent(I)	171
d)	Comparaison des complexes d'or(I)	172
e)	Comparaison des complexes de mercure(II)	174
2.11.2	Propriété générale des sites de coordination N et S	175
2.11.3	Comportement conformationnel des ligands T1, T2 et T3	177
2.11.4	Comportement conformationnel des ligands T4, T5 et T6	178
2.11.5	Affinité supposée de l'ensemble des ligands	181
2.11.6	Inventaire de quelques propriétés physico-chimiques des complexes	184
2.12	Survol schématique des résultats	192
2.12.1	Tableau résumant tous les résultats	192
2.12.2	Tableau schématique des synthèses organiques	193
2.12.3	Structures schématiques (Chemdraw) des complexes	194

3	<u>RÉSUMÉ ET PERSPECTIVES</u>	206
3.1	Résumé	206
3.2	Perspectives	209
4	<u>EXPERIMENTAL SECTION</u>	212
4.1	Materials and precautions	212
4.2	Measurement instruments	212
4.3	Ligand synthesis	217
4.3.1	Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(bromomethyl)pyrazine (TBr ₄)	217
4.3.2	Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(phenylthiomethyl)pyrazine (T1)	218
4.3.3	Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(pyridinthiomethyl)pyrazine (T2)	219
4.3.4	Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(methylthiomethyl)pyrazine (T3)	220
4.3.5	Synthesis of 2,5,8,11-Tetrathia-[6.6](2,3,5,6)-pyrazinophane (T4)	221
4.3.6	Synthesis of 2,5-Dithia-[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane (T5)	223
4.3.7	Synthesis of 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,6,3,5)-pyrazinophane(T6)	224
4.4	Complex preparation	225
4.4.1	Complexes with ligand T1	225
4.4.1.1	$\{[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{T1})]\}_n$ (1)	225
4.4.1.2	$\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T1})]\}_n$ (2)	226
4.4.1.3	$\{[\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2(\text{T1})]\}_n$ (3)	227
4.4.1.4	$[\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{T1})]$ (4)	229
4.4.2	Complexes with ligand T2	229

4.4.2.1	$[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T2})]$ (5)	229
4.4.2.2	$\{[\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2(\text{T2})](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_n$ (6)	230
4.4.2.3	$[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{T2})]$ (7)	231
4.4.3	Complexes with ligand T3	232
4.4.3.1	$[\text{Cu}_2\text{Br}_4(\text{T3})]$ (8)	232
4.4.3.2	$\{[\text{Ag}(\text{T3})](\text{NO}_3)\}_n$ (9)	233
4.4.3.3	$[\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{T3})]$ (10)	234
4.4.3.4	$[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{T3})]$ (11)	235
4.4.4	Complexes with ligand T4	236
4.4.4.1	$\{[\text{CuBr}_2(\text{T4})]\}_n$ (12)	236
4.4.4.2	$\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T4})]\}_n$ (13)	237
4.4.4.3	$\{[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T4})]\}_n$ (14)	238
4.4.4.4	$\{[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{T4})]\}_n$ (15)	239
4.4.4.5	$[\text{HgI}_2(\text{T4})]$ (16)	239
4.4.4.6	$[\text{Hg}_2\text{I}_4(\text{T4})]$ (17)	240
4.4.4.7	$\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{T4})]\}_n$ (18)	241
4.4.5	Complexes with ligand T5	242
4.4.5.1	$\{[\text{CuBr}_2(\text{T5})]\}_n$ (19)	242
4.4.5.2	$\{[\text{CuCl}_2(\text{T5})]\}_n$ (20)	243
4.4.5.3	$\{[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{T5})]\}_n$ (21)	244
4.4.5.4	$\{[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T5})]\}_n$ (22)	245
4.4.5.5	$\{[\text{ClAu}(\text{T5})\text{AuCl}]\}_n$ (23)	246
4.4.6	Complexes with ligand T6	247
4.4.6.1	$[(\text{NO}_3)_2\text{Ni}(\text{T6})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ (24)	247
4.4.6.2	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{T6})]\text{Br}_2$ (25)	248

4.4.6.3	$\{[I_2Cu_2(T6)Cu_2I_2]\}_n$ (26)	249
4.4.7	Unexpected results	251
4.4.7.1	Formation of diphenyldisulfide (27)	251
4.4.7.2	$\{[Zn(BS)_2(H_2O)_6]\}_n$ (28)	251
4.4.7.3	Crystallisation of a T6 conformer (T6') (29)	251
4.4.7.4	Formation of 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,5,3,6)-pyrazinophane (T6*) (30)	252
5	BIBLIOGRAPHIE	253
6	ANNEXES	266
6.1	Spectres RMN à basses températures de T6	266
6.2	Figures ellipsoïdes des produits de synthèses organiques	272
6.3	Images des diffractions de poudres de (15), (23) et (24)	290
6.4	Données statistiques des distances site-Métal obtenues de Cambridge Structural Database	292

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Habituellement on reconnaît certains composés soufrés tels que les sulfides, les polysulfides, les thioestères et les soufrés volatils particulièrement les thiols, à leur fort caractère nauséabond et aux autres problèmes olfactifs qu'ils peuvent générer [1, 2]. En dépit de cette mauvaise réputation, on note pour ce type de composés, un regain d'intérêt aux raisons multiples et dans diverses domaines. Le soufre souvent associé à d'autres atomes comme l'azote par exemple, entre de plus en plus dans le développement de nouvelles techniques de séparation des espèces cationiques [3] et dans la conception de nouveaux ligands comme transporteurs sélectifs d'ions à usage dans les électrodes spécifiques [4, 5]. Le mélange de sites donneurs de type N_xS_y élaborés pour des molécules à chaînes ouvertes ou cycliques, peut conduire à une diversification de leurs propriétés de coordination et à la formation de composés complexes ayant des architectures variables, à l'exemple des polymères de coordination multidimensionnels. Si à cette topologie s'ajoute des propriétés magnétiques, optiques ou de conduction électrique, ces composés peuvent devenir d'intéressants matériaux de la technologie de pointe [6-12]. Quelques complexes de ce type de ligands sont déjà en usage dans la médecine nucléaire appliquée et à l'avant-garde de la recherche dans ce domaine [13-15]. Les éléments Zn, Cu, Ni etc., sont présents sous forme de traces dans les systèmes vivants où ils jouent diverses rôles d'importance biologique. Incrustés dans de larges molécules que sont les métalloprotéines, leurs sphères de coordination connues sont exclusivement ou partiellement constitués d'atomes donneurs tel que l'azote et/ou le soufre [16-21]. L'intense activité en chimie des complexes modèles est portée en aval sur la reproduction des caractéristiques physico-chimiques de ces

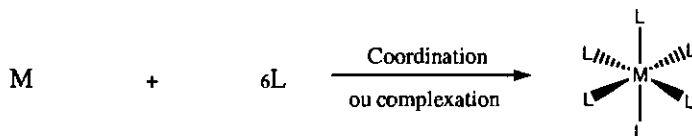
"métallobiosites" en se servant des analogues chimiques faits de complexes simples et préparés avec des ligands biomimétiques contenant l'azote et le soufre [22-25]. En amont la mimétique cède la place à la modification du ligand et à l'analyse de son effet sur les propriétés de ces complexes modèles dans le but de déceler d'intéressantes implications, pouvant aider à la compréhension des processus complexes des métalloenzymes des systèmes vivants [20, 26-28a, b], ou susceptibles de déboucher sur des applications industrielles. En exemple on peut citer certains complexes de soufre avec des métaux de transition tel que le nickel, qui sont d'importants modèles pour élucider le mécanisme de l'activité catalytique des enzymes hydrogenase, et la catalyse industrielle de l'hydrogène moléculaire [28c].

Sur le registre environnemental, le rejet dans la nature et en quantité de plus en plus importante de métaux réputés toxiques tels que Hg, Ag, Cd, Pb etc., est le type de pollution due en partie à certaines activités industrielles, et d'autres interventions humaines (décharges sauvages). Pour y faire face, cela demande entre autre la mise au point de détecteurs plus fiables pour repérer les zones sensibles, et la préparation d'efficaces agents chélatants résistants à la dégradation, à la température, aux acides et possédant une grande sélectivité ionique requise pour piéger les éléments nocifs des mélanges pollués à l'exemple de certaines eaux usées et autres déchets déléteurs. De possibles applications à cet effet sont prometteuses pour des ligands ionophores N_xS_y , qui semblent réunir au mieux l'essentiel de ces caractéristiques [29-36].

1.2 La chimie de coordination : terminologie de la branche

1.2.1 Eléments d'une définition

Il existe en chimie une importante famille de substances que l'on désigne fréquemment par les termes usuels de *composés de coordination*, *complexes métalliques* ou simplement de *complexes*. Ce sont des substances qui comprennent un atome central ou *cation*, souvent un métal (centre de coordination), qui est entouré par plusieurs ions ou molécules appelés *ligands* (ou *coordinats*). Le ligand interagit avec le métal (accepteur) par le ou les atomes donneurs (sites de coordination) qui possèdent des paires libres d'électrons. Le nombre de ligands liés au cation constitue le *nombre de coordination*. A celui-ci correspond une forme caractéristique de *géométrie de coordination* qui représente l'arrangement spatial des ligands au tour du centre métallique. L'environnement spatial constitué par les atomes donneurs (du ou des ligands) directement attachés à l'ion métallique représente la *sphère de coordination*. Le nombre de coordination dépend en effet de plusieurs facteurs dont celui de la taille de l'ion métallique. Le cation doit être suffisamment gros pour se lier à un atome donneur à une distance raisonnable pour la liaison. Pour un nombre de coordination donné, il existe un rapport optimal, le rayon ionique du métal sur le rayon atomique de l'atome donneur, en deçà duquel il ne peut y avoir d'interaction entre le métal et l'atome donneur [37].



Un complexe formé tend à conserver sa structure même en solution bien qu'une dissociation partielle puisse avoir lieu conduisant à la formation de molécules ou d'ions. Il

peut en effet être un cation, un anion ou un composé neutre suivant la somme des charges de l'atome et des ligands qui l'entourent. C'est l'étude de la nature et des propriétés de ce type de composés dont s'intéresse la *chimie de coordination*.

La formation d'un complexe dépend de plusieurs facteurs de stabilité, parmi les plus importants on peut citer les propriétés à la fois du cation et du ligand, et l'effet du solvant.

1.2.2 La nature du cation métallique

Suivant leurs tendances à ce complexer, Schwarzenbach a classé les cations en trois groupes [38].

Cation à configuration de gaz noble

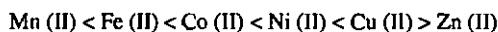
Les métaux alcalins (groupe I A), et alcalino-terreux (groupe II A) ainsi que l'aluminium, les métaux du groupe III A, y compris les lanthanides et les actinides appartiennent à ce groupe dont la coordination est souvent marquée par la prédominance des phénomènes purement électrostatiques. Les forces d'attraction entre de petits ions rigides de forte charge sont particulièrement importantes et conduisent à des complexes stables. Les dimensions et les charges des constituants sont donc des facteurs importants. Le fluor et l'oxygène sont plus fortement liés à ces ions métalliques que les autres atomes donneurs. De même si le ligand est une molécule, son moment dipolaire aura une influence primordiale sur le pouvoir complexant. L'eau par exemple, est plus solidement fixé que l'ammoniac, qui a un moment dipolaire plus faible.

Cations à sous-couches d complètes (ou les ions d¹⁰)

Les métaux typique de ce groupe sont le Cu (I), Ag (I) et Au (I). Leur comportement général est tout différent de celui des métaux du groupe précédent. Chez ces métaux possédant un état d'oxydation plutôt bas, on note souvent un gain en stabilité avec l'accroissement de la taille de l'ion métallique. Et les complexes les plus stables sont habituellement ceux dont les atomes donneurs possèdent une faible électronégativité. Ce ne sont plus la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont les facteurs prédominants mais la déformabilité relativement facile du cation et la polarisabilité aisée du ligand d'avantage causées par leur différence d'électronégativité. Cela veut dire que la force de liaison, qui est essentiellement covalente, croît avec la facilité avec laquelle l'ion métallique accepte les électrons et la facilité avec laquelle le ligand les donne. Les complexes sont donc d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur est moins électronégatif. Pour Zn (II), Cd (II) et Hg (II) l'on devrait s'attendre à un comportement analogue aux métaux univalents étudiés ci-dessus. C'est en partie vrai pour le Cd (II) et Hg (II) qui donnent des complexes assez stables avec les ions iodures, cyanures et l'ammoniac. C'est encore moins vrai pour les métaux trivalents Ga (III), In (III) et Tl (III) et tétravalents Ge (IV) et Sn (IV) contrairement à certaines sources [39]. En réalité ces ions en question ont la configuration de gaz nobles, ce qui est compréhensible puisqu'une charge fortement positive augmente les forces purement électrostatiques et diminue la déformabilité. Ces éléments ne sont donc pas des métaux typiques du groupe.

Métaux de transition à sous-couche d incomplète

Les complexes les plus étudiés sont ceux obtenus avec les cations de la première série de transition. On peut observer pour ces métaux, les deux tendances caractéristiques des deux groupes précédemment cités. La prédominance de l'un ou de l'autre dépend essentiellement de trois facteurs : la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation (ou le pouvoir de l'ion métallique à attirer les électrons). A partir de ces trois caractéristiques, il est souvent possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer. Les complexes formés par les ions divalents stables, généralement avec l'oxygène ou l'azote comme atomes donneurs, respectent la séquence de stabilité suivante dite série de Irving et Williams du nom de leurs auteurs [40]



Ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre ; il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le Cu (II). Lorsqu'un métal de transition présente différents états d'oxydation (ou valences) pour un même ligand, le complexe avec l'état d'oxydation le plus élevé est presque toujours le plus stable. Une telle observation est en corrélation avec la charge du cation : plus grande est la charge plus forte sera le pouvoir d'attraction des électrons.

L'autre classification des cations

Une autre classification de cations (et de ligands) est basée sur l'analogie entre la réaction acide-base et la réaction de formation de complexe. Le cation est alors considéré comme un acide de Lewis et le ligand une base de Lewis. Ceci a souvent conduit à une distinction

entre les "forts" (peu déformables) et les "faibles" (facilement polarisables) centres de coordination. Dans plusieurs des cas, les affinités observées entre les ions métalliques et les ligands peuvent être interprétées dans le sens que les interactions entre des entités analogues sont préférées : fort-fort (fortement ionique) et faible-faible (partiellement covalent) [41]. Cette règle qui s'apparente à ce concept plutôt intuitif est basée sur une approche quantitative qui établit une corrélation entre le rapport charge/rayon ionique et les énergies de seconde ionisation. De cette corrélation on note par exemple que Mg (II), Ca (II), Mn (II) et Zn (II) sont des acides forts de Lewis tandis que Pt (II), Ag (I) ou Hg (II) sont des acides faibles. Les ions divalents du fer au zinc constituant la classe intermédiaire [42].

Dans les faits, ces règles de stabilité ne concordent pas toujours de façon satisfaisante avec les résultats expérimentaux. Par exemple il est parfois difficile de prédire le comportement d'un ligand (habileté à complexer un métal) contenant à la fois des donneurs forts et faibles. Et les résultats le plus souvent sont surprenant à cet égard (comme dans ce travail). La différence de comportement proviendrait à la fois des propriétés du centre de coordination et des atomes donneurs qui décident du degré de complexation. C'est ainsi que la formation d'un complexe ne dépend pas exclusivement de l'attraction électrostatique de particules rigides ni de la déformabilité du cation, mais aussi de l'aptitude du ligand à former des interactions π avec le cation. Théoriquement le métal a à sa disposition des orbitales d ou p convenables (quelles soient vides ou entièrement occupées) ; et réciproquement le ligand doit posséder, soit un système π^* de symétrie adéquate pour faire le recouvrement parfait avec les orbitales p ou d du métal, soit tout autre orbitale p ou d dont l'énergie est voisine de celles des orbitales du métal pour participer à une interaction π [43].

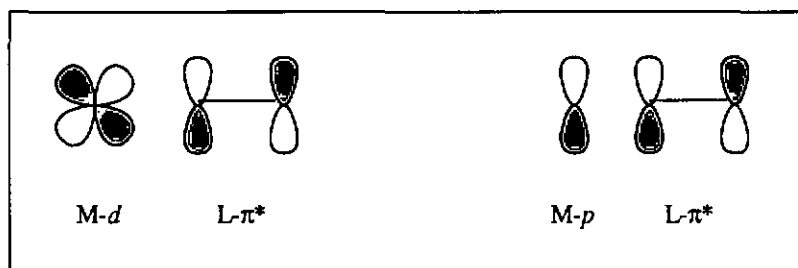


Fig. 1 Interactions entre les orbitales d ou p du métal et les niveaux π^* du ligand (monoxide de carbone ou imine).

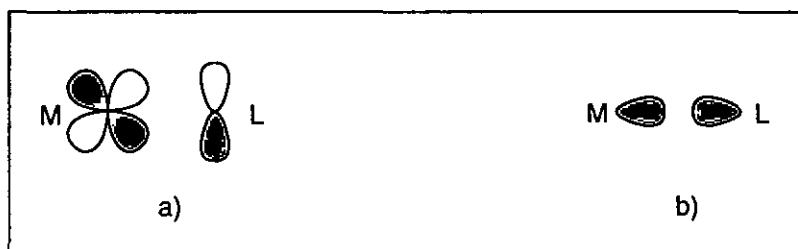
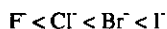


Fig. 2 Interactions de type π entre une orbitale vide du ligand et celle occupée du métal (a), et de type σ entre une orbitale occupée du ligand et celle vide du métal (b).

De telles liaisons π conduisent à une augmentation de la stabilité du complexe formé. Pour quelques cations métalliques, l'impossibilité de former des liaisons π est souvent responsable de leur faible tendance à former des complexes [44]. Ainsi, les faibles acides de Lewis en possédant des orbitales d relativement complètes forment leurs complexes les plus stables avec des ligands qui en plus de leurs paires libres d'électrons que portent leurs atomes donneurs (ligands donneurs), disposent d'orbitales vides pour accepter de la densité

de charge provenant des orbitales occupées du métal (ligands accepteurs). L'augmentation de l'accessibilité des orbitales vides des ions halogénures favorise un gain de stabilité du complexe suivant l'ordre de la séquence [45]



D'une façon similaire, les acides forts de Lewis, aux états d'oxydation élevés, seront stabilisés via les interactions π entre les orbitales vacantes du métal et les orbitales appropriées occupées du ligand.

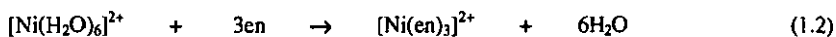
1.2.3 Le type de ligand

On dit d'un ligand qu'il est mono, bi, tri, ou pluridenté lorsqu'il contient respectivement un, deux, trois, ou plusieurs atomes de coordination. S'il possède plus d'un atome donneur, il peut occuper plus d'un site de coordination et jouer le rôle soit de pont entre des centres métalliques, soit de participation à la fermeture d'un cycle autour d'un cation. Des ligands qui interviennent dans les réactions de fermeture de cycle sont communément appelés des *ligands chélates* et les complexes ainsi formés des *complexes chélates*. Différents auteurs [44-46] notent que plusieurs composés de coordination avec des ligands chélatants, sont thermodynamiquement plus stables que ceux avec des ligands analogues non chélatants. Par exemple, le complexe Ni(II) avec trois ligands d'éthylènediamine est thermodynamiquement plus stable que le complexe du même métal avec six molécules de méthylamine. On parle alors de *l'effet chélate* pour décrire cette différence de stabilité thermodynamique entre un complexe chélate et son correspondant avec des ligands non chélatants. Lorsque par exemple, un complexe se forme en solution aqueuse, une ou plusieurs molécules d'eau coordonnées sont substituées par le ligand arrivant. Le nombre

de molécules d'eau libérées est égal au nombre de ligands arrivant lorsque ceux-ci sont monodentés comme le NH_3 .



par contre en utilisant des ligands de substitution bidentés tel que l'éthylènediamine le nombre de molécules d'eau libérées est le double de celui des ligands.



La différence du bilan de ces deux réactions influence l'entropie qui est un facteur de l'énergie libre standard d'après la relation suivante

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1.3)$$

Il résulte que la différence de l'énergie libre standard associée à la réaction (1.2) est beaucoup plus négative du fait de l'accroissement de l'entropie en comparaison avec la réaction (1.1). D'où le constat que la stabilité du complexe en (1.2) est plus grande que celle de la réaction (1.1). Le facteur enthalpique (ΔH°) affecterait aussi l'effet chélate [47, 48] au point que la stabilité dû à cet effet soit particulièrement la plus forte pour les complexes présentant des cycles chélates à cinq ou six chaînons, mais marginal pour les cycles à sept chaînons [49].

En fait, pour des ligands de plus en plus volumineux, les facteurs stériques prennent plus d'importance de sorte que leurs complexes métalliques sont moins stables que les complexes obtenus avec les petits ligands analogues. Par exemple, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ forme des complexes plus stables que $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. La contrainte stérique dépendrait de la géométrie du ligand et de la stéréochimie du complexe métallique. Ainsi, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ peut fixer quatre azotes sur les extrémités d'un carré, alors que $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ ne le peut pas. La chaîne linéaire de tétraamine forme des complexes avec $\text{Cu}(\text{II})$ plus stables que les analogues avec l'amine tertiaire à trois bras qui ne peut adopter la géométrie plan carré [50].

1.2.4 L'effet du solvant

La dissolution d'une molécule dans un solvant est due à la *solvation*, terme qui recouvre l'ensemble des interactions entre le solvant et le soluté. Dans la majorité des cas, les interactions entre donneurs et accepteurs de paires d'électrons libres sont prédominantes dans ce processus. Et ce type d'interactions auraient pour effet la modification des densités électroniques dans les orbitales intervenant dans le processus de solvation et par conséquent la variation des propriétés physico-chimiques de tout le système. L'effet du solvant jouerait donc un rôle certain dans toute réaction en solution. La preuve est qu'un changement de solvant peut conduire à un produit de réaction totalement différent de celui obtenu avec le solvant original et les mêmes réactifs [51-54]. En définitif un solvant n'est jamais un milieu inerte dans lequel les processus de complexation se déroulent. C'est un réactif de même importance que tout un autre réactif (métal, ligand) au point que la solvation de l'ion métallique et du ligand rivalise leur interaction mutuelle. Le solvant peut directement se coordonner au centre métallique du complexe comme un donneur de paires libres d'électrons, ou simplement solvater le ligand coordonné. Dans le premier cas, le solvant coordonné agit comme un ligand quelconque, en influençant la composition et la symétrie de la sphère de coordination, et la structure électronique du complexe. Le solvant peut non seulement changer la géométrie de coordination et le nombre de coordination, mais il peut aussi modifier le mode de liaison des ligands anioniques. Les anions (ClO_4^- , NO_3^- , CF_3SO_3^-) généralement considérés comme inertes, se coordonnent en fait aux cations métalliques dans des solvants organiques [55, 56].

1.2.5 Complexation et cinétique en bref

En fonction de la vitesse avec laquelle un ligand coordonné est remplacé par un autre, on dit d'un complexe qu'il est soit, *labile* lorsque les réactions de substitution sont pratiquement complètes après une minute à température ambiante ; soit *inerte* dans le cas où les réactions de substitution sont suffisamment lentes pour être étudiées avec les techniques classiques telles que la spectrophotométrie ou la mesure du pH. Cette différence de la réactivité des complexes serait principalement due à la nature de l'ion métallique. Ainsi Al(III), Mg(II), Mn(II), Co(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) et UO_2^{2+} formeraient des complexes labiles tandis que les complexes avec Co(III), Cr(III), Pt(II), Pt(IV), Pd(II) et Rh(III) seraient inertes.

1.2.6 Quelques aspects de la stéréochimie

La chimie de coordination doit le rapide développement qu'on lui connaît [57-59] à l'idée originale de Alfred Werner qui présenta en 1892 à Zurich, la théorie des composés de coordination dont le contenu est en lien étroit avec la stéréochimie. [58, 60, 61]. C'est souvent le cas, que les ligands se fixent de plusieurs manières différentes autour de l'atome central sans que la composition du complexe et sa masse molaire relative soit modifiées. L'ensemble des composés de cette nature sont appelés des *isomères*.

L'on tend de plus en plus à regrouper les isomères en deux grandes catégories principales : les isomères de *constitution* et les *stéréoisomères* [60, 62]. La première catégorie englobe des isomères qui ne diffèrent que par la connexion distincte de leurs atomes ; par contre on reconnaît les isomères dans un arrangement dans l'espace, ne différant que par leur configuration (angle de liaison) et/ou leur conformation (angle de torsion) comme

stéréoisomères. Cette catégorie comprend les *énantiomères* et les *diastéréoisomères*. Les *énantiomères* (autrefois appelés *antipodes optiques* ou incorrectement *d'isomères optiques*) étant des paires d'isomères reliés comme un objet et son image dans un miroir et non superposables. Les *diastéréoisomères* sont des stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir. Alors qu'un ensemble d'*énantiomères* ne peut contenir que deux composés, il n'y a aucune limitation semblable avec les *diastéréoisomères*. L'*isomérisie cis-trans* traite en effet d'un type de *diastéréoisomères*.

Pour les complexes métalliques les *isomères cis-trans* et les *énantiomères* sont les plus importants. L'*isomérisie cis-trans* se rencontre dans des complexes de structures planes ou octaédriques comprenant deux ou plusieurs sortes de ligands avec des atomes coordinateurs différents.

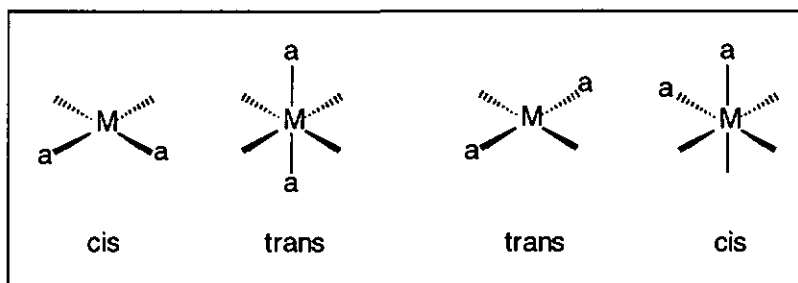


Fig. 3 Illustration de l'isomérisie cis-trans.

On parle habituellement d'*énantiomérisie* surtout pour les complexes chélates. Il s'agit de cas où les ligands sont coordonnés à l'atome central de sorte que le complexe obtenu n'est pas superposable à son image miroir. L'*activité optique* est la propriété caractéristique de ce type d'isomères. Chacun d'eux dévie le plan de la lumière polarisée dans un sens

contraire. Durant la synthèse de certains complexes chélates il arrive que les énantiomères coexistent dans un mélange équimolaire, que l'on appelle le *mélange racémique* [50].

1.3 Quelques techniques de cristallisation des composés en phase liquide

On pourrait décrire la cristallisation comme un processus d'arrangement des molécules, des ions ou des atomes, par lequel une substance passe de la phase désordonnée (liquide ou gazeuse) à la phase solide ordonnée qui est cristalline. Durant le processus, les particules en mouvement désordonné dans les phases liquides ou gazeuses, s'organisent dans la phase solide suivant des positions régulières et une symétrie caractéristique. L'étape initiale du processus est la *nucléation* qui est le phénomène d'apparition des germes de cristaux. Aux conditions favorables ces germes commencent par croître en taille de plus en plus importante (jusqu'à l'équilibre) par la disposition ordonnée des particules de croissance sur les faces cristallines du germe.

1.3.1 Remarques générales

Avant le progrès de la chromatographie et les autres méthodes de séparation, la cristallisation a été longtemps en chimie organique, la méthode de choix pour purifier les substances et spécialement pour séparer des mélanges racémiques. De nos jours, l'industrie applique cette méthode pour produire des matériaux monocristallins utilisés dans la technologie de pointe [63]. En cristallographie, la cristallisation est la méthode par laquelle l'on prépare un monocristal de taille suffisante (0.1 à 0.3 mm) pour les mesures aux rayons-X en vue de la détermination de la structure. La chimie emploie la cristallographie

qui a besoin de la cristallisation. On peut aussi dire, pour emprunter la comparaison de J. P. Glusker [64], que la cristallographie est pour la chimie ce qu'est un microscope en microbiologie. Elle permet de "voir" la molécule. Mais il faudra pour cela que la substance à analyser soit de nature cristalline ou une poudre microcristalline. C'est une condition inhérente à la méthode du fait que la structure cristalline, qui est un arrangement régulier et périodique (répétitif) d'atomes dans la représentation en trois dimensions, est à l'origine du phénomène physique de *diffraction* autour duquel est construite la technique de mesures au diffractomètre. Plus encore, les méthodes cristallographiques de détermination de structures, elles-mêmes contiennent des traitements mathématiques tels que les *calculs de convolution* utilisés dans la *transformée de Fourier* qui s'applique seulement aux objets supposés de structure périodique [64-66]. Des cristaux aux qualités requises (taille et transparence) peuvent être obtenus non seulement par le choix de la technique adéquate mais aussi par une prise en compte préalable de certains facteurs importants qui affectent souvent le processus de cristallisation, comme par exemple, la solubilité de la substance dans le solvant choisi pour la recristallisation, la vitesse d'évaporation du solvant, le nombre de germes de nucléation, l'agitation mécanique du système, ou encore la température et le temps de cristallisation. Le meilleur solvant en effet, est celui qui dissout modérément la substance à cristalliser. Car si la substance est trop soluble, cela pourrait résulter à la formation de cristaux de petites tailles. Les solutions trop saturées en particulier, produisent souvent ce type de cristaux. Un tout petit nombre de germes de cristaux conduisent toujours à la formation d'un petit nombre de cristaux mais de grande taille. L'idéal serait donc d'éviter la formation d'un nombre important de germes qui donnent toujours des cristaux de très petite taille. Pour cette raison, il est souhaitable de procéder à la recristallisation dans un matériel et dans un environnement à l'abri de la poussière qui peut constituer des sites de nucléation. Il est donc important de minimiser le

taux de poussière ou autres particules d'impureté dans les cristallisoirs. Les perturbations mécaniques occasionnent aussi la formation de petits cristaux. Le cristal devrait donc croître gentiment dans un endroit calme avec le minimum possible de perturbation et à une température maintenue constante le mieux possible, afin de garder les mêmes conditions pendant tout le processus. Le contrôle de la vitesse d'évaporation du solvant est capitale. Si la vitesse est trop grande, les cristaux vont croître rapidement mais avec beaucoup de défauts de croissance, ou restés collés. Par contre si elle est trop lente, la nucléation peut commencer tardivement voir difficilement. La variation de la vitesse d'évaporation peut s'effectuer par l'usage de différents types de récipients. Pour obtenir une évaporation lente, il convient d'utiliser un récipient allongé et étroit (par exemple un tube de RMN) qui permet qu'une partie du solvant évaporé retombe sur la solution. Plus lentement se fera la cristallisation, mieux sera le gain en qualité du cristal. Il faut pour cela du temps c'est-à-dire quelques jours, une semaine, un mois, voir plus dans certains cas.

Il existe plusieurs méthodes de cristallisation, les unes plus complexes que les autres en fonction des barrières à vaincre et qui sont dues par exemple à la viscosité, à certaines propriétés chimiques du composé (sensibilité à l'air, hygroscopique etc.), au type de phase, ou selon qu'il s'agit d'une cristallisation en laboratoire ou à l'échelle industrielle [63].

Les techniques ci-dessous décrites sont celles qui s'appliquent préférentiellement aux composés en phase liquide, et employées à l'échelle du laboratoire. Elles ont aussi l'avantage de nécessiter un montage simple et pas onéreux, un temps de nucléation qui n'excède pas en moyenne un mois, et de petites quantités de substance (le plus souvent de l'ordre du milligramme) lorsque la substance est suffisamment pure. Même avec un bon solvant, il est parfois ardu d'obtenir des cristaux d'une substance qui contient des impuretés, même sous la forme de traces. Une purification préalable par recristallisation à chaud, ou par chromatographie sur colonne est quelque fois très utiles.

1.3.2 Lente évaporation à la température ambiante

C'est la technique qui convient le mieux aux composés qui ne sont pas sensibles aux conditions normales de températures et de pressions au laboratoire. La phase liquide de cette cristallisation peut être soit une solution du composé dans le solvant adéquat, ou le filtrat d'un mélange réactionnel. Elle est d'abord transférée dans un cristallisateur que l'on recouvre ensuite avec un film en paraffine (ou une feuille d'aluminium) percé de quelques trous à la seringue (Fig. 4.a). Le montage est déposé dans un endroit tranquille et ventilé. Pour une évaporation plus lente, à la place d'un cristallisateur on peut utiliser une éprouvette qui devra être maintenue sous un angle α (10-30°) par rapport à l'horizontal, avec une seule perforation en guise d'ouverture sur la couverture en paraffine [63] (Fig. 4.b). La technique marche bien lorsque la solution est concentrée et même en très peu volume (millilitres).

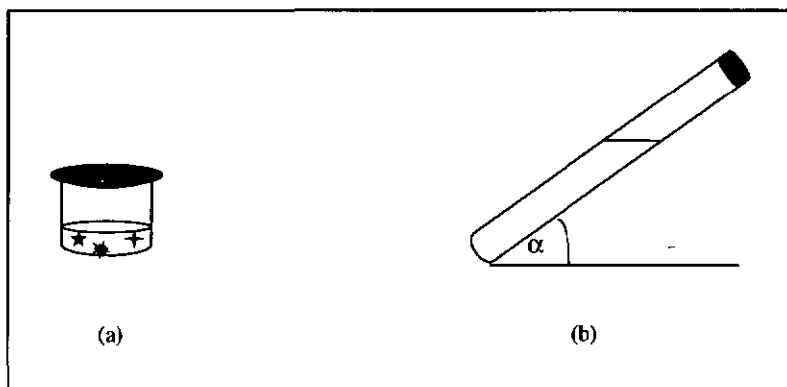


Fig. 4 Dispositifs de cristallisation lente du soluté à la température ambiante dans un cristallisateur (a), ou dans une éprouvette (b).

Au lieu d'une lente évaporation, la phase liquide concentrée ainsi obtenue, peut subir un refroidissement progressif. Elle est versée dans un tube dont l'ouverture est bouchée fermement. En le laissant quelques jours au réfrigérateur, des cristaux peuvent se former au fond du tube.

1.3.3 La diffusion de vapeurs

La solution de la substance dans un solvant S1 est contenue dans un tube T. Un second solvant S2 est placé dans un bûcher B ou une bouteille analogue que l'on peut aisément sceller avec un bouchon et recouvrir fermement. S2 est choisie de manière qu'elle soit miscible par diffusion avec S1 et que le nouveau soluté dissolve moins que S1. Le tube T, (disposé dans un petit bûcher en guise de support facultatif), est introduit dans le grand bûcher B de sorte que les deux solutions S1 et S2 soient bien séparées ; le bûcher B est alors sceller. La lente diffusion de S2 dans le tube T et l'évaporation de S1 entraîne la formation de cristaux. Si S2 est plus volatile que S1, le volume de la solution dans le tube va augmenter durant la cristallisation ce qui évitera la formation de croûtes sur les parois du tube T. Pour obtenir le mélange optimal de S1 et S2, au fur et à mesure qu'elles diffusent, les deux solutions devraient avoir des densités voisines, ou mieux encore que S2 soit plus dense que S1 [67].

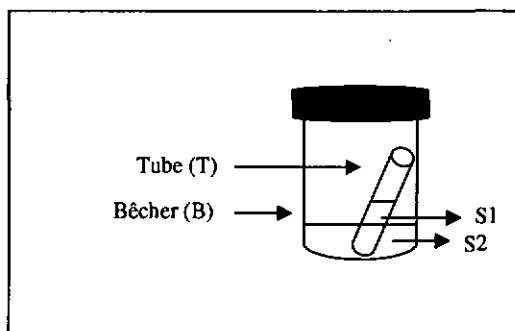


Fig. 5 Dispositif pour la cristallisation par diffusion des vapeurs.

1.3.4 La diffusion de solvants

La diffusion en phase liquide peut aussi être employée pour former des cristaux (Fig. 6.a). C'est la méthode particulièrement adaptée pour les composés sensibles aux conditions ambiantes du laboratoire (air, humidité). Le composé est dissout dans le solvant S1 et placé dans une éprouvette. Au moyen d'une seringue, la solution S2 est déposée gentiment sur la phase S1 afin qu'elles forment au départ deux couches distinctes. D'ordinaire le cristal se forme à l'interface des deux phases S1 et S2 au fur et à mesure qu'elles se mélangent. Pour la réussite de la technique, S2 doit être choisie de sorte qu'elle ne dissout pas le composé, qu'elle soit miscible avec S1, et qu'elle possède une densité inférieure à S1. On cite en exemple $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ comme la bonne combinaison de solvants de diffusion, en considérant que le composé est insoluble dans l' Et_2O . Il existe d'autres combinaisons tout aussi efficaces : $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ [68-71]. En plus de l'usage d'une seringue, l'emploi d'un tube étroit tel celui du tube de RMN, permet de préparer convenablement deux couches de diffusion.

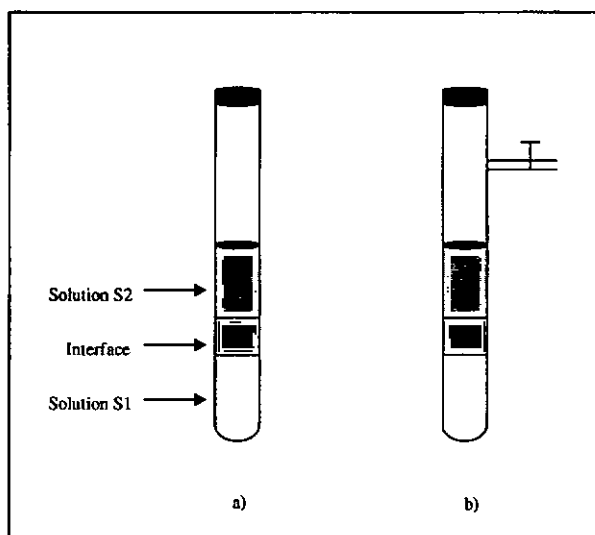


Fig. 6 Dispositifs de diffusion de deux phases liquides : sous pression atmosphériques (a), ou sous azote (b).

La diffusion de phases liquides peut également être utilisée comme une technique de réaction. S1 et S2 servant respectivement de solvant pour un des deux réactifs; si le produit de la réaction est insoluble, il cristallisera dans la zone de mélange des deux solvants [8]. Très souvent le complexe inorganique ainsi formé possède une architecture structurale supramoléculaire et polymérique spontanément généré par le phénomène d'auto-assemblage selon le principe de la reconnaissance moléculaire entre le ligand récepteur et le cation métallique [72].

Il peut arriver qu'un ligand ne puisse cristalliser avec l'une ou l'autre des techniques précédentes, mais au cours de réactions de complexation, il se dépose sous forme de cristaux, sans que la complexation ait lieu ou que partiellement, peut-être parce que le

solvant adéquat ou mieux le mélange de solvants qui convient a été enfin trouvé. Pour certaines de nos réactions nous exigeant de travailler sous azote, nous avons préparé un montage qui est au départ une éprouvette ordinaire (16 × 160 mm) qui a été surmonté d'une arrivée d'azote et d'un rodage femelle RN-14, le tout étant semblable à un tube schlenk (Fig. 6.b).

1.4 But du travail

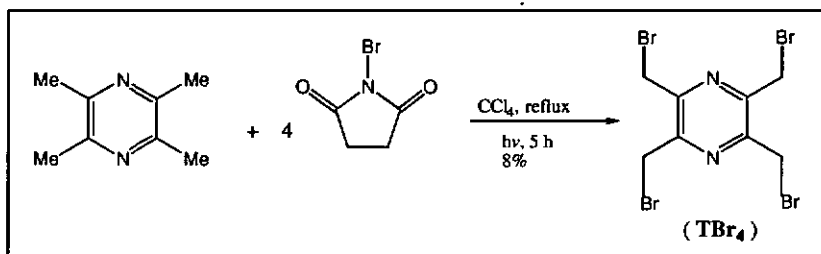
La synthèse de dérivés de la pyrazine polysubstitué comme ligands potentiels pour l'étude de la chimie de coordination est une tradition de notre groupe de recherche [73]. Le but visé de cette synthèse est la formation de complexes polynucléaires ou polymériques stables, l'étude cristallographique de leurs structures chimiques et l'investigation des propriétés physiques (magnétiques par exemple) lorsque ces composés en possèdent.

Le travail que nous présentons ici s'inscrit dans le cadre de ce projet d'ensemble. Les molécules que nous avons synthétisées ont la particularité d'être de nouveaux ligands de pyrazines, neutres, hybrides de type Bis-(N_xS_y), potentiellement à effet chélate ou macrocyclique et d'architecture moléculaire composite comprenant un squelette rigide central et des segments périphériques flexibles. Les deux sortes d'atomes de coordination de chaque modèle hybride que sont l'azote et le soufre, sont en général connus pour être respectivement des sites de donneurs forts et faibles, propices à d'éventuelles interactions avec des métaux, spécialement les métaux du bloc *d* (ou métaux de transition) qui sont caractérisés par la participation des orbitales *d* à la formation d'interactions chimiques [74, 75]. Les synthèses inorganiques effectuées et la détermination cristallographique des structures chimiques entreprises ont pour but de mettre en évidence le comportement de chacun des ligands à l'égard de cations métalliques, et d'analyser les caractéristiques

structurales parfois inhabituelles des complexes résultants de ces interactions ligand-métal. Il a fallu pour ce faire, procéder à un choix de métaux potentiellement réactifs avec ce type de ligands d'une part, à l'élaboration de procédés convenables à cette complexation de l'autre. La synthèse des ligands, le dépistage des conditions de complexation favorables et des techniques adéquats de formation des cristaux ont constitué des temps forts de ce travail de recherche. Les pages qui suivent donnent en détail les considérations ci-dessus faites.

RESULTATS ET DISCUSSION**2.1 Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(bromométhyl)pyrazine (TBr₄)**

Le dérivé tétra- α -bromé de la pyrazine TBr₄ est obtenu par la réaction de substitution des radicaux libres de brome sur les hydrogènes des groupes méthyle du tétrakis-(méthyl)pyrazine. La réaction dure 5 h, temps durant lequel tout le produit de départ est consommé dans du CCl₄ à reflux en présence du N-bromosuccinimide. Les radicaux de brome sont générés sous l'initiation à la fois du peroxyde de benzoyle et de la radiation de la lumière de deux lampes incandescentes de 200 w de puissance.



A la fin de la réaction, le succinimide, solide blanchâtre surnageant la solution légèrement orange, est éliminé après refroidissement du mélange réactionnel, une fois à température ambiante puis une seconde fois à 5 °C pendant au minimum 12 h.

De l'évaporation complète du CCl₄ l'on obtient un composé sous la forme d'une huile orange assez dense. Pour éviter son durcissement, elle est dissoute aussitôt dans un minimum d'éther ; et maintenu à 5 °C durant une semaine au minimum pour précipiter le solide TBr₄ qui se dépose au fond du ballon sous la forme d'amas de cristaux blancs. Le

rendement est assez faible, autour de 10% comme c'est le cas selon la synthèse de M. Ferigo [76].

L'évolution de la réaction a été contrôlée par l'analyse chromatographique sur couche mince avec pour éluant le mélange toluène-tigroïne (10 : 1 v/v). Le résultat de celle-ci indique que le produit désiré se forme déjà après 1 h de réaction et la série des sous-produits avec, avant comme après. Car elle est longue l'étape pour substituer un brome sur un hydrogène des quatre groupes méthyle du produit de départ, plus le fait qu'il est théoriquement probable de substituer jusqu'à 3 bromes sur un seul groupe méthyle.

Notre tentative d'améliorer le rendement a été de prendre en compte le facteur temps, en pensant qu'une augmentation du temps de réaction au-delà des 5 h requises, favoriserait la formation plus importante du tétrabromé par la transformation des sous produits (mono, di et tribromé) de la série intermédiaire pour parvenir à TBr_4 .

Certes, au-delà des 5 h de réaction, certains sous-produits sont presque totalement transformés et leur spot révélé aux rayons-UV (254 nm) n'est plus significatif. Mais dans le même temps il s'est formé de façon plus importante des sous-produits dont les taches apparaissent après celui de TBr_4 . C'est dire que la formation du tétrabromé TBr_4 n'étant pas la dernière étape de cette bromination, au fil du temps celui-ci est à son tour transformé en d'autres sous-produits avec un nombre beaucoup plus important de bromes fixés.

En travaillant sur d'autres facteurs tels que la radiation aux rayons-UV, le changement de solvants de réaction (le CH_2Cl_2 à la place du CCl_4), l'utilisation en excès du N-bromosuccinimide, ou son adjonction par portion et par intervalle de temps régulier, le rendement et parfois la réaction elle-même ne donnent pas de résultats concluants.

D'autre part la réaction marche également bien mais toujours dans le même domaine de rendement (10%) avec l'utilisation de la radiation au moyen de deux lampes ordinaires (200 w) sans y associé l'initiateur chimique qu'est le peroxyde de benzoyle. A l'inverse,

l'usage de l'initiateur chimique sans la radiation nécessite 22 h de réaction pour obtenir un rendement équivalent, temps de réaction au-delà duquel les sous-produits supérieurs deviennent importants au détriment du tétrabromé TBr_4 déjà formé.

Les analyses spectroscopiques sont consistants avec la structure jadis proposée par M. Ferigo. Sur le spectre IR (Fig. 7) la bande de faible intensité due aux vibrations de valence ν_{CH} des groupes méthylènes α voisins de la pyrazine à 3030 cm^{-1} , celles de fortes intensités dues aux vibrations $\nu_{\text{CC,CN}}$ du noyau de pyrazine à 1438 cm^{-1} et 1405 cm^{-1} , auxquelles s'ajoute la bande de forte intensité à 1220 cm^{-1} des vibrations de déformation δ_{CH} des groupes méthylènes précédents, constituent l'empreinte spectroscopique infrarouge du composé TBr_4 (Fig. 7).

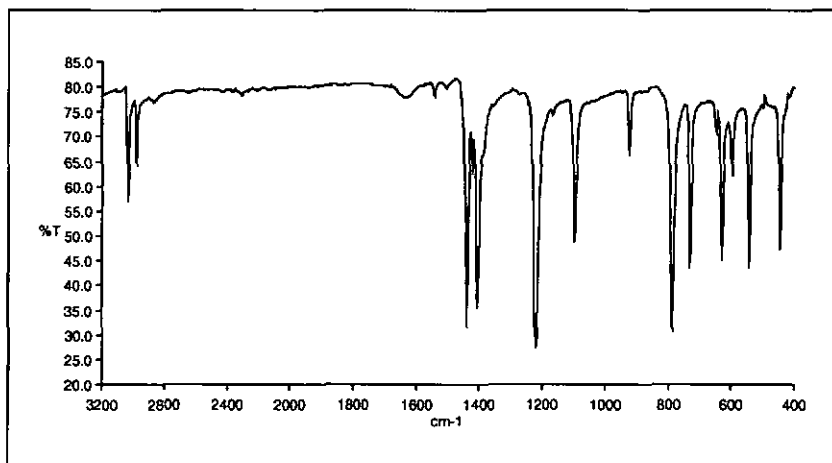


Fig. 7 Spectre IR du composé TBr_4

Les 8 protons magnétiquement équivalents du produit TBr_4 sont reconnaissables à l'unique pic singulet du spectre ^1H -RMN à 4.69 ppm (Fig. 8). Les deux sortes de carbones, le quaternaire du noyau de pyrazine et le type α adjacent au noyau sont attribués aux deux pics du spectre ^{13}C -RMN respectivement à 150.41 ppm et 28.76 ppm.

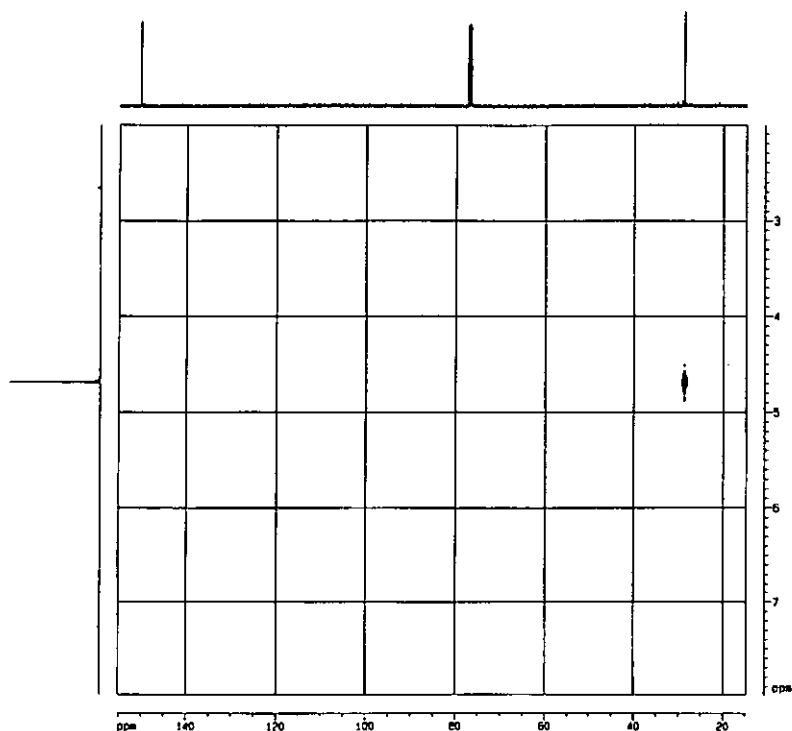


Fig. 8 Spectre de corrélation HETCOR (400 MHz, 20 °C) du composé TBr_4

C'est la purification du produit par lente cristallisation au réfrigérateur dans un minimum d'éther, plutôt que son extraction à froid par adjonction de ligroïne, qui nous a permis d'obtenir des cristaux transparents de taille suffisante à la résolution pour la première fois de la structure de TBr_4 aux rayons-X. Le solide TBr_4 cristallise dans le groupe spatial $P4_12_12$ du système cristallin tétragonal. La maille élémentaire d'un volume $V = 2487.2(2) \text{ \AA}^3$ et de dimensions $a = b = 9.6858(4) \text{ \AA}$, $c = 26.5116(17) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $Z = 8$, contient deux molécules indépendantes, chacune possédant un axe de rotation C_2 .

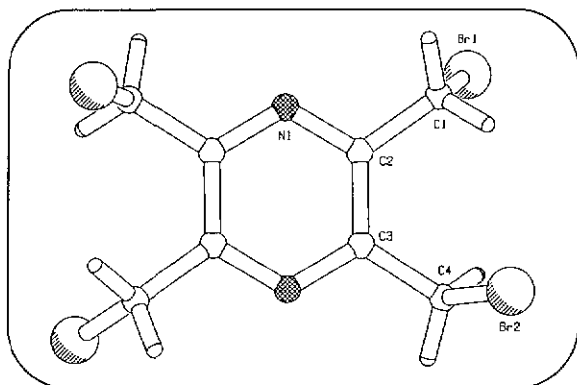


Fig. 9 Structure moléculaire du composé TBr_4

L'image de structure de TBr_4 est illustrée par la figure 9. La figure 10 montre les deux molécules rangées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre via leur plan de pyrazine (Pz) ; l'angle dièdre entre les deux plan étant précisément de $90.0(4)^\circ$. Contrairement aux groupes méthylènes maintenus dans le plan du noyau de pyrazine, les substituants bromés dont la distance moyenne de liaison aux carbones méthylènes est de 1.9423 \AA , sont

orientés de telle sorte que chacun d'eux est placé à une face du plan du noyau sous un angle moyen de 110.5 °, et à l'opposé de celle de son voisin adjacent.

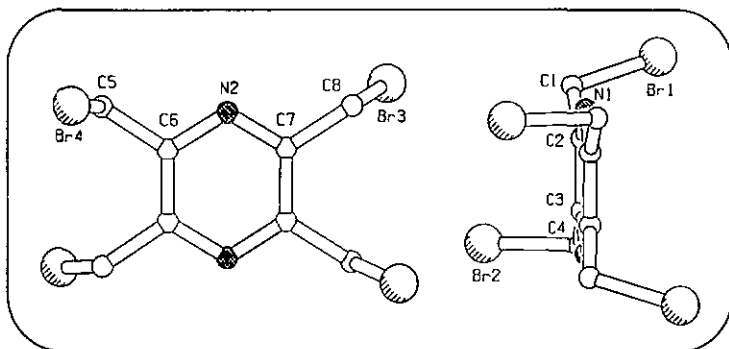


Fig. 10 Image de l'arrangement des deux molécules indépendantes dans le cristal TBr_4 avec omission des atomes d'hydrogène pour des raisons de clarté

La liste de quelques distances et angles de liaison figure dans le Tableau 1 et celle des angles de torsion dans le Tableau 2.

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [°]
C2-N1	1.318(12)	C2-C3	1.407(12)
C3-N1 ⁱ	1.321(11)	C3-C4	1.492(12)
C1-Br1	1.904(11)	C4-Br2	1.977(10)
C1-C2	1.474(13)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie y, x, -z

Tableau 1 Liste des plus importantes distances de TBr_4

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C2-C1-Br1	112.5(7)	Br1-C1-C2-N1	92.0(10)
N1-C2-C1	114.4(9)	N1-C2-C3-N1 ⁱ	0.4(14)
N1-C2-C3	121.1(8)	C1-C2-C3-C4	6.0(16)
N1 ⁱ -C3-C2	120.3(8)	N1 ⁱ -C3-C4-Br2	102.6(8)
N1 ⁱ -C3-C4	116.5(9)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie y, x, -z

Tableau 2 Liste des plus importants angles de liaisons et de torsion de TBr₄

2.2 Synthèse de ligands de pyrazine Bis-(N_xS_y) à chaînes ouvertes

Les composés **T1** **T2** et **T3** (Figures 13, 16 et 19) conçus pour servir de ligands bis-multidentés sont préparés par la réaction générale de substitution des bromes de **TBr₄** par les nucléophiles thiolates préparés *in situ* en présence d'une base, ou utilisés sous forme de sel de sodium. Le rendement moyen pour des produits obtenu est suffisamment bon, preuve que la substitution s'effectue de façon satisfaisante, vraisemblablement à cause du faible caractère basique des bromures qui les place meilleurs substituants nucléofuges après les iodures, conjugué avec la forte aptitude nucléophile des thiolates [77].

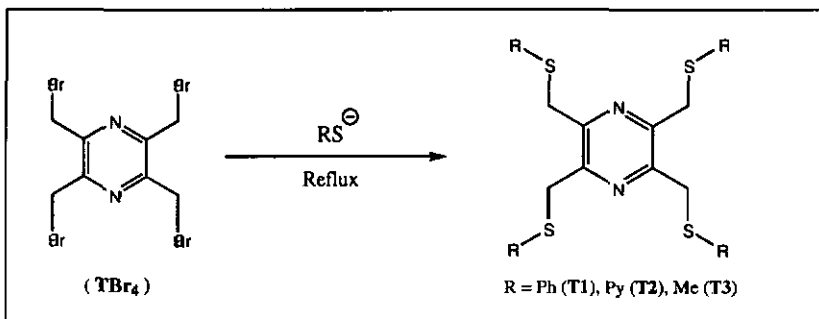


Schéma 2

2.2.1 Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(phénylthiométhyl)pyrazine (**T1**)

Par une réaction similaire à celle de S. J. Loeb *et al.* [78], **T1** peut être obtenu par l'attaque nucléophile de 4 équivalents de NaSPh contre 1 équivalent de **TBr₄** dans l'éthanol à reflux ; pour un rendement de 40% après deux recristallisations du solide (rose) de la réaction dans l'éthanol. Mais en utilisant un large excès de NaSPh (14 équivalents) pour 1

équivalent de TBr_4 , dans le même solvant, T1 est obtenu après 5 h de réaction à reflux, sous la forme d'un précipité cristallin blanc, par refroidissement dans un bain de glace avec un rendement de 90%. Le solide est suffisamment pur pour ne pas nécessiter une purification par recristallisation.

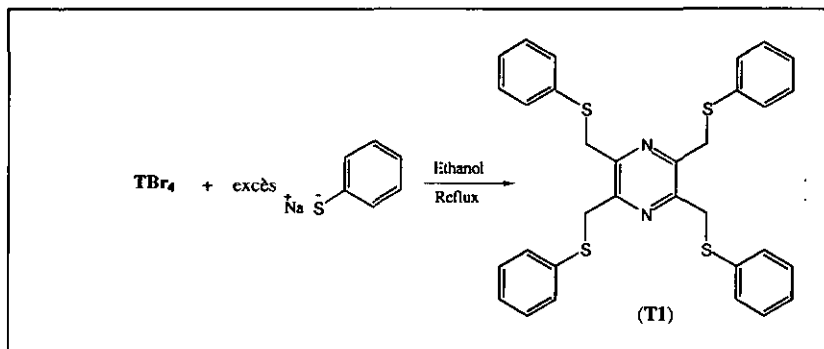


Schéma 3

Sur le spectre IR (Fig. 11) les pics des vibrations $\nu_{CH}(C_{Pz}-H$ et $Pz-CH_2-$) sont deux bandes faibles respectivement à 3053 cm^{-1} et 2899 cm^{-1} . L'empreinte du groupe benzyle monosubstitué est décrite par les pics typiques faiblement reconnaissables à 1941, 1858, 1793 et 1730 cm^{-1} , et les deux pics forts des vibrations ν_{CC} des dits groupes à 1579 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} . L'absorption des vibrations $\nu_{CC,CN}$ du noyau pyrazine est à 1416 cm^{-1} . Le pic des vibrations de déformation $\delta_{CH}(Pz-CH_2-)$ est presque insignifiant à 1226 cm^{-1} alors que celles dues aux hydrogènes adjacents des substituants phényles donnent deux pics très intenses à 738 cm^{-1} et 690 cm^{-1} .

Les vibrations C-S étant d'ordinaire faibles [79], leurs pics pourraient bien se superposer à ceux des groupes phényles dans le domaine 1226-476 cm^{-1} .

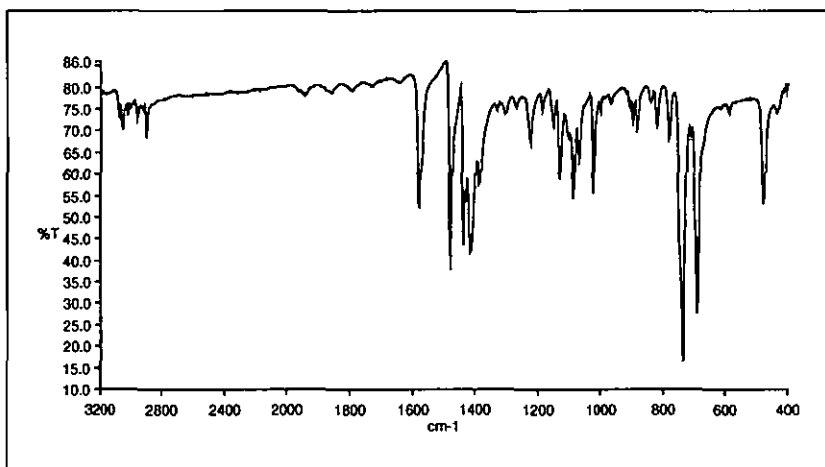


Fig. 11 Spectre IR du composé T1

Le spectre $^1\text{H-RMN}$ (Fig. 12) du composé comprend un multiplet entre 7.32 ppm et 7.20 ppm attribué aux protons aromatiques des substituants phényles, et un seul pic à 4.20 ppm qui correspond au singulet des protons du fragment méthylène qui relie le noyau pyrazine au soufre.

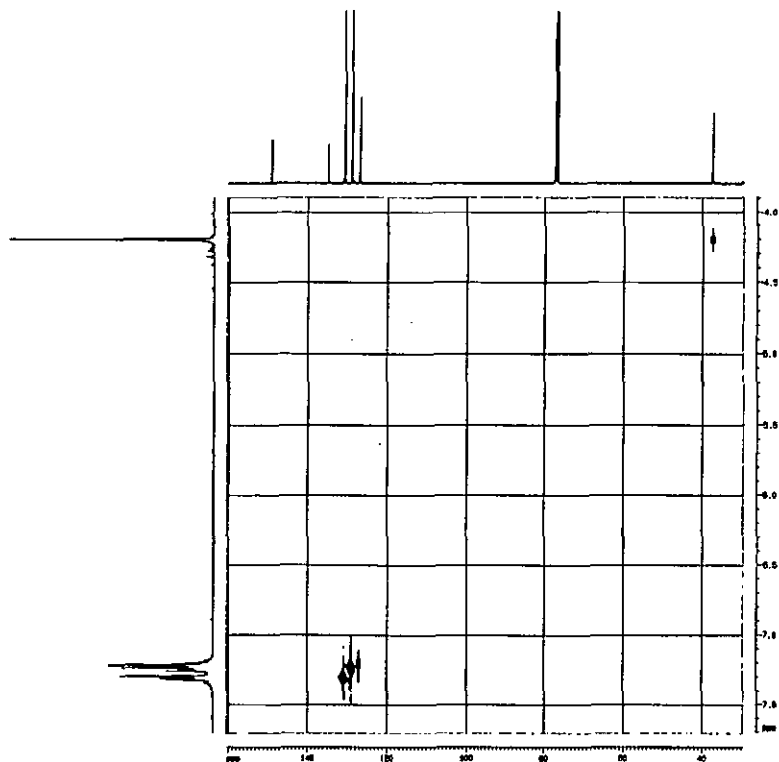


Fig. 12 Spectre de corrélation HETCOR (400 MHz, 20 °C) du composé T1

La structure de T1 analysée aux rayons-X est montrée sur la figure 13. La molécule est centrosymétrique ; les deux groupes phényles aux noeuds S1 et S1ⁱ (de même que les segments (S1,C3) et (S1ⁱ,C3ⁱ) reposent plus ou moins dans le prolongement du plan Pz (de la pyrazine) dans un arrangement défini par l'angle dièdre Ph1[^]Pz = 18.2(2)° et de torsion N1-C1-C3-S1 = -22.7(5)°. Avec un angle de torsion N1-C2-C10ⁱ-S2ⁱ = 112.2(4)° et un angle dièdre Ph2[^]Pz = 82.7(2)°, les noeuds S2 et S2ⁱ et les phényles qui leur sont rattachés

sont beaucoup plus soustraits du plan Pz, de sorte que dans l'arrangement tridimensionnelle de T1 tous les noeuds de soufre, tout comme les substituants phényles, demeurent bien séparés sur des dimensions $S1\cdots S2 = 5.222(9) \text{ \AA}$ et $Ph1^{\wedge}Ph2 = 64.5(3)^{\circ}$. Le Tableau 3 donne la liste de quelques distances de liaisons caractéristiques de la molécule T1. Des angles de liaison, de torsion et dièdres importants sont énumérés dans le Tableau 4.

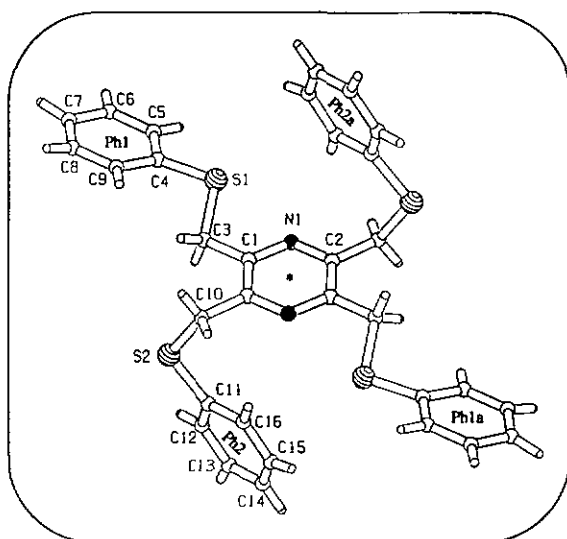


Fig. 13 Structure moléculaire du composé T1

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ²)	1.772(4)-1.776(4)	C(sp ²)-C(sp ²)	1.353(8)-1.392(6)
S-C(sp ³)	1.813(5)-1.817(5)	N(Pz)-C	1.337(5)-1.341(5)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.495(6)-1.499(6)	S1---S2	5.222(9)

Tableau 3 Liste des plus importantes distances de liaison de T1

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C(sp ²)-S-C(sp ³)	102.10(19)-104.3(2)	C3-C1-C2 ⁱ -C10	-0.9(6)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	110.5(3)-114.1(3)	Ph1^Pz	18.2(2)
N1-C1-C3-S1	-22.7(5)	Ph2^Pz	82.7(2)
N1-C2-C10 ⁱ -S2 ⁱ	112.2(4)	Ph1^Ph2	64.5(3)
C2-N1-C1-C2 ⁱ	0.0(6)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x, -y+1, -z+1

Tableau 4 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de T1

2.2.2 Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(pyridinthiométhyl)pyrazine (T2)

T2 a été obtenu par l'adjonction d'une solution de 1 équivalent du tétrabromé TBr₄ dans le CH₂Cl₂, à 4 équivalents de 2-pyridinethiol dans le CH₂Cl₂ à reflux en présence du triéthylènamine comme base [80]. Pour éviter la formation d'un mélange pâteux il a été préférable de procéder à l'adjonction de la solution du tétrabromé TBr₄ sur celle du 2-pyridinethiol plutôt que le contraire.

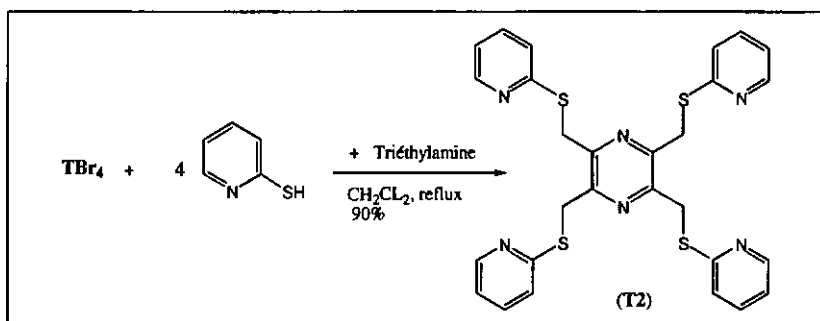


Schéma 4

Cette réaction de substitution nucléophile est quantitative. Tout le composé bromé est absorbé au terme de 30 mn de réaction sans formation de produits secondaire, un fait attesté par l'analyse chromatographique sur couche mince dans un éluant (hexane-acétate d'éthyle 7 : 5 v/v) à la fin de la réaction.

L'absorption des vibrations de valence $\nu_{\text{CH}}(\text{C}_{\text{Pz}}-\text{H}$ et $\text{Pz}-\underline{\text{CH}_2}-$) donne sur le spectre IR de **T2** (Fig. 14) quelques pics très faibles dans le domaine respectif de $3045\text{-}2937 \text{ cm}^{-1}$. Le signal caractéristique des vibrations $\nu_{\text{CC,CN}}$ des groupes de pyridine est constitué de deux pics forts à 1579 cm^{-1} et 1556 cm^{-1} tandis que ceux également forts de la pyrazine sont à 1453 cm^{-1} et 1414 cm^{-1} . Même intensité du pic à 1124 cm^{-1} assigné aux vibrations $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz}-\underline{\text{CH}_2}-)$. Les deux pics bien reconnaissables l'un à 754 cm^{-1} et l'autre à 723 cm^{-1} représentent le signal des absorptions des vibrations de déformation des hydrogènes adjacents des pyridine [79].

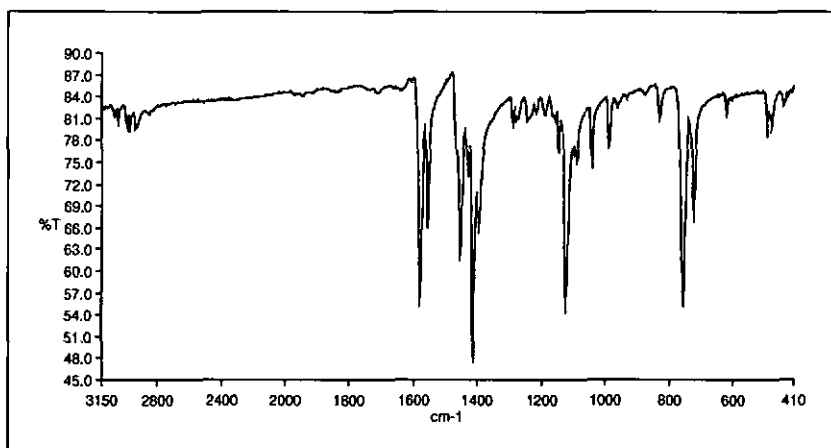


Fig. 14 Spectre IR du composé T2

Le spectre ^1H -RMN (Fig. 15) présente un pic singulet à $\delta = 4.8$ ppm qui correspond à celui des protons ($\text{Pz-CH}_2\text{-S}$) et quatre pics multiplets distincts entre $\delta = 8.35$ ppm et $\delta = 6.95$ ppm attribuables aux protons des groupes pyridiniques monosubstitués sur le deuxième carbone de ce cycle aromatique. Sur une simple molécule de pyridine le pic du proton H^6 est situé théoriquement autour de 8.60 ppm, celui de H^4 à 7.64 ppm et ceux des deux protons H^3 et H^5 identiques à 7.25 ppm [81]. Mais les derniers protons peuvent aussi se situer à des déplacements chimiques distincts pour des pyridines substitués. Dans le cas du ligand T2 les protons H^6 et H^4 sont reconnaissables à leurs pics respectivement à 8.35 ppm et 7.44 ppm. Le recours à l'irradiation sélective des protons a permis de dire lequel des deux autres pics, non encore identifiés dans le domaine aromatique du spectre, est celui du proton H^3 ou H^5 . Partant du constat que le substituant pyridinique étant un 2-pyridinethiol et que les couplages méta sont relativement faibles ($J_{(3,5)} = 1.0$ Hz), l'irradiation du proton H^5 laisse apparaître (comme attendu) le pic du proton H^3 sous forme d'un doublet

fortement couplé à H^4 ($J_{(3,4)} = 8.1$ Hz) ce qui correspond au pic à $\delta = 7.24$ ppm ; et l'irradiation du proton H^3 , transforme le dernier pic, celui donc de H^5 à $\delta = 6.95$ ppm, en un double doublet (dd) formé par deux couplages ortho $J(5,4) = 7.3$ Hz et $J(5,6) = 4.9$ Hz. Cette attribution des protons est également en accord avec les pics du spectre ^{13}C -RMN.

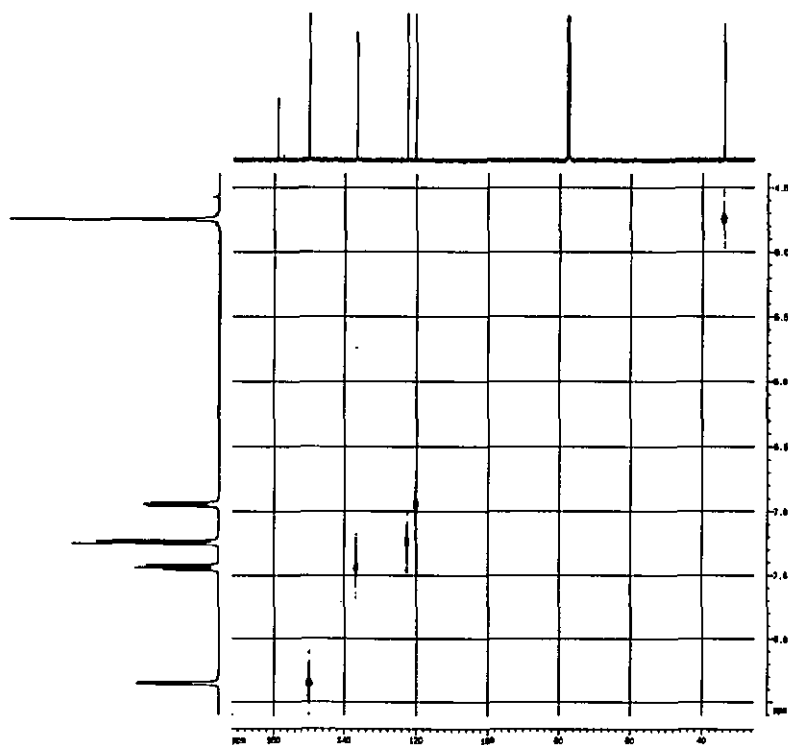


Fig. 15 Spectre de corrélation HETCOR (400 MHz, 20 °C) du composé T2

La diffusion lente de l'éthanol dans une solution concentrée de T2 dans le CHCl_3 occasionne la formation de blocs de cristaux d'un jaune pâle. La résolution structurale par la diffraction aux rayons-X (Fig. 16) confirme sans ambiguïté la structure proposée des analyses spectroscopiques précédentes. Vu les angles dièdres $\text{Py1}^\wedge\text{Pz} = 38.7(3)^\circ$, $\text{Py2}^\wedge\text{Pz} = 75.5(2)^\circ$ (Tableau 6) et les angles de torsions $\text{N1-C2-C9-S2} = 101.7(4)^\circ$ et $\text{N1}^i\text{-C1-C3-S1} = -49.8(5)^\circ$, on peut constater qu'aucun substituant pyridinique ni les atomes de soufres ne partagent le plan Pz. En plus du fait que la molécule est centrosymétrique, il résulte que chaque atome de soufre est à une position *trans* de son équivalent symétrique en même temps que S1 et S2 se trouvent du même côté du plan Pz, et à l'opposé de celui des autres atomes S1ⁱ et S2ⁱ, sur une distance non liante S1---S2 = 4.43(4) Å. Lorsque Py1 et Py2 forment un angle dièdre de $66.0(3)^\circ$, leurs azotes respectifs N2 et N3 sont rapprochés de 3.409 Å et les carbones C6 et C12 éloignés de 5.935(7) Å (Tableau 5) ce qui donne au couple de substituants l'aspect d'un entonnoir.

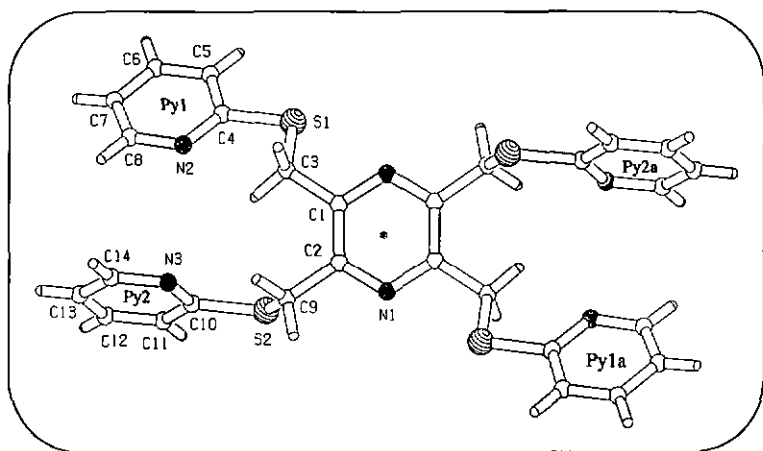


Fig. 16 Structure moléculaire du composé T2

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ²)	1.773(4)-1.780(4)	N(Py)-C(sp ²)	1.316(6)-1.353(5)
S-C(sp ³)	1.799(4)-1.813(5)	N2---N3	3.409(0)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.502(5)-1.505(5)	S1---S2	4.434(4)
C(sp ²)-C(sp ²)	1.347(8)-1.391(6)	C6---C12	5.935(7)
N(Pz)-C(sp ²)	1.346(5)		

Tableau 5 Liste des plus importantes distances de liaison de T2

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C(sp ²)-S-C(sp ³)	101.7(2)-102.9(2)	C3-C1-C2-C9	-2.5(6)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	109.9(3)-111.5(3)	Py1^Pz	38.7(3)
N1-C2-C9-S2	101.7(4)	Py2^Pz	75.5(2)
N1 ⁱ -C1-C3-S1	-49.8(5)	Py1^Py2	66.0(3)
C2-N1-C1 ⁱ -C2 ^j	0.3(6)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x+2, -y+1, -z+2

Tableau 6 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de T2

2.2.3 Synthèse du 2,3,5,6-Tétrakis(méthylhiométhyl)pyrazine (T3)

Même dans des conditions optimales de réaction (type de substrat d'halogénure, quantité de réactif, solvant, température), la formation de sulfides par attaque nucléophile du thiométhanolate de sodium abouti généralement à la formation d'un mélange de produit où une bonne partie du sulfide désiré est transformé in situ, par démétylation du substituant, en thiolate puis en thiol [82, 83]. Intéressés d'obtenir un nouveau ligand avec pour

substituant un groupe méthyle comparé à la pyridine de **T2** plus volumineux, nous avons été amené à procéder différemment pour sa synthèse.

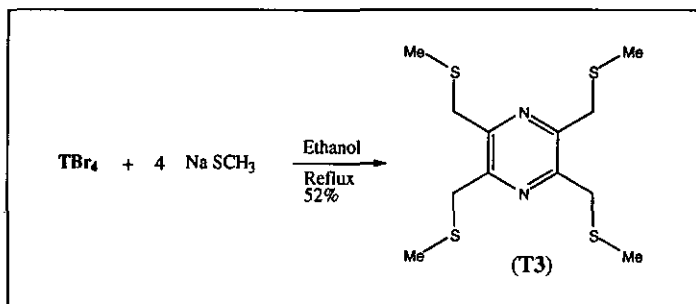


Schéma 5

La substitution de 4 équivalents de thiométhanolates de sodium sur 1 équivalent de TBr_4 dans l'éthanol à reflux donne après 4 h de réaction le ligand **T3** dans un rendement de 52% après purification du solide par lavage à l'acétonitrile. L'adjonction du réactif sous la forme liquide plutôt que solide permet d'éviter l'emballement instantané de la réaction.

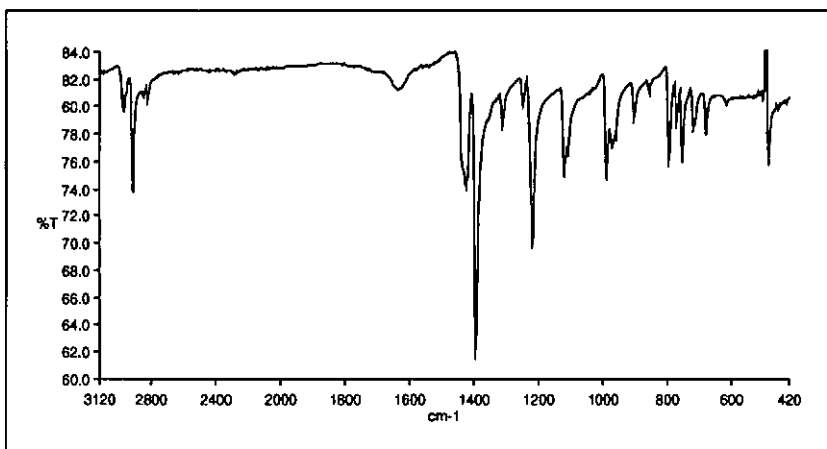


Fig. 17 Spectre IR du composé T3

Trois catégories de signaux définissent le ligand T3 sur le spectre IR (Fig. 17). Les pics faibles des vibrations $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2\text{-}$ et $\text{C}_{\text{Me}}\text{-H})$ dans le domaine respectif de 2967-2915 cm^{-1} , les deux pics forts des vibrations $\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Pz})$ à 1425 cm^{-1} et 1394 cm^{-1} , et enfin l'autre pic fort à 1218 cm^{-1} , celui des vibrations $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2\text{-})$. Les deux pics singulets distincts à 3.97 ppm et à 2.13 ppm sur le spectre $^1\text{H-RMN}$ (Fig. 18) correspondent respectivement à celui des protons ($\text{Pz-CH}_2\text{-S}$) et (-S-CH_3) de la molécule T3.

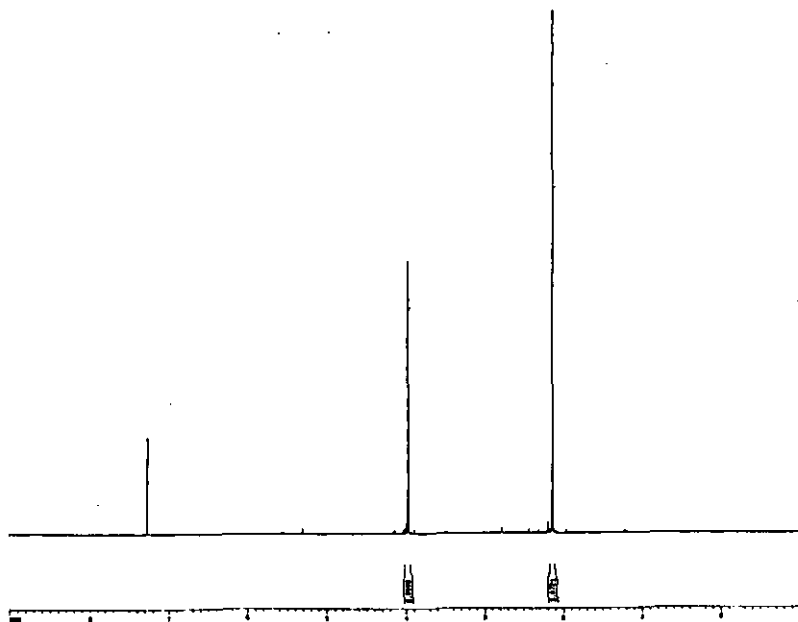


Fig. 18 Spectre ^1H -RMN (400 MHz, 20 °C) du composé T3

L'analyse au diffractomètre des cristaux jaune de T3, dévoile une structure (Fig. 19) dans laquelle on voit deux atomes de soufre à un même côté du plan Pz, mais divergeant de la position de l'atome d'azote sur une distance limite $\text{S1} \cdots \text{S2} = 6.434(6)$ Å imposée sans doute par la torsion autour des liaisons C1-C3 et C2-C5 respectivement égale à $-101.85(17)^\circ$ et $103.95(17)^\circ$ (Tableau 8). Pendant ce temps les deux groupes méthyles du même côté semblent converger au-dessus de l'atome d'azote, sans pour autant être si proches l'un de l'autre ; la distance $\text{C6} \cdots \text{C4}$ étant égale à $4.085(2)$ Å. H(5A) et H(5B) sur des distances $\text{H}(5\text{A}) \cdots \text{N1} = 2.444(9)$ Å et $\text{H}(3\text{B}) \cdots \text{N1} = 2.462(6)$ Å, sont les atomes

d'hydrogène les plus voisins de N1 mais à des distances encore loin d'être celle d'un pont d'hydrogène (Tableau 7).

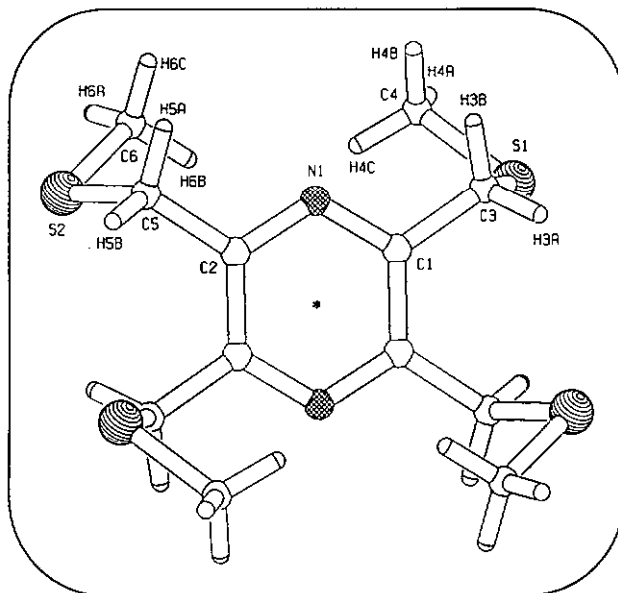


Fig. 19 Structure moléculaire du composé T3

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ³)	1.788(2)-1.813(2)	S1---S2	6.434(6)
C(sp ³)-C(sp ³)	1.504(2)-1.508(2)	C4---C6	4.085(2)
C(sp ³)-C(sp ²)	1.401(2)	H(3B)---N1	2.462(6)
N(Pz)-C(sp ²)	1.342(2)	H(5A)---N1	2.444(9)

Tableau 7 Liste des plus importantes distances de liaison de T3

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C(sp ³)-S-C(sp ³)	101.47(11)-100.11(11)	N1-C2-C5-S2	103.95(17)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	113.16(14)-113.56(13)	C2-N1-C1-C2 ⁱ	0.4(3)
N1-C1-C3-S1	-101.85(17)	C3-C1-C2 ⁱ -C5 ⁱ	1.0(3)

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x, -y+1, -z+1

Tableau 8 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de **T3**

2.3 Synthèse de ligands de pyrazine Bis-(N_xS_y) macrocycliques

La démarche générale pour la synthèse des composés macrocycliques diffère des procédures de synthèse classiques par l'usage d'une technique qui associe à la fois le principe de synthèse par substitution S_N2 et la méthode de grande dilution [84-87]. En travaillant en milieu très dilué, donc à de petites concentrations des réactifs, il s'agit en fait d'optimiser le temps de contact entre les espèces cyclisantes d'une part, et de favoriser la réaction de cyclisation proprement dite de l'autre, par rapport à la compétition de la condensation intermoléculaire qui mène souvent à la polymérisation, à la fragmentation etc. [87-90].

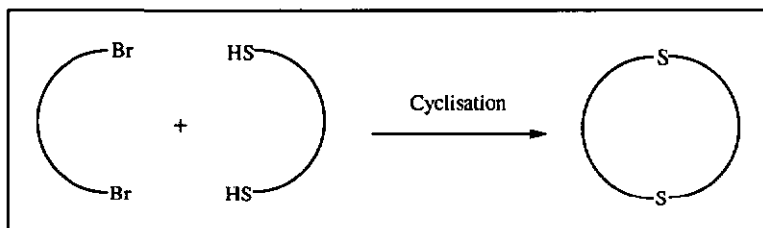


Schéma 6

Selon de récents auteurs [24, 91-94] l'usage du Cs₂CO₃ et du DMF comme solvant dipolaire et aprotique, à l'origine proposé par Butter et Kellogg [87, 95], serait bénéfique à la cyclisation par la technique de grande dilution. Le rôle du Cs₂CO₃ pourrait être d'abord la fonction basique de l'anion CO₃²⁻ pour activer le nucléophile en le déprotonant. Mais ce sel est couramment employé parce qu'il favorise mieux la cyclisation au dépend de la polymérisation, et plus encore parce qu'il convient à la formation des cycles tendus [96,

97]. Le rôle du cation métallique ne serait donc pas des moindres. Son action pour ce type de réaction peut être d'ordre conformationnel, en plaçant les réactifs dans une orientation favorable à la cyclisation [43]. L'efficacité du Cs_2CO_3 résulterait aussi de l'interaction faible entre le cation Cs^+ et le nucléophile activé (déprotoné) qui va ainsi gagner en aptitude, ce qui, dans les conditions de grandes dilutions, génère préférentiellement l'attaque intramoléculaire [98]. Plus encore, pour F. Vögtle *et al.* le Césium(I) aurait une action catalytique sur les réactions de cyclocondensations conduisant à la formation des sulfides cycliques tendus [96].

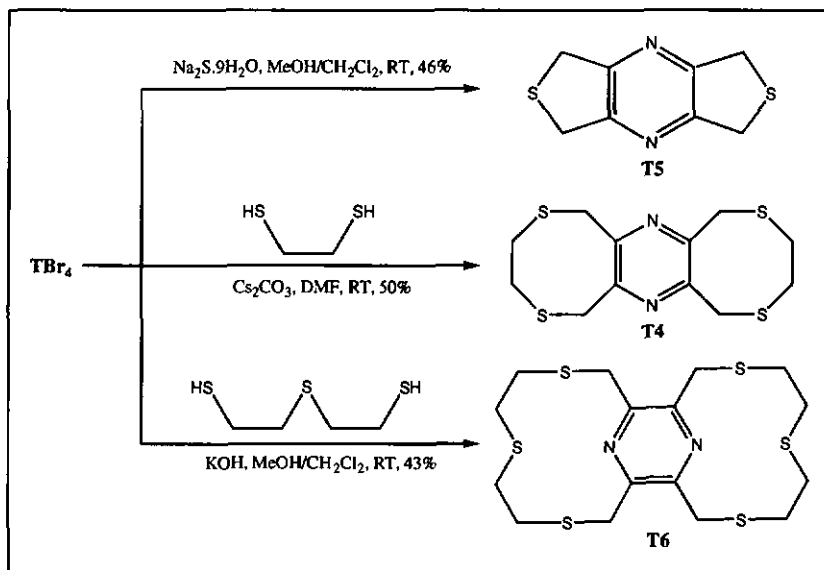


Schéma 7

2.3.1 Synthèse de 2,5,8,11-Tétrathia[6.6](2,3,5,6)-pyrazinophane (T4)

Partant des procédures élaborées par F. Vögtle *et al.* [96] et J. J. H. Edema *et al.* [99] T4 a été obtenu dans un grand volume de DMF en présence de Cs_2CO_3 et par une lente adjonction à la température ambiante, d'un mélange homogène de TBr_4 et de 1,2-Ethanedithiol dans le DMF. Par la purification du résidu réactionnel passé sur une colonne de gel de silice normal désactivé, et élué au CH_2Cl_2 , T4, après l'évaporation du solvant, est isolé sous la forme de petits flocon blancs (43% de rendement).

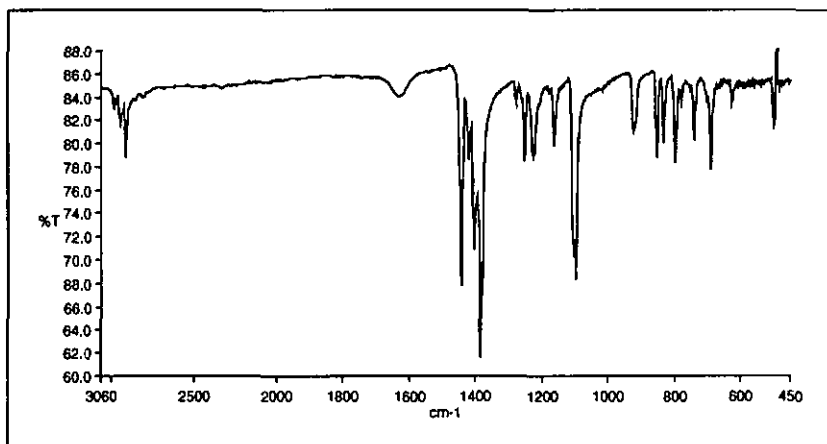


Fig. 20 Spectre IR du composé T4

Sur le spectre IR de T4 (Fig. 20), les pics faibles apparaissent dans le domaine 2942-2910 cm^{-1} (assignés respectivement au $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz}-\underline{\text{CH}_2-})$ et $\nu_{\text{CH}}(\text{S}-\underline{\text{CH}_2-})$) et à 1227 cm^{-1} (assigné à $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz}-\underline{\text{CH}_2-})$). Par contre les pics intenses à 1444-1386 cm^{-1} et à 1099 cm^{-1} sont attribués respectivement à $\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Pz})$ et à $\delta_{\text{CH}}(\text{S}-\underline{\text{CH}_2-})$. Les protons ($\text{Pz}-\underline{\text{CH}_2-}\text{S}$) donnent le signal

d'un pic singulet à 4.08 ppm sur le spectre ^1H -RMN (Fig. 21). Le deuxième pic singulet à 2.92 ppm correspond aux protons des fragments (S-CH₂-CH₂-S).

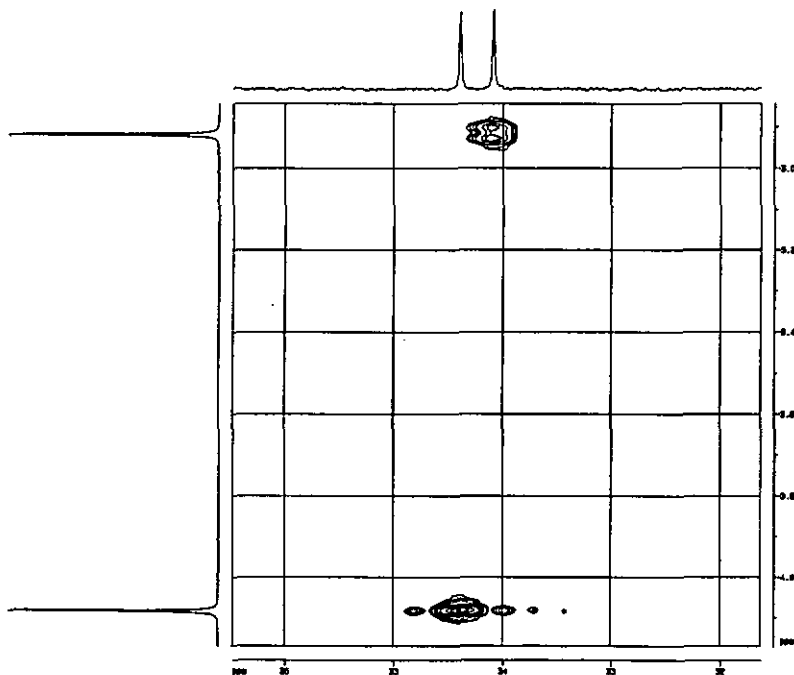


Fig. 21 Spectre de corrélation HETCOR (400 MHz, 20 °C) du composé T4

Une lente évaporation de la solution concentré de T4 dans le CHCl_3 a donné des cristaux transparents de taille suffisante pour la mesure des réflexions au diffractomètre. La structure résolue aux rayons-X (Fig. 22) montre les atomes de sulfures (et les azotes) qui ont une orientation exodentée du fait qu'ils point extérieurement à leur cycle. L'angle de

torsion autour de la liaison C4-C6 de la chaîne S2-C4-C6-S1 qui est de $-115.46(11)^\circ$ (Tableau 10) place les S1 et S2 dans la position *anti*, comme c'est habituellement le cas [29, 100-104], sur une distance S1...S2 de $4.128(1)$ Å (Tableau 9). Mais il s'agit tout de même d'un angle de torsion défavorable car de valeur assez éloignée de celle d'un arrangement *anti* normale (180°). Une telle déviation angulaire pourrait être le reflet de la tension stérique présent dans la molécule T4. Vue de profil (Fig. 23), on aperçoit mieux que T4 est arrangé dans une conformation chaise par le plissement des deux cycles adjacents au noyau Pz, le long des axes C3, C5 et C3', C5' de sorte que les deux plans approximatifs contenant S1, S2 et S1', S2' croisent le plan de base Pz sous un angle dièdre identique de $55.04(6)^\circ$.

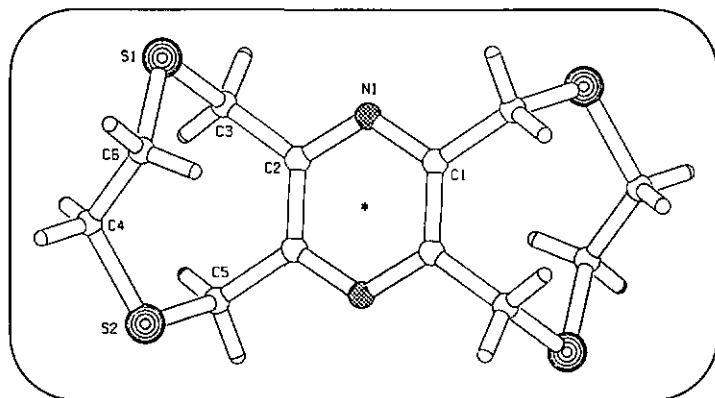


Fig. 22 Structure moléculaire du composé T4

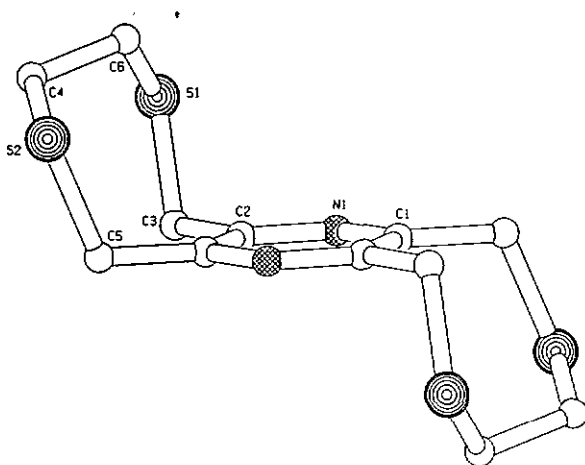


Fig. 23 Vue de profil de la structure moléculaire du composé **T4** avec omission des atomes d'hydrogène pour des raisons de clarté

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ³)	1.8033(16)-1.8187(17)	N(Pz)-C(sp ²)	1.3376(18)-1.3442(18)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.5040(19)-1.5040(2)	C(sp ²)-C(sp ²)	1.400(2)
C(sp ³)-C(sp ³)	1.529(2)	S1---S2	4.128(1)

Tableau 9 Liste des plus importantes distances de liaison de **T4**

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C(sp ³)-S-C(sp ³)	102.76(7)-102.42(8)	S2-C4-C6-S1	-115.46(11)
C(sp ³)-C(sp ³)-S	115.13(11)-115.30(11)	S2 ⁱ -C4 ⁱ -C6 ⁱ -S1 ⁱ	115.46(11)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	112.84(11)-113.75(11)	C5-S2-C4-C6	74.36(13)
N1-C2-C3-S1	80.05(15)	C4-S2-C5-C1 ⁱ	-77.64(12)
N1-C1-C5 ⁱ -S2 ⁱ	86.43(15)	(S1, S2)^Pz	55.04(6)
C2-N1-C1-C2 ⁱ	0.4(2)	(S1 ⁱ , S2 ⁱ)^Pz	55.04(6)
C6-S1-C3-C2	49.90(13)	(S1, S2)^(S1 ⁱ , S2 ⁱ)	0.00(5)
C3-S1-C6-C4	62.01(12)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x, -y+1, -z+1

Tableau 10 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de **T4**

2.3.2 Synthèse de 2,5-Dithia[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane (**T5**)

En suivant par analogie la procédure de Shimuzu *et al.* [105] nous obtenons un résidu brun noir duquel **T5** n'a pu être extrait que par la chromatographie sur colonne de silice, sous la forme d'un solide blanc à 35% de rendement. La réaction s'effectue aussi bien en condition de température plus douce, similaire à la méthode de Boekelheide *et al.* [106]. L'adjonction lente d'une solution de **TBr₄** dans le CH₂Cl₂ sur Na₂S₉H₂O dissout dans la solution de MeOH-CH₂Cl₂ (1 : 1 v/v) donne après 3 h d'agitation suivie de l'évaporation et de la purification sur une colonne de chromatographie, 46% de rendement de **T5** pur.

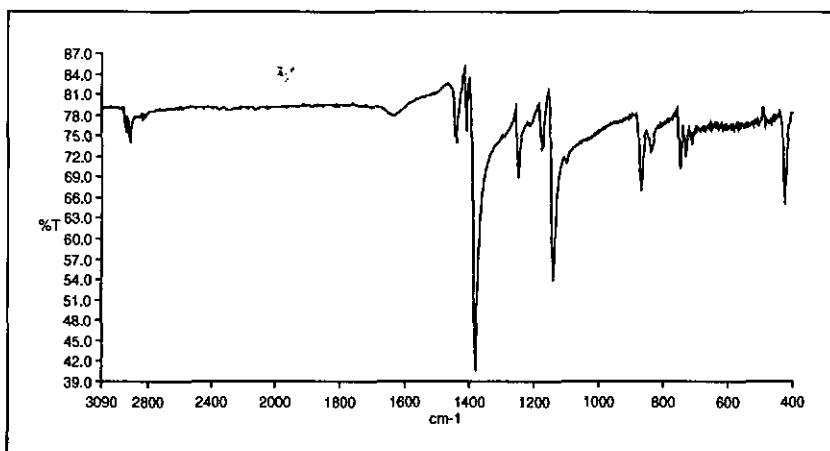


Fig. 24 Spectre IR du composé T5

Le spectre IR de T5 (Fig. 24) est constitué pour l'essentiel de deux absorptions intenses dominantes. L'une à 1382 cm^{-1} est celle des vibrations $\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Pz})$, et l'autre à 1141 cm^{-1} indique la présence des vibrations $\delta_{\text{CH}}(\text{S-CH}_2)$. L'absorption $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2)$ se retrouve à 2912 cm^{-1} mais sous la forme d'un signal très faible. L'autre bande moyennement faible à 1250 cm^{-1} pourrait bien correspondre aux vibrations $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2)$.

Le spectre 1H-RMN (Fig. 25) montre un seul signal, celui d'un pic singulet à 4.22 ppm attribuable à la résonance des protons $\text{Pz-CH}_2\text{-S}$.

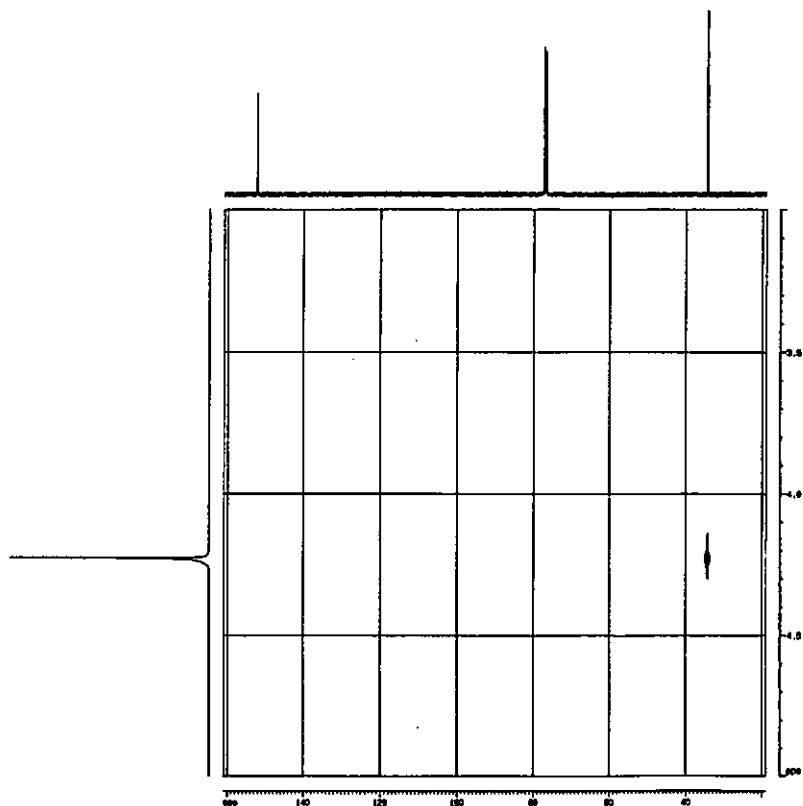


Fig. 25 Spectre de corrélation HETCOR (400 MHz, 20 °C) du composé T5

La structure de la figure 26 et 27 montre que la molécule T5, tout au moins dans sa forme cristalline, épouse la planarité de l'unité rigide qui se prolonge jusqu'aux extrémités des soufres de sorte que la molécule est parfaitement plane, à l'image des valeurs de l'angle dièdre entre le plan défini par les atomes (C3, S1, C4) et le plan Pz à $0.34(16)^\circ$ et des angles de torsions $\text{N1-C1-C2-N1}^\dagger$ ($0.8(6)^\circ$) et C3-C1-C2-C4 ($0.3(5)^\circ$) (Tableau 12). Tous les atomes de soufre et d'azote sont exo-orientés par rapport à leurs cycles respectifs. Le

diamètre de la cavité des cycles non aromatiques estimable à la distance $C4\cdots C3 = 2.707(6)$ Å, fait encore moins que le double de la liaison $S1-C3 = 1.828(3)$ Å (Tableau 11).

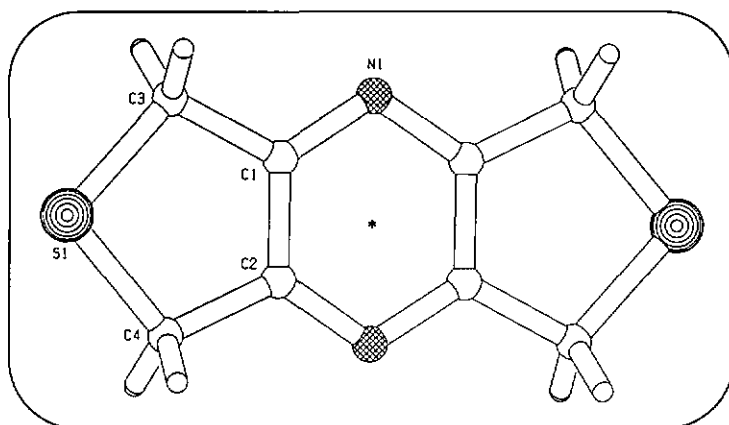


Fig. 26 Structure moléculaire du composé T5

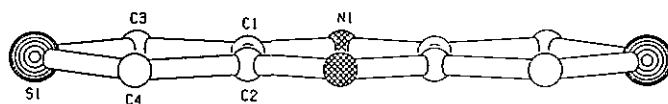


Fig. 27 Vue de profil de la structure moléculaire du composé T5 avec omission des atomes d'hydrogène pour des raisons de clarté

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ³)	1.817(4)-1.828(3)	C(sp ²)-C(sp ²)	1.401(5)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.494(4)-1.507(5)	C4---C3	2.707(6)
N(Pz)-C(sp ²)	1.332(4)-1.340(4)		

Tableau 11 Liste des plus importantes distances de liaison de T5

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C4-S1-C3	95.94(14)	C2-C1-C3-S1	0.7(4)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	106.1(2)-106.3(2)	C4-S1-C3-C1	-1.1(3)
C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ³)	116.1(3)-115.5(3)	C3-S1-C4-C2	1.2(3)
N1-C1-C2-N1 ¹	0.8(6)	C1-C2-C4-S1	-1.1(4)
C3-C1-C2-C4	0.3(5)	(C4, S1, C3)^Pz	0.34(16)

(A¹) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+1, -y+1, -z$

Tableau 12 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de T5

2.3.3 Synthèse de 2,5,8,11,14,17-Hexathia[9.9](2,6,3,5)-pyrazinophane (T6)

A la place du Cs₂CO₃ convenable à la préparation des petits cycles, l'utilisation du KOH semble plus efficace pour la formation de grands cycles [107]. T6, le plus petit de la catégorie des grands cycles [88, 62], est obtenu par adjonction lente d'un mélange homogène de TBr₄ et de bis-(2-mercaptoéthyl)sulfide dans le CH₂Cl₂ dans un grand volume d'une solution de Méthanol-CH₂Cl₂ (1 : 1 v/v) contenant le KOH en suspension, à la température ambiante. Après une chromatographie sur colonne de gel de silice, T6 est recouvré sous la forme d'un solide blanc pur à 43% de rendement. Contrairement ailleurs

[99], l'usage de K_2CO_3 plutôt que le KOH, ou encore une synthèse à température élevée ne donne pas le résultat escompté.

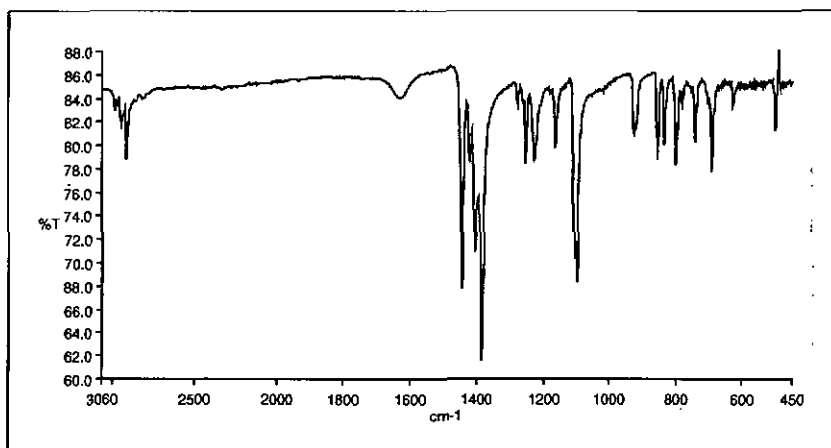


Fig. 28 Spectre IR du composé T6

L'absorption sur le spectre IR (Fig. 28) à 2930 cm^{-1} attribuable à $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2-)$ est plutôt un pic intense qui se superposerait aux absorptions dans le même domaine des vibrations $\nu_{\text{CH}}(\text{S-CH}_2-)$. Deux autres absorptions aussi intenses sont à $1423\text{-}1397\text{ cm}^{-1}$ (assigné à $\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Pz})$) et à 1189 cm^{-1} (assigné à $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2-)$). Le signal faiblement moyen à 1106 cm^{-1} pourrait être celui de $\delta_{\text{CH}}(\text{S-CH}_2-)$.

La formation des cristaux de T6 nécessite une longue période d'évaporation lente (un mois au minimum) d'une solution concentrée du produit (par ailleurs de faible solubilité), dissout dans le CHCl_3 et contenu de préférence dans un tube RMN. La structure de la figure 29 et 30 représente la molécule T6, qui visiblement n'a rien d'une molécule plane excepté l'unité rigide de base contenant le centre de symétrie C_i et constitué par le noyau

Pz et ses jointures de méthylènes α . Par ces jointures, les deux chaînes cyclisantes S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-S se rattachent à cette unité dans une position *trans* d'une cycle à l'autre, en formant des angles de liaisons plus ou moins semblables C2-C8-S3 et C1-C3-S1 de 115.7(2) et 115.0(2)^o (Tableau 14). C'est cet arrangement qui confère à T6 sa forme caractéristique générale chaise ou pour être plus précis chaise-chaise-chaise. L'angle dièdre entre le plan Pz et celui contenant trois soufres d'une même chaîne (S1, S2, S3) est de 62.28(11)^o (ou de 63.13(7)^o avec l'unité rigide). Les angles de torsion autour des liaisons C4-C5 (C6-C7) étant de -174.41(18)^o (178.70(17)^o) placent les atomes de soufre dans un arrangement *anti* assez voisin du normal (180^o). La conséquence à cela est un éloignement plus important de ces atomes les uns des autres, celui entre S1 et S3 atteignant la distance de 6.598(6) Å (Tableau 13), qui pour finir les transforme en des protubérances centrifuges ou exodentées à leur cycle. Les valeurs angulaires des torsions sont telles que la conformation *gauche* habituelle autour des liaisons S-C se vérifie également pour T6 [101] excepté pour la liaison S1-C4 (1.845(4) Å) qui, avec un angle de torsion C3-S1-C4-C5 égale à 103.6(3)^o, accuse une tension angulaire qui donne lieu à un arrangement *gauche*, disons-le, très défavorable. Dans le cas de T6', un conformère de T6 qui cristallise par la réaction (29, voir p. 157), autour de cette même liaison légèrement plus courte S1-C4A (1.814(13) Å) l'angle de torsion C3-S1-C4A-C5A est égale à 71.3(10)^o, une valeur beaucoup plus dans la limite d'une conformation *gauche* standard.

Nous faisons remarquer que les termes de conformation chaise ou bateau sont appliqués aux systèmes de cycles à 6 carbones, sont utilisés par extension dans ce travail.

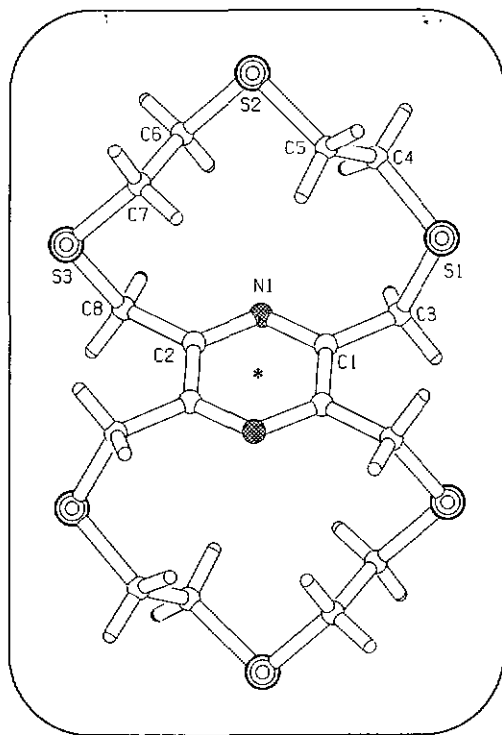


Fig. 29 Structure moléculaire du composé T6

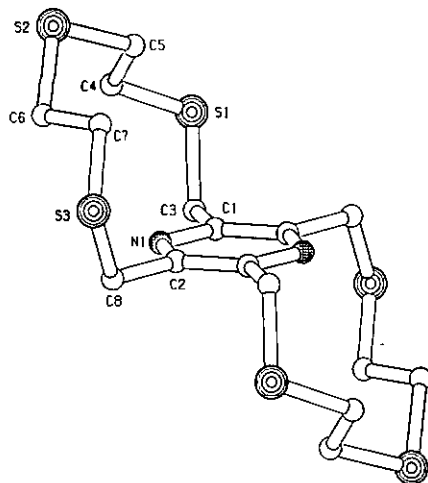


Fig. 30 Vue de profil de la structure moléculaire du composé **T6** avec omission des atomes d'hydrogène pour des raisons de clarté

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ³)	1.811(3)-1.864(5)	C(sp ⁴)-C(sp ⁴)	1.403(4)
S1-C4	1.845(4)	S1-S2	4.424(4)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.503(4)-1.506(4)	S2-S3	4.436(4)
C(sp ³)-C(sp ³)	1.471(6)-1.500(5)	S1...S3	6.598(6)
N(Pz)-C(sp ²)	1.340(4)-1.341(4)	N1...S2	4.431(2)

Tableau 13 Liste des plus importantes distances de liaison de **T6**

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C(sp ³)-S-C(sp ³)	99.81(17)-101.58(15)	S2-C6-C7-S3	178.70(17)
C(sp ³)-C(sp ³)-S	109.7(3)-114.3(3)	C4-S1-C3-C1	-70.7(3)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	115.0(2)-115.7(2)	C3-S1-C4-C5	103.6(3)
C1-N1-C2-C1 ⁱ	0.5(5)	C6-S2-C5-C4	83.7(3)
C3-C1-C2-C8 ⁱ	3.0(5)	C5-S2-C6-C7	74.2(3)
N1-C1-C3-S1	97.2(3)	C8-S3-C7-C6	65.4(3)
N1-C2-C8-S3	-109.9(3)	C7-S3-C8-C2	45.8(3)
S1-C4-C5-S2	-174.41(18)	(S1, S2, S3)^Pz	62.28(11)

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie 1-x, -y, -z+1

Tableau 14 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de T6

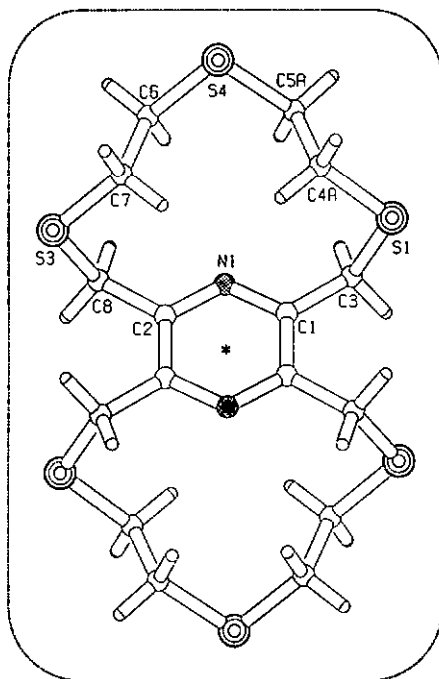


Fig. 31 Structure moléculaire du composé T6'

Atomes	Distances [Å]	Atomes	Distances [Å]
S-C(sp ³)	1.780(10)-1.816(8)	C(sp ²)-C(sp ²)	1.414(11)
S1-C4A	1.814(13)	S1-S4	4.439(9)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.480(10)-1.501(11)	S4-S3	4.454(9)
C(sp ³)-C(sp ³)	1.528(15)-1.529(14)	S1---S3	6.450(7)
N(Pz)-C(sp ²)	1.333(9)-1.357(10)	N1—S4	4.440(7)

Tableau 15 Liste des plus importantes distances de liaison de T6'

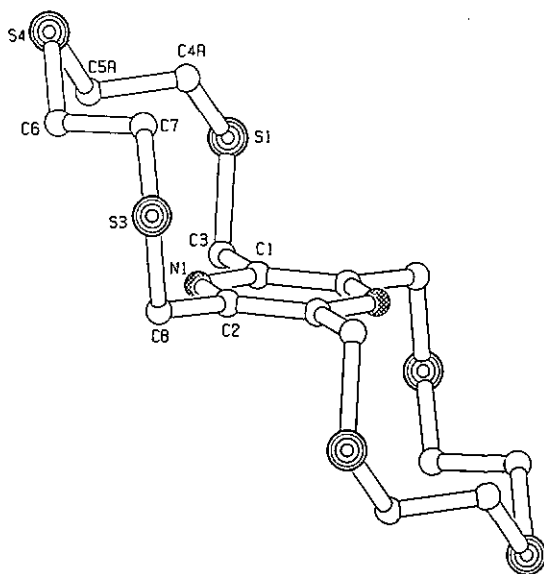


Fig. 32 Vue de profil de la structure moléculaire du composé T6' avec omission des atomes d'hydrogène pour des raisons de clarté

Atomes	Angles [°]	Atomes	Angles [°]
C(sp ³)-S-C(sp ³)	99.8(6)-104.8(5)	S4-C6-C7-S3	179.6(5)
C(sp ³)-C(sp ³)-S	115.3(7)-115.8(7)	C4A-S1-C3-C1	47.3(8)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	114.7(6)-115.2(6)	C3-S1-C4A-C5A	71.3(10)
C1-N1-C2-C1 ⁱ	0.1(12)	C6-S4-C5A-C4A	92.6(10)
C3-C1-C2 ⁱ -C8 ⁱ	1.9(12)	C5A-S4-C6-C7	-94.9(8)
N1-C1-C3-S1	-100.2(7)	C8-S3-C7-C6	-68.4(8)
N1-C2-C8-S3	104.3(7)	C7-S3-C8-C2	-51.9(7)
S1-C4A-C5A-S4	-177.6(7)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+2, -y, -z+1$

Tableau 16 Liste des plus importants angles de liaison, de torsion et dièdre de T6⁷

Le spectre 1H-RMN que contient la figure 33 comporte un seul pic singulet à 4.17 ppm de la résonance des protons (Pz-CH₂-S) et un multiplet de pics symétriques dans le domaine 2.73-2.49 ppm, centrés à 2.61 ppm et assignables aux résonance des protons différents de ceux des méthylènes α.

Le rapport des intensités de ces pics est tel qu'il s'agit d'un système de spin de second ordre de type AA'BB' caractéristique des protons S-CH₂-CH₂-S appartenant aux chaînes de types S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-S. Des protons de cette nature pour des molécules analogues à T6 donnent des signaux semblables dans le même domaine de spectre [108, 109]. A cet effet, le modèle simulé de l'un de ces spectres ¹H-RMN analogues, calculé à partir des données de la structure cristalline de ces molécules (angles de torsions au tour des liaisons C-S et C-C du fragment cyclique) donne également un système AA'BB' pour cette catégorie de protons. Le spectre ¹³C-RMN de T6 corrélié à celui des protons, toujours dans la figure 33, montre les signaux des trois différents types de carbones de la molécule,

excepté le signal du carbone quaternaire du noyau pyrazine qui se trouve à 149.55 ppm mais ne figure pas sur le spectre pour cause d'agrandissement du spectre. Le premier des trois pics en question correspond à la résonance du carbone ($\text{Pz-CH}_2\text{-S}$) et les deux autres pics à 32.08 et 30.85 ppm sont attribuables respectivement aux deux carbones C^1 et C^2 de la chaîne ($\text{Pz-CH}_2\text{-S-C}^1\text{H}_2\text{-C}^2\text{H}_2\text{-S}$). L'absence d'autres sortes de pics de carbones indique qu'en solution il pourrait exister qu'un seul conformère, ou deux isomères de T6 coexistant en équilibre par une rapide interconversion. Si la dernière hypothèse se vérifie cet autre isomère de T6 pourrait bien être la molécule T6'. Au vue des deux structures de T6 et de T6' (Fig. 29 et 31) et la conformation *gauche* défavorable au tour de la liaison S1-C4 ci-dessus évoquée, on est conduit à penser que la fluxionalité [102] ou encore l'inversion d'une conformation à l'autre, a lieu par une modification de la torsion angulaire autour des liaisons C4-C5, $\text{C}4^i\text{-C}5^i$ (T6) et C5A-C6A, $\text{C}5A^i\text{-C}6A^i$ (T6'). Du fait de la nature de la réaction 29, l'échange entre les deux conformères ne devrait pas nécessiter un apport énergétique important. Les mesures $^1\text{H-RMN}$ à basses températures dans le CDCl_3 (de 20 à -40 °C à intervalle de -10 °C) du composé T6 donne dans le domaine du système AA'BB', des pics dont on perd la résolution pour finalement obtenir que deux pics l'un plus large que l'autre dans un rapport d'intensité d'environ 1 : 3 à -50 °C (voir annexe). C'est dire que la fluxionalité supposé en solution n'a probablement pas lieu au-dessous de la température ambiante.

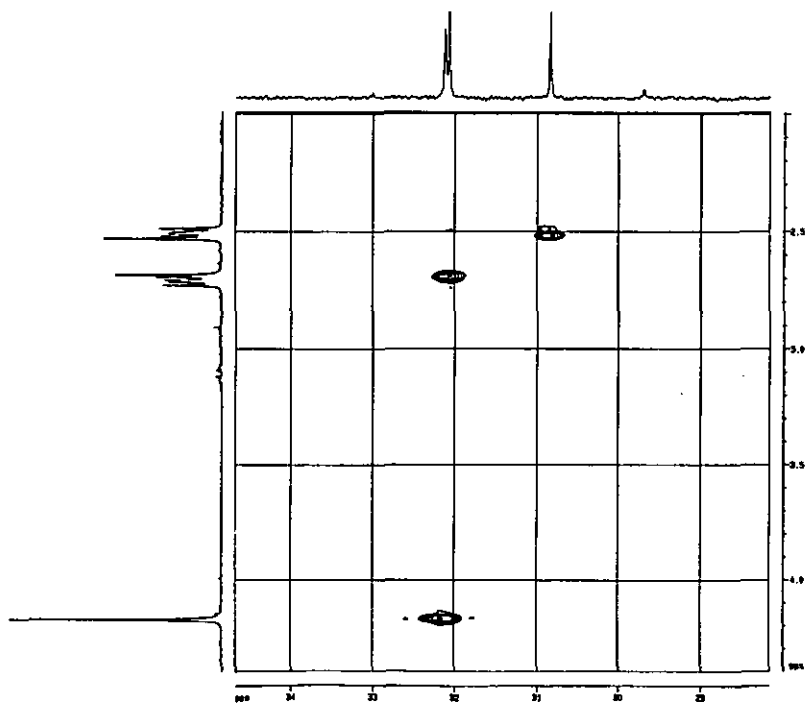
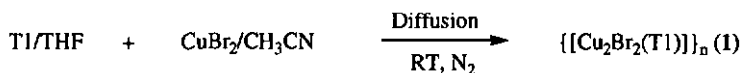


Fig. 33 Spectre de corrélation HETCOR (400 MHz, 20 °C) du composé T6

2.4 Synthèses et structures des complexes du ligand T1

2.4.1 $\{[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{T1})]\}_n$ (1)



La déposition de la solution verte au CH_3CN de CuBr_2 sur celle au THF de T1 conduit par la diffusion sous une atmosphère d'azote, à la formation du complexe 1 de couleur orange pale. Sur tout le domaine de fréquence (4000 à 400 cm^{-1}) le spectre IR de 1 apparaît grossièrement similaire à T1 libre. L'analyse cristallographique de la structure du composé 1 (figure 34) révèle, à notre grande surprise, la présence du Cuivre(I) à la place du cuivre(II), le métal initialement utiliser pour la réaction. Le CH_3CN , le solvant du métal et les halogénures de Brome sont pour quelque chose dans ce processus de réduction du cuivre(II) en cuivre(I) que nous discuterons plus loin.

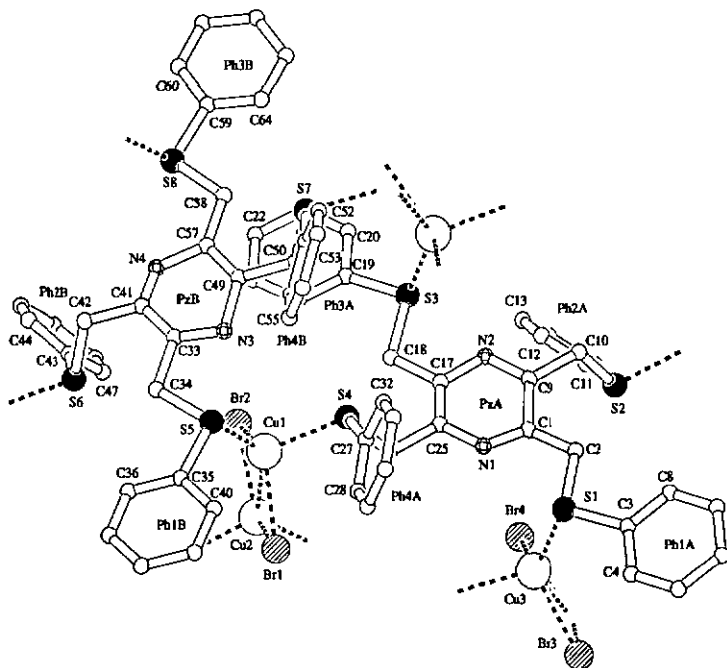


Fig. 34 Structure du complexe $\{[Cu_2Br_2(T1)]\}_n$ (1) indiquant l'environnement géométrique autour de Cu(I) et la dénomination des atomes

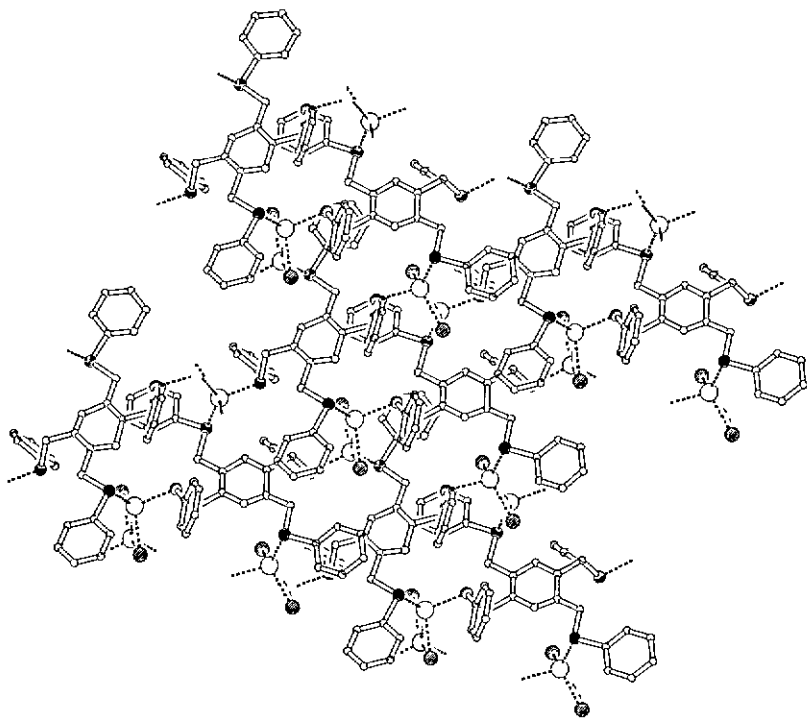


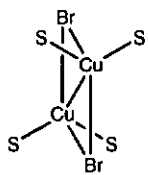
Fig. 35 Structure du complexe $\{[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{T1})]\}_n$ (1) mettant en évidence son arrangement polymérique bidimensionnel

L'orientation caractéristique des sites de T1, qui consiste à positionner deux soufres *trans* pratiquement dans le plan Pz, et deux autres soufres *trans* beaucoup plus en retrait sur chaque côté opposé du même plan, est ici bien mise à profit pour que dans cette architecture structurale, chaque ligand T1 selon le mode de coordination $\mu_4\text{-di-}\eta^1$, se connecte à quatre centres Cu(I). Entre deux ponts Cu---Cu parallèles positionnés à la verticale, T1 relie diagonalement deux extrémités Cu(I) des deux ponts par ses deux soufres *trans* les plus en retrait du plan Pz. Cette forme de connexion répétée de bout en

bout produit des chaînes plissées compacts parallèles dans lesquelles se succèdent en alternance l'amas de cycles aromatiques et l'agrégat de cuivre(I). Grâce aux deux sites S *trans* partageant le plan Pz, les chaînes parallèles sont connectées les unes aux autres sur leurs extrémités Cu(I) pour construire le polymère 1 bidimensionnel. D'une chaîne à l'autre, les noyaux Pz ont le même plan d'orientation ($PzA^{\wedge}PzB = 10.40^{\circ}$) qui est pratiquement celui des groupes phényles des sites S interchaînes ($Ph3A^{\wedge}PzB = 10.18^{\circ}$) alors que les phényles adjacents forment des angles dièdres élevés comme celui de $Ph3A^{\wedge}Ph4B$ qui fait 69.50° . Le double rôle pontant de l'agrégat Cu---Cu est de type intra et interchaînes. Outre l'interaction Cu---Cu, deux halogénures de Brome *trans*- μ_2 pontés participent au rapprochement des deux centres Cu(I) de chaque agrégat. Avec les deux soufres sur chaque centre Cu(I), les deux halogénures de brome plus l'intervalle des angles de liaison autour de Cu(I) allant de $105.63(15)$ à $116.09(19)^{\circ}$ (Cu1) ou de $97.05(19)$ à $118.54(19)^{\circ}$ (Cu2), la sphère de coordination des quatre sites autour de chaque cation Cu(I) présente une géométrie tétraédrique distordue.

Tableau 17 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre

[°] les plus importants du complexe 1

		Cu1-S4	2.348(5)
		Cu1-S5	2.318(7)
		Cu1-Br1	2.499(4)
		Cu1-Br2	2.460(5)
Cu2-S ⁱ	2.276(7)	Cu2-Br1	2.468(4)
Cu2-S ⁱⁱ	2.369(5)	Cu2-Br2	2.438(4)
Cu3-S7	2.378(6)	Cu3-Br3	2.457(4)

Cu3-S1 ⁱⁱⁱ	2.275(6)	Cu3-Br4	2.475(4)
Cu4-S3	2.310(7)	Cu4-Br3	2.474(4)
Cu4-S6 ^{IVi}	2.341(6)	Cu4-Br4	2.479(4)
Cu1---Cu2	2.946(4)	Cu3---Cu4	2.950(4)
S4-Cu1-Br1	105.71(18)	S4-Cu1-Cu2	115.20(19)
S4-Cu1-Br2	108.63(19)	S5-Cu1-Cu2	138.86(18)
S5-Cu1-Br1	115.20(19)	Br1-Cu1-Cu2	53.15(10)
S5-Cu1-Br2	116.09(19)	Br2-Cu1-Br1	105.63(15)
S5-Cu1-S4	105.9(2)	Br2-Cu1-Cu2	52.70(11)
S2 ⁱⁱ -Cu2-Br1	97.05(19)	S2 ⁱⁱ -Cu2-Cu1	113.34(19)
S2 ⁱⁱ -Cu2-Br2	105.46(19)	S8 ⁱ -Cu2-Cu1	134.16(18)
S8 ⁱ -Cu2-Br1	114.1(2)	Br1-Cu2-Cu1	54.12(10)
S8 ⁱ -Cu2-Br2	118.54(19)	Br2-Cu2-Br1	107.26(16)
S8 ⁱ -Cu2-S2 ⁱⁱ	112.0(2)	Br2-Cu2-Cu1	53.37(11)
Cu2-Br1-Cu1	72.74(12)	Cu3-Br3-Cu4	73.50(13)
Cu2-Br2-Cu1	73.94(14)	Cu3-Br4-Cu4	73.10(12)
C(sp ²)-C(sp ³)-S ^{TIA}	108.4(14)-114.9(14)	C(sp ²)-C(sp ³)-S ^{TIB}	110.4(13)-117.5(18)

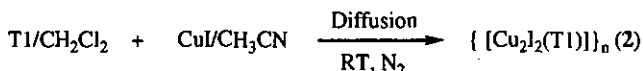
Angles de torsion et dièdre

C25-N1-C1-C9	+4.(3)	Ph1A^PzA	12.31
N1-C1-C3-S1	-1.(3)	Ph2A^PzA	61.64
N2-C9-C10-S2	-101.8(19)	Ph1A^Ph2A	73.49
C33-N3-C49-C50	+6.(3)	Ph1B^PzB	5.98
N3-C33-C34-S5	-7.(2)	Ph2B^PzB	69.02

N4-C41-C42-S6	+112.(2)	Ph1B^Ph2B	63.55
PzA^PzB	10.40	Ph3A^PzB	10.18
Ph3A^Ph4B	69.50		

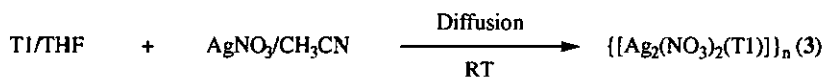
(Aⁱ), (Aⁱⁱ) (Aⁱⁱⁱ) et (A^{iv}) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétries respectives $x+1, y, z$; $x, y, z-1$; $x-1, y, z$ et $x, y, z+1$. Pour la définition de A et B voir à la Figure 34.

2.4.2 $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T1})]\}_n$ (2)



Par la diffusion sous azote de CuI dissout dans CH₃CN, dans le CH₂Cl₂ contenant T1 il se forme après au moins deux mois, des amas de cristaux jaune pale. Le spectre IR du composé 2 est en apparence identique à celui du ligand T1 dans le domaine de fréquence de 4000 à 400 cm⁻¹. Bien que les résultats de l'analyse élémentaire soient en accord avec la formule brute de 2 proposée, il n'a pas été possible d'aller plus loin dans la détermination structurale par l'analyse cristallographique. Le problème jusqu'à ce jour, c'est qu'il n'est pas possible d'améliorer la résolution structurale du complexe 2 par une diminution de la valeur du facteur résiduel R en deçà des 0.17 actuelles. Il y a tout de même lieu de dire que la structure de 2 est isomorphe à 1.

2.4.3 $\{[Ag_2(NO_3)_2(T1)]\}_n$ (3)



Des blocs de cristaux d'un jaune pâle se forment trois semaines après avoir déposé délicatement une solution de THF de T1 sur celle d'acétonitrile de AgNO₃, solutions séparées préalablement par un petit volume de CH₃CN en guise de zone tampon. L'analyse spectroscopique infrarouge de 3 confirme la présence du ligand T1 et contraste nettement avec la présence de deux nouveaux pics intenses à 1386 et 1278 cm⁻¹; le premier étant moyennement plus large que le second. Ce domaine de fréquence correspond plus ou moins à celui des vibrations actives des ions nitrates lorsqu'ils forment des interactions métalliques de nature covalente [110], ce qui dans le cas du composé 3 s'avère être un premier indice de la coordination des nitrates ou du moins de leur présence. L'aspect large du pic centré à 1386 cm⁻¹ peut provenir de sa superposition au pic d'absorption du noyau de pyrazine moins nettement reconnaissable sur le spectre.

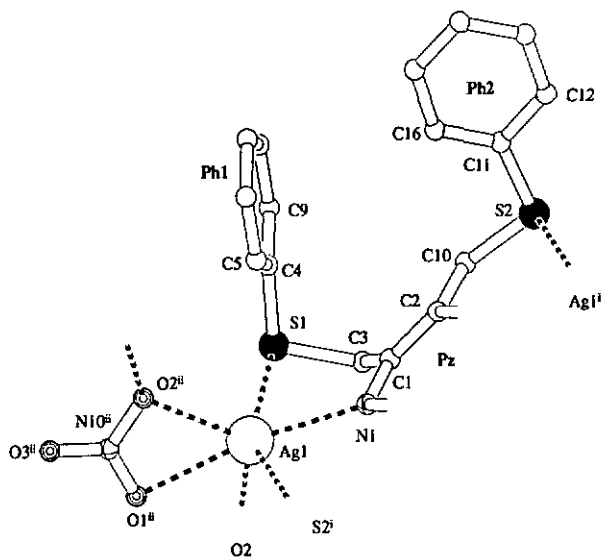


Fig. 36 Structure partielle du complexe $[[Ag_2(NO_3)_2(T1)]_n$ (3) indiquant l'environnement géométrique autour de Ag(I) et la dénomination des atomes

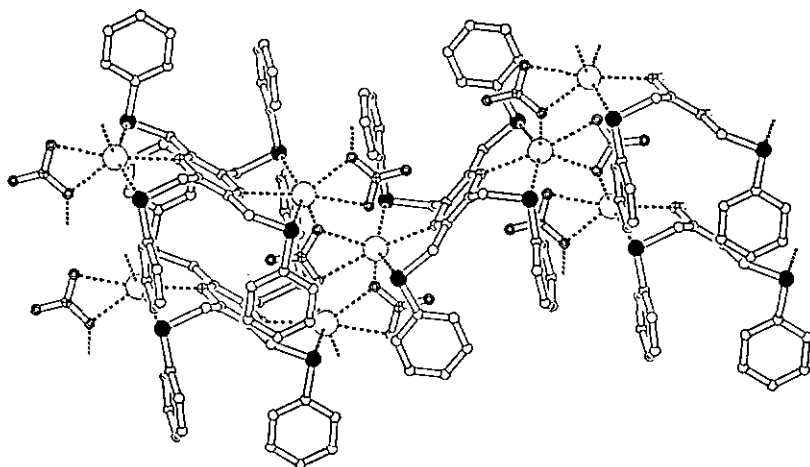


Fig. 37 Structure polymérique du complexe $[[Ag_2(NO_3)_2(T1)]_n$ (3)

La preuve ultime de la coordination de T1 et des nitrates est fournie par l'image cristallographique de la structure de 3 de la figure 36 ou 37. On y voit la molécule T1 jouant le rôle de ligand chélate pontant bis-tridenté (μ_2 -di- η^3) pour former une unité binucléaire centrosymétrique d'argent(I) et l'anion nitrate interagissant à travers deux de ses oxygènes comme ligand pontant et chélate bidenté ce qui correspond à un mode de coordination hybride μ_2 - η^2 . Chaque cation Ag(I) est donc chélaté à la fois par T1 (N_1S_2) et par deux oxygènes (μ -O et η^1 -O) de l'anion nitrate. Le second oxygène du nitrate (μ -O) permet à chaque cation Ag(I) de l'unité binucléaire de se lier à une unité voisine et à une deuxième voisine de lui être coordonné par le même mode d'interaction de l'un des deux oxygènes liant de son nitrate ; ce qui d'une part génère un polymère bidimensionnel (2D), et porte à 6 le nombre de coordination autour de chaque Ag(I) de l'autre. Les angles de coordination compris entre 49.56(12) et 120.09(11) $^\circ$ sont très différentes des 90 $^\circ$ de l'octaédron parfait, comme le sont entre elles les distances de liaisons rangées dans l'intervalle de 2.507(4) à 2.6790(14) Å ; ce constat permet de dire que Ag(I) réside dans un environnement octaédrique fortement distordu avec pour plan équatorial le plan composé par les deux cycles chélates à 5 chaînons qui partagent le même Ag-N, et pour plan axial celui formé par l'arrangement des trois oxygènes autour de Ag(I). La distance Ag-N est de 2.527(3) Å et celles de chélation Ag-Oⁱⁱ 2.538(4) et Ag-Oⁱ 2.551(4) Å sont très légèrement plus longues que la distance pontante Ag-O2 de 2.507(4) Å. L'empilement particulièrement assez compact (figure 38) du polymère 3 dessine des colonnes faites d'atomes d'argents reliés par les ponts oxygènes, et séparées par des ponts de T1 superposé presque diagonalement dans une orientation opposée d'une colonne à l'autre. Cet empilement s'étend dans les deux dimensions pour former une couche polymérique en zig-zag.

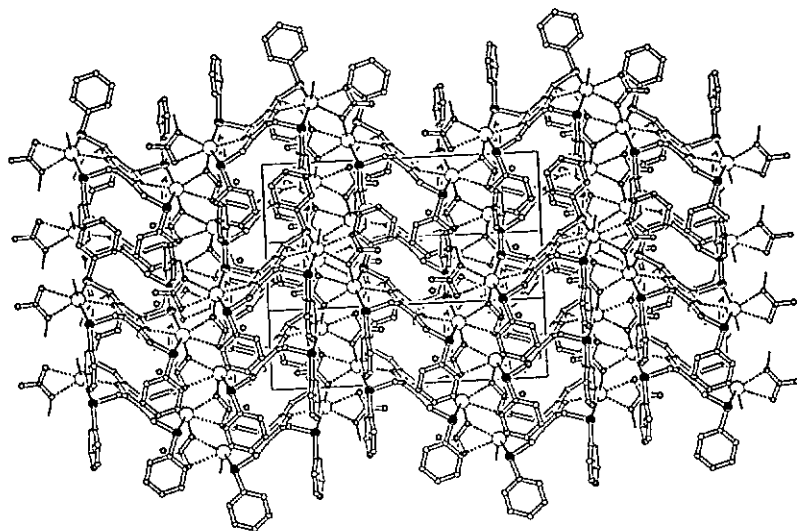
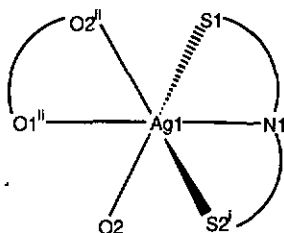


Fig. 38 Image de l'empilement dans le cristal de $[[Ag_2(NO_3)_2(T1)]_n$ (3)

Tableau 18 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre

[°] les plus importants du complexe 3



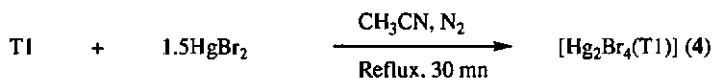
Ag1-N1	2.527(3)
Ag1-S1	2.6560(15)
Ag1-S2 ⁱ	2.6790(14)
Ag1-O1 ⁱⁱ	2.551(4)
Ag1-O2 ⁱⁱ	2.538(4)
Ag1-O2	2.507(4)

N1-Ag1-S1	76.40(9)	N1-Ag1-O2 ⁱⁱ	128.98(12)
N1-Ag1-S2 ⁱ	70.89(9)	O1 ⁱⁱ -Ag1-S2 ⁱ	92.47(11)
O2-Ag1-S2 ⁱ	116.46(10)	O2 ⁱⁱ -Ag1-S2 ⁱ	95.47(11)
O2-Ag1-O1 ⁱⁱ	75.15(13)	O2-Ag1-O2 ⁱⁱ	117.32(8)
O2 ⁱⁱ -Ag1-O1 ⁱⁱ	49.56(12)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	112.7(3)-117.1(3)
O2 ⁱⁱ -Ag1-S1	101.67(11)	O1 ⁱⁱ -Ag1-S1	120.09(11)
S1-Ag1-S2 ⁱ	146.98(4)	O2-Ag1-N1	112.54(12)
O2-Ag1-S1	80.10(11)	N1-Ag1-O1 ⁱⁱ	163.34(14)

Angles de torsion et dièdre

C2-N1-C1-C2 ⁱ	+0.7(7)	Ph1^Ph2	52.1(6)
N1-C1-C3-S1	-62.9(5)	Ph2^Ph2	85.4(4)
N1-C2-C10-S2	+7.1(6)	Ph1^Ph2	81.1(7)

(Aⁱ) et (Aⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétries respectives 1-x, 2-y, 2-z et 1/2+x, 3/2-y, z

2.4.4 [Hg₂Br₄(T1)] (4)

Les cristaux du complexe **4** sont obtenus à la suite de l'évaporation lente du filtrat réactionnel de **T1** et de HgBr₂ dans l'acétonitrile après un reflux de 30 mn sous azote. A l'exception d'une différence d'intensité des pics, le spectre IR du complexe **4**, par une superposition, apparaît grossièrement identique au ligand libre **T1**. La structure cristallographique résolue de **4** est montrée sur la figure 39. On y distingue un complexe binucléaire neutre centrosymétrique de Hg(II). **T1**, en se liant à chaque cation par un site d'azote et un de soufre, se comporte en un chélate pontant bis-bidenté qui équivaut à un mode de coordination μ₂-di-η². Deux anions bromures, en guise de ligands terminaux, viennent compléter la sphère de coordination, portant à quatre le nombre total de sites autour de Hg(II) arrangés dans une géométrie tétraédrique distordue puisque les valeurs des angles de liaisons autour du métal, comprises entre 93.15(4) et 154.28(3)° sont assez différentes de celle du tétraèdre parfait (109.5°). Le site S2 lié à Hg1 sur une distance de 2.8592(19) Å est dévié du plan Pz par un angle de torsion N1-C9-C10-S2 égal à 46.1(8)°. Par l'angle de torsion N1-C1-C2-S1 égal à 57.2(8)°, S1 est par contre un peu plus en retrait du plan Pz et de ce fait soustrait à la coordination sur une distance non liante Hg...S1 de 3.129(3) Å.

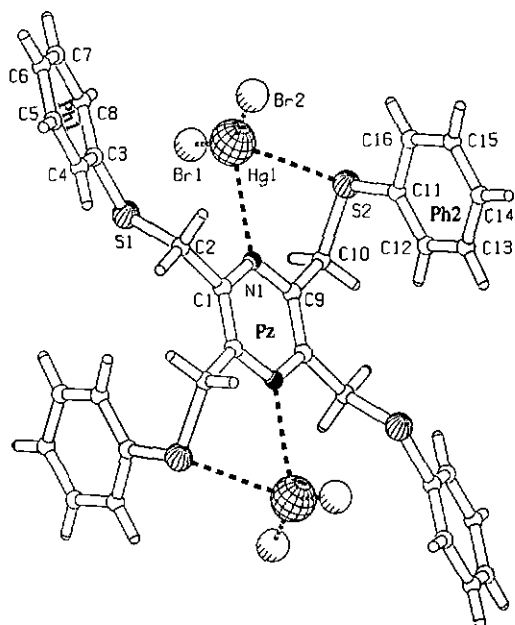


Fig. 39 Structure moléculaire du complexe $[\text{Hg}_2\text{Br}_4(\text{T1})]$ (4)

Tableau 19 Liste des distances de liaison [\AA], des angles de valence, de torsion et dièdre [$^\circ$] les plus importants du complexe 4

		Hg1-N1	2.713(7)
		Hg1-Br1	2.4480(8)
		Hg1-Br2	2.4714(8)
		Hg1-S2	2.8592(19)
		Br1-Hg1-S2	93.15(4)
Br1-Hg1-Br2	158.28(3)	Br2-Hg1-N1	99.11(13)
Br2-Hg1-S2	104.14(4)	C10-S2-Hg1	94.2(2)
S2-Hg1-N1	67.68(14)	C11-S2-Hg1	112.2(2)
N1-Hg1-Br1	105.09(13)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	109.0(4)-115.2(4)
Angles de torsion et dièdre			
C9-N1-C1-C9 ⁱ	+0.2(11)	Ph1 ⁱ ^Pz	23.1(4)
N1-C1-C2-S1	+57.2(8)	Ph2 ⁱ ^Pz	80.1(4)
N1-C9-C10-S2	+46.1(8)	Ph1 ⁱ ^Ph2	57.0(5)

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+1, -y+1, -z$

2.4.5 Remarque

Pour la complexation du cuivre(I) de l'argent(I) et du mercure(II), T1 fait preuve d'une flexibilité certaine par l'adoption de trois différents modes de coordination μ_2 -di- η^2 (4), μ_2 -di- η^3 (3) et μ_4 -di- η^1 (1 et probablement 2) et par un réarrangement effectif de sa conformation générale. Les données comparées du tableau 20 indiquent qu'à l'exception du noyau Pz qui reste invariablement rigide de la forme libre à la complexation, de T1 en 1 comme en 3 et 4 les variations angulaires de torsion et dièdre restent en partie assez importantes. Ce constat tend à prouver que T1 pour sa coordination aux ions métalliques subit une réorganisation majeure de sa géométrie spatiale et à différents degrés qu'il s'agit du réarrangement des sites ou des substituants phényles. Au niveau des phényles, la tendance est à un éloignement par rapport au plan Pz en 3, à un rapprochement en 1 et à la conservation en 4. Ph1 au départ plus voisin du plan Pz ($\text{Ph1}^\wedge\text{Pz} = 18.22^\circ$), s'éloigne de loin plus fortement pour la complexation 3, ce qui s'apparente à une contrainte supplémentaire nécessaire sans doute pour une polymérisation aussi compacte. C'est l'orientation de la position des sites de soufres qui, nous semble-t-il, atteste au mieux cette transformation conformationnelle de T1 vue la variation élevée des angles de torsions autour des liaisons C(sp²)-C(sp³). Si en 4 S2ⁱ s'est rapproché fortement de -66.06° de Pz pour se lier au métal, il est de -105.08° beaucoup plus près en 3 et passe du côté opposé en 1 (T1A). Par contre, lorsque S1 s'éloigne en 3 de -40.20° supplémentaire de sa position originelle par rapport à Pz, le même site en 4 s'en écarte de +80.03° pour se retrouver à du côté opposé en T1 libre. A chaque fois, l'orientation de deux sites de soufre d'une même cavité chélate s'effectue d'une manière antagoniste : lorsque l'un se rapproche de Pz et se lie au métal comme S1 en 3 et 4, l'autre s'en éloigne tout en restant lié (S2ⁱ en 3) ou plus du tout parce que trop loin (S2ⁱ en 4). En 1 (T1B) S2ⁱ fait l'exception puisque la variation est

pratiquement nulle (-0.04). Considérant enfin la variation des angles de liaisons C(sp²)-C(sp³)-S qui va de -0.27 à +2.59° autour de la moyenne 112.33° (de T1 libre), il s'avère que la réorientation observée des sites de soufre en dépend moins, et aurait donc principalement pour cause la torsion autour des liaisons C(sp²)-C(sp³) et le pivotement des groupes phényles aux noeuds des soufres. Ni cette torsion ni l'attraction des centres métalliques n'affectent les distances de liaison S-C dont les valeurs moyennes demeurent dans un domaine de variation pratiquement égale à zéro.

Tableau 20 Liste des angles de torsion et dièdre [°] les plus importants de T1 comparés à leur variation (Δ) en 1, 3 et 4

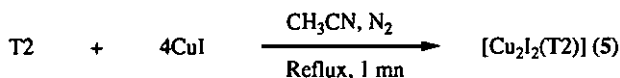
	T1 libre	T1 _A en 1	Δ	T1 _B en 1	Δ	T1 en 3	Δ	T1 en 4	Δ
S-C [Å]	1.7950*	1.7959*	+0.0009	1.8014*	+0.006	1.7958*	+0.0008	1.7938*	-0.0012
C2-N1-C1-C2 ⁱ	+0.0(6)	+4.3	+4.24	+6.3	+6.24	+0.7(7)	+0.71	+0.2(11)	+0.15
N1-C1-C3-S1	-22.7(5)	-1.3	+21.45	-7.2	+15.55	-62.9(5)	-40.20	+57.2(8)	+80.03
N1-C2-C10 ⁱ -S2 ⁱ	+112.2(4)	-101.819	-214.06	+112.2	-0.04	7.1(6)	-105.08	+46.1(8)	-66.06
C(sp ³)-C(sp ³)-S	112.33*	112.06*	-0.27	113.24*	+0.91	114.92*	+2.59	112.14*	-0.19
Ph1 [^] Pz	18.2(2)	12.31	-5.91	5.98	-12.24	52.1(6)	+33.94	23.1(4)	+4.92
Ph2 [^] Pz	82.7(2)	61.64	-21.08	69.02	-13.70	85.4(4)	+2.72	80.1(4)	-2.58
Ph1 [^] Ph2	64.5(3)	73.49	+8.96	63.55	-0.98	81.1(7)	+16.64	57.0(5)	-7.48

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x, -y+1, -z+1

(*) représente les distances et les valeurs angulaires moyennes

2.5 Synthèses et structures des complexes du ligand T2

2.5.1 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T2})] (5)$



L'évaporation lente du filtrat de réaction d'une minute de T2 avec CuI dans l'acétonitrile à reflux, donne un dépôt de cristaux rouge de 5. Superposé à celui de T2, le spectre IR de 5 lui est grossièrement similaire. A côté des indices de changement de couleur et de la présence de T2 par l'infrarouge, les informations de l'analyse structurale de 5 sont plus convaincantes. Le composé 5 sur la figure est un complexe binucléaire neutre de cuivre(I) et possède une conformation chaise où les deux centres

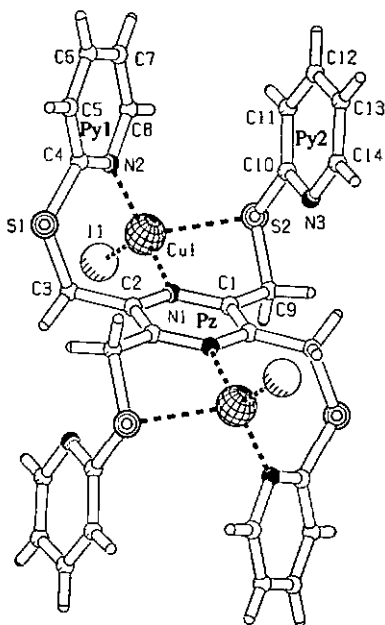


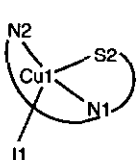
Fig. 40 Structure du complexe $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T2})] (5)$

métalliques prolongent les extrémités d'azote du noyau pyrazine par rapport auquel les deux paires de groupes pyridiniques des deux cavités chélates sont transpositionnées.

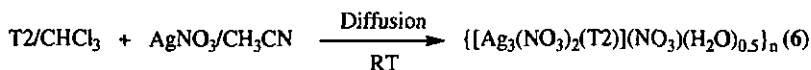
Les cations de cuivre sont chélatés par T2 selon un mode coordination μ_2 -di- η^3 avec chaque fois pour sites, un soufre, deux azotes, l'un de Pz et l'autre de Py, et un coligand

d'iode. La géométrie de chaque centre de Cu(I) est tétraédrique distordue sur une distance Cu1-S2 longue de 2.511(2) Å et Cu1-N1 courte à 2.041(4) Å.

Tableau 21 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre [°] les plus importants du complexe 5

Cu1-N1	2.041(4)	Cu1-N2	2.083(4)
		Cu1-S2	2.511(2)
		Cu1-I1	2.4842(12)
		N2-Cu1-S2	107.76(14)
		N2-Cu1-I1	119.65(13)
N1-Cu1-S2	82.81(12)	I1-Cu1-S2	111.72(5)
N1-Cu1-N2	102.35(16)	C(sp ³)-C(sp ³)-S	112.53-113.44
N1-Cu1-I1	125.94(12)	Angles de torsion et dièdre	
C2-N1-C1-C2 ⁱ	+0.4(7)	Ph1^Pz	75.81
N1-C2-C3-S1	+103.4(4)	Ph2^Pz	80.88
N1-C1-C9-S2	-46.1(5)	Ph1^Ph2	60.03

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x+1, -y, -z+1

2.5.2 $\{[Ag_3(NO_3)_2(T2)](NO_3)(H_2O)_{0.5}\}_n$ (6)

Les cristaux de **6** d'un jaune pâle et stables à l'air sont isolés déjà après deux semaines de réaction par diffusion dans l'obscurité selon le schéma ci-dessus. Le spectre IR de **6** de la figure 41 confirme la présence du ligand T2 et diffère fortement de son spectre dans la bande de pic entre 1460 et 1305 cm^{-1} . Ce domaine du spectre contient les pics de vibration du noyau Pz à gauche, et deux nouveaux pics intenses et larges centrés à 1386 et 1305 cm^{-1} assignables aux vibrations des nitrates.

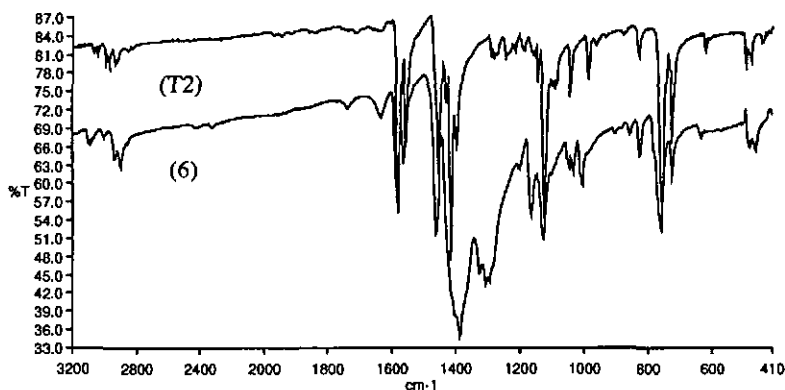


Fig. 41 Spectre IR du complexe **6** superposé à celui de T2

La structure cristallographique du complexe **6** (figure 43) pourrait être décrite en résumé par la série des deux : deux modes de coordination du ligand, deux géométries de coordination du cation Ag(I) et deux sortes d'anions nitrates pour un polymère 2-D. Elle consiste en une unité polymérique binucléaire et cationique de Ag(I) pour lequel T2 est à

la fois un ligand chélate pontant bis-tridenté (μ_2 -di- η^3) et interliant bis-bidenté (μ_2 -di- η^1). Par le premier mode de coordination, **T2** entoure deux cations Ag(I) à travers la mise à contribution de tous ses sites internes (S et N_{pz}) pour former l'unité cationique binucléaire. Et comme ligand μ_2 -di- η^1 interliant, **T2**, par l'entremise de deux sites d'azotes des substituants pyridines (N_{py}) transpositionnés sur le noyau Pz, se lie à l'horizontal à deux unités voisines et sur les Ag(I) chélates et réciproquement de la part des deux dit unités. Cette forme de coordination génère des chaînes polymériques linéaires parallèles connectées les unes aux autres par les azotes des deux autres substituants *trans* de pyridines restant de chaque molécule **T2**, et qui se fixent sur les Ag(I) pontants ; ceci aboutit finalement à la formation d'un polymère 2-D. Les deux sortes de centre Ag(I) présents dans ce complexe, le chélaté et le pontant, diffère également par leur géométrie de coordination. Le centre Ag(I) chélaté tétracoordonné est logé dans un environnement tétraédrique distordu défini par un intervalle d'angles allant de 68.97(8) à 155.38(11)°. Outre les deux N_{py} de deux ligands distincts, un troisième site, l'oxygène du nitrate monodenté vient se fixer sur Ag(I) pontant. Ces trois sites entourent le métal en décrivant une géométrie trigonale presque planaire de type T. Pour un angle N^{3ⁱⁱ}-Ag2-N³ de 175.40(18)°, Ag2 est approximativement dans l'axe des deux azotes tandis que les deux angles N-Ag2-O font exactement 92.30(9)°. La distance Ag-N_{py}, où les azotes par ailleurs pointent perpendiculairement sur le centre métallique, de 2.209(3) Å est plus courte que la distance de Ag-N_{pz}, qui fait 2.578(3) Å. Une deuxième molécule nitrate non coordonné sert de contre-ion au cation Ag(I). Les autres atomes identifiés comme des oxygènes sont celles des molécules ayant cristallisé avec le complexe. Cette présence de traces de molécules d'eau est consistante avec les résultats de l'analyse élémentaire du composé **6**.

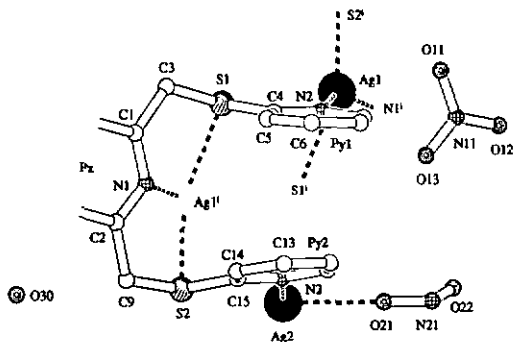


Fig. 42 Structure partielle du complexe $[Ag_3(NO_3)_3(T2)](H_2O)_{0.5n}$ (6) indiquant l'environnement géométrique autour de Ag(I) et la dénomination des atomes

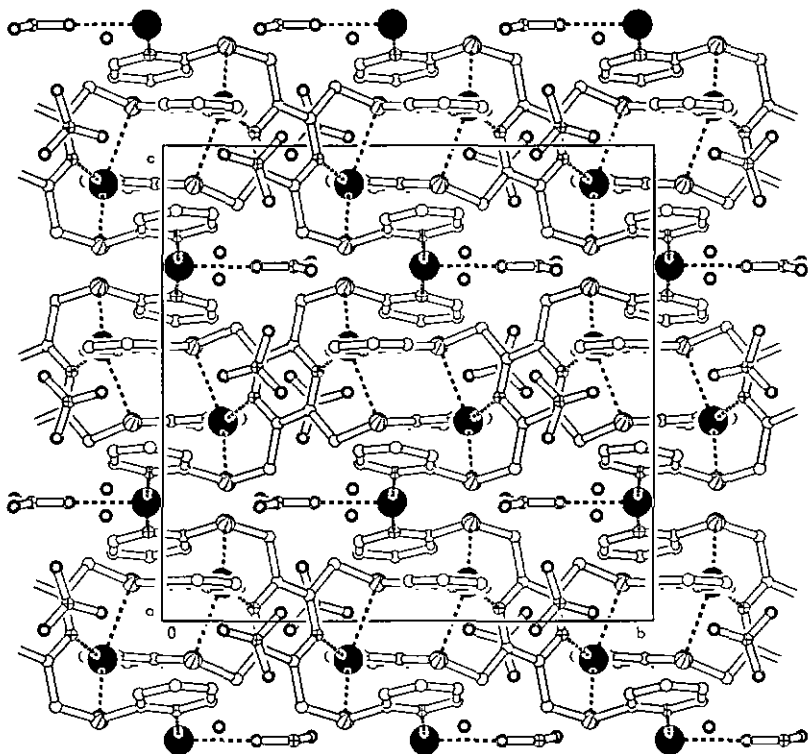
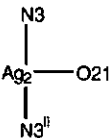
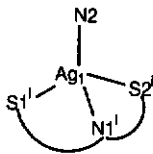
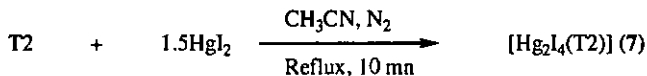


Fig. 43 Image 2-D de l'empilement dans le cristal de $[Ag_3(NO_3)_3(T2)](H_2O)_{0.5n}$ (6)

Tableau 22 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre [°] les plus importants du complexe **6**

				Ag1-N1 ⁱ	2.578(3)
				Ag2-N3	2.209(3)
				Ag2-N3 ⁱⁱ	2.209(3)
				Ag1-S1 ⁱ	2.7944(13)
				Ag1-S2 ⁱ	2.6015(11)
Ag1-N2	2.266(3)			Ag2-O21	2.564(5)
N2-Ag1-N1 ⁱ	155.38(11)	S2 ⁱ -Ag1-S1 ⁱ		122.71(3)	
N2-Ag1-S1 ⁱ	132.96(9)	N3 ⁱⁱ -Ag2-N3		175.40(18)	
N2-Ag1-S1 ⁱ	96.94(9)	N3-Ag2-O21		92.30(9)	
N1 ⁱ -Ag1-S1 ⁱ	68.97(8)	N3 ⁱⁱ -Ag2-O21		92.30(9)	
N1 ⁱ -Ag1-S2 ⁱ	70.32(8)	C(sp ²)-C(sp ³)-S		+117.6(3)	
Angles de torsion et dièdre					
C2-N1-C1-C2 ⁱⁱⁱ	+1.2(6)	Ph1^Pz		89.45	
N1-C1-C3-S1	-6.4(5)	Ph2^Pz		76.81	
N1-C2-C9-S2	+2.6(5)	Ph1^Ph2		15.00	

(Aⁱ), (Aⁱⁱ) et (Aⁱⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x+1, -y, -z ; -x+1, y, -z-1/2 et -x+3/2, -y-1/2, -z

2.5.3 [Hg₂L₄(T2)] (7)

La réaction de T2 avec HgI₂ à reflux dans l'acétonitrile donne des cristaux jaunes de 7 après évaporation lente du filtrat réactionnel. Le spectre IR de 7 est entièrement identique à celui de T2 libre dans le domaine des fréquences de 400 à 4000 cm⁻¹. Comme montrée sur la figure 44 le composé 7 est un complexe binucléaire neutre centrosymétrique constitué

du ligand T2 qui fait le pont entre deux cations Hg(II) suivant le mode de coordination $\mu_2\text{-di-}\eta^2$ par l'intermédiaire de deux soufres de chaque cavité chélate. Les quatre sites autour de Hg(II), deux soufres et deux iodures, adoptent une géométrie tétraédrique distordue fait de deux interactions longues Hg1-S2 et Hg-S1 (2.984(3) et 3.021(3) Å) et deux courtes Hg1-I1 et Hg1-I2 (2.6134(9) et 2.6151(9) Å).

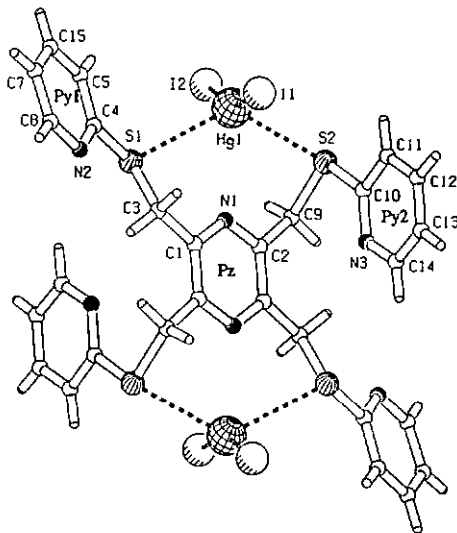
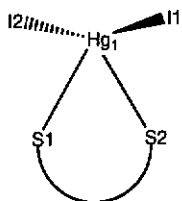


Fig. 44 Structure du complexe [Hg₂L₄(T2)] (7)

Les angles de liaison de cette géométries vont de 89.89(6) à 158.57(3)°. Aucun site d'azote n'est lié au Hg(II) mais le métal pointe dans la direction des sites N_{pz} sur une distance de 2.8769(72) Å encore trop longue pour être celle d'une interaction Hg-N.

Tableau 23 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre

[°] les plus importants du complexe 7



		S1-Hg1	3.021(3)
		S2-Hg1	2.984(3)
		I1-Hg1	2.6134(9)
		I2-Hg1	2.6151(9)
		N1---Hg1	2.8769(72)
I1-Hg1-S1	95.96(6)	I2-Hg1-S2	89.89(6)
I1-Hg1-S2	99.34(7)	S2-Hg1-S1	124.84(7)
I1-Hg1-I2	158.57(3)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	109.8(7)-115.3(7)
I2-Hg1-S1	94.48(6)		
Angles de torsion et dièdre			
C2 ¹ -N1-C1-C2	-0.21(6)	Ph1^Pz	20.72
N1-C1-C3-S1	41.6(11)	Ph2^Pz	84.37
N1-C2-C9-S2	54.6(12)	Ph1^Ph2	67.49

(A¹) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$

2.5.4 Remarque

En considérant la comparaison du tableau 24, on remarque mieux que la complexation de **T2** n'entame par la rigidité du squelette Pz ni les liaisons S-C, mais elle semble être conditionnée par une importante réorientation des sites de soufres du fait de la grande variations des torsions angulaires observée autour des liaisons C(sp²)-C(sp³) dans le cas des trois complexes. Ce réarrangement est accompagné d'un réajustement des substituants de pyridines dans le sens d'un écartement supplémentaire par rapport au plan Pz, ce à l'exception du complexe **7** dont les substituants pyridines Py2 conservent leur orientation d'avant la complexation, alors que les Py1 sont davantage ramenés dans le prolongement du plan Pz suite à la coordination de leurs noeuds de soufres.

Tableau 24 Liste des angles de torsion et dièdre [°] les plus importants de T2 comparés à leur variation (Δ) en 5, 6 et 7

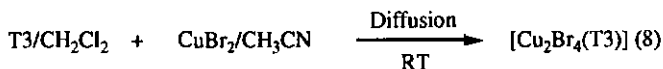
	T2 libre	T2 en 5	Δ	T2 en 6	Δ	T2 en 7	Δ
S-C [Å]	1.7915*	1.7905*	-0.001	1.7958*	+0.0043	1.7863*	-0.0052
C2-N1-C1'-C2'	+0.3(6)	+0.4(7)	+0.11	+1.2(6)	+0.90	-0.21(6)	-0.576
N1'-C1-C3-S1	-49.8(5)	+103.4(4)	+153.29	-6.4(5)	+43.40	41.6(11)	+91.46
N1-C2-C9-S2	+101.7(4)	-46.1(5)	-147.89	+2.6(5)	-99.09	54.6(12)	-47.13
C(sp ³)-C(sp ³)-S	110.73*	112.99*	+2.26	117.63*	+6.9	112.62*	+1.89
Ph1 [^] Pz	38.7(3)	75.81	+37.08	89.45	+50.72	20.72	-18.01
Ph2 [^] Pz	75.5(2)	80.88	+5.36	76.81	+1.29	84.37	+8.85
Ph1 [^] Ph2	66.0(3)	60.03	-6.00	15.00	-51.03	67.49	+1.46

(A') est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x+2, -y+1, -z+2

(*) représente les distances et les valeurs angulaires moyennes

2.6 Synthèses et structures des complexes du ligand T3

2.6.1 [Cu₂Br₄(T3)] (8)



La déposition de la solution verte au CH₃CN de CuBr₂ sur celle au CH₂Cl₂ de T3 occasionne par diffusion la formation du complexe 8 de couleur rouge foncé. Les deux signaux faibles du spectre IR à 2967 et 2915 cm⁻¹ attribués aux vibrations ν_{CH}(Pz-CH₂-) de T3 apparaissent beaucoup plus intenses en 8 à 2959 et 2903 cm⁻¹. Le signal des absorptions du noyau Pz reconnaissable à ces deux pics caractéristiques à 1425 et 1394 cm⁻¹ se ramène à un seul pic très intense à 1421 cm⁻¹. Trois nouveaux pics sont observables à 1218, 1181 et 1140 cm⁻¹. Le troisième pic étant un peu plus intense que les deux premiers. Dans le cristal 8, deux molécules A et B cristallisent indépendamment mais orientées de telle sorte que l'axe Cu---Cu de l'une soit environ perpendiculaire à l'axe de l'autre tandis que leurs noyaux de pyraziniques font un angle dièdre PzA^PzB égale à 32.60°. Il s'agit en fait de deux diastéréoisomères de coordination (A et B) qui se distinguent par la différence d'orientation des groupes méthyles par rapport au plan délimité par les quatre sites de soufre du ligand T3 (figure 45).

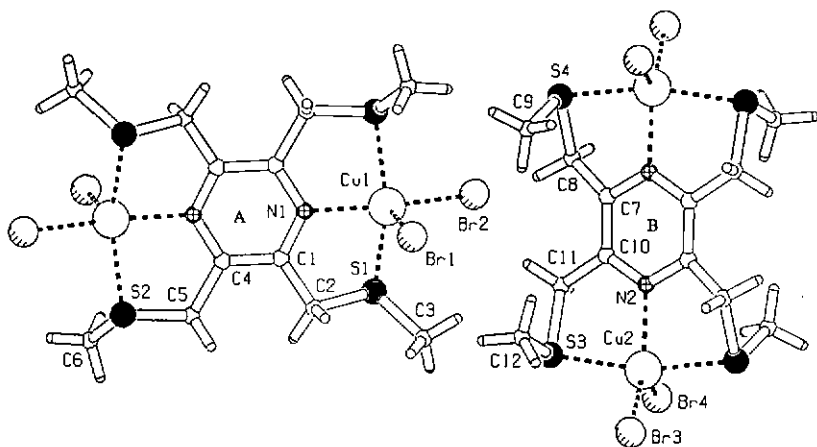
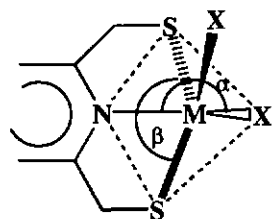


Fig. 45 Structure moléculaire des isomères A et B de 8 comme ils sont orientés dans le cristal

Sur une largeur et une longueur de ce plan, les deux soufres adjacents sont respectivement *cis* et *trans* orientés en A, mais *trans* et *cis* en B. Dans ces deux unités binucléaires, le ligand T3 par un mode de coordination μ_2 -di- η^3 se lie au Cu(II) sur tous les sites de chaque cavité chélate. Deux halogénures terminaux de brome complètent la sphère de coordination de chaque centre Cu(II) cinq fois coordonné. La relation (a) de Addison *et al.* [111] :

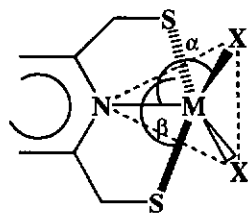


$$\beta = \alpha = 180^\circ, \tau = 0$$

(b)

$$\tau = |(\beta - \alpha)| / 60$$

(a)



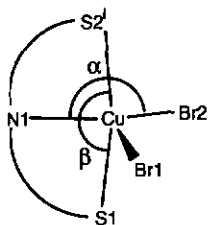
$$\beta = 180^\circ, \alpha = 120^\circ, \tau = 1$$

(c)

conduit à deux valeurs limites de τ . Le facteur τ est égal à 0 lorsque α et β sont tous égaux à 180° ce qui correspond à la géométrie d'une pyramide à base carrée parfaite (illustration b). Dans le cas de la géométrie d'une bipyramide trigonale parfaite (illustration c) α et β faisant respectivement 120° et 180° le facteur τ prend alors la valeur 1. A regarder de plus près, la géométrie de coordination de l'isomère A ressemble beaucoup plus à l'illustration (b) et celui de B à l'illustration (c). La relation (a) appliquée à chacun des deux arrangements autour du centre métallique Cu(II) pentacoordonné donne un facteur τ qui prend les valeurs calculées de 0.16 et 0.71. Pour l'arrangement A voisin de l'illustration (b), ayant un facteur τ égal à 0.16 et une distance Cu1-Br1 à 2.570(5) Å plus longue que Cu1-Br2 distante de 2.384(5) Å, la géométrie est une pyramide à base carrée distordue. Celui de B comparable à l'illustration (c) et ayant une distance Cu2-Br3 égale à 2.407(5) Å voisine de Cu2-Br4 à 2.460(5) Å a plutôt, pour τ égal à 0.71, une géométrie bipyramide trigonale distordue.

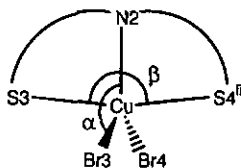
Tableau 25 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion et dièdre [°] les plus importants des complexes A et B (8)

A			
		Cu1-N1	2.04(3)
		Cu1-S1	2.323(10)
		Cu1-S2 ⁱ	2.323(9)
		Cu1-Br1	2.570(5)
		Cu1-Br2	2.384(5)
N1-Cu1-S1	82.6(8)	S2 ⁱ -Cu1-S1	151.4(4)*
S1-Cu1-Br1	101.1(3)	S2 ⁱ -Cu1-Br2	90.9(3)



Br2-Cu1-Br1	102.47(19)	C(sp ³)-C(sp ³)-S	107.(3)-113.(3)
S2-Cu1-Br1	106.0(3)		
N1-Cu1-S2 ⁱ	85.3(8)	<i>Angles de torsion</i>	
N1-Cu1-Br1	96.4(7)	C4-N1-C1-C4 ⁱⁱⁱ	+2.(5)
N1-Cu1-Br2	161.1(8)*	N1-C1-C2-S1	+44.(4)
S1-Cu1-Br2	92.1(3)	N1 ⁱ -C4-C5-S2	-23.(4)

B



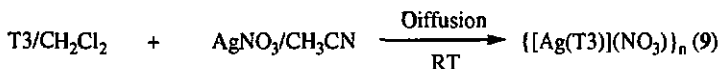
		Cu2-N2	2.07(3)
		Cu2-S3	2.345(11)
		Cu2-S4 ⁱⁱ	2.344(11)
		Cu2-Br3	2.407(5)
		Cu2-Br4	2.460(5)
N2-Cu2-S3	84.0(8)	N2-Cu2-Br4	111.5(7)
S3-Cu2-Br3	95.0(3)	S3-Cu2-Br4	91.1(3)
S4 ⁱⁱ -Cu2-Br3	90.6(3)	S4 ⁱⁱ -Cu2-S3	165.3(4)*
N2-Cu2-S4 ⁱⁱ	81.6(8)	S4 ⁱⁱ -Cu2-Br4	96.6(3)
Br3-Cu2-Br4	125.9(2)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	109.(2)-113.(2)
N2-Cu2-Br3	122.6(7)*		

Angles de torsion et dièdre

C7-N2-C10-C7 ^{IVi}	+10.(5)	N2 ⁱⁱ -C7-C8-S4	-46.(3)
N2-C10-C11-S3	-23.(4)	PzA^PzB	32.60

(Aⁱ), (Aⁱⁱ), (Aⁱⁱⁱ) et (A^{IVi}) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x, -y, -z+1 ; -x, -y+1, -z+1 ; -x+2, -y, -z+1 et -x+2, -y, -z+2.

(*) Angles considérés pour le calcul de τ .

2.6.2 $[[\text{Ag}(\text{T3})](\text{NO}_3)]_n$ (9)

La technique de diffusion du schéma ci-dessus nous a permis d'isoler des cristaux jaunes du composé 9 qui de surcroît est stable à l'air. Son analyse à l'infrarouge donne un spectre (figure 46) qui indique la présence du ligand T3 et des ions nitrates dont les pics caractéristiques apparaissant ici à 1421 et à 1385 cm^{-1} recouvrent en partie le pic d'absorption du cycle Pz dans la première partie de la bande des nitrates.

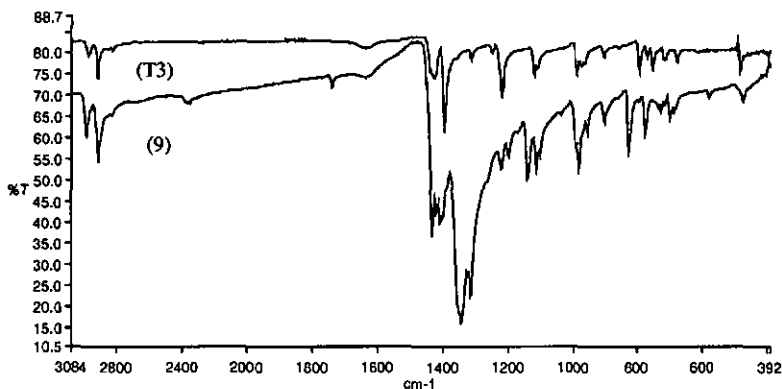


Fig. 46 Spectre IR du complexe 9 superposé à celui de T3

Deux entités composent le complexe 9 comme l'indique l'image de structure de la figure 47 : l'une anionique, le contre-ion nitrate, et l'autre dicationique. Cette dernière est constituée par le ligand T3 μ_2 -di- η^2 (S, S) chélatant deux centres Ag(I) avec formation de deux cavités à huit chaînons chacune. Seule les deux soufres de chaque cavité participent à

la chélation, car le site N1 tout en pointant dans la direction de Ag1 est à une distance (2.713(4) Å) difficile à considérer comme celle d'une interaction Ag-N. Une unité binucléaire de ce type est connectée à son correspondant via un pont T3 bis-chélatant de même mode de coordination μ_2 -di- η^2 , mais différent du T3 de l'unité par sa paire de sites actifs, un soufre et un azote, transdisposée par rapport à son cycle Pz2. Il en est de même de l'orientation des deux soufres inoccupés. La connexion des unités binucléaires pontées par T3 μ_2 -di- η^2 (N, S) est une chaîne de polymère linéaire à l'allure d'un chapelet principalement fait de noeuds de centres Ag(I) qui séparent les plans alternés Pz où Pz2 fait un angle dièdre voisin de la perpendiculaire (88.54°) avec Pz1, le plan Pz de T3 de l'unité. Chaque centre Ag(I) est le point de contact de deux cavités chélates, l'une de T3 μ_2 -di- η^2 (S, S) qui contient les deux sites S occupés et l'autre à cinq chaînons contenant les deux sites actifs mixtes N et S du deuxième ligand. La sphère de coordination formée par les quatre sites englobant l'atome Ag présente une géométrie tétraédrique distordue avec une tranche d'angles de liaison allant de 77.40(8) à 129.99(4)°.

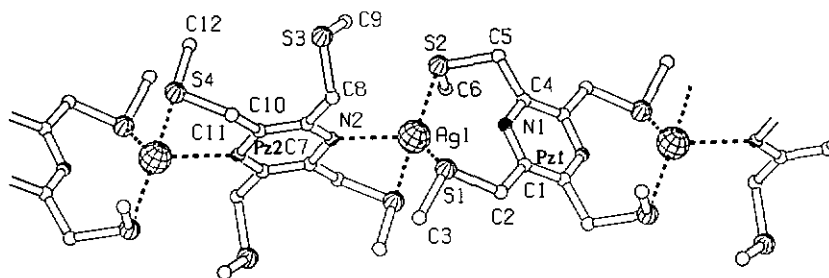


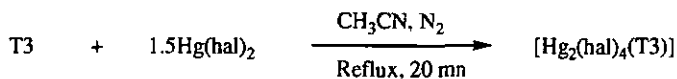
Fig. 47 Structure cristallographique du cation $\{[Ag(T3)]^+\}_n$ (9)

Tableau 26 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre [°] les plus importants du complexe 9

		Ag1-S1	2.5890(12)
		Ag1-S2	2.5991(13)
		Ag1-N2	2.433(4)
		Ag1-S4 ⁱ	2.5905(13)
		Ag1--N1	2.713(4)
S1-Ag1-S2	129.99(4)	N2-Ag1-S1	107.78(8)
N2-Ag1-S2	109.58(9)	S4 ⁱ -Ag-S2	108.29(4)
N2-Ag1-S4 ⁱ	77.40(8)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	111.9(3)-112.7(3) ^a
S1-Ag1-S4 ⁱ	111.37(4)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	114.7(3)-116.4(3) ^b
Angles de torsion et dièdre			
C4-N1-C1-C4 ⁱⁱ	+1.5(7) ^a	N2-C7-C8-S3	+107.5(4) ^b
C10 ⁱ -N2-C7-C10	-2.0(6) ^b	N2 ⁱ -C10-C11-S4	-42.2(5) ^b
N1-C1-C2-S1	+8.9(5) ^a	Pz1^Pz2	+88.54
N1-C4-C5-S2	-57.7(5) ^a		

(Aⁱ) et (Aⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x, -y+1, -z+1 et -x+1, -y+1, -z+2

(^a, ^b) représentent les valeurs respectives des ligands T2(S, S) et T2(N, S)

2.6.3 $[\text{Hg}_2(\text{hal})_4(\text{T3})]$ (10 et 11)

hal = Br (10), I (11)

Les complexes **10** et **11** isolés par la même procédure réactionnelle sont aussi deux cristaux incolores. Les spectres IR de **10** et **11** sont semblables à celui de **T3** sauf que le pic de **T3** à 1218 cm^{-1} attribué aux vibrations $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2^-)$ est décalé à 1185 cm^{-1} en **10** et à 1187 cm^{-1} pour **11**. Le fait surprenant à plus d'un point de vue est que le ligand **T3** qui n'a pas son équivalent isomérique, forme en **10** et **11** un complexe racémique dont le cristal est un racémate de deux énantiomères respectivement I, II et III, IV. Les isomères chiraux I et II sont des isomorphes structuraux de leurs homologues de **11**. **T3** coordonne chaque fois selon un même mode de coordination $\mu_2\text{-di-}\eta^3$. L'azote et deux soufres fixent le centre Hg(II) plus les deux ligands terminaux de brome (**10**) ou d'iode (**11**) pour composer une sphère de coordination à cinq sites (figures 48 et 49). Le facteur τ calculé prend les valeurs de 0.51, 0.50, 0.47 et 0.50 (I, II, III, IV) qui seules n'aident pas à une déduction sans ambiguïté de la géométrie des centres Hg(II) pentacoordonnés. Mais entre-temps si l'on exclue la distance Hg-S la plus longues de chaque complexe isomère, la géométrie restrictive apparaissant à l'aspect d'un tétraèdre plutôt que d'un plan carré. Pour cette raison l'environnement de coordination autour des centres Hg(II) de tous ces énantiomères a la géométrie d'une bipyramide trigonale fortement distordue.

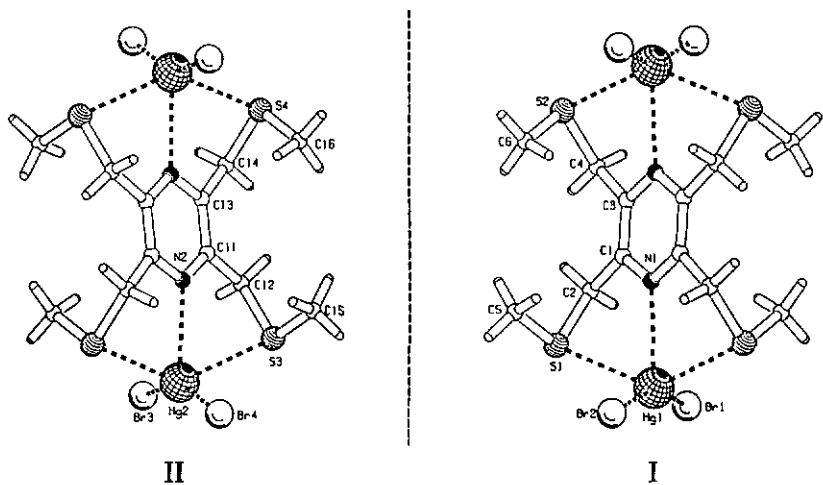


Fig. 48 Structure de l'énantiomère I et de celle de II son image miroir, les composants de

10.

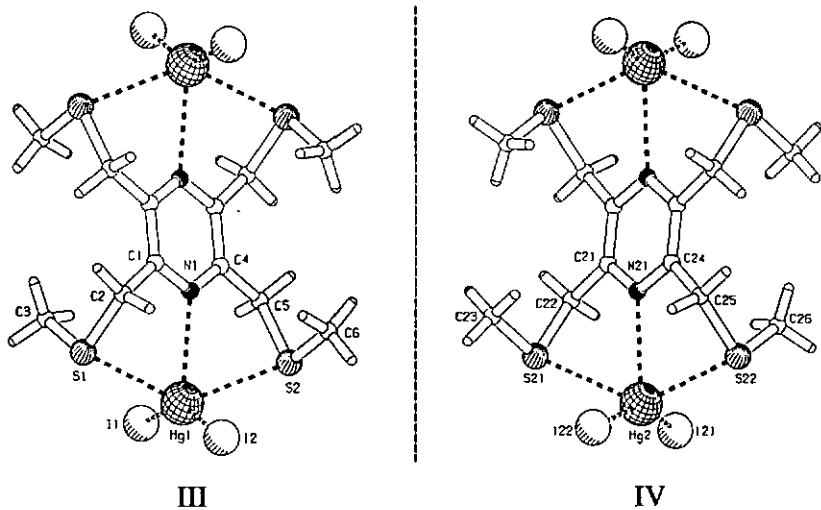
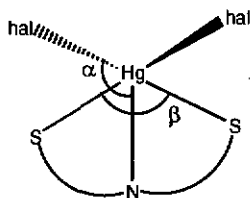


Fig. 49 Structure de l'énantiomère III et de celle de IV son image miroir, les composants de

11.

Tableau 27 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe I, II (10) et III, IV (11)

I			
		Hg1-S1	2.979(8)
		Hg1-S2 ⁱ	2.795(6)
		Hg1-N1	2.653(17)
		Hg1-Br1	2.480(3)
		Hg1-Br2	2.479(3)
		Br2-Hg1-N1	105.0(3)*
		Br2-Hg1-S2 ⁱ	94.93(16)
		C(sp ²)-C(sp ³)-S	116.2(15)-118.8(15)
N1-Hg1-S1	66.6(4)	<i>Angles de torsion</i>	
N1-Hg1-S2 ⁱ	69.0(4)	C3 ⁱ -N1-C1-C3	+3.(3)
Br1-Hg1-S2 ⁱ	100.84(16)	N1-C1-C2-S1	+40.(3)
Br2-Hg1-Br1	154.26(11)	N1 ⁱ -C3-C4-S2	-48.(3)
Br2-Hg1-S1	94.77(18)	II	
S2 ⁱ -Hg1-S1	135.60(18)*	Hg2-S3	2.918(7)
Br1-Hg1-S1	88.11(19)	Hg2-N2	2.627(15)
Br1-Hg1-N1	99.7(3)	Hg2-S4 ⁱⁱ	2.818(7)
		N2-Hg2-S4 ⁱⁱ	69.7(4)
		N2-Hg2-S3	67.4(4)
		Br4-Hg2-S4 ⁱⁱ	93.59(17)
		Br4-Hg2-S3	96.77(18)
		Br4-Hg2-N2	106.8(4)*



Br4-Hg2-Br3	152.83(11)	Br3-Hg2-N2	100.2(4)
Br3-Hg2-S4 ⁱⁱ	98.97(16)	Br3-Hg2-S3	90.31(18)
C(sp ³)-C(sp ³)-S	114.2(14)-115.8(15)		

Angles de torsion

C13 ⁱⁱ -N2-C11-C13	+1.(3)	N2 ⁱⁱ -C13-C14-S4	+54.(2)
N2-C11-C12-S3	-35.(3)		

III

Hg1-S1	2.870(5)	Hg1-I2	2.6433(14)
Hg1-N1	2.684(11)	Hg1-I1	2.6499(14)
Hg1-S2	2.928(5)		
N1-Hg1-S1	68.9(3)	S1-Hg1-S2	135.52(12)*
N1-Hg1-S2	66.6(3)	I2-Hg1-S1	94.60(10)
I2-Hg1-S2	96.46(11)	I2-Hg1-N1	107.1(3)*
I2-Hg1-I1	152.03(5)	I1-Hg1-N1	100.9(3)
I1-Hg1-S1	97.21(10)	I1-Hg1-S2	92.70(12)
C(sp ³)-C(sp ³)-S	113.4(11)-116.4(12)		

Angles de torsion

C4-C1-N1-C4 ⁱ	+1.50	N1-C4-C5-S2	-30.(2)
N1-C1-C2-S1	-55.7(17)		

IV

Hg2-S21	3.035(9)	Hg2-I21	2.6385(14)
Hg2-N21	2.699(12)	Hg2-I22	2.6471(14)
Hg2-S22	2.816(5)		
S21-Hg2-N21	64.88	S21-Hg2-S22	133.83*

N21-Hg2-S22	69.0(3)	S21-Hg2-I21	89.05
I21-Hg2-S22	101.43(11)	I21-Hg2-N21	101.9(3)
I21-Hg2-I22	153.01(5)	I22-Hg2-N21	103.6(3)*
I22-Hg2-S21	93.79	I22-Hg2-S22	95.88(11)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	115.4(11)-119.6(13)		

Angles de torsion

C24-N21-C21-C24 ⁱⁱⁱ	+0.(2)	N21-C24-C25-S22	+54.0(17)
N21-C21-C22-S21	+39.(2)		

(Aⁱ), (Aⁱⁱ) et (Aⁱⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x, -y+1, -z+1 ; -x-1, -y+2, -z+2 et -x+1, -y+2, -z.

(*) Angles considérés pour le calcul de τ .

2.6.4 Remarque

La taille des substituants en **T3** est réduite à son plus petit volume, celui des groupes méthyles. Dès lors, leur arrangement spatial n'est plus évoqué en terme d'angles dièdre qui n'existent plus, mais par le flottement des angles de liaison C(sp²)-C(sp³)-S et par les angles de torsions qui définissent le repositionnement des sites S auxquels ils sont liés. De leur comparaison avec la valeur de **T3** libre dans le tableau 28, on parvient à la conclusion qu'ils bougent dans un domaine encore négligeable de -3.06 à +4.16. L'essentiel du réarrangement spatial de **T3** complexé en **8**, **9**, **10** et **11** est, comme attendu, celui des sites de soufres qui, tout en demeurant notablement en retrait du plan Pz, ont beaucoup bougés par rapport à leur position de départ dans **T3** libre, au point de passer souvent du côté opposé de leur position d'avant la complexation exceptés les sites S de **10_{II}** S1 (**8_A**, **11_{III}**) et S2 (**11_{IV}**). Les soufres libres de **T3(N, S)** en **9** l'étant encore beaucoup plus. La

conséquence de ce repositionnement général des sites S est que deux fragments thiométhyles d'une même cavité chélate de T3 libre qui sont *cis* positionnés par rapport au plan Pz, deviennent *trans*-symétriques dans tous les complexes excepté l'isomère B (8) où ils sont toujours *cis* orientés. Cette transformation conformationnelle de T3 permet la polymérisation en 9 et introduit l'isomérisation en 8 et l'énantiomérisation en 10 et 11. Les deux molécules indépendantes qui cristallisent ont une même orientation des deux axes M---M qui sont presque perpendiculaires pendant que leurs deux cycles Pz partagent plus ou moins le même plan. Lorsque la polymérisation est requise comme en 9 lesdits cycles adoptent une orientation proche de la perpendiculaire (88.54°). Signalons en passant que le rôle pontant de T3(N, S) en 9 n'est pas sans un effet sur le noyau rigide Pz2 qui subit une légère distorsion suite à cette mode de coordination et de l'orientation particulière de ses soufres inactifs. Mis à part donc cette distorsion, la rigidité du cycle aromatique et les liaisons S-C sont conservées à toutes les complexations.

Tableau 28 Liste des angles de torsion et dièdre [°] les plus importants de T3 comparés à leur variation (Δ) en 8, 9, 10 et 11

	T3 libre	8			9			10			11						
		T3 _A	Δ	T3 _B	Δ	T3 _{SS}	Δ	T3 _{NS}	Δ	T3 _I	Δ	T3 _{II}	Δ	T3 _m	Δ	T3 _{IV}	Δ
S-C[A]	1.8007*	1.8*	+0.0	1.8*	+0.0	1.8*	+0.0	1.8*	+0.0	1.7*	-0.0	1.7*	-0.0	1.7*	-0.0	1.7*	-0.0
C2-N1-C1-C2'	+0.4(3)	+2.5	+2.0	+10.5	+10	+1.5	+1.1	-2.0	-2.4	+3.3	+2.8	+1.3	+0.8	+1.5	+1.0	+0.2	-0.2
N1-C1-C3-S1	-101.85	+44.4	+146	-23.4	+78.4	+8.9	+11.0	+107	+209	+40.3	+142	-35.3	+66.5	-55.7	+46.1	+39.2	+141
N1-C2-C5-S2	+103.95	-23.4	-127	-46.3	-150	-57.7	-161	-42.2	-146	-48.3	-152	+54.2	-49.7	-30.2	-134	+54.0	-49.9
C(sp ³)-C(sp ³)-S	113.36*	110*	-3.0	111*	-2.1	112*	-1.0	115*	+2.2	117*	+4.1	115*	+1.6	114*	+1.4	117*	+4.1
Pz1 ^o Pz2	-	32.60°			88.54°			4.61°			3.82°						

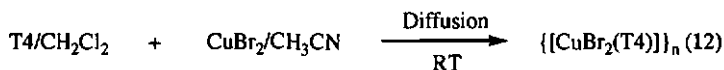
(A') est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x, -y+1, -z+1

(*) représente les distances et les valeurs angulaires moyennes

(°) représente l'angle dièdre entre les plans Pz des deux isomères orientés isolément dans le cristal

2.7 Synthèses et structures des complexes du ligand T4

2.7.1 $\{[\text{CuBr}_2(\text{T4})]\}_n$ (12)



De la diffusion lente de CuBr_2 (dissout dans le CH_3CN) dans le CH_2Cl_2 contenant **T4**, de fins cristaux rouge-brun du complexe **12** sont collectés à l'interface des deux solutions. A côté du pic des vibrations $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz}-\underline{\text{CH}_2})$ et $\nu_{\text{CH}}(\text{S}-\underline{\text{CH}_2})$ à 2937 cm^{-1} , apparaissent deux nouveaux pics larges et d'intensité moyenne à 2695 et 2633 cm^{-1} . Les deux signaux intenses attribuer à l'absorption du noyau aromatique pyrazinique sont décalés de 1444 - 1386 cm^{-1} à 1494 - 1442 cm^{-1} . La structure du complexe **12** montrée par la figure 50, est une chaîne polymérique de forme ondulante. Pour participer à la chaîne, **T4** met à contribution deux extrémités de ses sites exocycliques S ayant un même donneur N pour voisin, adopte une conformation chaise et un mode coordination de mode μ_2 -di- η^1 . Pour finir la chaîne, le centre Cu(II) portant deux donneurs d'atomes de brome, fait le pont entre deux voisins **T4** en se liant à une extrémité S de chacun d'eux, ce qui porte à quatre le nombre de sites de sa sphère de coordination. Ces sites S et Br entourant Cu(II) sont arrangés dans une géométrie tétraédrique distordue dont les angles sont comprises entre $102.41(19)$ et $117.28(14)^\circ$.

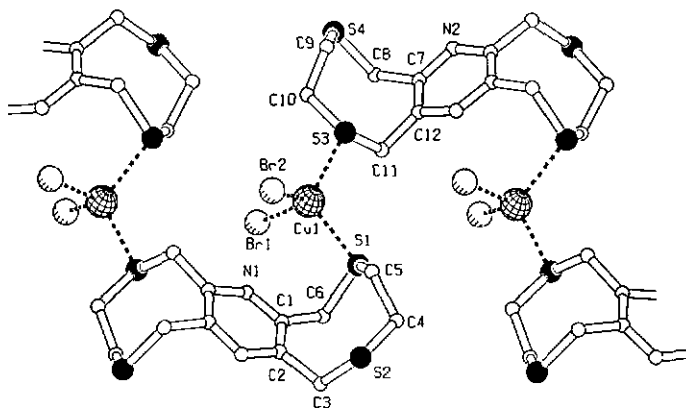
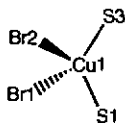


Fig. 50 Structure polymérique du complexe $[[\text{CuBr}_2(\text{T4})]]_n$ (12)

Tableau 29 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 12

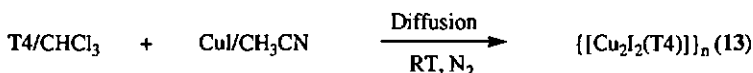
Cu1-S1	2.335(7)	Cu1-S3	2.275(6)
		Cu1-Br2	2.410(4)
		Cu1---N1	3.204(4)
		Br1---N1	3.219(7)
		Br2---N1	3.396(3)
Cu1-Br1	2.511(4)	S3-Cu1-S1	113.1(2)
S1-Cu1-Br1	102.41(19)	S1-Cu1-Br2	109.09(19)
Br2-Cu1-Br1	117.28(14)	S3-Cu1-Br1	107.39(17)
S3-Cu1-Br2	107.65(19)	C10-S3-C11	99.9(11)
C5-S1-C6	102.4(11)	C8-S4-C9	104.7(11)
C3-S2-C4	104.4(11)		



Angles de torsion

C12 ⁱ -N1-C1-C2	-1.(3)	N2-C7-C8-S4	-83.(3)
N1-C1-C6-S1	+73.(2)	S2-C4-C5-S1	-112.5(17)
N2 ⁱ -C2-C3-S2	-90.(3)	S4-C9-C10-S3	+114.3(17)
S3-C11-C12-N2 ⁱⁱ	+79.(2)		

(Aⁱ) et (Aⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ et $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

2.7.2 $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T4})]_n\}$ (13)

La procédure de préparation de 13 est similaire à 12 en travaillant en plus sous gaz inerte d'azote, au moyen de CHCl_3 et du CH_3CN comme phases de diffusion. A part une certaine atténuation de l'intensité des pics, le spectre IR de 13 ne présente pas de différence majeure avec T4. La structure de la figure 51 est celle du complexe 13. On remarque que T4 adopte ici une conformation chaise, un mode de coordination μ_4 -tétra- η^1 une orientation exocyclique de ses sites S et s'entoure de quatre cations Cu(I) chacun étant lié à un site S auquel s'ajoutent deux soufres de deux autres ligands T4 et deux iodures. Le centre Cu(I) forme avec ces quatre sites un arrangement géométrique tétraédrique distordu. En outre, chaque centre Cu(I) interagit avec un centre voisin par une interaction $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ distante de 2.7747(10) Å et de part et d'autre de celle-ci, par deux ponts d'atomes de chlores. Ces deux modes de connexion entre les deux centres Cu(I) de l'agrégat à quatre atomes, génèrent l'organisation polymérique en deux dimensions et la formation de quatre

sortes de cavités de coordination. La première à 16 chaînons contient deux atomes d'azote, la seconde et la troisième respectivement à 15 et 14 chaînons en possèdent un, tandis que la quatrième cavité à 14 chaînons n'en a aucun.

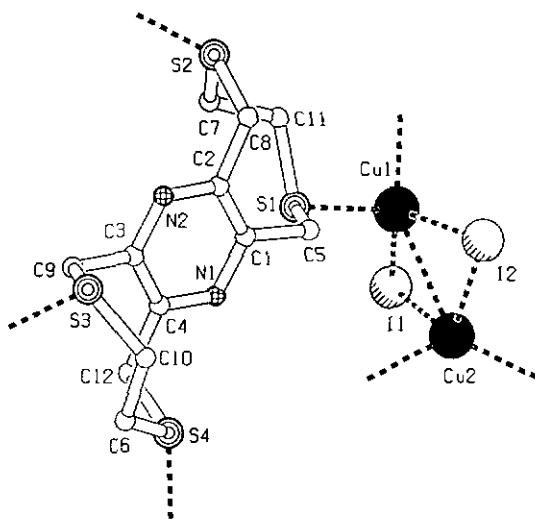


Fig. S1 Structure de l'unité asymétrique du complexe $[[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T4})]]_n$ (13) indiquant l'environnement géométrique autour des centres Cu(I) et la dénomination des atomes

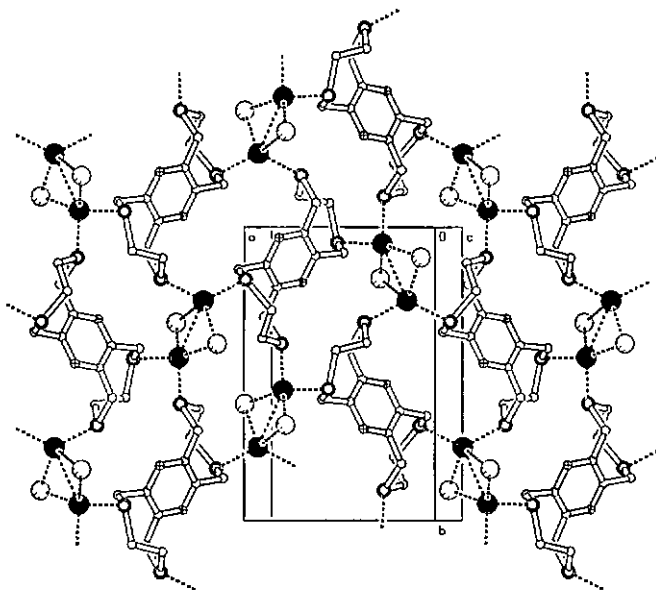


Fig. S2 Structure du complexe $[[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T4})]_n$ (13) vue dans le plan cristallographique ab

Tableau 30 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 13

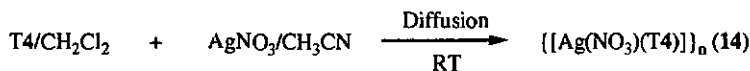
		Cu2-I1	2.7116(8)	
		Cu2-I2	2.6456(8)	
		Cu1-S1	2.3959(14)	
		Cu1-S4	2.3197(15)	
		Cu2-S3	2.3045(14)	
	Cu1-I2	2.5913(8)	Cu2-S2	2.3031(14)
	Cu1-I1	2.6187(8)	Cu1—Cu2	2.7747(10)
	S4-Cu1-S1	101.90(5)	S4-Cu1-I1	102.75(4)

S4-Cu1-I2	118.10(5)	S1-Cu1-Cu2	111.02(4)
I2-Cu1-I1	116.63(3)	S4-Cu1-Cu2	146.62(4)
S1-Cu1-I1	111.79(4)	I2-Cu1-Cu2	58.96(2)
S1-Cu1-I2	104.86(4)	I1-Cu1-Cu2	60.28(2)
Cu1-I1-Cu2	62.71(2)	Cu1-I2-Cu2	63.98(2)
S2-Cu2-S3	129.88(6)	I2-Cu2-I1	111.69(3)
S2-Cu2-I2	108.79(4)	S2-Cu2-Cu1	93.18(4)
S3-Cu2-I2	106.63(5)	S3-Cu2-Cu1	136.17(5)
S2-Cu2-I1	90.51(4)	I2-Cu2-Cu1	57.06(2)
S3-Cu2-I1	107.93(4)	I1-Cu2-Cu1	57.01(2)
C11-S1-C5	100.4(3)	C10-S3-C9	104.3(2)
C7-S2-C8	102.7(2)	C6-S4-C12	103.3(2)

Angles de torsion

C2-C1-N1-C4	-0.6(3)	N1-C4-C12-S4	-82.8(5)
N1 ⁱⁱ -C1-C5-S1	-83.4(5)	S2-C7-C11-S1	+119.3(5)
N2 ⁱ -C2-C8-S2	+85.1(5)	S4-C6-C10-S3	+109.7(6)
N2-C3-C9-S3	-80.6(5)		

(Aⁱ), et (Aⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x, -y+1, -z et -x+1, y+1/2, -z-1/2

2.7.3 $\{[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T4})]\}_n$ (14)

Des cristaux transparents de 14 ont été préparés par la même procédure de 12, en faisant usage de AgNO_3 comme sel de la réaction. La bande large et intense sur le spectre IR de 14 (figure 53) délimitée de 1447 à 1310 cm^{-1} représente l'absorption du cycle aromatique et des ions nitrates ; la première absorption apparaissant plus à gauche du domaine.

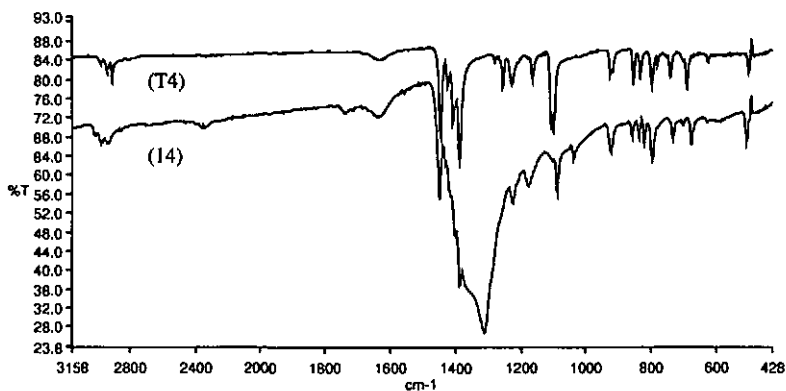


Fig. 53 Spectre IR du complexe 14 superposé à celui de T4

La figure 54 représente la structure du complexe 14. C'est un polymère 2-D construit par la superposition de colonnes composée chacune de paires de molécules T4 unies par des centres $\text{Ag}(\text{I})$. Dans chaque paire, les deux ligands T4 de même conformation bateau et de même mode de coordination $\mu_3\text{-tri-}\eta^1$ sont orientés côté contre face. Un cation $\text{Ag}(\text{I})$

portant un oxygène d'un anion nitrate- η^1 fait le pont entre les deux ligands de la paire en se liant à un site S sur chaque molécule.

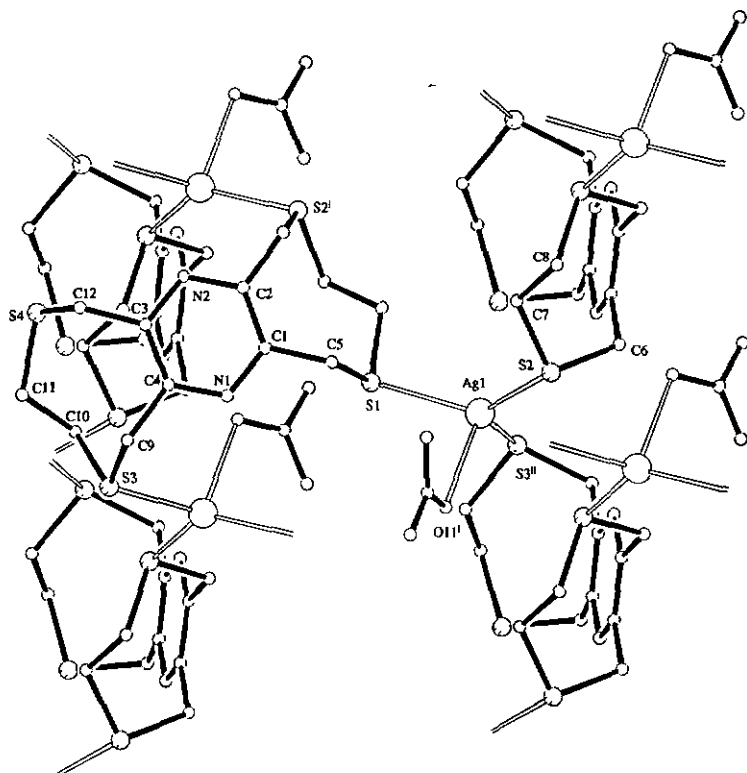


Fig. 54 Structure du complexe $\{[Ag(NO_3)(T4)]\}_n$ (14) vue dans le plan cristallographique *ac* indiquant l'environnement géométrique autour de Ag(I) et la dénomination des atomes

La sphère de coordination autour du centre est complétée par un quatrième site, le soufre d'un ligand d'une paire suivante pour former la colonne. Sur chaque ligand seulement trois des quatre sites S sont engagés dans la coordination. Un site S2ⁱ sert au pont entre la paire, le second site S3, qui est *trans* au premier, permet la connexion à une autre paire de la colonne et le troisième site S1, qui est *cis* au premier, sert à l'interaction à une autre

colonne latérale. Les angles autour des centres Ag(I) s'étendent de 97.12(8) à 132.51(3)° ce qui donne à l'arrangement des sites la géométrie d'un tétraèdre distordue.

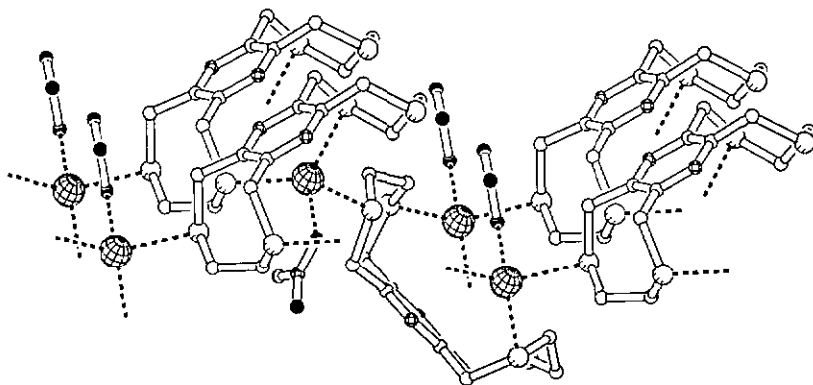
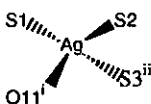


Fig. 55 Structure polymérique du complexe $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T4})]_n$ (14) vue en plongée le long de l'axe cristallographique a .

Tableau 31 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 14

		Ag1-S1	2.5928(10)
		Ag1-S2	2.4758(10)
		Ag1-S3 ⁱⁱ	2.5382(9)
		Ag1-O11 ⁱ	2.491(3)
		O11 ⁱ -Ag1-S1 ⁱⁱ	93.60(8)
		S3 ⁱⁱ -Ag1-S1	97.47(3)
		S2-Ag1-O11 ⁱ	97.12(8)
		C4-C9-S3	116.5(2)
		C3-C12-S4	116.8(2)
		C1-C5-S1	113.9(2)
		C2 ⁱⁱⁱ -C6-S2	115.4(2)
		S2-Ag1-S1	132.51(3)
		S2-Ag1-S3 ⁱⁱ	121.66(3)
		O11 ⁱ -Ag1-S3 ⁱⁱ	109.26(8)



Angles de torsion

C4-N1-C1-C2	-0.3(5)	N2-C3-C12-S4	94.1(3)
N1-C1-C5-S1	92.7(3)	S2-C7-C8-S1 ⁱⁱⁱ	115.7(3)
N1-C4-C9-S3	-86.5(3)	S3-C10-C11-S4	113.1(3)

(Aⁱ), (Aⁱⁱ) et (Aⁱⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x, -y+1/2, -z+1/2 ; -x, y-1/2, -z+1/2 et -x+1, y-1/2, -z+1/2

2.7.4 {[Au₂Cl₂(T4)]_n (15)}



L'application du procédé 12 à cette réaction permet d'obtenir des microcristaux du complexe 15 à l'interface des phases CH₃CN et CHCl₃ qui contiennent respectivement le sel d'or et T4. Le spectre IR du complexe est grossièrement similaire à celui du ligand comme ce qui est montré dans la figure 56.

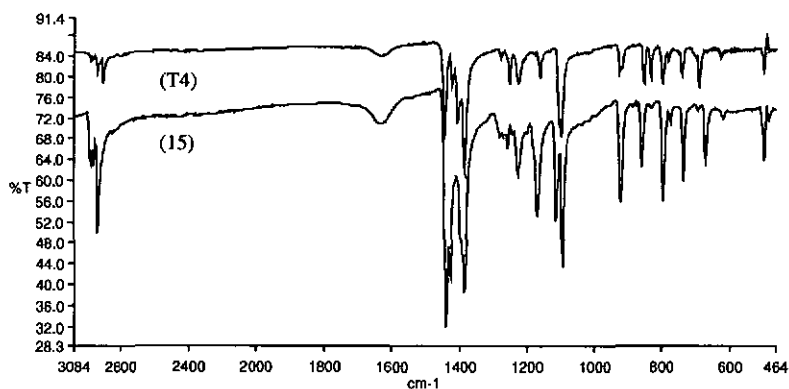


Fig. 56 Spectre IR du complexe {[Au₂Cl₂(T4)]_n (15)}

L'analyse cristallographique de la structure révèle que le composé **15** est un polymère 2-D de coordination dont l'unité, de symétrie C_i , est faite d'un ligand **T4** chaise conformé et exodentés en ses sites, de deux accepteurs Au(I) et de deux chlores. Cette conformation fait de **T4** un chélate complexant par un mode μ_2 -di- η^2 . Les deux cations Au(I) sont *trans* fixé au ligand et chacun à un donneur de soufre et un donneur de chlore. Ces deux sites de la première sphère de coordination de Au(I) forment avec celui-ci, une géométrie de coordination angulaire d'angle Cl1-Au1-S1 égal à $171.2(5)^\circ$ plus proche de la linéaire (180°). La présence d'interactions Au—Au et N—Au distantes respectivement de 3.304(7) et 3.276(3) Å permettent aux unités de se connecter linéairement pour constituer des chaînes polymériques ; ces chaînes sont reliées par des interactions Au—S très longues de 3.704(7) Å sur les deux sulfures *trans* de **T4** (S2) ne participant pas à la coordination intra-unité.

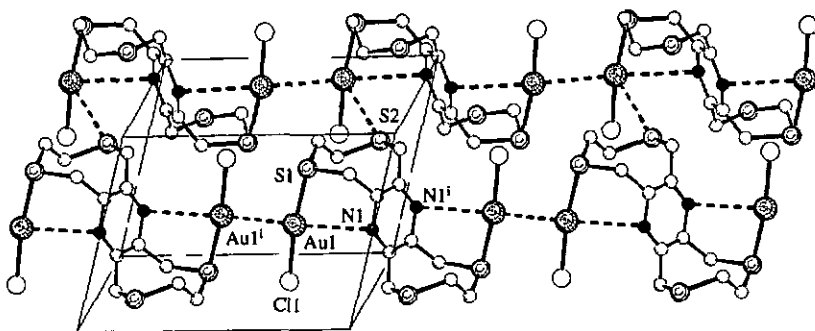


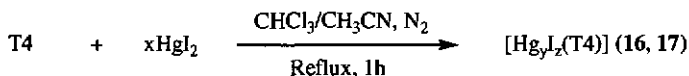
Fig. 57 Structure du polymère $\{[Au_2Cl_2(T4)]\}_n$ (**15**)

Tableau 32 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe **15**

		Au1-Cl1	2.315(3)
		Au1---Au1 ⁱ	3.304(7)
		Au1---N1	3.276(3)
		Au1---S2	3.704(7)
Au1-S1	2.38(8)		
Cl1-Au1-S1	171.2(5)	C5-S2-C6	119.9(5)
C3-S1-C4	100.8(2)		
Angles de torsion			
C2-C1-N1 ⁱ -C2 ⁱ	-1.3(1)	N1 ⁱ -C1-C6-S2	-63.6(4)
N1-C2-C3-S1	+75.9(8)	S1-C4-C5-S2	+115.1(6)

(Aⁱ) est l' atome équivalent de A, généré par les opération de symétrie -x+1, -y, -z

2.7.5 [Hg_yI_x(T4)] (16, 17)



$$(x, y, z) = (1, 1, 2) \text{ (16)}$$

$$(x, y, z) = (2, 2, 4) \text{ (17)}$$

La réaction pour obtenir **16** et **17** repose sur une même procédure exceptée que pour préparer **17** nous avons utilisé deux molaires de HgI₂ mieux soluble dans le THF à cette quantité. Avec une augmentation à quatre molaires de HgI₂ la réaction donne le même produit **17**, une observation sans équivoque mis en évidence par l'analyse cristallographique. Dans le domaine des fréquences de mesure infrarouge (4000 à 400 cm⁻¹

¹), le spectre IR de **16** et **17** sont en apparence similaires à celui de **T4**. Les figures 58 et 59 représentent respectivement les complexes **16** et **17**. Dans le premier un seul cation Hg(II) est fixé sur **T4** en S1. La même coordination a lieu mais en deux fois en **17**, où le deuxième cation Hg(II) est fixé sur S1¹. Les deux centres Hg(II) sont orientés de telle manière que l'axe imaginaire Hg1---Hg1¹ traverse le plan Pz dont les extrémités sont à une distance non liante de 2.938(6) (**16**) et 2.893(3) Å (**17**) de N. En **16**, **T4** est simplement un ligand monodenté η^1 , et bis-monodenté μ_2 -di- η^1 en **17**. La sphère de coordination de Hg(II) est identique aux deux composés. Sur des distances d'interaction analogues, un site S se lie à un centre Hg(II) qui s'entoure de deux iodures pour former dans cet univers tricordonné, une géométrie trigonale pyramidale distordue caractérisée par les trois angles I1-Hg1-S1, I2-Hg1-S1 et I2-Hg1-I1 respectivement égal à 107.91(4), 88.33(4) et 158.991(18)° (**16**)

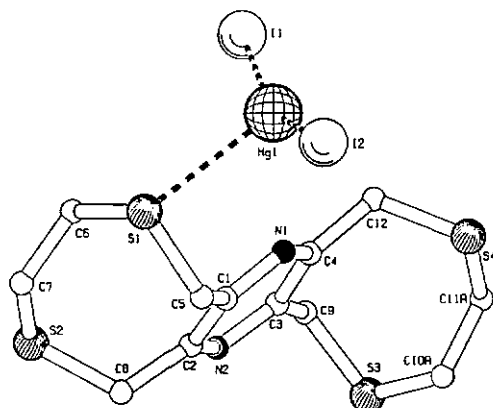


Fig. 58 Structure moléculaire du complexe $[Hg_1]_2(T_4)$ (**16**)

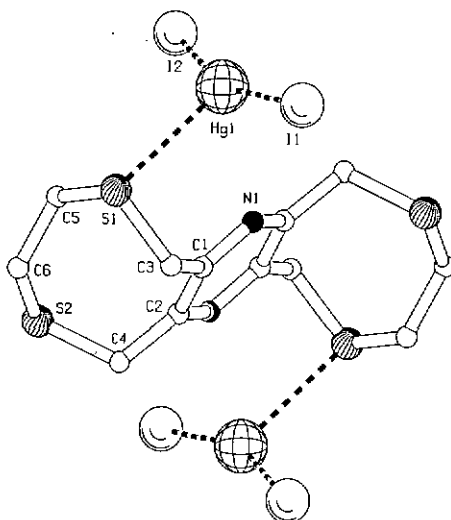


Fig. 59 Structure moléculaire du complexe $[Hg_2I_4(T4)]$ (17)

Tableau 33 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe de 16 et 17

16			
Hg1-I1	2.6092(7)	Hg1-I2	2.6078(7)
		Hg1-S1	2.8927(16)
		Hg1---N1	2.938(6)
I1-Hg1-S1	107.91(4)	C12-S4-C11A	102.1(3)
I2-Hg1-S1	88.33(4)	C1-C5-S1	113.0(4)
I2-Hg1-I1	158.991(18)	C2-C8-S2	114.1(4)
C6-S1-C5	102.6(2)	C3-C9-S3	113.8(4)
C7-S2-C8	102.8(3)	C4-C12-S4	115.2(4)

Angles de torsion

C9-S3-C10A	+102.3(3)	N2-C3-C9-S3	-81.6(5)
C4-N1-C1-C2	-3.3(7)	N1-C4-C12-S4	+88.8(5)
N1-C1-C5-S1	+76.5(5)	S1-C6-C7-S2	-114.3(4)
N2-C2-C8-S2	-89.2(5)	S3-C10A-C11A-S4	+116.8(5)

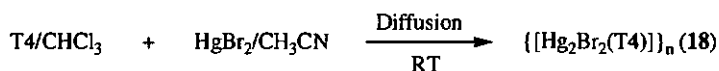
17

Hg1-I1	2.5984(14)	Hg1-S1	2.910(5)
Hg1-I2	2.6047(16)	Hg1---N1	2.893(3)
I1-Hg1-S1	98.37(10)	C6-S2-C4	103.1(9)
I2-Hg1-S1	102.58(11)	C1-C3-S1	113.2(11)
I1-Hg1-I2	158.98(6)	C2-C4-S2	112.3(14)
C5-S1-C3	102.6(8)		

Angles de torsion

C2 ⁱ -N1-C1-C3	+1.(3)	S1-C5-C6-S2	+113.3(14)
N1-C1-C3-S1	-75.1(17)	S1 ⁱ -C5 ⁱ -C6 ⁱ -S2 ⁱ	-113.3(14)
N1 ⁱ -C2-C4-S2	+88.4(17)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+2, -y+1, -z+1$

2.7.6 $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{T4})]_n\}$ (**18**)

La diffusion similaire à celle de **12** d'une solution CH_3CN de HgBr_2 dans la solution CHCl_3 de **T4** permet d'obtenir des cristaux de **18**. Comme attendu le spectre IR de **18** est similaire à celui de **T4**. Dans le composé **18** (figure 60), de symétrie C_i , le ligand est une molécule de conformation chaise, aux sites S exocycliques coordonnant de la sorte à leur centre métallique selon un mode de coordination de type μ_4 -tetra- η^1 pour **T4**. Dans le complexe **18** qui est un polymère 2-D, chaque Hg(II) déjà entouré de deux Bromes, fait le pont entre deux sites S, chacun appartenant à une molécule **T4**, avec pour résultat que chaque ligand est entouré de quatre accepteurs Hg(II) tétracoordonnés, et que le polymère donne l'aspect d'une superposition de lignes où deux lignes de ligands consécutives sont séparée par une ligne de centres Hg(II) . Ni les ligands, ni les centres d'une même ligne n'interagissent directement. Les ligands d'une même ligne ont une conformation chaise identique, mais antagoniste de la ligne de ligands précédente ou suivante. L'environnement géométrique de Hg(II) est un tétraèdre distordu ayant les angles allant de $87.28(12)$ à $159.45(8)^\circ$.

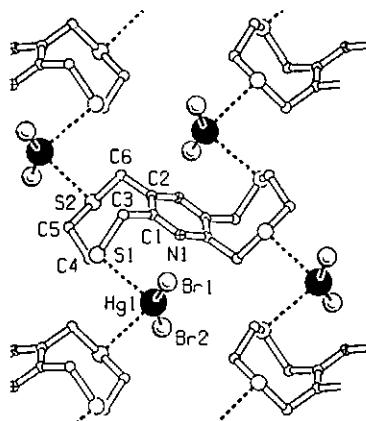


Fig. 60 Structure du complexe $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{T4})]\}_n$ (18) indiquant l'environnement géométrique autour de Hg(II) et la dénomination des atomes

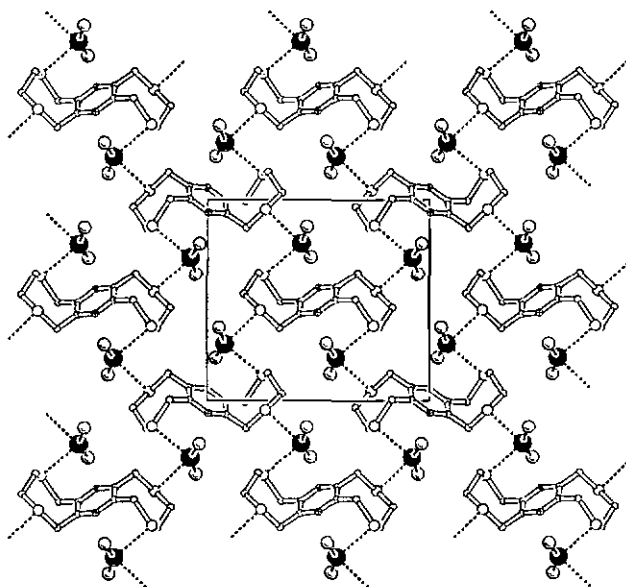


Fig. 61 Structure polymérique du complexe $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{T4})]\}_n$ (18)

Tableau 34 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe **18**

		Hg1-Br1	2.442(2)
		Hg1-Br2	2.438(2)
		Hg1...N1	2.98(5)
		N1---Br1	3.90(5)
		N1---Br2	3.688(1)
		S2-Hg1 ⁱⁱⁱ	2.938(4)
Hg1-S2 ⁱ	2.938(4)	Br1-Hg1-S2 ^j	94.09(10)
Hg1-S1	2.880(4)	Br2-Hg1-S2 ^j	97.17(11)
Br1-Hg1-S1	99.33(11)	Br2-Hg1-Br1	159.45(8)
Br2-Hg1-S1	98.32(11)	C1-C3-S1	113.1(10)
S1-Hg1-S2 ⁱ	87.28(12)	C2-C6-S2	111.2(11)
C4-S1-C3	101.8(8)		
C5-S2-C6	102.4(8)		
Angles de torsion			
C2 ⁱⁱ -N1-C1-C2	+1.(2)	N1 ⁱⁱ -C2-C6-S2	+84.9(14)
N1-C1-C3-S1	-76.4(15)	S1-C4-C5-S2	+116.4(12)

(Aⁱ), (Aⁱⁱ) et (Aⁱⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; $-x, -y+2, -z+2$ et $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$

2.7.7 Remarque

La coordination de **T4** en **12**, **13**, et **15** à **18** n'entraîne visiblement pas une contraction ni un étirement du ligand. Les distances S-C sont conservées de même que les angles C(sp²)-C(sp³)-S, pour ne citer que ces caractéristiques. Le cycle aromatique connaît une légère distorsion de -3.79° alors qu'en **17** où il y a deux fois plus de centres coordonnés cette distorsion est absente. Les angles de torsions des fragments N-C-C-S et S-C-C-S lorsqu'ils changent seulement de signe comme dans le composé **17**, ne varient pas notablement en valeur absolue par rapport à **T4** libre. Ce qui veut dire que les sites S ne sont ni moins ni plus dans le voisinage des azotes, et qu'ils sont par ailleurs demeurés toujours exodentés à leurs cycles, car les angles de torsion autour de C-C les maintiennent toujours dans le positionnement anticlinale. Le ligand semble donc conserver sa conformation de départ et de ce fait il apparaît comme préorganisée pour la coordination. Conformé chaise, **T4** apparaît successivement comme ligand liant, pontant et même chélatant (**15**). D'autres traits de ressemblance rapprochent en particulier les complexes **12** et **18**. Quoique de nature différente, leurs deux centres respectifs Cu(II) et Hg(II) ont la même géométrie de coordination et ont le même rôle pontant dans l'organisation polymérique. Autrement décrit, le polymère **18** est une superposition de chaînes ondulantes analogues de celle de **12**, dans lequel les sites S, ceux inoccupés en **12**, participent à la connexion entre les chaînes grâce au double rôle pontant de Hg(II) : rôle pontant dans la constitution de la chaîne ondulante et fonction pontante pour rapprocher les chaînes.

Molécule de conformation chaise se révélant être une préorganisation à la formation des complexes précités, **T4** peut aussi adopter la conformation bateau pour complexer comme en **14** avec les sites S demeurant toujours exocycliques.

Tableau 35 Liste des angles de torsion et dièdre [°] les plus importants de T4 comparés à leur variation (Δ) en 12, 13, 14, 15, 16, 17 et 18

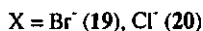
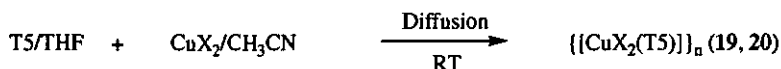
	T4 libre	T4 ₁₂	Δ	T4 ₁₃	Δ	T4 ₁₄	Δ	T4 ₁₅	Δ	T4 ₁₆	Δ	T4 ₁₇	Δ	T4 ₁₈	Δ
S-C [Å]	1.8121*	1.79*	-0.019	1.81*	+0.00	1.81*	-0.001	1.83*	+0.02	1.82*	+0.00	1.80*	-0.009	1.80*	-0.012
C2-N1-C1-C2'	0.4(2)	-1.(3)	-1.72	-0.63	-1.05	-0.35	-0.77	-1.31	-1.73	-3.37	-3.79	+1.3	+0.88	+1.2	+0.78
C(sp ³)-C(sp ³)-S	113.30*	113*	+0.01	112*	-0.61	115*	+2.37	120*	+6.87	114*	+0.77	112*	-0.54	112*	-1.14
N1-C2-C3-S1	+80.05	+73.2	-6.85	-83.45	-163.5	+92.7	+12.6	+75.9	-4.07	+76.5	-3.50	-75.11	-155	-76.41	-156.4
N1'-C1'-C5-S2	-86.43	-90.3	-3.87	+85.1	+171	-86.53	-0.1	-63.64	+22.7	-89.25	-2.82	+88.4	+174	+84.9	+171
S2-C4-C6-S1	-115.46	-112.5	+2.94	+119	+234	+115	+231	+115	+230	-114.3	+1.12	+113	+228	+116	+231
S2'-C4'-C6'-S1'	+115.46	+114	-1.14	+109	-5.70	+113	-2.23	-115	-230	+116	+1.39	-113	-228	-116	-231.8

(A) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x, -y+1, -z+1$

(*) représente les distances et les valeurs angulaires moyennes

2.8 Synthèses et structures des complexes du ligand T5

2.8.1 $\{[\text{CuX}_2(\text{T5})]\}_n$ (19, 20)



La diffusion des espèces ioniques de CuBr_2 (CuCl_2) dissoutes dans le CH_3CN en direction de T5 contenu dans le THF, conduit à la réaction de formation du complexe 19 (20) de couleur rouge-brune. Les deux intenses pics de vibrations $\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Pz})$ et $\delta_{\text{CH}}(\text{S-CH}_2)$ caractéristiques de T5 sont pour les deux complexes décalés à des fréquences plus élevées respectivement à 1407 (1408) et à 1162 (1162) cm^{-1} . La ressemblance des spectres infrarouges des deux complexes est aussi le reflet de la similitude de leurs structures cristallographiques. La structure moléculaire de 19 (figure 63), isomorphe à celle de 20 (figure 64), a pour unité un ligand T5 μ_2 -di- η^1 (N, N) un centre Cu(II) et deux chlores. Par son premier site d'azote, T5 est relié au cation Cu(II) qui fixe les deux halogénures axiaux. Par le deuxième azote, l'unité formé se connecte au centre Cu(II) de l'unité suivante pour composer la chaîne linéaire polymérique. L'environnement à quatre sites du centre Cu(II), deux chlores et deux azotes, est parfaitement plan carré. L'axe des deux chlores qui s'inscrit dans l'angle $\text{Br1-Cu1-Br1}^\dagger$ (égal à 180°), fait 90° avec l'axe des deux azotes défini par l'angle $\text{N1}^\dagger\text{-Cu1-N1}$, exactement égale aussi à 180° .

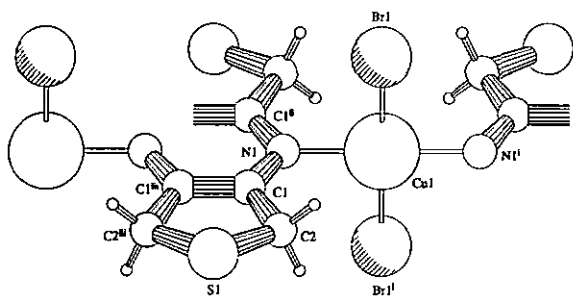


Fig. 62 Structure partielle du complexe $\{[\text{CuBr}_2(\text{T5})]\}_n$ (19) mettant en évidence l'environnement géométrique autour des centres Cu(II) et la dénomination des atomes

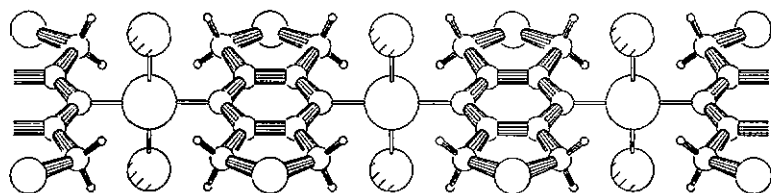


Fig. 63 Structure du complexe $\{[\text{CuBr}_2(\text{T5})]\}_n$ (19)

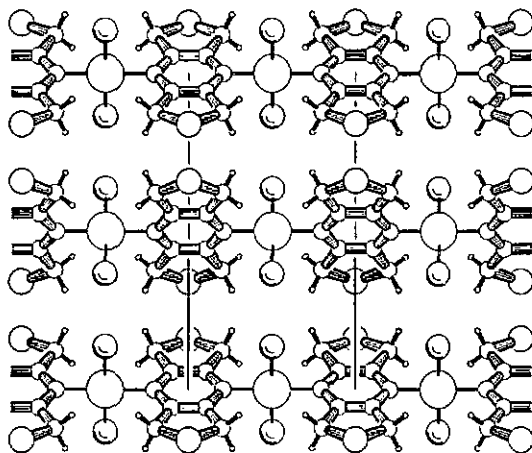


Fig. 64 Image de l'empilement des chaînes dans le complexe $\{[CuCl_2(T5)]\}_n$ (20)

Tableau 36 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 19 et 20

19			
		Cu1-N1	1.999(2)
		Cu1-N1 ⁱ	1.999(2)
		Cu1-Br1	2.3661(3)
		Cu1-Br1 ⁱ	2.3661(3)
N1-Cu1-Br1	90.0	N1-Cu1-Br1 ⁱ	90.0
N1 ⁱ -Cu1-Br1	90.0	N1 ⁱ -Cu1-N1	180.0
N1 ⁱ -Cu1-Br1 ⁱ	90.0	Br1-Cu1-Br1 ⁱ	180.0
C1-N1-C1 ⁱⁱ	117.3(2)	C1-C2-S1	105.51(15)
C2 ⁱⁱⁱ -S1-C2	94.96(15)		

Angles de torsion

C1 ⁱⁱ -N1-C1-C1 ⁱⁱⁱ	0.0	N1-C1-C2-S1	+168.58(14)
C2-C1-C1 ⁱⁱⁱ -C2 ⁱⁱⁱ	0.0	C1 ⁱⁱⁱ -C1-C2-S1	-11.70(17)

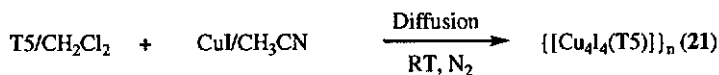
20

Cu1-N1	1.999(3)	Cu1-Cl1	2.2236(7)
Cu1-N1 ^{ia}	1999.(3)	Cu1-Cl1 ^{ia}	2.2236(7)
N1-Cu1-Cl1	90.0	N1-Cu1-Cl1 ^{ia}	90.0
N1 ^{ia} -Cu1-Cl1	90.0	N1 ^{ia} -Cu1-N1	180.0
N1 ^{ia} -Cu1-Cl1 ^{ia}	90.0	Cl1-Cu1-Cl1 ^{ia}	180.0
C1 ⁱⁱ -N1-C1	117.1(3)	C1-C2-S1	105.09(15)
C2 ⁱⁱⁱ -S1-C2	94.93(14)		

Angles de torsion

C1 ⁱⁱ -N1-C1-C1 ⁱⁱⁱ	0.0	N1-C1-C2-S1	+168.82(14)
C2-C1-C1 ⁱⁱⁱ -C2 ⁱⁱⁱ	0.0	C1 ⁱⁱⁱ -C1-C2-S1	-11.21(16)

(Aⁱ), (A^j), (A^k) et (A^l) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives -x, -y, -z+1 ; -x+2, -y, z ; -x, -y, z et x, y, -z

2.8.2 $\{[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{T5})]\}_n$ (**21**)

La procédure 19 appliquée sous N_2 au couple de phases ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$) liquides et au couple de réactifs correspondants (CuI/T5) donne le complexe **21**. Le signal très faible de l'absorption $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2)$ à 2912 cm^{-1} de **T5** est, dans le cas de **21**, un peu plus intense et plus distinct en deux pics à 2964 et 2886 cm^{-1} . L'analyse aux rayons-X des cristaux de **21** révèle que le composé a la structure d'un polymère-3D constitué de colonnes d'agrégat d'iode et de Cu(I) en forme d'escalier, connectées les unes aux autres autour du ligand **T5** double pontant μ_4 -tétra- η^1 . Le premier pont va d'un Cu(I) à un autre par les deux sites S latéraux, et le second via les deux azotes fixés aux centres Cu(I) de deux autres colonnes. Si tous les centres tétracoordonnés Cu(I) de chaque colonne d'agrégat sont entourés dans une géométrie tétragonale distordue, de trois sites d'iode, il existe en effet deux types de centre Cu(I) . Le type Cu1 ayant un donneur S pour quatrième site, et le type Cu2 possédant plutôt un site N. Dans la même colonne on distingue également deux catégories d'interactions $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$, celle entre deux type Cu1 et celle entre le type Cu1 et son proche voisin du type 2. La première interaction à $2.7359(13) \text{ \AA}$ de distance, est plus courte que la seconde qui est à $2.9037(12) \text{ \AA}$. Chaque iode par un mode μ_3 réunit trois centres Cu(I) dont deux du même type.

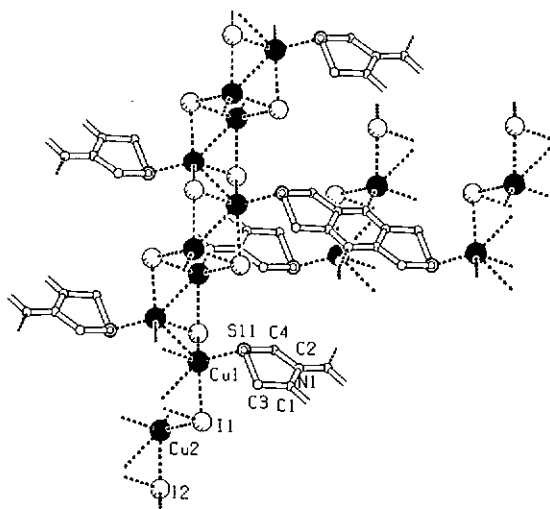


Fig. 65 Structure du complexe $\{[Cu_4L_4(T5)]\}_n$ (21) vue en plongée le long de l'axe cristallographique a .

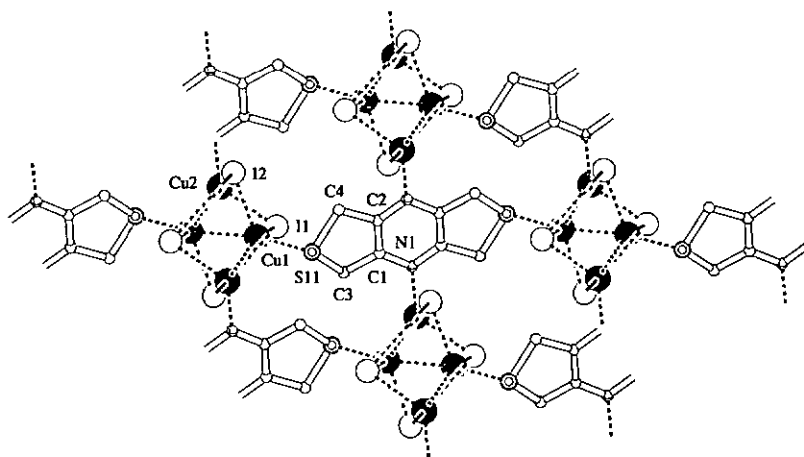


Fig. 66 Structure polymérique du complexe $\{[Cu_4L_4(T5)]\}_n$ (21) dans le plan cristallographique bc

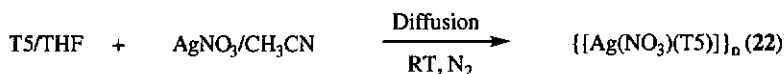
Tableau 37 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 21

Cu1-S11	2.3398(14)	Cu1-I2 ⁱ	2.6481(10)	
		Cu1-I2 ⁱⁱ	2.6613(9)	
			Cu2-N1 ⁴ⁱ	2.056(4)
			Cu2-I2	2.6419(7)
			Cu2-I1 ⁱⁱ	2.6788(8)
			Cu2-I1	2.7134(8)
			I1-Cu2 ⁱⁱ	2.6788(8)
			I2-Cu1 ⁱⁱ	2.6613(9)
			N1-Cu2 ⁴ⁱ	2.056(4)
	Cu1-I1	2.6475(8)	Cu1---Cu2 ⁱⁱ	2.9037(12)
	Cu1---Cu1 ⁱⁱⁱ	2.7359(13)	Cu2---Cu1 ⁱⁱ	2.9037(12)
Cu1-I1-Cu2 ⁱⁱ	66.07(3)	Cu2 ⁱⁱ -I1-Cu2	86.53(3)	
Cu1-I1-Cu2	103.32(2)	Cu2-I2-Cu1 ⁱⁱ	66.39(3)	
S11-Cu1-I1	104.34(4)	S11-Cu1-I2 ⁱⁱ	104.13(4)	
S11-Cu1-I2 ⁱ	108.75(4)	I1-Cu1-I2 ⁱⁱ	113.66(3)	
I1-Cu1-I2 ⁱ	107.05(3)	I2 ⁱ -Cu1-I2 ⁱⁱ	117.97(3)	
N1 ⁴ⁱ -Cu2-I2	107.13(10)	N1 ⁴ⁱ -Cu2-I1	110.67(11)	
N1 ⁴ⁱ -Cu2-I1 ⁱⁱ	122.16(11)	I2-Cu2-I1	109.01(3)	
I2-Cu2-I1 ⁱⁱ	113.27(3)	I1 ⁱⁱ -Cu2-I1	93.47(3)	
C4-S11-C3	93.9(2)	C2-C4-S11	104.7(3)	
C1-C3-S11	104.6(3)	C2-N1-C2 ⁵ⁱ	114.9(4)	

Angles de torsion			
N1 ⁵ⁱ -C1-C2-N1	+0.5(7)	N1-C2-C4-S11	-164.7(3)
C3-C1-C2-C4	+0.6(6)	C2-C1-C3-S11	-17.2(5)
N1 ⁵ⁱ -C1-C3-S11	+164.0(3)	C1-C2-C4-S11	+16.4(5)

(Aⁱ), (Aⁱⁱ), (Aⁱⁱⁱ), (A^{iv}) et (A⁵ⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives $x+1, y, z$; $-x+1, -y, -z+2$; $-x+2, -y, -z+2$; $-x+2, -y+1, -z+2$ et $-x+2, -y+1, -z+1$

2.8.3 {[Ag(NO₃)(T5)]_n (22)}



En travaillant avec AgNO₃ sous N₂ et dans les conditions de réaction similaire à **19**, des cristaux incolores de **22** sont collectés à l'interface de la réaction par diffusion. Sur le spectre de l'analyse infrarouge, le pic intense à 1313 cm⁻¹ qui n'existe pas dans le spectre IR de **T5** inactif, est attribuable à l'absorption des anions nitrates. La structure de **22** analysée aux rayons-X et montré à la figure 67 est celle d'un polymère bidimensionnel fait de chaînes en zig-zag comprenant chacune des ligands **T5** coordonnés μ₂-di-η¹ (S, S), séparés par des centres Ag(I) faisant le pont entre deux bouts de sites S différents. Ces chaînes superposées les unes aux autres, sont reliées par la médiation des anions nitrates coordonnées μ₂-di-η¹ entre deux centres Ag(I) de deux chaînes adjacentes pour former des couches bidimensionnelles dans le plan *ac*. Chaque accepteur Ag(I) réside dans une sphère de coordination à quatre sites dont deux soufres et deux chlores organisés selon une géométrie tétragonale. Dans le cristal (figure 68) des couches de chaînes polymériques sont

alignées les unes sur les autres de sorte que l'oxygène inoccupé du nitrate pointe sur un cation Ag(I) d'une pile adjacente.

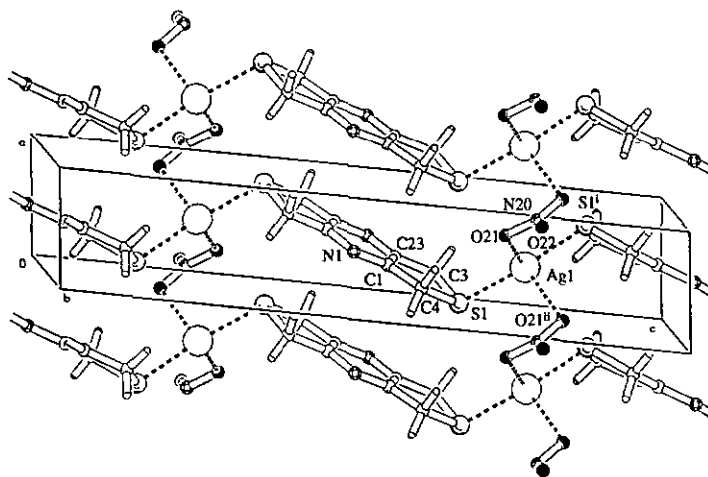


Fig. 67 Structure du complexe $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T5})]_n$ (22) vue le long de l'axe cristallographique b

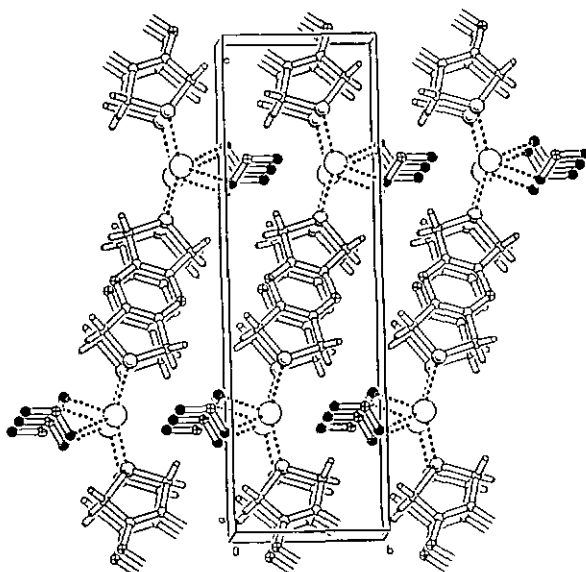
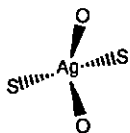


Fig. 68 Structure du complexe $\{[Ag(NO_3)(T5)]\}_n$ (22) vue dans le plan bc mettant en évidence l'alignement par pile de chaînes dans le cristal.

Tableau 38 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 22

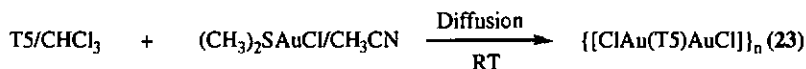
		Ag1-S1	2.4695(5)
		Ag1-S1 ⁱ	2.4695(5)
		Ag1-O21	2.5848(15)
		Ag1-O21 ⁱⁱ	2.5848(15)
S1-Ag1-S1 ⁱ	152.57(2)	S1-Ag1-O21 ⁱⁱ	103.30(3)
S1-Ag1-O21	97.62(3)	S1 ⁱ -Ag1-O21 ⁱⁱ	97.62(3)
S1 ⁱ -Ag1-O21	103.30(3)	O21-Ag1-O21 ⁱⁱ	80.24(7)
C3-S1-C4	96.10(9)	C23-C3-S1	105.37(12)



C23 ⁱⁱⁱ -N1-C1	114.68(16)	C1-C4-S1	105.17(12)
Angles de torsion			
N1-C1-C23-N1 ⁱⁱⁱ	-0.3(3)	N1 ⁱⁱⁱ -C23-C3-S1	+175.75(14)
C4-C1-C23-C3	-0.6(2)	C1-C23-C3-S1	-5.10(19)
N1-C1-C4-S1	-175.17(14)	C23-C1-C4-S1	+5.9(2)

(Aⁱ), (Aⁱⁱ) et (Aⁱⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives $-x+1, y, -z+1/2$; $-x+2, y-1, -z+1/2$ et $-x+1, -y+1, -z+1$

2.8.4 $\{[\text{ClAu}(\text{T5})\text{AuCl}]\}_n$ (23)



La diffusion analogue à celle de **19** donne avec l'usage des phases (CHCl₃/CH₃CN) et des réactifs ((CH₃)₂SAuCl/T5), le complexe **23** sous la forme de microcristaux candidats à l'analyse de la structure par la technique de diffraction de poudre aux rayons-X. La structure résolue (Figure 69) de **23** est un complexe polymérique dans lequel T5, comme ligand μ_2 -di- η^1 , relie par ses deux sites latéraux de soufres deux centre Au(I) chacun coiffé d'un donneur de chlore, pour constituer l'unité binucléaire. Deux types d'interaction Au---Au sont à l'origine de l'extension polymérique en trois dimensions du complexe **21**. La première interaction Au---Au (3.315(3) Å), dite auriophile relie fortement les unités binucléaires en des chaînes zig-zag, connectées les unes autres par des contacts Au---Au de type van der Waals, plus longue (3.373(4) Å) que la première interaction. Les deux sites de donneurs S et Cl forment avec le centre Au(I) un arrangement presque linéaire ayant un angle Cl1-Au1-S1 à 176.2(8)°.

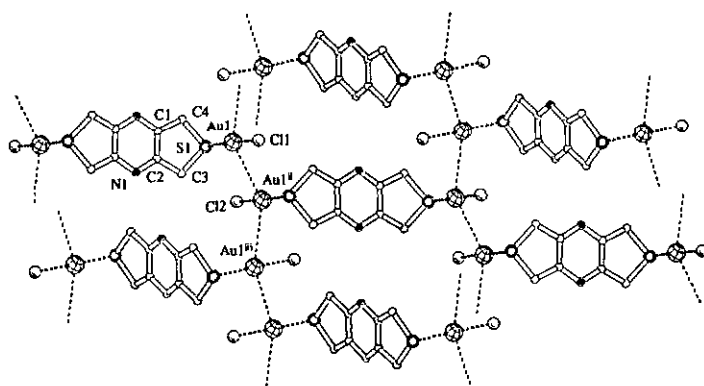
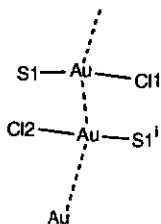


Fig. 69 Structure du polymère $[\text{ClAu}(\text{T5})\text{AuCl}]_n$ (23)

Tableau 39 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 23

		Au1-S1	2.256(4)
		Au1-Cl1	2.248(5)
		Au1---Au1 ⁱⁱ	3.315(3)
		Au1 ⁱⁱ ---Au1 ⁱⁱⁱ	3.373(4)
		S1-C3	1.835(4)
		S1-C4	1.836(3)
		S1-C4-C1	104.7(5)
		S1-C3-C2	105.3(8)
		C2-N1-Cl ⁱ	115.00
		C3-S1-C4	95.7(9)
		Cl1-Au1-S1	176.2(8)
		Au1-S1-C3	107.0(9)
		Au1-S1-C4	105.8(1)



Angles de torsion

N1 ⁱ -C1-C2-N1	+12.8(3)	N1 ⁱ -C1-C4-S1	-179.8(4)
C4-C1-C2-C3	-9.4(1)	C1-C2-C3-S1	+0.06
N1-C2-C3-S1	+171.5(4)	C2-C1-C4-S1	+13.5(7)

(Aⁱ), (Aⁱⁱ) et (Aⁱⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives $-x, -y, -z$; $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$ et $-x+1/2, y, -z$

2.8.5 Remarque

La structure plane et rigide du noyau Pz étendue aux groupes méthylènes α en T5 est, comme pour les distances S-C, maintenue pour tous les complexes exceptés le noyau Pz du complexe **23** qui subit une appréciable distorsion observable à la variation de la torsion angulaire de la séquence N1-C1-C2-N1ⁱ de +11.97°. Les sites S, au départ, inscrits dans le plan du squelette rigide, basculent un peu en retrait de ce plan, en **22** et beaucoup plus dans le reste des complexes où les variations de torsion les plus importantes de la séquence C2-C1-C3-S1 sont respectivement de -17.19 et +12.83°. On note, cette fois pour tous les complexes, une variation des angles C(sp²)-C(sp³)-S qui sont rétrécis de 10.32 à 11.15°, alors que pour les angles C-S-C ce rétrécissement est très moindre, 0.18 à 2.02°, comme si quelque part T5 avait subit une pression latérale sur ses sites S ou un étirement sur les méthylènes α . Autre particularité, le composé **21** est le seul complexe du ligand T5 dans lequel l'accepteur Cu(I) de classe b est coordonné non seulement au soufre mais aussi au fort donneur qu'est l'azote.

Tableau 40 Liste des angles de torsion et dièdre [°] les plus importants de T5 comparés à leur variation (Δ) en 19 à 23

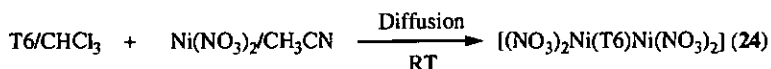
	T5 (19)	Δ	T5 (20)	Δ	T5 (21)	Δ	T5 (22)	Δ	T5 (23)	Δ
S-C [A]	1.8229*	-0.006	1.8239*	+0.001	1.8220*	-0.0009	1.8349*	+0.012	1.8359*	+0.013
C(sp ³)-C(sp ³)-S	115.83*	-10.74	105.51*	-10.32	104.68*	-11.15	105.27*	-10.56	105.07*	-10.76
N1-C1-C2-N1 ¹	+0.8(6)	0.0	0.0	-0.86	+0.5(7)	-0.29	-0.3(3)	-1.19	+12.8(3)	+11.97
C3-C1-C2-C4	+0.3(5)	0.0	0.0	-0.35	+0.6(6)	+0.31	-0.6(2)	-0.97	-9.4(1)	-9.76
C1-C2-C4-S1	-1.1(4)	-11.70	-10.56	-10.07	+16.4(5)	+17.59	-5.10(19)	-3.96	+0.06	+1.20
C2-C1-C3-S1	+0.7(4)	+11.70	+10.96	+10.47	-16.4(5)	-17.19	+5.9(2)	+5.18	+13.5(7)	+12.83
C2-N1-C1	115.0(3)	+2.29	117.1(3)	+2.10	114.94	-0.09	114.68	-0.35	115.00	-0.03
C4-S1-C3	95.9414	-0.98	94.9314	-1.01	93.9(2)	-2.02	96.10(9)	+0.167	95.7(9)	-0.15

(A¹) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie -x+1, -y+1, -z

(*) représente les distances et les valeurs angulaires moyennes

2.9 Synthèses et structures des complexes du ligand T6

2.9.1 $[(\text{NO}_3)_2\text{Ni}(\text{T6})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ (**24**)



Des microcristaux de **24** par la réaction de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec **T6** se forment à l'interface des deux phases de la diffusion schématiquement décrite. Le domaine de pic de 1466 à 1291 cm^{-1} attribuable à l'empreinte des nitrates recouvre celle de l'absorption du noyau Pz de 1466 à 1384 cm^{-1} . La structure du composé **24** a été résolue par la technique de diffraction de poudre. C'est un complexe neutre binucléaire de Ni(II) qui est montré par la figure 70.

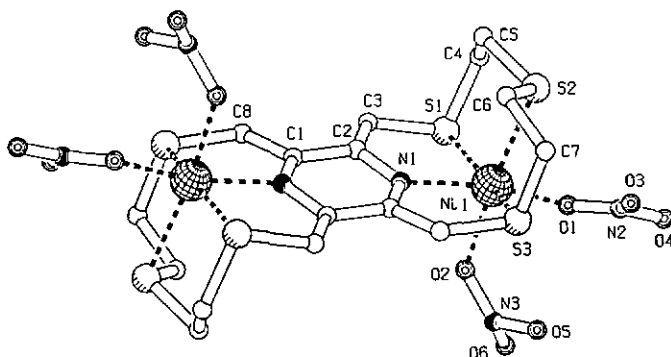


Fig. 70 Structure moléculaire du complexe $[(\text{NO}_3)_2\text{Ni}(\text{T6})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ (**24**)

T6 est un donneur μ_2 -di- η^4 présentant une conformation chaise dont le plan de base Pz s'étend jusqu'au soufres S1, S3 et leurs deux analogues symétriques. Le métal Ni(II)

chélaté est au centre de chaque cycle tout en lui étant facial puisque le plan axial qui contient les atomes de la seconde moitié du cycle fait un angle moyen de 105.71°(entre 103.87 et 107.54°) avec la première moitié, le plan équatorial qui prolonge en effet le plan Pz. Le Ni(II) facial est coiffé de deux nitrates *cis* coordonnés de telle sorte que l'un est *trans* au soufre axial et le second *trans* à l'azote. Le Ni hexacoordonné forme avec T6 une géométrie octaédrique distordue reflétée par la différence entre les distances (1.9993(1) et 2.408(7) Å) et entre les angles de l'intervalle de 79.5(4) à 169.8(0)° autour dudit métal, qui sont tous par ailleurs $90 \pm 6.24^\circ$. Les distances des liaisons Ni-S 2.408(7), 2.397(4) et 2.3805 Å, Ni-O 1.993(1), 2.082(9) Å et Ni-N 2.106(7) Å sont respectivement un peu plus courtes que 2.52 Å la somme des rayons covalents de Ni (1.50 Å) et S (1.02 Å), 2.18 Å celle de Ni et O, N (0.68 Å).

Tableau 41 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 24

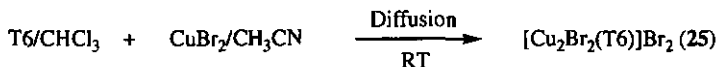
		Ni1-S1	2.408(7)
		Ni1-S2	2.397(4)
		Ni1-S3	2.380(5)
		Ni1-O1	1.993(1)
Ni1-N1	2.106(7)	Ni1-O2	2.082(9)
S1-Ni1-N1	82.4(1)	S3-Ni1-O1	103.4(3)
S1-Ni1-S2	87.8(8)	S2-Ni1-O1	90.7(1)
S2-Ni1-S3	85.7(2)	S1-Ni1-O1	92.1(3)
S3-Ni1-N1	84.0(8)	S1-Ni1-S3	163.2(2)
O1-Ni1-O2	79.5(4)	S2-Ni1-O2	169.(8)

S2-Ni1-N1	103.8(3)	S1-Ni1-O2	89.4(5)
O1-Ni1-N1	164.1(9)	S3-Ni1-O2	99.3(9)
O2-Ni1-N1	85.5(6)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	116.4(8)-118.2(6)

Angles de torsion

C1-N1-C2-C1 ⁱ	-16.4(5)	S1-C4-C5-S2	+66.0(9)
N1-C2-C4-S1	-4.4(5)	S2-C6-C7-S3	-74.(2)
N1 ⁱ -C1-C3-S3 ⁱ	-3.0(6)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x, -y+1, -z$

2.9.2 [Cu₂Br₂(T6)]Br₂ (25)

Pour faire réagir CuBr₂ avec T6 nous avons utilisé la procédure de diffusion similaire à la réaction 24. Le complexe 25 forme des cristaux plats de couleur brune. La différence du spectre IR de 25 avec T6 est principalement le déplacement du pic des vibration $\nu_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2\text{-})$ et $\nu_{\text{CH}}(\text{S-CH}_2\text{-})$ de 2930 cm⁻¹ à 2866 cm⁻¹, le signal de la résonance du cycle aromatique à 1402 cm⁻¹ devient un seul pic plutôt que deux et enfin le décalage des absorptions de déformation $\delta_{\text{CH}}(\text{Pz-CH}_2\text{-})$ de 1189 cm⁻¹ à 1133 cm⁻¹. Le composé 25 est un complexe cationique (2+) qui cristallise sous la forme de sel de dibromure comme l'a révélé l'analyse structurale aux rayons-X (figure 72) et par ailleurs confirmé par les résultats de l'analyse élémentaire. Dans le complexe 25, T6 est un chélate bis-tétradenté μ_2 -di- η^4 . L'atome Cu(II) adopte une coordination faciale en se liant par sa face triangulaire-T au segment S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S de T6 et par la face angulaire, à l'azote et

la coiffe de brome. Pour une valeur de τ ici égale à 0.38, la géométrie autour du centre Cu(II) pentacoordonné est une pyramide à base carrée assez distordue. Le plan équatorial de la sphère de coordination est le plan approximatif qui contient S1, S2 et S3. Il fait un angle moyen de 101.88° comprise entre $101.2(3)$ et $102.5(3)^\circ$ avec le plan de base Pz qui se prolonge jusqu'aux soufres S1 et S3. Le ligand, par cette coordination, présente donc une conformation chaise qui diffère de sa forme chaise de départ par le nouveau positionnement des soufres devenus endodontés au cycle chélate; fait nettement observable par le changement de l'angle de torsion autour de C6-C7 de $-177.6(7)^\circ$ auparavant à $62.7(6)^\circ$ et ceux autour de C2-C4 et C1-C3 respectivement de $-100.2(7)$ et $104.3(7)^\circ$ à $4.4(7)$ et $-11.8(7)^\circ$. Ces sites deviennent aussi plus voisins du site N au point que S1 et S3 appartiennent désormais au même plan que celui du squelette rigide tétraméthylène-Pyrazine.

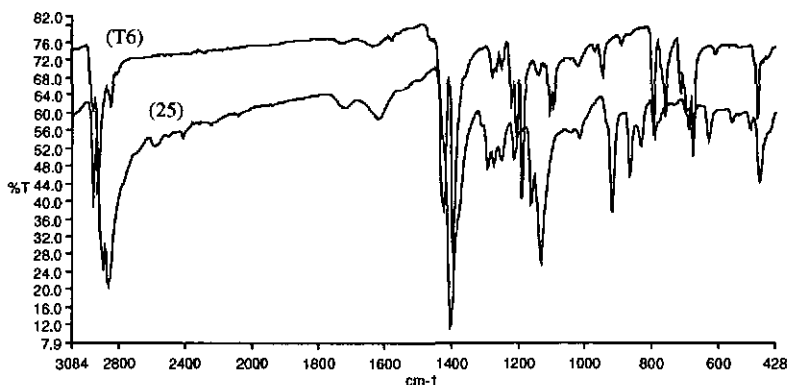


Fig. 71 Spectre IR du complexe 25 superposé à celui de T6

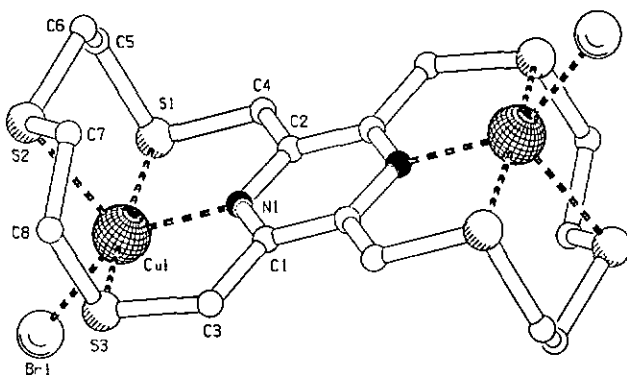
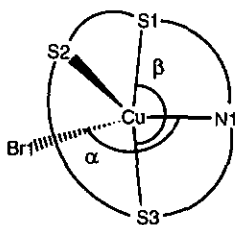


Fig. 72 Structure du complexe $[Cu_2Br_2(T6)]^{2+}$ (25)

Tableau 42 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe 25

		Cu1-N1	2.044(5)
		Cu1-S1	2.3449(19)
		Cu1-S2	2.4551(17)
		Cu1-S3	2.3324(18)
		Cu1-Br1	2.3677(10)
		N1-Cu1-Br1	145.50(12)*
		S3-Cu1-S1	168.53(6)*
		S1-Cu1-Br1	96.52(5)
		Br1-Cu1-S2	109.98(5)
		S3-Cu1-Br1	94.95(5)
		C(sp ²)-C(sp ³)-S	115.3(5)-115.4(4)



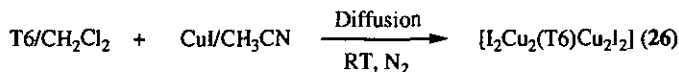
Angles de torsion

C1-N1-C2-C1 ⁱ	+0.3(9)	S1-C5-C6-S2	-59.2(6)
N1-C2-C4-S1	+4.4(7)	S2-C6-C7-S3	+62.7(6)
N1-C1-C3-S3	-11.8(7)		

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+1, -y+1, -z$

(*) Angles considérés pour le calcul de τ .

2.9.3 $\{[I_2Cu_2(T6)Cu_2I_2]\}_n$ (26)



La réaction de Cu(I) avec T6 en diffusion analogue à 24 et sous N₂, produit des cristaux oranges de 26 à l'interface des deux phases liquides. La superposition du spectre IR de 26 à T6 n'apporte pas des différences caractéristiques majeures particulièrement dans le domaine des empreintes caractéristiques de 4000 à 1000 cm⁻¹. La structure aux rayons-X du complexe obtenu est révélée par la figure 73. C'est une chaîne polymérique typiquement en zig-zag constitué de deux unités A et B (schéma 8). Dans l'unité A, T6 dans sa conformation chaise et comme ligand μ_2 -di- η^3 chélatant loge dans chaque cavité macrocyclique, un métal Cu(I) par deux sites S endodontés et l'azote pyrazinique tel que le centre Cu(I) coordonné de manière faciale constitue en sorte le fond de la cavité coiffée d'un atome de chlore.

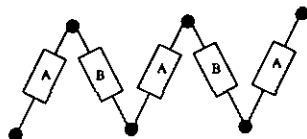


Schéma 8

L'unité B est un agrégat composé de deux atomes de cuivre(I) maintenus ensemble à la fois par une interaction Cu---Cu et par deux chlores pontants, l'un situé au côté opposé de la médiane Cu---Cu. Une extrémité Cu(I) de B est connectée à deux extrémités d'un même bout de A, la coiffe de chlore et le soufre exodenté de chaque cavité macrocyclique. Cette propriété de la paire de sites S exodentés confère à T6 un second mode de coordination μ_2 -di- η^1 de type pontant entre deux extrémités Cu(I) de deux unités B consécutives. Le Cu(I) facial est donc tétracoordonné dans un environnement tétraédrique distordu. Il en est de même de la géométrie de chaque Cu(I) de l'unité B qui contient en plus l'interaction Cu---Cu. Cette dernière distante de 2.659(3) Å est une interaction normale pour ce type d'agrégat mais encore trop longue pour être une liaison Cu---Cu commune aux clusters [61]. Par contre la distance entre Cu1 et Cu2 ponté par la coiffe de chlore, de 3.784(5) Å et encore plus longue que 2.659(3) Å, est négligeable pour être une interaction Cu---Cu. La liaison Cu1-I2 est juste plus courte que I2-Cu2 qui relie l'unité A à B, et la moyenne des deux paires Cu-I de l'agrégat B (2.6694 Å). Schématiquement parlant, l'unité A représente approximativement le segment perpendiculaire, tandis que le second segment qui contient l'unité B est emboîté diagonalement au premier pour composer la chaîne zig-zag.

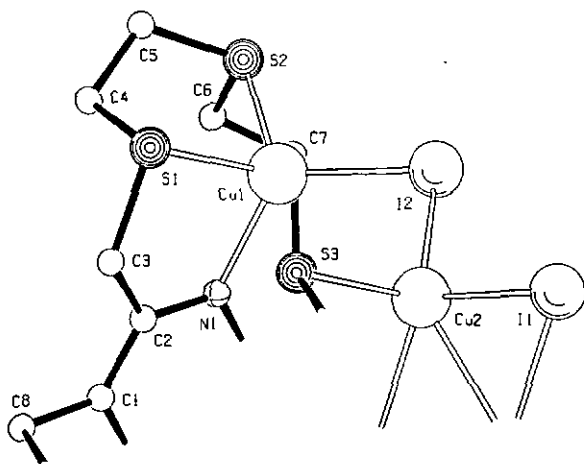


Fig. 73 Structure partielle du complexe $[I_2Cu_2(T6)Cu_2I_2]_n$ (26) indiquant l'environnement géométrique autour de Cu(I) et la dénomination des atomes

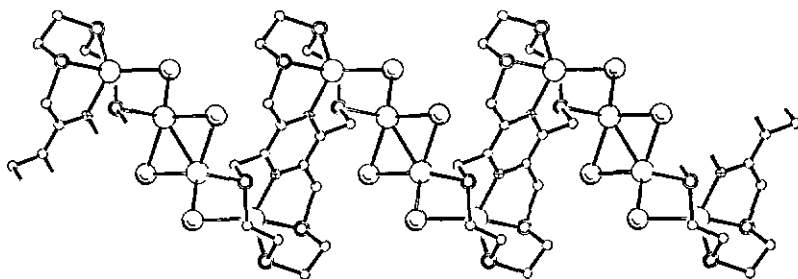


Fig. 74 Structure polymérique du complexe $[I_2Cu_2(T6)Cu_2I_2]_n$ (26)

Tableau 43 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe **26**

			Cu2-S3	2.359(4)
			Cu1-N1	2.104(9)
			Cu1-I2	2.5184(17)
			Cu2-I2	2.6165(18)
			Cu2-I1	2.6675(19)
			Cu2-I1 ⁱ	2.671(2)
Cu1-S1	2.340(4)		I1-Cu2 ⁱ	2.671(2)
Cu1-S2	2.330(4)		Cu2---Cu2 ⁱ	2.659(3)
N1-Cu1-S1	85.4(3)		N1-Cu1-I2	121.2(3)
S2-Cu1-S1	91.82(13)		N1-Cu1-S2	110.1(2)
S2-Cu1-I2	112.39(11)		S1-Cu1-I2	130.57(10)
S3-Cu2-Cu2	109.40(10)		S3-Cu2-I1	105.75(9)
I2-Cu2-I1	109.04(7)		S3-Cu2-Cu2 ⁱ	115.73(12)
Cu2 ⁱ -Cu2-I1	60.19(7)		I2-Cu2-Cu2 ⁱ	134.86(11)
Cu2 ⁱ -Cu2-I1 ⁱ	60.06(7)		I2-Cu2-I1 ⁱ	112.11(6)
S3-Cu2-I ⁱ	99.27(10)		I1-Cu2-I1 ⁱ	120.25(7)
C(sp ²)-C(sp ³)-S	113.1(8)-116.2(10)			
Angles de torsion				
C1-N1-C2-C1 ⁱⁱ	+0.2(17)		S1-C4-C5-S2	+63.5(11)
N1-C2-C3-S1	+19.1(16)		S2-C6-C7-S3	+121.9(9)
N1-C1-C8-S3	-103.3(10)			

(Aⁱ) et (Aⁱⁱ) sont les atomes équivalents de A, générés par les opérations de symétrie respectives $-x+1, -y+1, -z$ et $-x, -y, -z$

2.9.4 Remarque

L'atome S4 de T6 libre correspond à l'atome S2 des complexes. Seul les liaisons S-C et les angles C(sp²)-C(sp³)-S demeurent inchangés par la complexation. Le noyau Pz pour la première subit une notable distorsion de -16.56° et toutes les autres données caractéristique de T6 dans le tableau comparatif 44 affichent une importante variation qui a comme origine commune aux trois complexes, la contraction du ligand T6. Elle se traduit par le rapprochement de tous les sites S un peu plus dans le voisinage de l'azote. La forte modification de l'angle de torsion en particulier autour de C4-C5 en 26 entraînant le passage de la conformation *anti* à la conformation *gauche* atypique, comparée à la position anticlinale ($\alpha^* = 121.9(9)^\circ$) autour de C6-C7, permet de comprendre pourquoi les soufres S1 et S2 apparaissent plus endodenté au cycle que le soufre S3. Tous ces sites sont endodentés au même cycle et anormalement *gauche* orientés en 24 (-59.2(6), 62.7(6)°) et en 25 (-74.(2), 66.(9)°) autour des liaisons C-C de leur fragment S-C-C-S respectifs. Si la contraction effective de T6 semble influencer la forte coordination de certains sites au centre métallique (Ni par exemple), elle parait tributaire de la géométrie adoptée par le métal pour sa stabilisation. Certes de 24 à 26, le métal a une coordination faciale, mais pour les trois cations Ni(II), Cu(II) et Cu(I), correspond trois différentes géométries respectivement l'hexagonale distordue, la pyramide à base carrée distordue et la tétragonale distordue.

Tableau 44 Liste des angles de torsion et dièdre [°] les plus importants de T6 comparés à leur variation (Δ) en 24, 25 et 26

	T6 libre	T6(24)	Δ	T6(25)	Δ	T6(26)	Δ
S-C [Å]	1.8147*	1.7837*	-0.031	1.8117*	-0.003	1.8080*	-0.0067
C1-N1-C2-C1 ¹	0.112	-16.4(5)	-16.56	+0.3(9)	+0.28	+0.2(17)	+0.105
C(sp ²)-C(sp ³)-S	115.01*	117.37*	+2.36	115.40*	+0.39	114.70*	-0.31
N1-C1-C3-S1	-100.27	-4.4(5)	+95.82	+4.4(7)	+104.74	+19.116	+119.38
N1-C2-C8-S3	+104.37	-3.0(6)	-107.43	-11.8(7)	-116.24	-103.31	-207.68
S1-C4A-C5A-S4	-177.67	+66.0(9)	+243.76	-59.2(6)	+118.4	+63.511	+241.18
S4-C6-C7-S3	+179.65	-74.(2)	-253.85	+62.7(6)	-116.89	+121.99	-57.66

(A¹) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+2, -y, -z+1$

(*) représente les distances et les valeurs angulaires moyennes

2.10 Résultats inattendus

2.10.1 Formation du diphényldisulfide (27)

Le diphényldisulfide a été obtenu fortuitement à la suite d'une tentative infructueuse de complexation de **T1** en présence de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à chaud ($40\text{ }^\circ\text{C}$) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Si dans le cas des complexations précédemment évoqués les sites d'oxygène des anions nitrates sont une composante de la sphère de coordination du cuivre fixé par le ligand, le ligand **T1** subit une rupture des liaisons C-S en leur présence dans cet essai à reflux, suivie de la formation du disulfide **27**. Cette réaction pourrait être attribuée à une action catalytique du $\text{Cu}(\text{II})$ favorisée par la condition de réaction à reflux [112]. La structure moléculaire de **27**, un composé déjà connu de la littérature [113] est donnée à la figure 75. Le pont disulfide S1-S2 d'une distance de $2.025(3)\text{ \AA}$, est aussi la liaison autour de laquelle a lieu la torsion ($85.3(8)^\circ$) des deux groupes phényles comme pour s'éloigner l'un de l'autre. L'angle dièdre formé par les groupes aromatiques est de 76.99° .

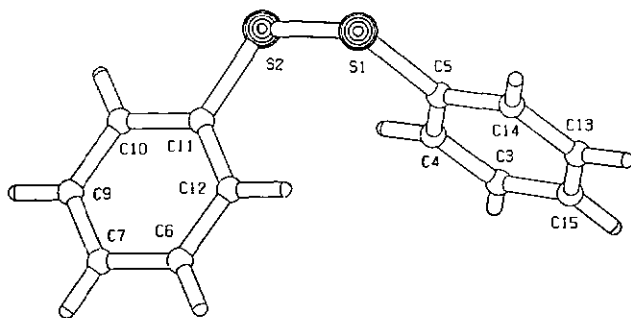


Fig. 75 Structure moléculaire du composé **27**

2.10.2 $\{[\text{Zn}(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ (28)

En présence de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à reflux dans l'acétonitrile, le ligand **T1** subit une fragmentation par la rupture des liaisons C-S qui entraîne la libération des groupes phénylthiolates. Ces groupes s'oxydent à leur tour par la fixation de trois atomes d'oxygènes sur la partie thiolate pour former l'anion benzenesulfonate (**BS**) qui cristallise avec l'hexahydrate de $\text{Zn}(\text{II})$ ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). C'est en effet ce que révèle la structure moléculaire de **28** de la figure 76 résultant de l'analyse cristallographique. L'entité s'entoure de molécules **BS** au moyen de paires de ponts d'hydrogène. Cette forme d'interaction va générer une tranche polymérique bidimensionnelle. Les distances des ponts hydrogènes H---O varient beaucoup dans un intervalle de 1.8(7) à 2.186(6) Å. Alors que les distances Zn-O des six molécules d'eau sur le centre $\text{Zn}(\text{II})$ sont très voisines et ne varient qu'entre les trois valeurs 2.049(3), 2.075(3) et 2.083(3) Å. A cette régularité des distances, s'ajoute la ressemblance angulaire ($\text{O}11\text{-Zn1-O}11^{\text{i}}$, $\text{O}13^{\text{i}}\text{-Zn1-O}13$ et $\text{O}12^{\text{i}}\text{-Zn1-O}12$ sont à 180.0°) qui font que le centre $\text{Zn}(\text{II})$ réside dans l'environnement géométrique essentiellement octaédrique puisque les autres angles ne varient moyennement que de ± 1 autour des 90° de l'octaèdre parfait. Si les complexes tendent à conserver leur structure dans la phase liquide, la structure cristallographique de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ illustre ce que peut être l'environnement géométrique de $\text{Zn}(\text{II})$ en solution aqueuse.

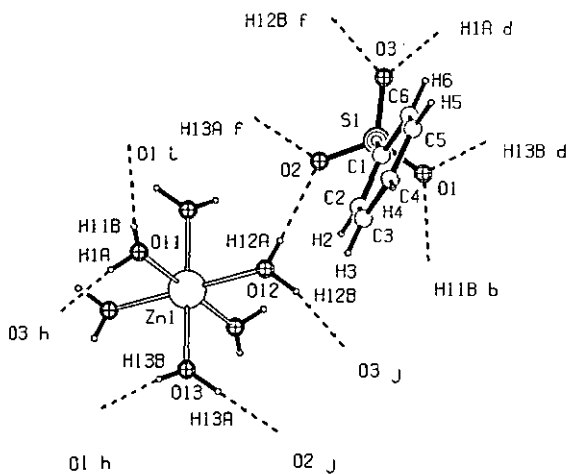


Fig. 76 Structure partielle du complexe $\{[Zn(BS)_2(H_2O)_6]\}_\infty$ (28) indiquant l'environnement géométrique autour de Zn(II) et la dénomination des atomes

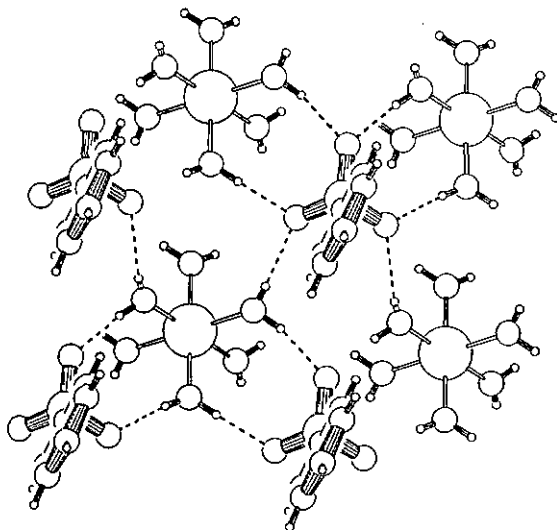
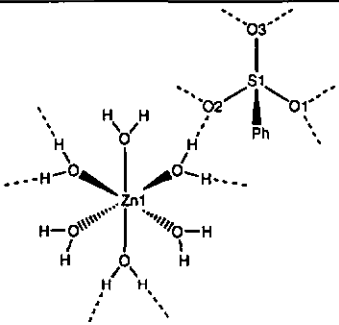


Fig. 77 Structure polymérique du complexe $\{[Zn(BS)_2(H_2O)_6]\}_\infty$ (28)

Tableau 45 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence et de torsion [°] les plus importants du complexe **28**



	Zn1-O11	2.075(3)	
	Zn1-O12	2.083(3)	
	Zn1-O13	2.049(3)	
	Zn1-O11 ⁱ	2.075(3)	
	Zn1-O12 ⁱ	2.083(3)	
	Zn1-O13 ⁱ	2.049(3)	
S1-O1	1.454(3)	S1-O3	1.457(3)
S1-O2	1.452(3)	S1-C1	1.761(4)
O13 ⁱ -Zn1-O11	89.13(15)	O13 ⁱ -Zn1-O13	180.0
O13 ⁱ -Zn1-O12	90.36(14)	O13 ⁱ -Zn1-O12 ⁱ	89.64(14)
O11 ⁱ -Zn1-O12	88.10(16)	O13-Zn1-O12	89.64(14)
O13-Zn1-O11 ⁱ	89.13(15)	O12 ⁱ -Zn1-O12	180.0
O13-Zn1-O12 ⁱ	90.36(14)	O11 ⁱ -Zn1-O12 ⁱ	91.90(16)
O11-Zn1-O12 ⁱ	88.10(16)	O13-Zn1-O11	90.87(15)
O2-S1-O1	112.17(17)	O1-S1-C1	106.63(17)
O2-S1-O3	112.31(16)	O2-S1-C1	106.64(17)
O1-S1-O3	111.96(16)	O3-S1-C1	106.65(18)
O11-Zn1-O12	91.90(16)	H1A-O11-H11B	102.(2)
O11-Zn1-O11 ⁱ	180.0	H12A-O12-H12B	97.2(6)
O13 ⁱ -Zn1-O11 ⁱ	90.87(15)	H13A-O13-H13B	115.3(1)

Angles de torsion

C1-C2-C3-C4	-0.3(7)	O3-S1-C1-C6	-21.8(4)
C4-C5-C6-C1	+0.1(7)	O2-S1-C1-C2	+39.4(4)
O1-S1-C1-C6	+98.0(3)	O1-S1-C1-C2	-80.6(3)

Liaisons Hydrogènes

D-H	d(D-H) [Å]	d(H---A) [Å]	<DHA [°]	d(D---A) [Å]	A
O11-H1A	0.836	1.938	169.69	2.764	O3
O11-H11B	0.609	2.187	171.16	2.790	O1
O12-H12A	0.724	2.056	167.61	2.767	O2
O12-H12B	0.887	1.943	156.11	2.777	O3
O13-H13A	0.891	1.870	173.66	2.758	O2
O13-H13B	0.772	1.976	173.34	2.745	O1

(A') est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x, -y, -z$

A et B dans le tableau des liaisons hydrogènes représentent l'atome donneur D et accepteur A.

2.10.3 Cristallisation d'un conformère de T6 (T6') (29)

Par le procédé de diffusion analogue à **24**, nous avons voulu faire réagir **T6** avec AgNO_3 . Il n'y a pas eu de complexation comme souhaité, mais une cristallisation **T6** en son isomère conformationnel **T6'** a été obtenu. Sa structure moléculaire que nous reproduisons schématiquement ici, a été déjà présentée plus haut.

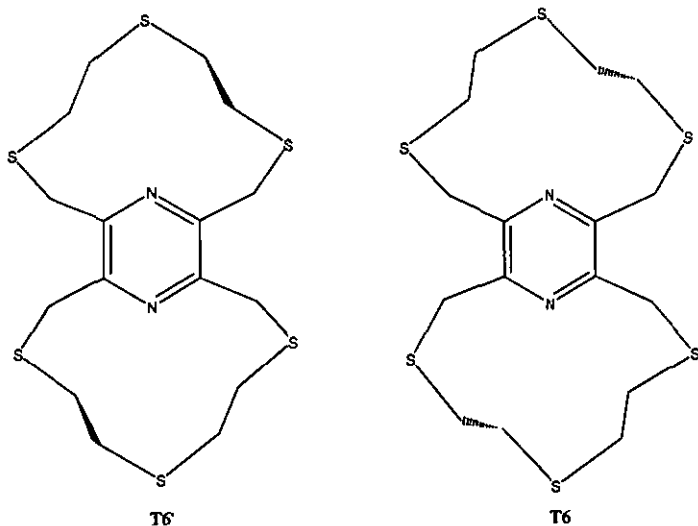


Schéma.9 Ligand T6 comparé à son conformère T6'

2.10.4 Formation de 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,5,3,6)-pyrazinophane (T6*) (30)

T6 en présence de ZnI_2 dans une solution de $CHCl_3/CH_3CN$ à reflux ne conduit pas à une complexation du ligand mais plutôt à sa transformation. L'analyse aux rayons-X du cristal transparent de l'essai permet d'identifier la structure moléculaire de T6*, qui est du 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,5,3,6)-pyrazinophane (30) (figure 78). Cette forme de cyclisation provoque une peu de distorsion du noyau aromatique remarquable à l'angle de torsion autour de la liaison N2-C2 égale à $5.48(9)^\circ$ alors qu'en T6 ce même angle reste à $0.5(5)^\circ$. Les angles de torsion autour des liaisons C4-C5 et C6-C7 respectivement égales à $-179.14(8)$ et $+175.76(8)^\circ$ signifient que tous les sites S sont *anti* positionnés par rapport à ces liaisons qu'ils prolongent, et par conséquent exodentés à leur cycles respectifs Cy1 (S1, S2, S3^b) et Cy2 (S1ⁱ, S2ⁱ, S3). Dans cet état cristallin les deux cycles Cy1 et Cy2 font un

angle dièdre de $14.78(3)^\circ$ mais sont *trans* par rapport au plan Pz auquel ils sont presque perpendiculaires ($81.36(4)$ et $83.86(4)^\circ$).

Contrairement aux test **27** et **28** ce n'est donc pas une fragmentation de **T6** dont il s'agit lors de cet essai **30**, mais de deux ruptures locales de liaisons C-S qui se produisent, suivies d'une nouvelle recombinaison intramoléculaire selon un mécanisme qui pourrait être ce qui suit:

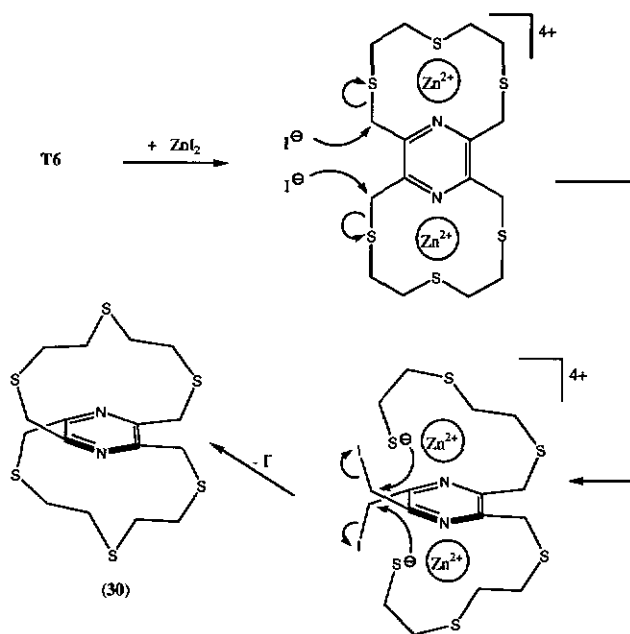


Schéma.10 Mécanisme éventuel de la formation de **30**

Le Zn^{2+} comme attracteur d'électrons jouerait au départ un effet de déstabilisation des liaisons C-S. En effet, par une possible coordination en solution avec $Zn(II)$, **T6** est rendu un peu plus acide (de Lewis), puis en se fragilisant davantage localement en certaines de

ses liaisons C-S, il devient alors vulnérable à une attaque nucléophile des ions iodures (en solution) sur le carbone α électrophile qui rompt les liaisons C-S. Par la suite le réarrangement se produit par l'attaque des thiolates formés (à la suite des deux ruptures C-S) pour se substituer aux halogénures I⁻ fixés sur les deux carbones α . La fermeture (2,5,3,6) sur le cycle aromatique serait favorisée par la médiation du cation Zn^{2+} et par la condition de réaction à reflux et à faible dilution qui peut empêcher la formation T6 le ligand de départ.

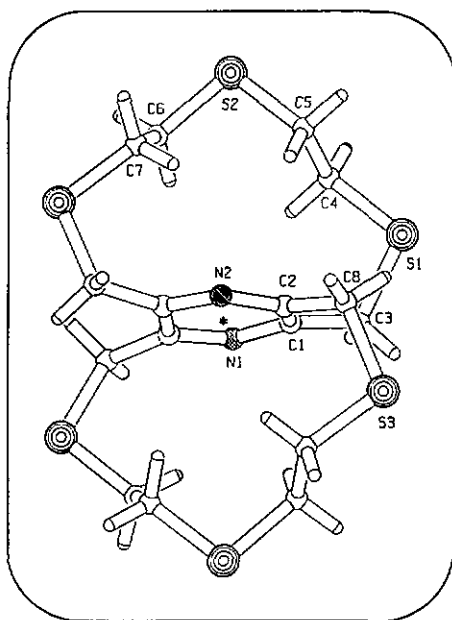


Fig. 78 Structure moléculaire du composé 30

Tableau 46 Liste des distances de liaison [Å], des angles de valence, de torsion et dièdre [°] les plus importants du composé **30**

N2---S2	4.939(7)	S-C(sp ³)	1.8118(2)-1.8264(2)
N(Pz)-C(sp ²)	1.3376(2)-1.3421(2)	C(sp ²)-C(sp ³)	1.494(2)-1.501(2)
C(sp ³)-C(sp ³)	1.511(2)-1.516(2)	C(sp ²)-C(sp ²)	1.404(2)
C(sp ³)-S-C(sp ³)	100.44(8)-103.73(7)	C(sp ²)-C(sp ³)-S	111.45(1)-112.68(1)
C(sp ³)-C(sp ³)-S	112.46(1)-114.30(1)		
Angles de torsion et dièdre			
C1-N2-C2-C1 ⁱ	+5.48(9)	C3-S1-C4-C5	+108.77(12)
C3-C1-C2-C8	-13.5(2)	C6-S2-C5-C4	+82.39(13)
N1-C1-C3-S1	+116.22(12)	C5-S2-C6-C7	+76.99(13)
N2-C2-C8-S3	+106.66(12)	C7 ⁱ -S3-C8-C2	-42.14(14)
S1-C4-C5-S2	-179.14(8)	Cy1^Pz	81.36(4)
S2-C6-C7-S3i	+175.76(8)	Cy2^Pz	83.86(4)
C4-S1-C3-C1	-49.35(14)	Cy1^Cy2	14.78(3)

(Aⁱ) est l'atome équivalent de A, généré par l'opération de symétrie $-x+2, y, -z+3/2$

2.11 Aperçu général

2.11.1 Aspects synthétiques et spectroscopiques

Pour préparer l'ensemble de nos ligands, nous avons dû en partie nous inspirer des méthodes de synthèses de composés analogues de la littérature mais en procédant, lorsque c'est le cas, à des modifications au fur et à mesure de l'apparition de difficultés de synthèse ou d'extraction liées entre autre, nous semble-t-il, à la particularité du cycle de la pyrazine comparé au noyau benzénique ou au cycle de pyridine que contiennent les analogues cités. Si la préparation de l'ensemble des ligands est régie par le même principe réactionnel à savoir la substitution nucléophile de type S_N2 des substituants de brome par l'attaque des terminaisons thiolates des réactifs, deux stratégies distinguent la préparation des ligands à chaînes ouvertes de celle des macrocycles. Réactions à reflux et à des concentrations importantes pour la synthèse de T1, T2 et T3, mais cyclisation lente à haute dilution et à température ambiante pour la préparation des macrocycles T4, T5 et T6. Au vu des rendements qui restent élevés (90%), la première stratégie convient particulièrement bien à la synthèse de T1 et de T2. Par contre la préparation de T3 semble être un peu plus délicate à cause probablement d'un risque plus grand de formation de sous-produits indésirables. D'où le résultat d'un rendement plus faible (52%).

Les ligands macrocycliques obtenus peuvent être rangés dans deux groupes : les (2,3,5,6)-pyrazinomacrobicycles (T4 et T5) et les (2,6,3,5)-pyrazinomacrobicycles (T6). En considérant certains ligands déjà isolés [114, 115], il y a lieu d'admettre la possibilité théorique de former des analogues de T4 et de T6 respectivement le (2,6,3,5)-pyrazinomacrobicyclic avec 1,2-éthanedithiol pour réactif ou le (2,3,5,6)-pyrazinomacrobicyclic avec le bis-(2-mercaptoéthyl)sulfide. Mais le fait de n'avoir isolé

seulement que **T4** et **T6** pourrait indiquer qu'ils constituent, comparativement à leurs analogues théoriques, les deux formes les plus stables surtout dans le cas particulier de la double cyclisation autour de la pyrazine en condition de grande dilution. La cyclisation sélective de **T4** et de **T6** pourrait provenir aussi du cation de médiation dont la taille peut conduire à un seul type de cyclisation si deux formes cycliques analogues venaient à être énergiquement voisines.

Les réactions **27**, **28** et **30** montrent en exemple que pour la formation des complexes avec les ligands préparés, la procédure de réactions à reflux est certainement à éviter tant elle conduit inévitablement à la transformation voir à la destruction du ligand utilisé au départ.

Les pics forts apparaissant dans le domaine de fréquence de 1600 à 1350 cm^{-1} sont habituellement attribuer aux absorptions des vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-N des cycles aromatiques. L'analyse des spectres d'absorption IR des ligands comparés à celui du réactif tétrabromé de départ laisse supposer que les pics au tour de 1400 cm^{-1} sont plutôt ceux des vibrations d'élongation du noyau de pyrazine alors que ceux plus voisins de 1600 cm^{-1} correspondraient aux élongations des substituants benzénique ou de pyridine. D'ailleurs pour les composés **TBr₄**, **T3** à **T6** n'ayant pas de substituants aromatiques, aucun pic n'apparaît dans ledit domaine de fréquence (Tableau 47).

Tableau 47 Liste des pics caractéristiques des spectres IR de l'ensemble des composés organiques

	$\nu_{\text{CH}}(\text{C}_{\text{Pz}}-\text{H}, \text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}, \text{Pz}-\text{CH}_2, \text{C}_{\text{Me}}-\text{H})$	Empreinte du groupe Ph	$\nu_{\text{CC}}(\text{Ph})$	$\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Py})$	$\nu_{\text{CC,CN}}(\text{Pz})$	$\delta_{\text{CH}}(\text{Pz}-\text{CH}_2-)$ ($\delta_{\text{CH}}(\text{S}-\text{CH}_2-)$) ^b	$\delta_{\text{CH}}(\text{Ph ou Py})$ adjacents
TBr4	3030w				1438s, 1405s	1220s	
T1	3053, 2899w	1941-1793vw	1579s, 1480s		1416s	1226w	738vs, 690vs
T2	3045-2937w			1579vs, 1556s	1453s, 1414vs	1124vs	754vs, 723ms
T3	2967w, 2915w				1425ms, 1394vs	1218s	
T4	2942w, 2910w				1444-1386vs	1227 w (1099s)	
T5	2912w				1382vs	1250w (1441s)	
T6	2930s				1423vs, 1397vs	1189s (1106w)	

(a) Dans le cas des macrocycles T5 et T6, cette vibration pourrait se superposer à l'absorption $\nu_{\text{CH}}(\text{S}-\text{CH}_2-)$

(b) Vibrations supplémentaires seulement pour les macrocycles.

Les spectres IR des complexes surtout ceux obtenus avec les métaux d^{10} , sont dans l'ensemble presque semblables à ceux des ligands libres, à l'exception des complexes contenant des anions nitrates. La présence de ceux-ci est reconnaissable aux pics forts et larges apparus dans le domaine caractéristique de 1460 à 1278 cm^{-1} . Comme c'est souvent le cas, il peut y avoir dans le même domaine, une superposition de pics qui sont à la fois ceux du ligand et des anions nitrates. Pour les complexes de Cu(II) (19, 20 et 24) on observe un décalage des pics des absorptions $\nu_{\text{CC,N}}(\text{Pz})$ et $\delta_{\text{CH}}(\text{S-CH}_2)$ dans un domaine de fréquence supérieure seulement là où il y a, en plus des soufres, coordination forte de l'azote du cycle pyrazinique. Dans le cas justement du complexe 12, le donneur N_{pz} ne participant pas à la coordination, ce type de décalage ne s'observe pas.

Le déplacement chimique (δ) du pic des protons du carbone adjacent au noyau de pyrazine ($\text{Pz-CH}_2\text{-S-X}$) du spectre RMN de chaque ligand diffère sensiblement de celle des mêmes protons du composé tétrabromé de départ (TBr_4), à cause probablement de l'influence du fragment ($-\text{X}$) qui peut occasionner un effet de blindage ($-\text{S-CH}_3$) ou de déblindage des substituants ($-\text{Br}$) plus électro-négatifs ; celui des ligands macrocycliques ayant un effet intermédiaire.

$^1\text{H-RMN}$	TBr_4	T1	T2	T3	T4	T5	T6
$\delta(\text{Pz-CH}_2\text{-X})$	4.69	4.20	4.80	3.97	4.08	4.22	4.17

Tableau 48 Position (δ) du pic des protons méthylène α du réactif TBr_4 du spectre $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, 20°C) comparée à celles des ligands.

Suivant l'axe de symétrie perpendiculaire à celui reliant les 2 azotes de la pyrazine de la molécule **T4**, tous les protons adjacents aux soufres (autres que ceux du carbone α) sont équivalents et donnent le signal d'un pic singulet à 2.92 ppm. Avec la même symétrie en **T6**, les protons de ce type sont différents. N'étant pas magnétiquement équivalents leurs pics au même voisinage de ppm est plutôt un multiplet centré à 2.61 ppm. Le rapport des intensités de ces pics est tel qu'il s'agit d'un système de spin de second ordre de type AA'BB' typique des protons S-CH₂-CH₂-S des chaînes S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-S mentionnés plus haut.

2.11.2 Aspects cristallographiques

La totalité des ligands de part leurs structures cristallographiques ont quelque chose de commun qu'ils ont un centre d'inversion (symétrie C_i) et deux parties structurales distinctes. La première est représentée par le plan de base formé par la pyrazine tétra-substituée plus les quatre groupes méthylènes qui lui sont adjacents. Cet ensemble plat constitue l'ossature rigide de chaque ligand. La seconde partie qui est fixée à la première par des atomes de soufres, voisins immédiats des groupes méthylènes précédents, est constituée par soit des restes terminaux (pour **T1**, **T2** et **T3**) ou des fragments de chaînes dans le cas des macrocycles. Ces atomes de soufres apportent une flexibilité dans les molécules de telle sorte que les composants de la seconde partie sont positionnés sur un espace différent de celui du plan de base et ce à l'exception du ligand **T5** dont l'environnement de la seconde partie s'inscrit dans celui du plan de la première de sorte que la molécule donne un aspect entièrement plat. Les atomes de soufres suffisamment séparés les uns des autres sont aussi loin du voisinage des azotes du noyau de pyrazine. Dès lors, l'étude du comportement de ces ligands à la complexation peut être d'un double

intérêt. Observer comment un type de métal s'entoure les sites du ligand d'une part, et constater si cette complexation s'accompagne d'une modification ou d'une conservation de la conformation du ligand libre de l'autre.

a) Comparaison des complexes de cuivre(II)

Tableau 49 Comparaison des distances site-Métal [Å], et des propriétés de Cu(II) (nombre et géométrie de coordination) des complexes **8, 12, 19, 20** et **25**

Complexe	nc	géométrie	N _{pr} -Cu	S-Cu	Br-Cu	Cl-Cu
T3A (8)	5	SPY-5	2.043	2.323	2.3845 2.5705	-
T3B (8)	5	TBPY-5	2.07	2.344 2.345	2.4075 2.4605	-
T4 (12)	4	T-4	-	2.2757 2.3357	2.4104-η ¹ 2.5114-η ¹	-
T5 (19)	4	SP-4	1.9992	-	2.3661-η ¹	-
T5 (20)	4	SP-4	1.9993	-	-	2.2236
T6 (25)	5	SPY-5	2.0445	2.3324 2.4551	2.3677-η ¹	-
Valeur standard [117]	-	-	1.897 2.773	2.177 3.014	2.393-η ¹	2.248

(T-4) tétraèdre ; (SP-4) plan carré ; (SPY-5) pyramide à base carrée ; (TBPY-5) bipyramide trigonale. Dans les cases à deux valeurs y sont représentées les distances minimales et maximales

Des structures explorées dans la base de donnée CSD (Cambridge Structural Database) il semble ne pas se dégager une distance typique N-Cu ou S-Cu, tant leurs limites respectives sont assez différentes entre elles, le minima et le maxima de S-Cu l'étant beaucoup plus.

Néanmoins les distances N_{pr}-Cu et S-Cu des complexes obtenus sont visiblement plus proches de leur limite minimale standard respective ce qui peut à première vue refléter la stabilité appréciable de Cu(II) fixé à ces différents ligands. L'autre analyse du Tableau 49 semble indiquer qu'en **25** ni l'effet macrocyclique ni la coordination induite des forts donneurs des azotes ne favorise une forte coordination des soufres au cuivre. Indépendamment coordonnés au Cu(II), le soufre (**12**) et l'azote (**19** et **20**) lui sont plus fortement attachés qu'en **25** et **8**. Comparé au mercure(II) et l'argent(I), le cuivre(II) possède une plasticité riche de ses diverses géométries de coordination. Avec **T5 (19)** et **T6 (25)** les ions Bromures participent plus fortement à la coordination de Cu(II) qu'avec **T4 (12)** où la distance Cu-Br est la plus longue jusqu'à un maximum de 2.5114 Å. Exceptionnellement Cu1-Br1 (**8**) fait 2.570(5) Å.

b) Comparaison des complexes de cuivre(I)

Tableau 50 Comparaison des distances site-Métal [Å], et des propriétés de Cu(I)
(nombre et géométrie de coordination) des complexex 1, 5, 13, 21 et 26

Complexe	nc	géométrie	N _{pz} -Cu	N _{py} -Cu	S-Cu	I-Cu (Br-Cu)	Cu---Cu
T1 (1)	4	T-4	-	-	2.2756	(2.4384)	2.9464
					2.3786	(2.4994)	2.9504
T2 (5)	4	T-4	2.0414	2.0834	2.5112	2.4842-η ¹	-
T4 (13)	4	T-4	-	-	2.3031	2.5913-μ ₂	2.7747
					2.3959	2.7116-μ ₂	
T5 (21)	4	T-4	2.0564	-	2.3398	2.6419-μ ₃	2.7359
						2.7134-μ ₂	2.9037
T6 (26)	4	T-4	2.1049	-	2.3304	2.5184-μ ₂	2.6593
					2.3594	2.6712-μ ₂	
Valeur standard [117]	-	-	1.897 2.773		2.177 3.014	2.594-η ¹ 2.830-μ ₂ 2.690-μ ₃ (2.483-μ ₂)	2.38 [61] 3.2 [61]

(T-4) tétraèdre. Dans les cases à deux valeurs y sont représentées les distances minimales et maximales. Les trois valeurs standards I-Cu sont caractéristiques des trois modes de coordination de l'iode.

Cu(I) semble également bien stabilisé par les divers ligands puisque les distances N-Cu et S-Cu sont aussi voisines des minima standards respectifs ; même la liaison S-Cu la plus longue 2.511(2) Å (5) est encore au-dessous du maxima standard 3.014 Å.

L'effet chélate en 5 plus que l'effet macrocyclique en 26 semble renforcer la coordination de N_{pz} au Cu(I) qui n'entraîne pas forcément celle des soufres. Ces derniers étant d'ailleurs moins fortement liés au Cu(I) en 5 que dans les autres complexes du Tableau 50. Par

contre l'interaction Cu---Cu apparaît la plus courte là où les distances I-Cu des iodes pontants $I-\mu_2$ sont les plus courtes (26) et avec le ligand qui a l'effet macrocyclique le plus perceptible (T6), estimable par l'importante contraction de ses cycles à la complexation (26) précédemment évoquée. La lecture rapprochée de la géométrie des deux Tableaux 49 et 50 montre que Cu(II) adopte différentes géométries d'un complexe à l'autre et peut avoir des nombres de coordination allant de 4 à 5. Cette plasticité de Cu(II) contraste avec la propriété de Cu(I) qui s'accommode ici un environnement tétraédrique distordu. Comme c'est souvent le cas Cu(I) se distingue de Cu(II) en préférant des nombres de coordination voir inférieurs à 4 [18, 116]. Le passage de l'un à l'autre des deux états d'oxydation du cuivre dans un environnement de sites comparable peut, comme nos résultats l'illustrent, être associé à un changement de la géométrie du métal. L'interaction N_{pz} -Cu notablement plus courte en 5 (T2) qu'en 26 avec T6, peut être dû à l'effet induit de la coordination des N_{py} qui également serait à l'origine de l'affinité de Cu(I) pour I⁻ plus prononcée en 5 qu'en 13, 21 et 26 au vu de la comparaison de leurs distances.

c) Comparaison des complexes d'argent(I)

Tableau 51 Comparaison des distances site-Métal [Å], et des propriétés de Ag(I)
(nombre et géométrie de coordination) des complexes 3, 6, 9, 14 et 22

Complexe	nc	géométrie	N_{pz} -Ag	N_{py} -Ag	S-Ag	O-Ag
T1 (3)	6	OC-6	2.5273	-	2.6560 2.6790	2.5074- μ_2 2.5384- μ_2 2.5514- η^1
T2 (6)	3	TP-3	-	2.2093	-	2.5645- η^1
	4	T-4	2.5783	2.2663	2.6015 2.7944	-
T3 (9)	4	T-4	2.4334	-	2.5890 2.5991	-
T4 (14)	4	T-4	-	-	2.4758 2.5928	2.4913- η^1
T5 (22)	4	T-4	-	-	2.4695	2.5848- η^1
Valeur standard [117]	-	-	2.169 2.518		2.392 2.634 3.042	2.381- μ_2 2.481- μ_2 2.259- η^1

(T-4) tétraèdre ; (TP-3) plan triangulaire de forme T ; (OC-6) octaèdre. Dans les cases à deux valeurs y sont représentées les distances minimales et maximales. La troisième valeur standard S-Ag (2.634 Å) représente la moyenne statistique entre les deux limites.

Alors que les distances N_{pz} -Ag apparaissent plus proches du maximum standard, celles de N_{py} -Ag sont plutôt voisines du minimum qui n'est court que de 0.349 Å du maximum, la moitié de l'écart entre les deux limites standards des distances S-Ag. Les distances de ce type dans le Tableau sont plutôt autour de la moyenne des deux limites (2.634 Å).

L'oxygène du nitrate, sous tous ses modes, est fixé à l'argent(I) sur des distances notablement longues comparées à leurs références standards.

Même si le centre Ag(I) peut adopter l'environnement octaédrique ou trigonale-T, sa géométrie commune à nos ligands est tétraédrique distordue. Le ligand **T3** qui possède les substituants les moins volumineux de la catégorie des dérivés de pyrazine à chaînes ouvertes se révèle être un bon chélate de Ag(I) avec une telle géométrie, car les distances N_{px}-Ag (2.4334 Å) et S-Ag (2.5923 Å) sont les plus courtes de cette catégorie de ligands. Par contre à l'échelle de tous les complexes Ag (I) du Tableau 51, **T5** en **22** a la distance S-Ag (2.4695 Å) la plus courte et en l'absence d'une quelconque influence des azotes. Le coligand nitrate en mode η^1 et avec un environnement tétraédrique (14) semble mieux se fixer sur l'argent(I) que dans le reste des cas où le même nitrate coordonne par plus d'un site d'oxygène.

d) Comparaison des complexes d'or(I)

Tableau S2 Comparaison des distances site-Métal [Å], et des propriétés de Au(II) (nombre et géométrie de coordination) des complexex 15 et 23						
Complexe	nc	géométrie	N _{pz} ---Au	S-Au	Cl-Au	Au---Au
T4 (15)	2	L-2	3.2763	3.7047	2.3153- η^1	3.3047
T5 (23)	2	L-2	-	2.2564	2.2485- η^1	3.3153 3.3734
Valeur Standard [117]	-	-	-	2.256 2.871	2.301- η^1	3.00 \pm 0.25 [118a]

(L-2) linéaire. Dans les cases à deux valeurs y sont représentées les distances minimales et maximales

La distance S-Au en 15 est belle et bien celle d'une interaction car beaucoup plus longue que la liaison de coordination S-Au en 23 et encore plus longue que le maximum standard. Si l'on exclue en effet ces sites éloignés en 15, la géométrie linéaire autour du centre Au(I) reste la même qu'en 23. Les distances des deux interactions Au---Au interdimeres sont assez voisines et peuvent être considérées comme fortes car leurs distances sont encore voisines de celles dites typiques des interactions auriophiliques Au---Au autour de 3.00 \pm 0.25 Å [118a]. Certaines de ces interactions pourraient atteindre la limite minimale de 3.05 Å, la distance de contact d'équilibre Au---Au suggérer par Schmidbaur [118b].

e) Comparaison des complexes de mercure(II)

Tableau 53 Comparaison des distances site-Métal (Å), et des propriétés de Hg(II)
(nombre et géométrie de coordination) des complexex 4, 7, 10, 11, 16, 17 et 18

Complexe	nc	géométrie	N _{pz} -Hg	S-Hg	Br-Hg	I-Hg
T1 (4)	4	T-4	2.7137	2.8592	2.4480-η ¹ 2.4714-η ¹	-
T2 (7)	4	T-4	-	2.9843 3.0213	-	2.6134-η ¹ 2.6151-η ¹
T3 (10)	5	TBPY-5	2.6271 2.6531	2.7956 2.9798	2.4793-η ¹ 2.4923-η ¹	-
T3 (11)	5	TBPY-5	2.6841 2.6991	2.8165 3.0359	-	2.6385-η ¹ 2.6499-η ¹
T4 (16)	3	TPY-3	-	2.8927	-	2.6078-η ¹ 2.6092-η ¹
T4 (17)	3	TPY-3	-	2.9105	-	2.5984-η ¹ 2.6047-η ¹
T4 (18)	4	T-4	-	2.8804 2.9384	2.4382-η ¹ 2.4422-η ¹	-
Valeur standard [117]			2.263	2.398 3.375	2.555-η ¹	2.708-η ¹

(T-4) tétraèdre ; (TBPY-5) bipyramide trigonale ; (TPY-3) trigonale pyramidale

Dans les cases à deux valeurs y sont représentées les distances minimales et maximales

Jusqu'à ce jour, une seule structure est enregistrée qui contient des interactions N_{pz}-Hg distante de 2.263 Å [119]. Celles du Tableau 53 en sont remarquablement éloignées. Sur le

même centre métallique, les distances S-Hg sont considérées assez longues car un peu plus proches de la limite standard maximale qui par ailleurs est éloignée d'environ 1 Å de sa limite minimale. C'est dire que le centre Hg(II) dans les différents complexes n'est que faiblement coordonné au ligand mais mieux fixé par les halogénures d'iode et de brome qui sont tous à des distances de coordination un peu au-dessous de leurs références respectives.

Dans ces conditions de stabilité de Hg(II) il y a tout de même l'illustration d'une affinité du soufre pour le mercure. Les sites S sont souvent occupés sans que l'azote présent ne soit inclus dans la sphère de coordination du métal. Et lorsque l'azote est suffisamment lié au métal comme en 10, la distance S-Hg du complexe n'est pas forcément la plus courte du Tableau. Car cette distance est la plus courte en 4 où l'azote est moins fortement lié au métal avec N-Hg de 0.074 Å plus long qu'en 10.

2.11.3 Propriété générale des sites de coordination N et S

L'azote tout comme le soufre peut se lier à un métal en formant des liaisons de caractères σ par la mise à contribution de leurs paires d'électrons libres. Mais l'azote est considéré comme un fort atome donneur, comparé au soufre qui est classifié comme une base faible de Lewis, mais suffisamment réactif sous sa forme thiolate ($-S^-$) beaucoup plus basique, ou au sein d'un fragment thioether macrocyclique ou acyclique analogue doté d'un effet chélate [120, 121]. Suivant alors le principe de Pearson, on peut admettre que le soufre aura beaucoup tendance à coordonner un acide faible de Lewis tandis que l'azote aura une forte affinité pour les acides forts [41,122]. Mais comme nous l'avons déjà souligné dans la partie introductive, la formation de complexes est faite aussi d'autres interactions comme celles dites π . Lorsque les sites de coordination disposent, en plus de leurs paires libres

d'électrons, des orbitales p , d vides ou occupées, il peut jouer un rôle supplémentaire à celui de σ -donneur. C'est ainsi que l'on reconnaît aux sites d'azote et à ceux du soufre l'habilité à participer à des interactions π de coordination [24, 123-125]. Un ligand thioéther par exemple peut servir soit de donneurs π via la donation des paires libres d'électrons disponible sur les atomes de soufre, ou d'accepteurs π en faisant usage de leurs orbitales d vides [126, 127]. Il devient alors difficile de prédire dans un environnement cationique le comportement d'une unité complexante portant des sites aux propriétés mixtes. Du fait de son hybridation, le ligand est susceptible de réagir avec un large nombre d'accepteurs, d'induire parfois une distorsion de leur géométrie de coordination [126, 127-132] dans un cas, et de se comporter de façon sélective avec des cations métalliques dans un autre [133-135].

En observant les structures des complexes formés avec les ligands à chaînes ouvertes, nous constatons que là où les azotes sont liés au métal, tous les atomes de soufre ne le sont pas ou lorsque tous les soufres participent à l'interaction, les azotes ne le sont que faiblement souvent avec cette particularité que la position du métal se fait plus ou moins dans le prolongement du plan du squelette rigide et en direction des sites d'azote de la pyrazine. Contrairement à ce qui peut apparaître comme un trait commun des ligands hybrides N_xS_y , c'est-à-dire la coordination des soufres souvent induite par celle des forts donneurs N [16], l'exemple des complexes (1, 12, 13, 14 et 22), nous montre des azotes qui ne sont pas du tout inclus dans le chaînon de coordination, et l'interaction des soufres visiblement de moins en moins tributaire de celle des azotes de plus en plus faible (4, 7, 5, 9, 16-18, 22). Nous sommes donc conduits à penser que la nature et la taille du cation, le nombre de coordination, et la contrainte conformationnelle du ligand peuvent aussi influencer l'aptitude du soufre de nos ligands à participer à une interaction métallique indépendamment de l'effet de la présence d'un donneur fort tel que l'azote.

2.11.4 Comportement conformationnel des ligands T1, T2 et T3

Les informations cristallographiques liées à la conformation de ces ligands ont montrées la présence d'une ossature rigide qui va du noyau pyrazinique aux méthylènes α qui prolongent ces extrémités carbonés et l'expression d'une certaine dose de flexibilité. Par leur facile pivotement autour des soufres les têtes de substituants adoptent plusieurs orientations par rapport au plan de la pyrazine, et les atomes de soufres sont souvent entraînés par cette flexibilité qui les éloigne également du champ des azotes. A travers les différents complexes obtenus, les ligands T1, T2 et T3 se sont comportés comme de bis-chélatants de denticité variable (Tableau 54) avec parfois plus d'un site non engagé dans la coordination. Tour à tour ils sont apparus comme des ligands bis-bidentés ou bis-tridentés. C'est un comportement qui correspond à leur design de départ dans la mesure où ils ont été élaborés pour servir à la fois comme ligands chélatants et pontants entre deux cations métalliques que ce soit à l'état de complexe dinucléaire simple ou de polymère pluridimensionnel.

La réorganisation conformationnelle des ligands nécessaire à la complexation est traduite par un réajustement des substituants, les aromatiques en particulier, par rapport au plan Pz et par un important repositionnement des sites de soufre par rapport au même plan, possible par la torsion angulaire autour des liaisons C(sp²)-C(sp³). Les sites éloignés de Pz au départ, s'en rapprochent pour lier le métal, alors que ceux qui étaient dans le voisinage s'en écartent davantage au point parfois de ne plus se lier comme S2 en 4.

2.11.5 Comportement conformationnel des ligands T4, T5 et T6

Les complexes obtenus indiquent que le macrocycle **T5** tend à conserver sa conformation d'origine et se révèle ainsi comme un ligand préorganisé [102, 136, 137] de type rigide et plat. En comparaison, **T4** et **T6** manifestent plutôt une flexibilité importante tant ces ligands peuvent adopter plusieurs modes de coordination (Tableau 54) et plus d'une conformation de coordination souvent différente de celle de leurs formes libres. Le cas du ligand **T4** est surprenant à cet égard. Molécule tendue par nature, **T4** est aussi le macrobicyclic qui a une diversité de conformations de coordination la plus importante. Tendue, **T4** est moins rigide que **T5** et pas aussi fluxionnel que **T6**. Ce dosage de propriétés pourrait être à l'origine de sa conformation de coordination plurielle dont le choix de l'une d'elle pour une complexation donnée serait fortement dépendant du degré d'affinité métal-site et de la géométrie de coordination dudit cation. L'ensemble des macrocycles, avons-nous dit, peut être divisé en deux catégories, les (2,3,5,6)-pyrazinobicycles (**T4** et **T5**) et les (2,6,3,5)-pyrazinobicycles (**T6**). Dans la première catégorie les atomes N de Pz et les soufres ont une orientation exodenté tandis qu'en **T6**, les atomes N sont endodentés au cycle formé lequel conforme les soufres en position exo. Ils se lient à la fois aux cations d^{10} le plus souvent à travers les atomes de soufres, et aux cations de la classe a par une forte interaction avec les azotes qui à l'occasion induit celle des soufres lorsque la conformation du ligand permet de les réorienter en position endodentée. En présence de Cu(II) et Ni(II) par exemple, la fermeture du cycle sur l'azote du macrocycle **T6** permet une forte coordination des azotes et l'interaction de tous les soufres en orientation endodentée. Une situation impossible pour le ligand **T5** à la conformation rigide plate, préorganisée qui fait que les sites de soufre demeurant exodentés sont inoccupés dans les complexes de Cu(II). A cet effet le comportement de **T4** pourrait être considéré comme un cas limite de **T5**, où

la coordination des soufres lorsqu'elle n'est pas directement induite, n'encombre pas non plus celle des azotes.

Tableau S4 Regroupement de tous les modes de coordination observés

	η^1	μ_2	$\mu_2-\eta^2$	$\mu_2-dl-\eta^x$				μ_3	$\mu_3-tri-\eta^1$	$\mu_4-tetra-\eta^1$
				$x=1$	$x=2$	$x=3$	$x=4$			
T1					4	3				1,2
T2				6	7	5, 6				
T3					9,9,15	8,10,11				
T4	16			12,17-20				14		13,18
T5				22,23						21
T6				26		26				
NO ₂	6,14,24		3	22						
Cl	15,20,23									
Br ⁻	4,8,12,19,25	1								
I ⁻	5,7,16,17	2,13,26						21		

Les attributions apparaissant identiques pour différents ligands pourraient être distinguées davantage si l'on devait prendre en compte la conformation des ligands, leur nature macrocyclique ou chélate ou encore celle des sites. Tous les ligands étant neutres, les anions des sels de réactions ont servi à stabiliser les cations métalliques en jouant le rôle de contre-ion en **6** en **9** (NO_3^-), de coligands monodentés (tous les halogénures), de ligand pontant (I^- , NO_3^-) ou chélatant-pontant d'un mode inhabituel comme de NO_3^- , $\mu_2\text{-}\eta^2$ en **3**. Les deux groupes d'anions ont permis d'obtenir des polymères et des complexes binucléaires. Mais à ce stade il est prématurément audacieux de vouloir attribuer un rôle particulier aux halogénures et aux nitrates dans la construction des différentes morphologies des composés formés. Néanmoins l'on peut faire remarquer que la diversité morphologique serait plus en relation avec la géométrie des centres métalliques, le nombre de sites en jeu et la conformation du ligand principal. Il est intéressant d'utiliser, dans la mesure du possible, les sels de nitrates pour des essais de complexation car, nous l'avons constaté, l'absorption intense des ions nitrates dans l'infrarouge, s'avère être une première indication de la complexation lorsque ces anions sont présents dans le composé formé.

2.11.6 Affinité supposée de l'ensemble des ligands

Qu'ils soient rigides et plats en totalité, ou flexible par endroit, tous les ligands sont capables de coordonner suivant différents (Tableau 54) modes mais symétriques par la position des sites dans les ligands, excepté le η^1 de **16** et l'exclusion d'un soufre à la coordination de **T4** en **14**. D'une cavité chélate ou d'un cycle à l'autre du ligand, le même nombre et le même ensemble de sites sont engagés dans la complexation.

Grâce aux atomes de soufres adjacents au méthylènes α , avons-nous observés, un pivotement à la fois de l'ossature rigide et surtout des têtes de substituants permet aux

ligands de gagner en flexibilité pour pouvoir s'accommoder aisément une quelconque sphère de coordination métallique indépendamment de la taille des têtes de substituants qui aurait pu être à première vue une sérieuse gêne stérique. Leur mouvement autour des soufres les rend plus aptes à épouser l'architecture structurale se mettant en place par la complexation. Théoriquement donc, ces ligands pourraient coordonner plus d'un type de cation métallique. L'ensemble des ligands de pyrazine à chaînes ouvertes **T1**, **T2** et **T3** sont de type mixtes Bis-(N_xS_y) où les atomes de soufre sont présents sous la forme sulfide. Dans les conditions douces de réactions qui sont les nôtres : réaction à reflux de courte durée ou complexation par la technique de diffusion, ces ligands réagissent beaucoup plus avec les cations d^{10} du groupe 11 et 12 que sont Cu(I), Ag(I) et Hg(II) où plus de sites de soufre que d'azote sont souvent liés. Cette observation expérimentale ne permet pas pour l'instant de considérer les unités chélatantes **T1**, **T2** et **T3** comme des ligands donneurs faibles, car il faudrait à cet effet faire d'autres essais différents pour le confirmer. L'admettre par ailleurs reviendrait à dire qu'à l'égard d'un même cation d^{10} , des sites plurifonctionnels tels que N et S joueraient alors un même rôle, celui de donneur faible.

On le voit, ce qui semble se dessiner comme une tendance nucléophile des ligands **T1**, **T2** et **T3** ne suffit pas pour l'heure à nous permettre de trancher au sujet d'un comportement caractéristique manifeste de ces ligands, entre une coordination versatile à un large nombre de centres métalliques et une affinité sélective à l'égard de certains cations accepteurs. Si tout de même propriété d'affinité sélective il y a, elle serait plutôt exercée par **T1**. Affinité particulière pour Cu(I) grâce à laquelle la réduction de Cu(II) a été effective au départ de la formation du complexe 1.

L'habileté à coordonner plus large dans le domaine des métaux de transition serait plus une propriété des macrobicycles **T4**, **T5** et **T6** qui ont aussi fourni des complexes de Cu (II) et de Ni (II) (**T6**). Le macrocycle Bis-(N_xS_y) versatile type, pourrait être semblable à **T6**, et

pourrait posséder un nombre de sites mixtes, une conformation variable ou préorganisée qui favoriserait des complexations endocycliques centrés ou faciales tel qu'avec un effet macrocyclique aidant, il puisse loger des cations aux nombres d'oxydation et de coordination de plus en plus élevés.

Les interactions S-métal sont souvent associées aux N-métal (complexes de cuivre(II) et de mercure(II)). Lorsque ces dernières sont parfois faibles le métal M des S-M est tout de même positionné dans la direction des N. Toutefois, nous remarquons que des interactions S-métal s'établissent indépendamment d'une quelconque influence des N.

Dans le sens du principe de Pearson on peut en gros, estimer que ces ligands hybrides dans leur ensemble coordonnent de deux façons : la première fois avec les accepteurs forts via les azotes et la seconde fois avec des accepteurs faibles via les donneurs faibles que sont les soufres comme illustré par le ligand T5 en formant des complexes avec Cu(II) (19, 20) et Ag(I) (22). Mais à regarder de près, on note dans certaines sphères de coordination la présence de donneurs forts fixés à des centres supposé accepteurs faibles (3, 5, 9 et 14) ou son contraire (12, 24 et 26). Ce qui à nos yeux constitue un exemple de la limitation de ce concept acide-base fort-faible.

C'est dire que la tendance nucléophile générale observée et les contrastes relevés nous donnent seulement d'admettre que tous ces hybrides Bis-(N_xS_y) de pyrazine semblent des ligands potentiels à l'habileté de coordination mixte, c'est-à-dire étendue aux deux classes de cations de Lewis des métaux de transition. Elle serait moins sous le contrôle du principe de Pearson, et plus influencée par l'effet conjoint de plusieurs facteurs tels que la technique de réaction requise, l'état conformationnel du ligand (en mode chélate ou macrocyclique), la participation coopérative à la coordination des sites plurifonctionnels de N de S et celles des anions, qui par ailleurs devraient adéquatement correspondre à la taille du cation, à la symétrie de ses orbitales disponibles, voir à la géométrie de sa sphère de coordination.

Nous en concluons que la coordination métal-ligand découle d'abord de l'affinité sites-métal, puis de la facile accessibilité de ses sites par le métal pour établir sa sphère de coordination préférentielle. La coordination sera effective lorsque l'arrangement dicté au sites ne nécessite pas une conformation du ligand énergétiquement défavorable.

2.11.7 Inventaire de quelques propriétés physico-chimiques des complexes

Propriétés physiques

Tous les composés sont stables à l'air. Mais les résultats inattendus tendent à montrer que nos ligands Bis-(N_xS_y) de pyrazine pourraient, lors des complexation à reflux prolongé, être sensibles à une possible action catalytique du cation métallique probablement à l'origine des transformations survenus des ligands **T1** et **T6**.

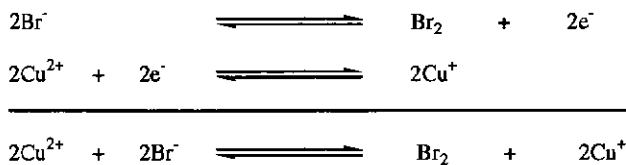
L'ensemble des complexes formés, polymères comme dinucléaires, sont pratiquement insolubles dans une majorité de solvants polaires comme apolaires. Ceci pourrait être une indication du caractère non ionique des interactions au sein de ces complexes, qui s'apparenteraient plutôt à des liaisons de type covalents comme c'est le cas ailleurs pour beaucoup de complexes formés avec les cations de Lewis de classe *b* Cu(I), Ag(I) et Hg(II). [39, 138].

Quand on sait que l'absorption des complexes dans le visible est habituellement le propre des métaux de transition à sous-couches *d* incomplètes dans lesquelles les transitions de type *d-d* ont lieu, il est surprenant à première vue, de constater que deux de nos complexes (**5**, **21**) sont fortement colorés. Car ces complexes sont ceux formés avec Cu(I) qui possède une sous-couche *d* complète à 10 électrons. En fait les complexes colorés avec le Cu (I) semblent être des exemples connus [61]. La coloration est foncée chez les complexes où

l'azote de la pyrazine ou de la pyridine (5) et le soufre se lient au métal en plus des anions. Et comme l'azote de la pyrazine et de la pyridine est plus bon π -accepteur que le soufre, l'origine de cette absorption dans le domaine du visible proviendrait d'une série de transitions soit de type MLCT (transfert de charge du métal au ligand) [139] de sorte que par un mécanisme de "back-donation" [123b] il y aurait un transfert de densité électronique des orbitales d occupées du métal à celles vides du ligand, lesquelles orbitales seraient ainsi stabilisées de l'état excité à un niveau d'énergie plus bas ; soit une origine de transition de type XLCT [139c] dirigée de l'anion X vers le ligand via leur coordination au métal.

Propriété d'oxydo-réduction

Le potentiel de la demi-pile ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), $E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ égale à +0.17 V est visiblement beaucoup plus petit que +1.08 V le potentiel $E_0(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ de la seconde demi-pile. La réduction du Cu^{2+} en présence des ions Br^- ne peut théoriquement pas avoir lieu. Et le bilan réactionnel rédox ci-dessus établi ne peut donc en principe être atteint.



Mais il y a eu bel et bien réduction du Cu(II) par Br^- à l'issue de la réaction de CuBr_2 avec le ligand T1 conduisant à la formation du complexe 1. C'est l'unique hypothèse qui puisse expliquer la présence de Cu(I) dans 1 attestée par l'analyse cristallographique. Ce qui a pu bien se passer dans le cas de la réaction 1, c'est-à-dire une complexation précédée d'une

réaction rédox qui plus est impossible en principe, relève bien du domaine du possible. La stabilisation du Cu(I) par le solvant CH₃CN puis peut-être fortement par T1 sous la forme du polymère I, est l'important facteur qui permet aux ions bromures de surmonter la barrière du potentiel et de réduire le Cu(II) en Cu(I) avec une libération de Br₂ en cours de réaction. D'ailleurs la complexation de T4, T5 et T6 avec CuBr₂, dans les conditions analogues à la précédente, a abouti à la formation des complexes de Cu(II) respectivement 12, 19-20 et 25 et point de présence de Cu(I). C'est là une confirmation supplémentaire au fait que, dans le cas de la réaction I la stabilisation de Cu(I) par T1 peut être le facteur décisif de la réduction de Cu(II) par l'oxydation des ions Br⁻. La formation du composé 2 par la réaction de l'iodure de Cuivre(I) avec T1 témoigne de cette forte affinité de T1 pour le Cu(I) que l'on pourrait attribuer à l'effet chélate et à une influence des groupes phényles de T1.

Propriétés magnétiques

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a été mesurée entre 300 et 1.8 K sur le magnétomètre SQUID avec comme échantillons, la forme poudreuse des complexes 8, 12, 19, 20, 24 et 25.

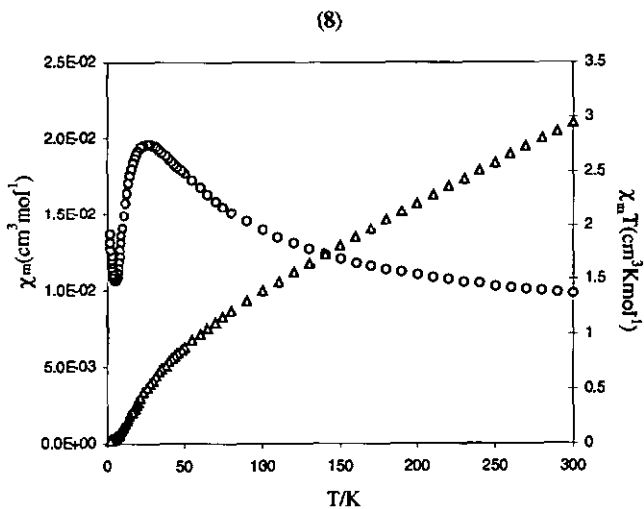


Fig. 79

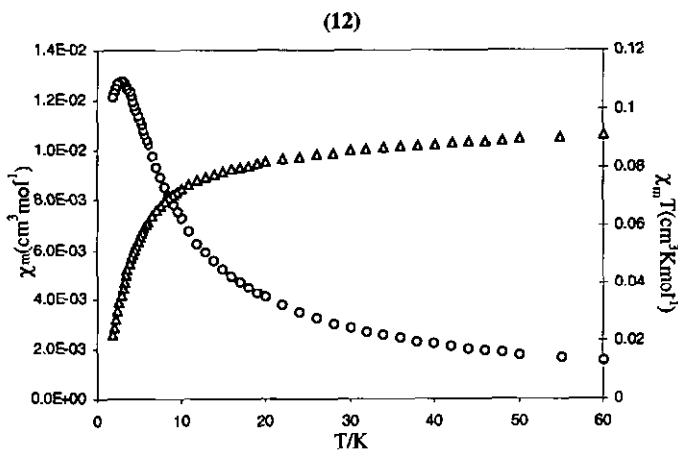


Fig. 80

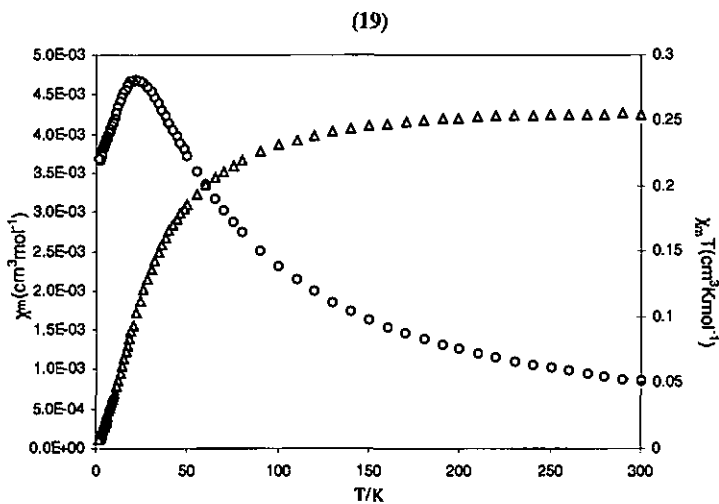


Fig. 81

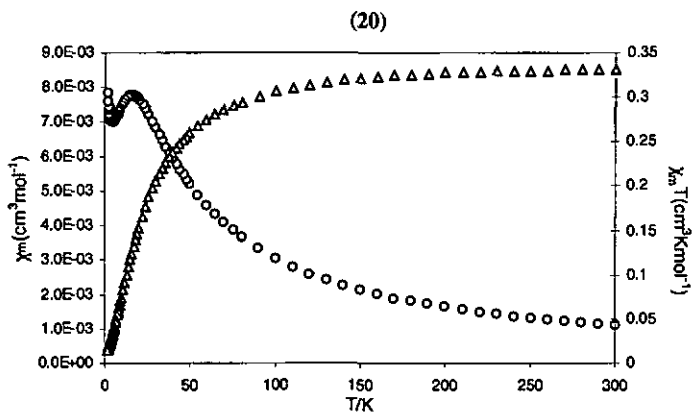


Fig. 82

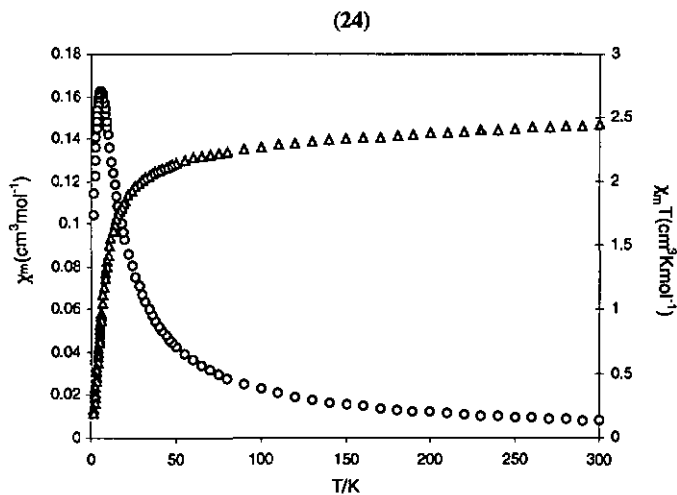


Fig. 83

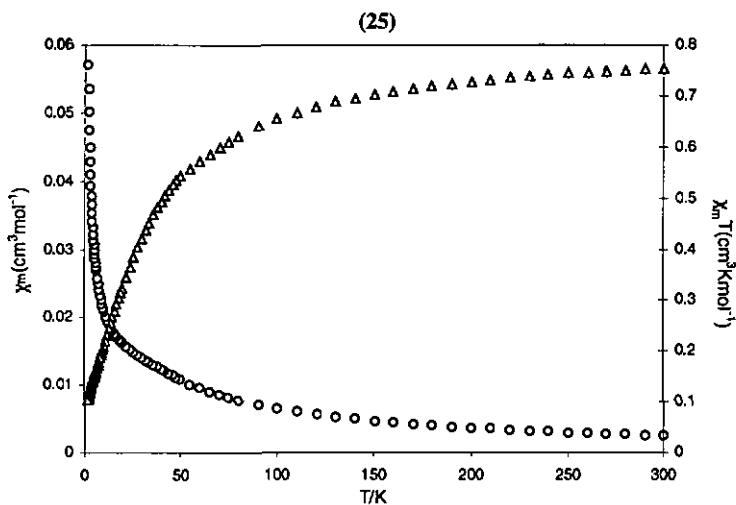


Fig. 84

La représentation de la susceptibilité magnétique molaire (χ_m) en fonction de la température (θ) fait apparaître, trois sommets pointus ayant leurs maximums à 3, 17 et 5.2 K pour les complexes respectifs 12, 20 et 24 (figures 80, 82, 83), et deux sommets plus ou moins larges, ceux des complexes 8 et 19 (figures 79 et 81), centrés respectivement à 24.01 et 22.02 K. Celle de la fonction $\chi_m T$ (Δ) regroupe des valeurs qui décroissent d'abord graduellement jusqu'à 100 K (19 et 20), 50 K (24) ou 10 K (12), puis abruptement jusqu'à 1.8 K. De telles allures des deux courbes de chaque complexe avec des $\chi_{m\max}$ situées aux basses températures indiquent la présence de faibles couplages antiferromagnétiques intramoléculaires entre les deux centres métalliques, de chaque unité binucléaire, pontés par le noyau aromatique de pyrazine. Dans le cas particulier du complexe 12 (figure 80), la température de $\chi_{m\max}$ à 3 K est la moins basse de la série, et les valeurs $\chi_m T$ décroissent fortement et continuellement au fur et à mesure que la température diminue, ce qui pourrait être l'effet d'un fort couplage antiferromagnétique. La remontée exceptionnelle de χ_m dans l'intervalle de 5 à 1.8 K (5.81 à 1.8 K) en 8 (20) résulte probablement des impuretés paramagnétiques. Pour le complexe 25 (figure 84), l'allure de la courbe $\chi_m T$ en fonction de la température est la caractéristique habituelle d'une faible interaction antiferromagnétique, mais parallèlement la forte décroissance rapide de χ_m avec l'augmentation de la température peut aussi signifier qu'il n'existe pas du tout d'interaction entre les centres du composé binucléaire. Ces différents types de comportements magnétiques demandent donc à être confirmés par l'analyse de la valeur de chaque constante de couplage J . Dans ce but des projets sont envisagés afin de parvenir à la mise en équation optimale de la forme calculée des différentes courbes pour pouvoir extraire avec plus de précision les paramètres magnétiques caractéristiques J et g . D'avance si l'on reporte la distance Cu-N_{pz} des complexes 8, 19, 20 et 25 sur la courbe d'étalonnage de Y. Wang [73] on peut estimer

grossièrement que la valeur de J pour ces complexes de Cuivre(II) sera comprise entre -10 et 0 cm^{-1} , pour des distances Cu-N_{pz} respectivement de $1.999(2)$ (19 et 20), $2.044(5)$ Å (25), $2.04(3)$ et $2.07(3)$ Å (8).

2.12 Survol schématique des résultats

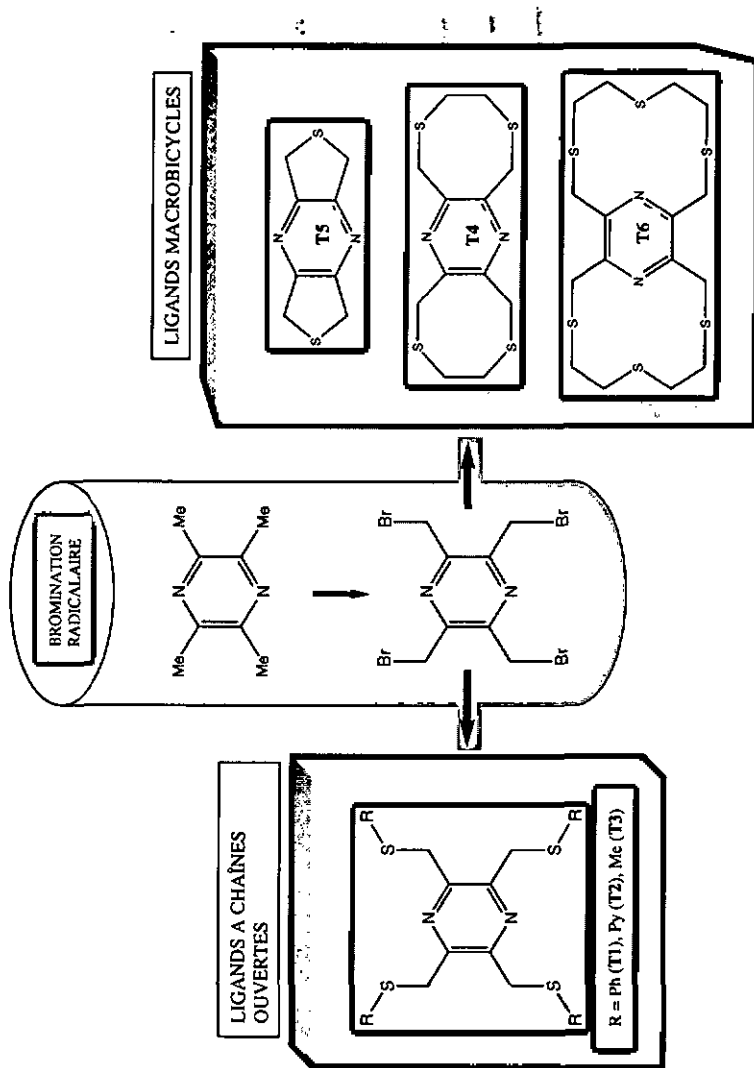
2.12.1 Tableau 55 résumant tous les résultats

LIGANDS	METAUX								
	Ni	Cu(II)		Cu(I)		Ag(I)	Au(I)	Zn(II)	Hg(II)
⊙TBr ₄		⊙	⊙	⊙2D	⊙2D	⊙2D		⊙1D	⊙d
⊙T1			⊙2D	⊙2D	⊙2D	⊙2D			⊙d
⊙T2				⊙d	⊙2D	⊙2D			⊙d
⊙T3		⊙d			⊙1D	⊙1D			⊙d
⊙T4		⊙1D		⊙2D	⊙2D	⊙2D	P3D	⊙m	⊙d
⊙T5		⊙1D	⊙1D	⊙3D	⊙2D	⊙2D	P3D		
⊙T6	Pd	⊙d		⊙1D	⊙3*	⊙3*		⊙3*	

Légende :

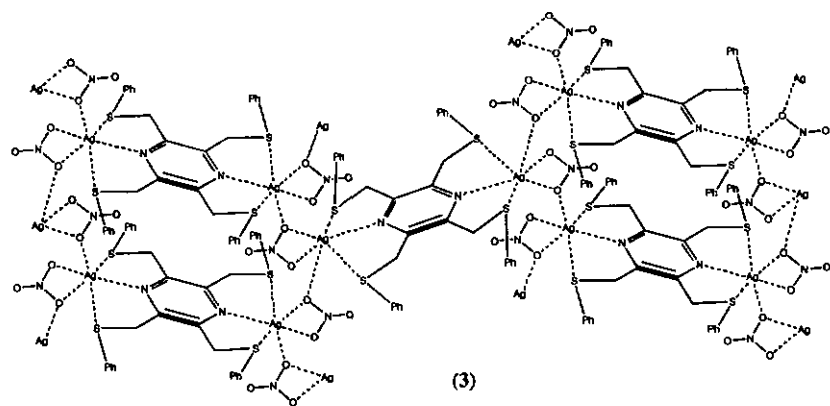
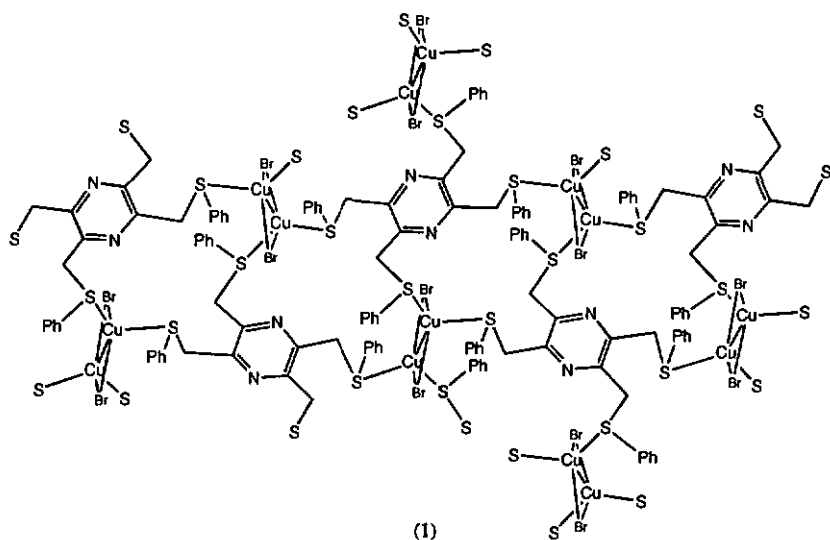
Structure du composé déterminée par la cristallographie du monocristal (⊙) ou de poudre de microcristaux (P) ; complexe mononucléaire (m) ; complexe dinucléaire (d) ; polymère unidimensionnel (1D) ; polymère bidimensionnel (2D) ; polymère tridimensionnel (3D) ; effet redox supprimé du ligand (R) ; transformation du ligand initial sans complexation (*) ; cristallisation d'un conformère gauche du ligand mais sans complexation (**) ; transformation du ligand initial avec formation d'un polymère unidimensionnel (1D*) ; mesures magnétiques (λ).

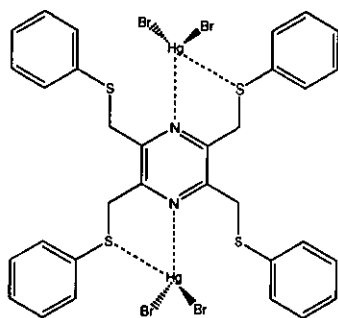
2.12.2 Tableau 56 schématisant les synthèses organiques



2.12.3 Structures schématiques (Chemdraw) des complexes

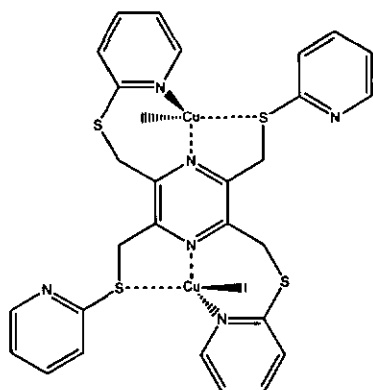
a) Complexes du ligand T1



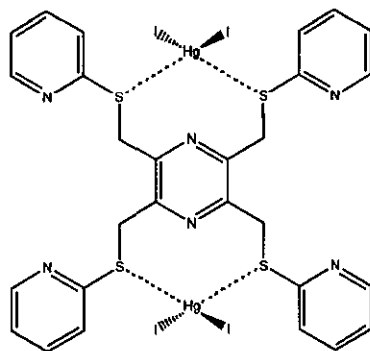


(4)

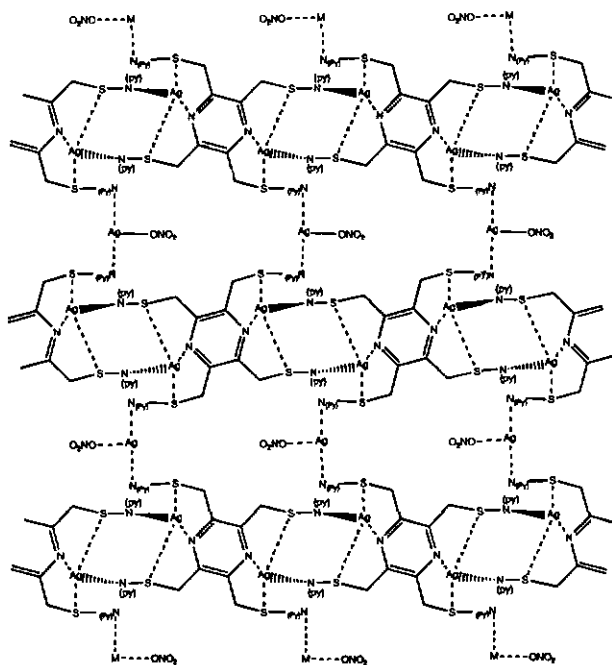
b) Complexes du ligand T2



(5)

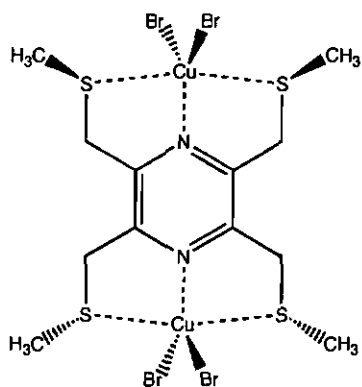


(7)

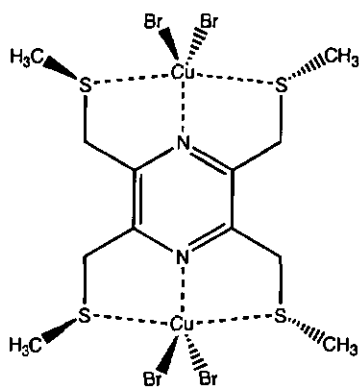


(6)

c) Complexes du ligand T3

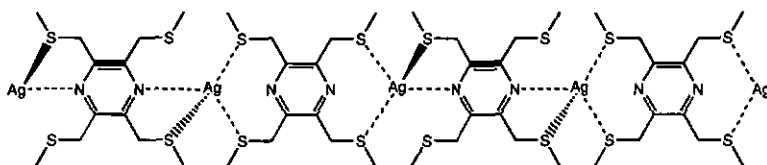


A

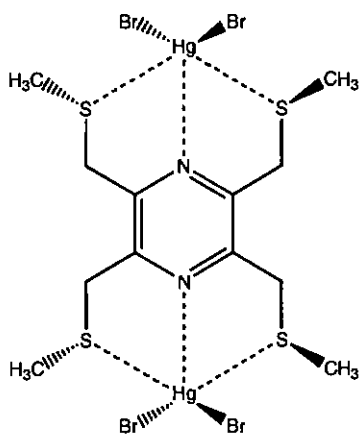


B

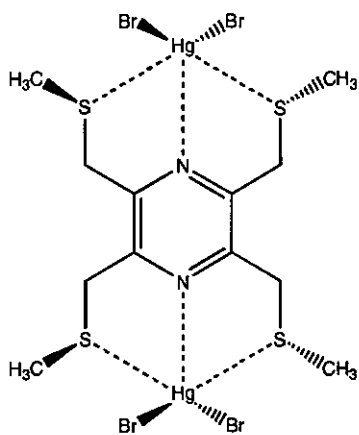
(8)



(9)

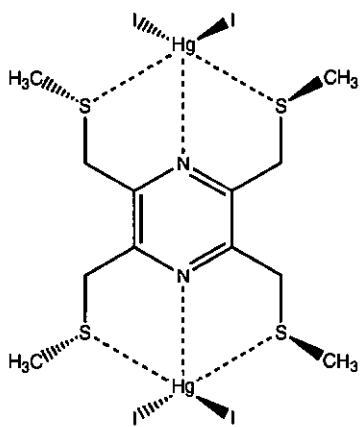


II

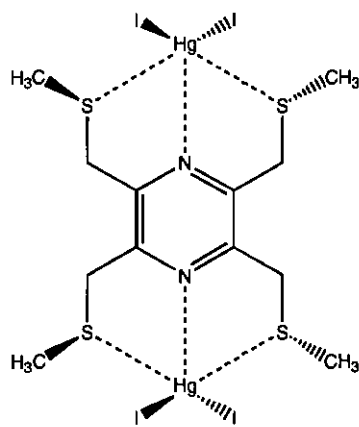


I

(10)



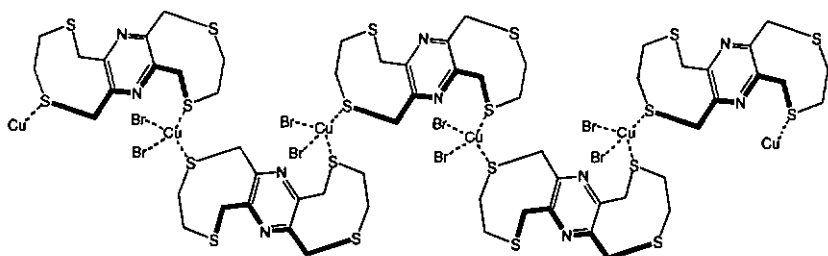
III



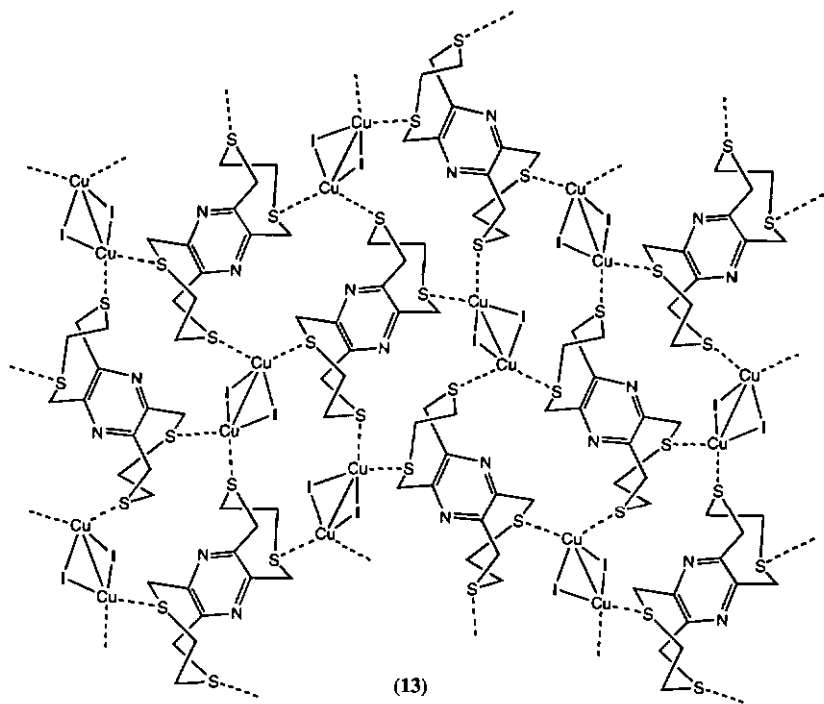
IV

(11)

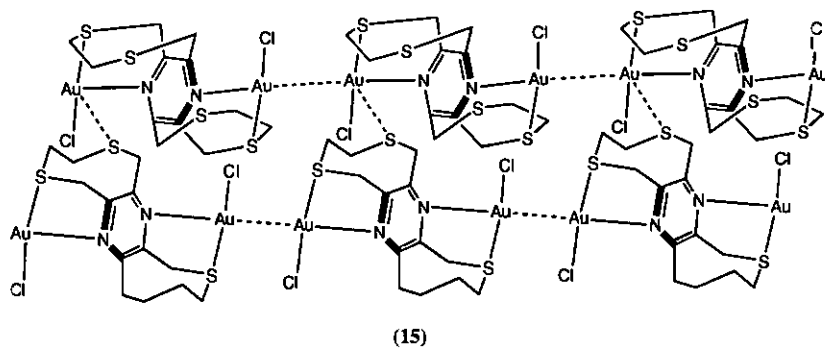
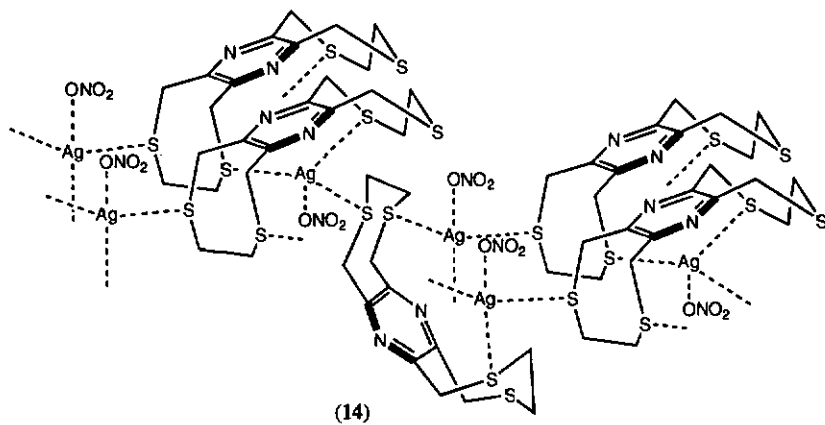
d) Complexes du ligand T4

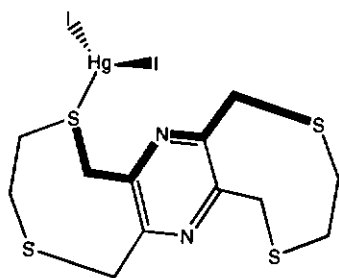


(12)

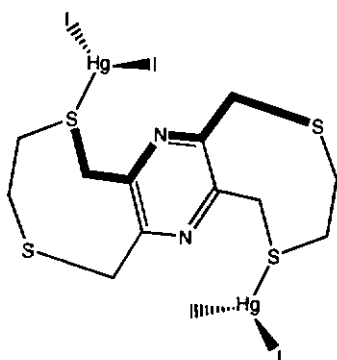


(13)

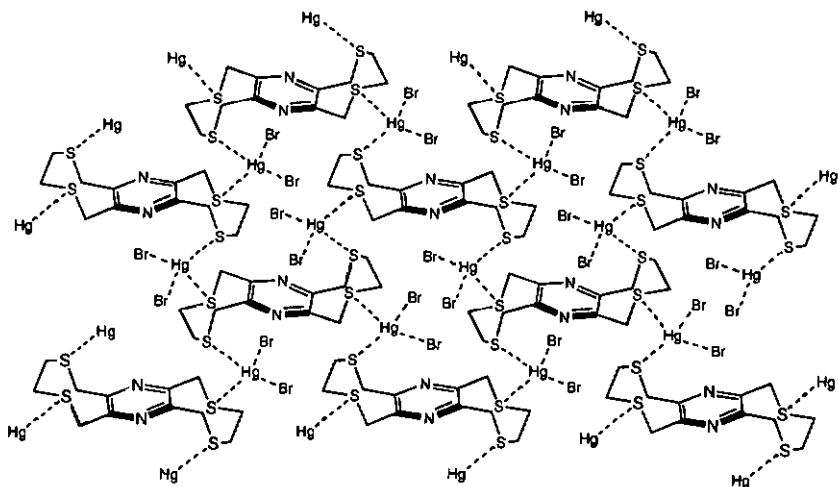




(16)

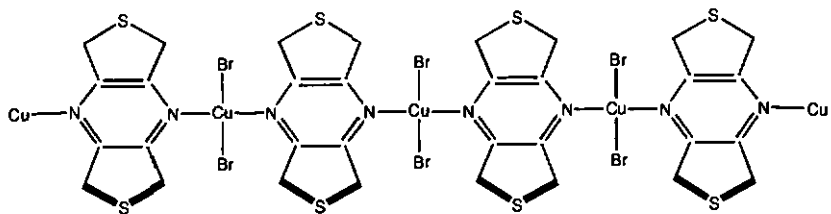


(17)

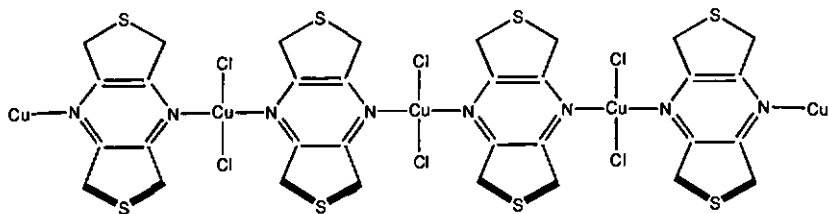


(18)

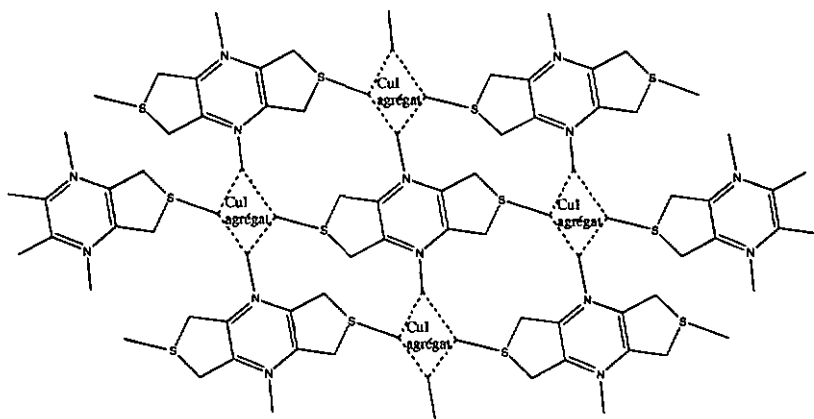
f) Complexes du ligands T5



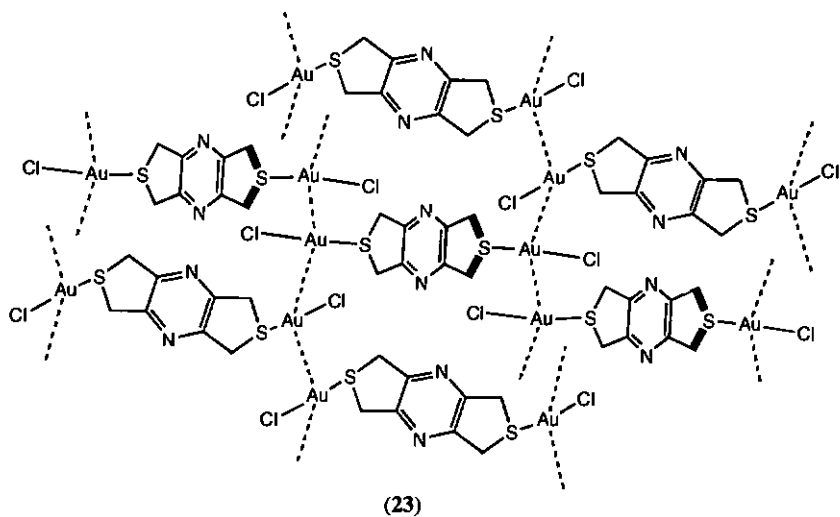
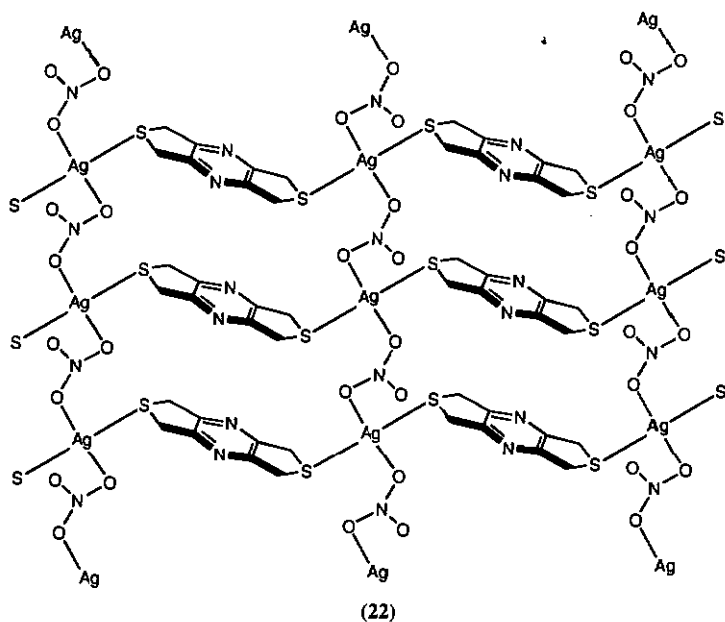
(19)



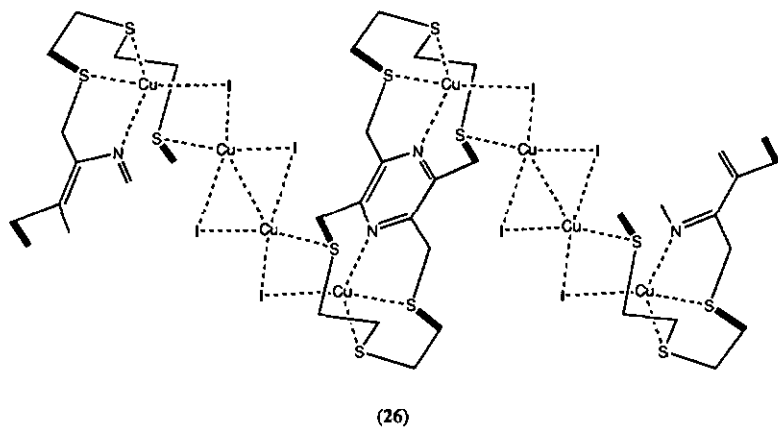
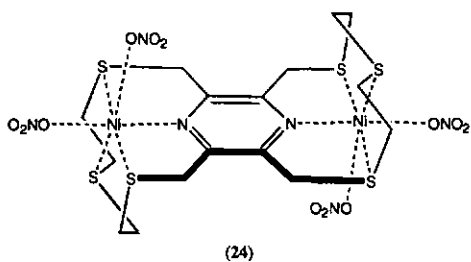
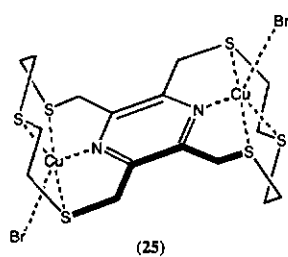
(20)



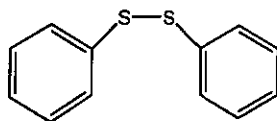
(21)



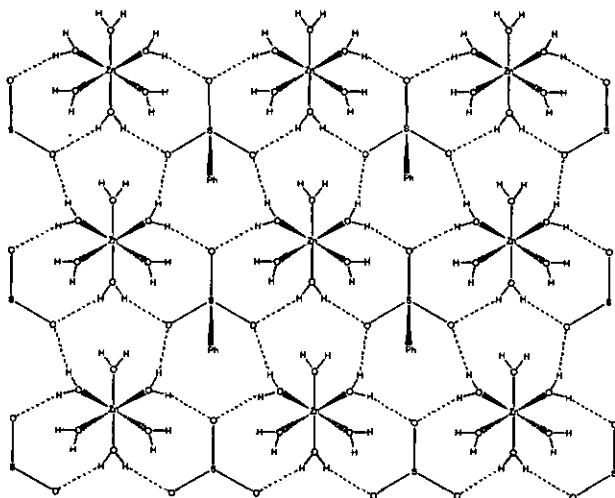
f) Complexes du ligand T6



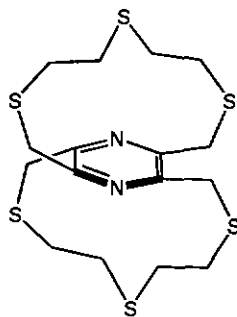
g) Résultats inattendus



(27)



(28)



(30)

RÉSUMÉ ET PERSPECTIVES**3.1 Résumé**

La préoccupation essentielle de la première phase du projet a été l'amélioration autant que faire se peut le rendement de la synthèse du substrat de départ (TBr₄) à l'origine mise au point par M. Ferigo *et al.* [76]. Les différentes alternatives choisies jusqu'à ce jour ont toutes été infructueuses. Néanmoins nous sommes parvenus à alléger la procédure de départ et à isoler le substrat tétrabromé sous sa forme cristalline permettant ainsi d'établir pour la première fois sa structure cristallographique.

Puis nous avons été amenés à préparer deux catégories de nouveaux ligands de pyrazines comprenant trois ligands à chaînes ouvertes (T1, T2, T3) et trois macrocycles (T4, T5, T6). Ce sont des molécules neutres hybrides de types Bis(N_xS_y) et d'architecture composite faite d'une rigidité autour du noyau central de pyrazine, et une flexibilité périphérique qui par des noeuds de sulfures. Elles ont été élaborées comme tel, dans le but d'étudier leur comportement de coordination, à partir des résultats des essais de complexation et de l'investigation cristallographique de leurs structures. Pour bon nombre de nos synthèses inorganiques, nous avons été amenés à employer la technique douce de complexation par diffusion suites à d'autres tentatives infructueuses comme certaines réactions à reflux qui s'accompagnaient parfois de réarrangement ou de fragmentation du ligand par la rupture au niveau des ponts sulfures ou par la formation de poudres compactes difficiles à recristalliser. L'emploi de la technique de diffusion ou technique tandem par diffusion dirions-nous par extension, a eu ce double avantage de permettre en une seule étape la complexation et la cristallisation, occasionnant ainsi l'auto-assemblage

des unités de complexes en diverses architectures macromoléculaires polymériques mono, di et tridimensionnelles.

A l'exception du ligand **T3** qui peut aussi stabiliser le Cu(II), le reste de l'ensemble de ces ligands ont tendance à stabiliser les cations métalliques d^{10} . **T1** (voir peut-être **T2**) aurait de façon préférentielle ce type d'affinité au point de causer la réduction de Cu(II) en présence des bromures. Dans le cas de la coordination des cations à l'état d'oxydation élevé, la participation à la coordination de l'azote, un fort donneur, semble primordiale. En **T6** où cette influence des azotes est renforcée à la fois par la rigidité du squelette principal et l'effet macrocyclique endo orientant les soufres vers les azotes, la complexation de Ni(II), de Cu(II) devient effective. Pour des complexes avec Ag(I), Hg(II) ou Cu(I) nous avons pu constater que les sites faibles de soufre pouvaient se lier au métal sans la forte influence préalable des atomes d'azote. Sans doute pas seulement parce que ces cations par nature aiment le soufre un faible donneur puisque des interactions de type Hg(II)-N, Ag-N, Ag-O, Cu(I)-N tout comme Cu(I)-S ou Ni(II)-S, une exception du principe de Pearson, ont été observés ; la coordination des soufres est donc soustraite parfois de l'influence des azotes du fait de l'importante flexibilité des têtes de substituants autour des atomes de soufre (**T1**, **T2** et **T3**) ou de la conformation du macrocycle non avantageuse aux azotes.

Nous avons pu montrer que dans les molécules Bis-(N_xS_y) de pyrazines différents types de cations métalliques peuvent être séquestrés de manière stable avec une expression de leur plasticité à travers l'adoption de plus d'une géométrie de coordination allant des plus communes aux plus inhabituelles. D'où notre idée que des dérivés de pyrazine de type Bis-(N_xS_y) bien illustrés par **T4** et **T6**, peuvent fixer plusieurs sortes de cations de Lewis aussi longtemps qu'ils peuvent adopter différentes conformations qui s'accrochent à une série de nombres de coordination et à des géométries favorables à certains type de cations

métalliques. Ce qui pourrait en partie, expliquer l'affinité sélective de T1 pour des cations du groupe II et pour Hg(II).

A travers les différentes complexations, le bilan de l'état conformationnel évalué est particulier à chaque macrobicyclic. Du T5 rigide et plan, au fluxionnel T6, il y a T4 tendu et flexible. Le ligand T5 s'est comporté plutôt comme une molécule préorganisée plane, avec des atomes donneurs en orientation exo et maintenus dans une structure cristalline plane rigide, demeurée presque invariable lors des complexations. Si T4 présente la même conformation chaise pour la complexation de la majorité des métaux utilisés, elle subit néanmoins une inversion de la conformation chaise en bateau pour coordonner Ag(I). A cet effet, la flexibilité conformationnelle peut aussi être une caractéristique du ligand T6. Au vue de ses complexes, on est tenté de penser qu'au moyen d'un macrobicyclic tel que T6 ou toute autre molécule analogue l'orientation endodentée, à chaque réorganisation conformationnelle de tous les atomes donneurs autour des azotes de la pyrazine, pourrait être un préalable pour que la stabilisation des acides forts de Lewis soit effective.

Nous retiendrons donc, qu'à l'exception de T5 qui est invariablement rigide sous les deux formes, libre ou complexée, tous les autres ligands sont flexibles de part la diversité de leur conformation de coordination qui est distincte de leur forme libre. Pour bien des cas cette variation conformationnelle du ligand semble importante pour être une condition de complexation et pour donner forme à l'arrangement spatial de la nouvelle entité formée ou pour distinguer des isomères comme il en existe en 8, 10 et 11.

La propriété de coordination caractéristique pour ces ligands hybrides Bis(N_xS_y) de pyrazine, s'il en est une qui émerge au travers ces différentes remarques, est aussi une habileté mixte à coordonner dans un large domaine des métaux de transition sous le contrôle d'un principe qui dépasse les limites du concept fort-faible acide-base de Pearson, et qui inclurait non seulement les propriétés individuelles des atomes-sites et celles du

métal, mais aussi des facteurs importants comme l'état conformationnel du ligand ou le double rôle des anions, celui de ligand et de contre-ion.

Les complexes obtenus constituent désormais des matériaux pouvant faire l'objet d'investigations des propriétés d'applications prometteuses. L'une d'elles, l'étude du comportement magnétique, a été effectuée par des mesures magnétiques sur les complexes de Cuivre(II) et de Nicke(II). Les analyses graphiques indiquent d'ors et déjà la présence de faibles interactions ferromagnétiques, dans la majorité des cas, perceptibles entre les centres métalliques pontés par le ligand des unités dimériques ou des chaînes polymériques.

3.2 Perspectives

* Si à ce stade il nous paraît presque insurmontable la difficulté de produire assez quantitativement le tétrabromé par la réaction de bromination radicalaire selon M. Ferigo, il nous a été possible de l'extraire de son mélange sous une forme cristalline. Une nouvelle tentative d'amélioration significatif de son rendement, motivée par son rôle d'excellent substrat de départ, pourrait s'effectuer par une autre voie de synthèse comportant plusieurs étapes, en partant toujours de l'acide pyrazine tétracarboxilique [140] via la formation de l'ester et de l'alcool [141, 142]. La bromination de Demerseman [143] serait la plus courte des options ; l'halogénéation réductive de l'acide pyrazine tétracarboxilique s'effectue en un seul essai et cette forme de bromination, comparée à celle par le N-bromosuccinimide, est semble-t-il plus sélective et empêche l'halogénéation cumulative des groupes alkylènes. Cette stratégie inspirée de la littérature aura le mérite d'être essayé pour son double avantage. Outre celui de nous permettre peut-être d'augmenter le rendement du composé

tétrabromé, elle nous éviterait de travailler avec du CCl_4 dans les quantités de volume qui sont les nôtres.

* Nos tentatives de complexation des ligands avec des métaux de transition autre que ceux du groupe 11 et 12 ne sont pas, et de loin, à un stade définitif. Seul de futurs essais avec d'autres conditions permettraient de traiter complètement la question de la versatilité ou de la réaction sélective des ligands formés.

* Les résultats obtenus avec ces nouveaux dérivés de pyrazine de type $\text{Bis}(\text{N}_x\text{S}_y)$, nous confortent dans l'idée qu'il est possible de complexer des métaux avec ce type de ligands qui ont la particularité de contenir des sites mixtes d'atomes donneurs et d'avoir une architecture moléculaire avec un certain dosage de rigidité et de flexibilité. Il serait envisageable d'étudier la réactivité de ligands analogues qui par exemple seraient de type N_xO_y ou N_xP_y , ou qui contiendraient uniquement des atomes d'azotes.

* Un des dénominateurs communs de **T4** et **T6** est que leurs chaînes thioéthers cycliques sont faites de fragments éthylènes et dans un rapport 1 : 2 (**T4** : **T6**). Un projet pourrait être d'utiliser pour la synthèse de **T4** le 1, 3-propanedithiol à la place du 1, 2-éthanedithiol, afin de repérer, entre le 2,3-pyrazine et le 2, 6-pyrazine, le lieu préférentiel de la cyclisation, dans la perspective d'établir la chaîne thioéther la plus petite requise à une cyclisation-2, 6 sur la pyrazine. De plus, partant de ce que l'on sait déjà de **T4** et **T6**, il serait intéressant si le projet se réalise de voir ce qu'il advient de la conformation, de l'orientation des soufres et plus loin de la coordination de ligands analogues avec des fragments propylènes.

* Le fait que nos ligands dans leur majorité interagissent avec Cu(I), Ag(I) et Hg(II), une investigation de leur probable comportement sélectif à l'égard de ces métaux lourds, pourrait être envisagé dans l'idée qu'ils peuvent être des composants potentiels entrant dans la mise au point par exemple, d'électrodes spécifiques d'ions, des détecteurs de traces de métaux toxiques et de leur extraction des milieux pollués. Mais l'inconvénient de l'insolubilité des complexes formés rend difficile, pour l'heure, une étude électrochimique conséquente. Cet inconvénient pourrait être surmonté en travaillant avec des modèles analogues ayant des groupes fonctionnels qui les rendent plus solubles.

* L'étude des propriétés spectroscopiques de l'état excité de plusieurs complexes de métaux d^{10} montrent qu'ils possèdent d'intéressantes propriétés de luminescence [144-146]. C'est tout particulièrement le cas, lit-on, des complexes de Au(I) qui contiennent des interactions Au---Au [147]. De possibles investigations comparables permettrait de dire si la nature polymérique de certains des complexes obtenus s'accompagne de propriétés photophysiques et photochimiques d'application intéressantes [15c, 148, 149].

EXPERIMENTAL SECTION

4.1 Materials and precautions

All reagents were purchased from commercial suppliers Aldrich Chemicals Co. and Fluka Chemie AG and used as received without further purification. *All common solvents* were purified by standard literature methods prior to use [150]. *Column chromatographic purification* was performed on SdS silica gel (70-200 mesh) which was deactivated before use with a solution of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100/1 v/v). *Thin-layer chromatography (TLC) analyses* were obtained using aluminium plates (20 × 20 cm) coated with Macherey-Nagel silica gel 60 F254 (0.25 mm thickness). UV (254 nm) light was used to reveal the spots. Crystals were grown by a) slow evaporation of a solution in crystallising dishes, or b) by diffusion in glass tubes such as DURAN test tubes (16 × 160 mm) and WILMAD 5 mm O. D. NMR tubes. **CAUTION** : *Toxic volatile chloride solvents* and MeCN were conveniently manipulated in a fume hood and liquid nitrogen was used to recover them during reduced pressure evaporation. *Liquid reagents* were picked up from their commercial flasks by using a syringe. After each reaction, *all dishes* in contact with thiol reagents were treated (in the fume hood) with Javel water (commercial grade) or saturated KMnO_4 aqueous solution.

4.2 Measurement instruments

Melting and decomposition points were taken on a Gallenkamp apparatus in open capillaries and are uncorrected. Because the macrocyclic compounds decomposed at temperatures around their melting point, it leads us to make measurements by using rapid

heat command. The NMR spectra were recorded with a BRUCKER AMX 400 FT spectrometer with CDCl_3 as the solvent, and the chemical shifts (δ) were reported in ppm values relative to tetramethylsilane as the internal standard. Coupling constants (J) are given in Hertz (Hz). The following abbreviations were used : s (singlet), d (doublet) and m (multiplet). Elemental analyses were performed by Ciba-Geigy laboratory CH-1723 Marly, ETHZ laboratorium für Organische Chemie CH-8092 Zürich and ISF Abteilung Chemie CH-1705 Freiburg. In order to obtain more accurate measurements, the Freiburg laboratory has suspended sulphur elements analysis, and the determination of substances containing heavy metals especially Hg have finally been stopped since they can in the long term destroy the heat conductivity detector. Therefore the missing results below correspond to the period the decision was taken. Electron impact mass spectroscopy was recorded on a NERMAG RC30-10 system. The electronic beam energy used to carry out the EI was 70 eV. The infrared spectra were obtained using a PERKIN-ELMER FT-IR 1720 X spectrophotometer with a potassium bromide disc containing a trace of the sample. The absorption frequency range studied was between $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Peaks were labelled with the following abbreviations : b (broad) m (medium), s (strong), vs (very strong) and w (weak).

Magnetic measurements

The magnetic susceptibility was measured on polycrystalline samples in the 300-1.8 K temperature range with a Quantum Design MPMS superconducting SQUID magnetometer, operating at a field strength of 1 KOe. The data were corrected for diamagnetism of the constituent atoms using Pascal constants. The measurements were performed by the Department of Chemistry and Biochemistry of the University of Berne.

X-ray Powder Crystallography

Compounds **15**, **23** and **24** were obtained only in micro-crystalline form. Therefore, X-ray powder diffraction data were measured in transmission mode (0.3 mm rotating capillary) on a high resolution laboratory powder diffractometer (Stoe STADIP) using copper K α 1 radiation (1.5406 Å) and a curved germanium monochromator. Eight equivalent data sets were collected, each from 4 (**24**) or 6 (**15,23**) to 80° in 2 θ with steps of 0.1° and a counting time of 2800 (**23**), 8400 (**24**) and 11550 secs. (**15**) per step using a linear position sensitive detector (PSD). The latter is capable of measuring ca. 5° in 2 θ for each step. No decomposition was observed during the measurement. 367(726, 802) peaks of **23**(**15, 24**) were extracted from the profile using the program EXPO [151]. With EXPO the positions of the gold(I), chlorine, sulphur and nickel(II) (**24**) atoms could be identified. The approximate atomic positions of the lighter atoms such as carbon and nitrogen(oxygen) atoms of the ligands **15**, **23** (**24**) were located from difference Fourier maps using the program SHELXL-97 [152]. The ligand molecules were found to possess C_i symmetry. The obtained structural models of **24**(**15, 23**) were refined in GSAS [153] using the profile over the range $4^\circ(6^\circ) < 2\theta < 80^\circ$. After the initial refinement of the scale, background and unit cell constants, the atomic positions were refined using soft constraints consisting of C-C, C-N, C-S and N-O (**24**) bond distances and bond angles for the ligands while the coordination spheres around the gold(I) (**15, 23**) and nickel(II) (**24**) are freely refined. Hydrogen atoms were included in calculated positions to give better final agreement factors. Final refinement was carried out with low weighted soft constraints including all lighter atoms. The constraints could not be removed completely without reducing the stability of the refinement. The gold(I), sulphur and gold atoms of **23** were refined anisotropically while its remainder of the non-hydrogen bonds atoms and all atoms of **15**

and **24** were refined isotropically. In the final cycles of refinement the shifts in all parameters were less than their estimated standard deviations. Neutral scattering factors were used for all atoms. No corrections were made for absorption or preferred orientation effects. A second impurity phase was found in the powder diffraction pattern of **23** which was identified as cubic gold with $a = 4.802(2)$ Å. This known phase was refined together with the new structure of **23** in one single powder pattern. The final Rietveld plots of compounds **15**, **23** and **24** are given in the annex.

X-ray Single crystal Crystallography

Intensity data were measured either on a STOE AED2 four-circle diffractometer or on a STOE Imaging Plate diffractometer both using graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$). The structures were solved by Direct methods (n° structures) or Patterson heavy-atom technique (n° structures) using the program SHELXS-97 [152]. The program SHELXL-97 was used for refinement. The H atoms (with the exception of those of water molecules) were included in the refinement at geometrically calculated positions and allowed to ride on their parent atoms with $U_{iso} = xU_{eq}(\text{parent})$, where $x = 1.5$ for methyl H atoms and $x = 1.2$ for all other atoms. When H atoms of water molecules could be located from difference Fourier maps they were included in the refinement and either refined isotropically without any constraints or refined with the O-H and O...O distances restrained to be 0.9Å and 1.5Å, respectively. Weighted full-matrix least squares refinement on F^2 was used. Neutral atomic scattering factors are taken from International Tables for X-ray Crystallography [117b].

The values R1 and wR2 given in the tables (in annex) have been calculated as follows:

$$R1 = \frac{\| |F_o| - |F_c| \|}{|F_o|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(wF_o^4)}}$$

$$\text{with } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]; \quad P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

The goodness of fit ratio is given by:

$$GoF = \sqrt{\frac{w(F_o - F_c)^2}{n - p}}$$

with n = number of reflections, p = number of refined parameters.

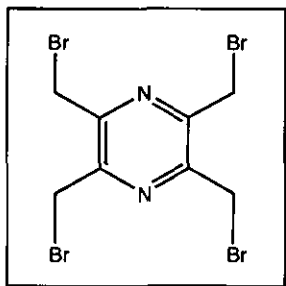
The figures were drawn using the programs PLUTO/PLATON [154] and ZORTEP [155].

Thermal ellipsoids (in annex) are at the 50 % probability level.

4.3 Ligands syntheses

4.3.1. Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(bromomethyl)pyrazine (TBr₄)

Compound TBr₄ was prepared by a modification of the procedure of M. Ferigo *et al.* [76].



A 2 l three necked-flask, equipped with a mechanical stirrer and a reflux condenser topped by a CaCl₂ drying tube, was charged with CCl₄ (1 l), 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine (28 g, 0.28 mol, Fluka, ≥98%) and well ground N-bromosuccinimide (150 g, 0.84 mol, Fluka, ~97%). The mixture was stirred vigorously and

heated to reflux. As soon as the reflux set in, the mixture was irradiated for 5 h with two 200 W lamps fitted at opposite sides at least 10 cm up the flask. The mixture was cooled firstly to room temperature and the floating succinimide filtered off. Then the orange filtrate was cooled overnight to 5 °C to crystallize the remaining traces of succinimide. This was also filtered off. The filtrate was evaporated and the residual orange oil dissolved in 50 ml of diethyl ether. This solution was cooled to 5 °C for at least one week, whereupon a white crystalline material deposited. The solid was filtered off, then recrystallized in Ethanol to give 7.87 g (8% yield) of TBr₄, mp 128-132 °C; *R_f* 0.54 (toluene/light petroleum, 10/1 v/v).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 4.69 (s, 8 H, Pz-CH₂-S) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) : δ = 150.41, 28.75 ppm.

Anal. for C₈H₈N₂Br₄ (*M_r* = 451.78 g/mol)

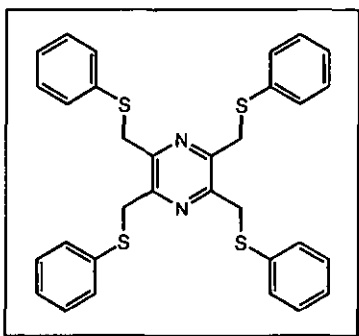
Calc. (%): C : 21.27 H : 1.79 N : 6.20

Found (%): C : 21.41 H : 1.72 N : 6.10

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 452 ($[M^+]$, 11.9), 371 (100), 292 (13.2), 211 (20.7), 131 (32.7), 92 (20.4), 65 (18.8).

IR (KBr disc): $\nu = 3030$ w, 2977 w, 1438 s, 1405 s, 1220 s, 1096 m, 923 w, 787 s, 731 m, 629 m, 596 w, 543 m, 445 cm^{-1} .

4.3.2 Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(phenylthiomethyl)pyrazine (T1)



To a solution of Ethanol (200 ml) containing the thiophenol sodium salt (4.10 g, 31 mmol, Fluka, ~97%) was added compound TBr_4 (1 g, 2.21 mmol). The mixture was heated at reflux, with stirring, for 5 h. After cooling in an ice bath, the white precipitate was filtered off, washed with some Ethanol, and dried under vacuum to give

1.14 g (90% yield) of **T1**, mp 113-115 °C, R_f 0.45 (solvent : CH_2Cl_2 , eluent : toluene/light petroleum, 10/1 v/v).

Suitable crystals for X-ray crystallographic analysis were prepared by diffusion of an equal volume of Ethanol into a concentrated CHCl_3 (4 ml) solution of **T1** in a 16 mm diameter glass tube.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.32$ -7.20 (m, 20 H, PhH); 4.20 (s, 8 H, Pz- CH_2 -S) ppm.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 149.21$, 134.92, 130.78, 128.96, 126.99, 37.51 ppm.

Anal. for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$ ($M_r = 568.86$ g/mol)

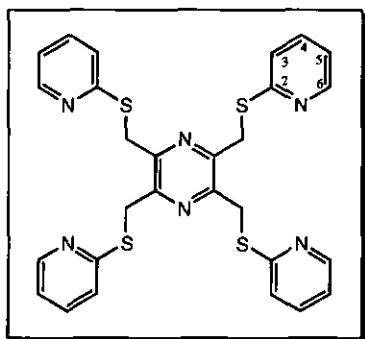
Calc. (%): C : 67.56 H : 4.97 N : 4.93 S : 22.54

Found (%): C : 67.43 H : 4.77 N : 4.96 S : 22.75

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 569 ($[M^+]$, 3.9), 459 (25.1), 349 (40.4), 316 (10.5), 241 (33.7), 218 (36.2), 110 (100), 84 (27.6), 77 (39.2), 65 (66.5).

IR (KBr disc): ν = 3053 w, 2899 w, 1941 vw, 1858vw, 1793 vw, 1730 vw, 1579 s, 1480 s, 1416 s, 1226 w, 1132 w, 1088 w, 1025 w, 883 w, 819 w, 780 w, 736 vs, 690 vs, 476 cm^{-1} .

4.3.3 Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(pyridinthiomethyl)pyrazine (T2)



To a magnetically stirred solution of 2-mercaptopyridine (4 g, 35.4 mmol, Aldrich, 99%) in CH_2Cl_2 (100 ml), was added compound TBr_4 (4 g, 8.85 mmol) and triethylamine (5ml, 35.4mmol, Fluka, $\geq 99.5\%$). The contents were heated at reflux for 30 min, cooled to room temperature, and diluted with CH_2Cl_2 (100 ml).

The organic solution was washed with water (3×30 ml) and a saturated solution of NaCl (1×30 ml), dried over anhydrous MgSO_4 and evaporated to dryness on a rotary evaporator after filtration. The resultant yellowish residue was recrystallized in acetonitrile and dried under vacuum to afford 4.56 g (90% yield) of **T2**, mp 149-150 °C, R_f 0.48 (solvent : CH_2Cl_2 , eluent : $\text{CHCl}_3/\text{MeCO}_2\text{Et}$, 7/5 v/v).

Suitable crystals for X-ray crystallographic analysis were prepared by diffusion of an equal volume of Ethanol into a concentrated CHCl_3 (4 ml) solution of **T2** in a 16 mm diameter glass tube.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.35 (ddd, $^3J_{(6,5)} = 4.9$, $^4J_{(6,4)} = 1.8$, $^5J_{(6,3)} = 0.9$, 4H, 6-PyH); 7.44 (ddd, $^3J_{(4,3)} = 8.1$, $^3J_{(4,5)} = 7.4$, $^4J_{(4,6)} = 1.9$, 4H, 4-PyH); 7.24 (ddd, $^3J_{(3,4)} = 8.1$,

${}^4J_{(3,5)} = {}^5J_{(3,6)} = 1.0$, 4H, 3-PyH) ; 6.95 (ddd, ${}^3J_{(5,4)} = 7.3$, ${}^3J_{(5,6)} = 4.9$, ${}^4J_{(5,3)} = 1.0$, 4H, 5-PyH) ; 4.80 (s, 8H, Pz-CH₂-S) ppm.

${}^{13}\text{C}$ -RMN (CDCl₃, 100 MHz) : $\delta = 159.01, 150.23, 149.88, 136.74, 122.65, 120.27, 33.88$ ppm.

Anal. for C₂₈H₂₄N₆S₄ (*M*_r = 572.82 g/mol)

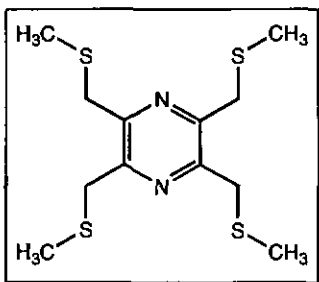
Calc. (%) : C : 58.71 H : 4.23 N : 14.68 S : 22.39

Found (%) : C : 58.76 H : 4.23 N : 14.68 S : 22.25

MS (EI, 70 eV), *m/z* (%) : 572([M⁺], 5.2), 462 (6.9), 428 (5.2), 351 (13.8), 318 (7.1), 240 (10.1), 187 (12.4), 156 (5.6), 111 (93.9), 78 (49.3), 67 (100), 51 (19.3), 44 (20.9), 36 (27.2).

IR (KBr disc) : $\nu = 3045$ w, 2973 w, 2937 w, 1579 vs, 1556 s, 1453 s, 1414 vs, 1289 w, 1244 w, 1124 vs, 1042 w, 987 w, 829 w, 754 vs, 723 ms, 492 w cm⁻¹.

4.3.4 Synthesis of 2,3,5,6-Tetrakis(methylthiomethyl)pyrazine (T3)



A mixture of sodium methanethiolate (0.94 g, 13 mmol, Fluka, ~95%) in Ethanol (50 ml) was added slowly and dropwise with stirring to a refluxed solution of compound TBr₄ (1.5 g, 3.32 mmol) in Ethanol (50 ml). Refluxing and stirring were continued for 4 h. The solvent was removed under

reduced pressure and the resultant residue diluted with CH₂Cl₂ (200 ml). The organic layer was washed with water (3 × 30 ml) and saturated NaCl (1 × 30 ml), dried over anhydrous MgSO₄ and then evaporated to dryness after filtration. The brown residue was washed with acetonitrile till this solvent became colourless, yielding ligand T3 which was further dried

under vacuum. Yield : 0.55 g (52%), mp 145-146 °C, R_f 0.48 (solvent : CH_2Cl_2 , eluent : toluene/ MeCO_2Et , 10/1 v/v).

Diffusion of an equal volume of Ethanol into a concentrated CHCl_3 (4 ml) solution of **T3** in a 16 mm diameter glass tube yielded suitable crystals for X-ray diffraction studies.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ = 3.97 (s, 8H, Pz- CH_2 -S), 2.13 (s, 12H, S- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) : δ = 149.50, 35.89, 15.65 ppm.

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ (M_r = 320.58 g/mol)

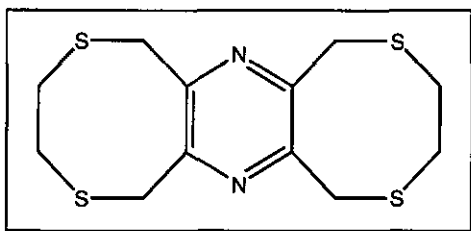
Calc. (%) : C : 44.96 H : 6.30 N : 8.74 S : 40.00

Found (%) : C : 44.65 H : 6.24 N : 8.76 S : 40.03

MS (EI, 70 eV), m/z (%) : 320 ($[\text{M}^+]$, 89.4), 274 (95.2), 257 (50.1), 227 (100), 210 (25.4), 194 (37.9), 181 (54.2), 164 (29.2), 135 (28.1), 97 (23.8).

IR (KBr disc) : ν = 2967 w, 2915 w, 1425 ms, 1394 vs, 1311 w, 1248 w, 1218 s, 1120 ms, 988 ms, 903 w, 795 w, 754 w, 720 w), 679 w, 484 cm^{-1} .

4.3.5 Synthesis of 2,5,8,11-Tetrathia-[6.6](2,3,5,6)-pyrazinophane (**T4**)



A 500 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser, a 50 ml addition funnel, and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an

atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. Then well ground Cs_2CO_3 (3.52 g, 10.80 mmol, Fluka, $\geq 99\%$) was suspended in DMF (250 ml) in the flask. To this well stirred suspension was added slowly dropwise through the addition funnel, a solution of compound **TBr₄** (1 g, 2.21 mmol) and 1,2-Ethanedithiol (0.4 ml, 4.76 mmol, $\geq 98\%$)

respectively dissolved in DMF (50 ml), at a rate of about 10 ml/h. The mixture was stirred for a further 20 h and then filtered. The orange filtrate was evaporated under reduced pressure. The residue was extracted into CH_2Cl_2 (300 ml) washed with water (3×30 ml), dried over anhydrous MgSO_4 and then evaporated to dryness after filtration. The resultant residue was chromatographed over deactivated silica gel using CH_2Cl_2 as eluent. The main eluted fraction was evaporated to give a white solid which was dried under vacuum to obtain 0.35 g (50% yield) of pure **T4**; mp 268-271 °C (with decomposition).

The slow evaporation of a solution of **T4** in CHCl_3 in a 5 mm diameter glass tube gave a colourless crystalline material.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.08$ (s, 8H, Pz- CH_2 -S), 2.92 (s, 8H, S- CH_2 - CH_2 -S)

ppm. ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 151.15, 34.40, 34.09$ ppm.

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$ ($M_r = 316.54$ g/mol)

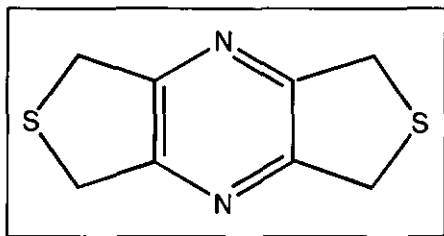
Calc. (%): C : 45.53 H : 5.09 N : 8.85 S : 40.52

Found (%): C : 45.34 H : 5.30 N : 8.68 S : 40.33

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 316 ([M⁺], 98.7), 257 (61.7), 195 (48.7), 165 (36.6), 123 (29), 105 (46.1), 92 (31.9), 61 (89.5), 52 (100).

IR (KBr disc): $\nu = 2942$ w, 2910 w, 1444 s, 1406 s, 1386 vs, 1253 w, 1227 w, 1163 w, 1099 s, 925 w, 854 w, 834 w, 798 w, 741 w, 691 w, 627 w, 499 w cm^{-1} .

4.3.6 Synthesis of 2,5-Dithia-[3.3](2,3,5,6)-pyrazinophane (T5)



Well ground $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.06 g, 4.42 mmol, Aldrich, 99%) was dissolved in a solution of $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (100 ml, 1/1 v/v) in a three-necked flask (500 ml) equipped with a reflux condenser topped

by a CaCl_2 drying tube, an addition funnel (50 ml), and a magnetic stirring bar. To this mixture was added slowly through the addition funnel, a solution of compound TBr_4 (1 g, 2.21 mmol) in CH_2Cl_2 (25 ml). The reaction mixture was stirred vigorously for 3 h. Removal of the solvent resulted in a brown residue that was extracted into CH_2Cl_2 (200 ml), washed with water (3×30 ml) dried over anhydrous MgSO_4 and then evaporated to dryness after filtration. The resultant residue was chromatographed over deactivated silica gel using CH_2Cl_2 as eluent. The main eluted fraction was evaporated to give a white solid which was dried under vacuum to obtain 0.20 g (46% yield) of pure T5; mp 245-248 °C (with decomposition).

Colourless elongated crystals was formed from a concentrated solution of pure T5 in CH_2Cl_2 , after standing for 1 week at 5 °C.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.22$ (s, 8H, Pz- CH_2 -S) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 152.30, 34.44$ ppm.

Anal. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ ($M_r = 196.30$ g/mol)

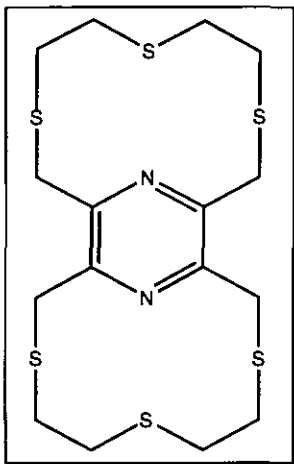
Calc. (%): C: 48.95 H: 4.11 N: 14.27 S: 32.67

Found (%): C: 49.02 H: 4.23 N: 14.04 S: 32.60

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 196 ($[\text{M}^+]$, 100), 181 (3.1), 163 (11.9), 150 (14.4), 124 (12.3), 110 (12.6), 97 (12.7), 86 (18.7), 84 (26.9), 58 (19.5), 49 (31.5).

IR (KBr disc) : $\nu = 2937$ w, 2912 w, 1441 w, 1382 vs, 1250 w, 1174 w, 1141 s, 869 w, 748 w, 425 w cm^{-1} .

4.3.7. Synthesis of 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,6,3,5)-pyrazinophane (T6)



A 500 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser, a 50 ml addition funnel, and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. KOH (0.62 g, 11 mmol) was dissolved in a solution of MeOH/CH₂Cl₂ (250 ml, 1/1 v/v) in the flask. To this well stirred mixture was added slowly dropwise through the addition funnel, a solution of compound TBr₄ (1 g, 2.21 mmol) and bis-(2-mercaptoethyl)sulfide (0.6 ml, 4.42 mmol, $\geq 95\%$) respectively dissolved in CH₂Cl₂ (25 ml), at a rate of about 10 ml/h. The mixture was stirred for a further 20 h. The reaction mixture was taken to dryness on a rotary evaporator. The residue was extracted into CH₂Cl₂ (300 ml) washed with water (3 \times 30 ml) dried over anhydrous MgSO₄ and then evaporated to dryness after filtration. The resultant yellowish solid was chromatographed over deactivated silica gel using CH₂Cl₂ as eluent. The main eluted fraction was evaporated to give a white solid which was dried under vacuum to obtain 0.42 g (43% yield) of pure T6; mp 308-311 °C (with decomposition).

The slow evaporation of a solution of pure T6 in CHCl₃ in a 5 mm diameter glass tube gave a colourless crystalline material after about 1 month.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : $\delta = 4.17$ (s, 8H, Pz- CH_2 -S), 2.73-2.49 (m, 16H, S- CH_2 - CH_2 -S) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) : $\delta = 149.55, 32.12, 32.08, 30.85$ ppm.

Anal. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_6$ ($M_r = 436.78$ g/mol)

Calc. (%) : C : 44.00 H : 5.55 N : 6.42 S : 44.13

Found (%) : C : 43.48 H : 5.25 N : 6.40 S : 44.34

MS (EI, 70 eV), m/z (%) : 436 ($[\text{M}^+]$, 27.9), 377 (5.1), 317 (3.8), 285 (6.4), 253 (4.9), 227 (7.7), 195 (33.4), 165 (33.6), 124 (32.7), 92 (36.8), 87 (45.1), 64 (43.9), 61 (100).

IR (KBr disc) : $\nu = 2930$ s, 1423 vs, 1397 vs, 1277 w, 1206 w, 1189 s, 1106 w, 947 w, 795 ms, 760 ms, 689 ms, 482 ms cm^{-1} .

4.4 Complexes preparation

4.4.1 Complexes with ligand T1

4.4.1.1 $\{[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{T1})]\}_n$ (1)

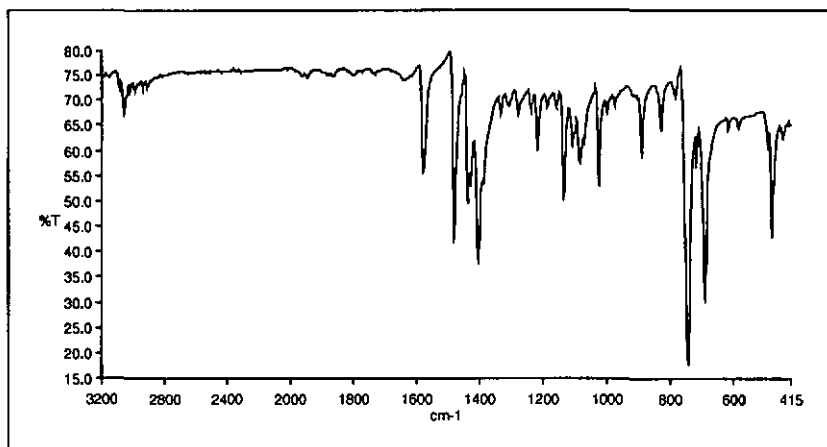
A solution of T1 (40 mg, 0.07 mmol) in THF (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuBr_2 (16 mg, 0.07 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed under an atmosphere of nitrogen and left in the dark at room temperature for at least 3 weeks, whereupon crystals of complex 1 were isolated from the bottom of the tube.

Anal. for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ($M_r = 855.76$ g/mol)

Calc. (%) : C : 44.91 H : 3.31 N : 3.27 S : 14.99

Found (%) : C : 44.80 H : 3.30 N : 3.21 S : 15.19

IR (KBr disc) : $\nu = 3057$ vw, 1580 m, 1482 s, 1440 m, 1406 s, 1218 vw, 1135 w, 1085 w, 1024 w, 889 w, 828 vw, 742 vs, 688 s, 476 m cm^{-1} .



4.4.1.2 $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T1})]\}_n$ (2)

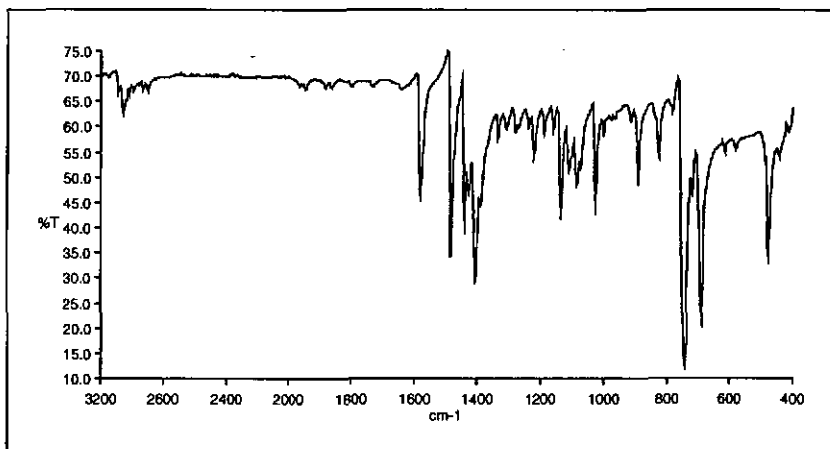
A solution of **T1** (50 mg, 0.09 mmol) in CH_2Cl_2 (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuI (17 mg, 0.09 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed under an atmosphere of nitrogen and left in the dark at room temperature for about two months, whereupon crystals of complex 2 were isolated from the bottom of the tube.

Anal. for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{I}_2$ ($M_r = 949.78$ g/mol)

Calc. (%): C : 40.46 H : 2.98 N : 2.95 S : 13.50

Found (%): C : 40.79 H : 2.98 N : 2.97 S : 13.75

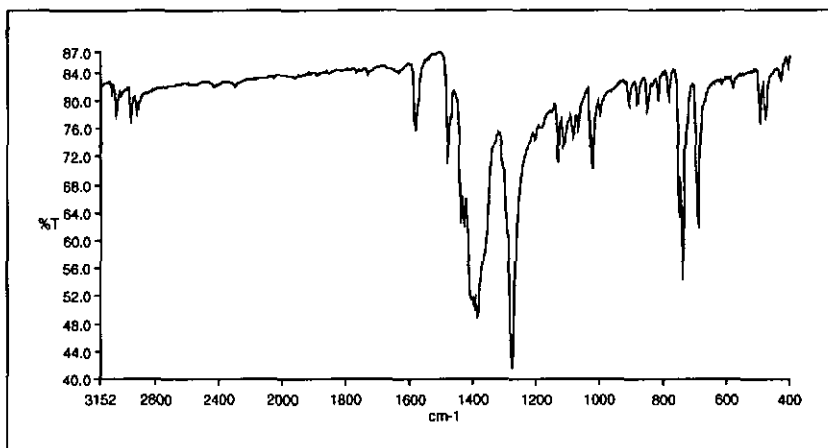
IR (KBr disc) : $\nu = 3057$ vw, 1579 m, 1481 s, 1439 m, 1405 s, 1220 vw, 1134 w, 1084 w, 1024 w, 889 w, 824 w, 741 vs, 688 s, 475 m cm^{-1} .



4.4.1.3 $\{[Ag_2(NO_3)_2(TI)]\}_n$ (**3**)

A solution of **T1** (50 mg, 0.09 mmol) in THF (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of $AgNO_3$ (15 mg, 0.09 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 3 weeks, whereupon yellowish brick-like crystals of complex **3** were isolated from the bottom of the tube.

IR (KBr disc) : $\nu = 3053$ vw, 2962 vw, 2927 vw, 1583 w, 1480 w, 1386 bs, 1278 vs, 1133 vw, 1023 w, 850 vw, 738 s, 690 m, 495 vw, 478 vw cm^{-1} .



4.4.1.4 [Hg₂Br₄(T1)] (4)

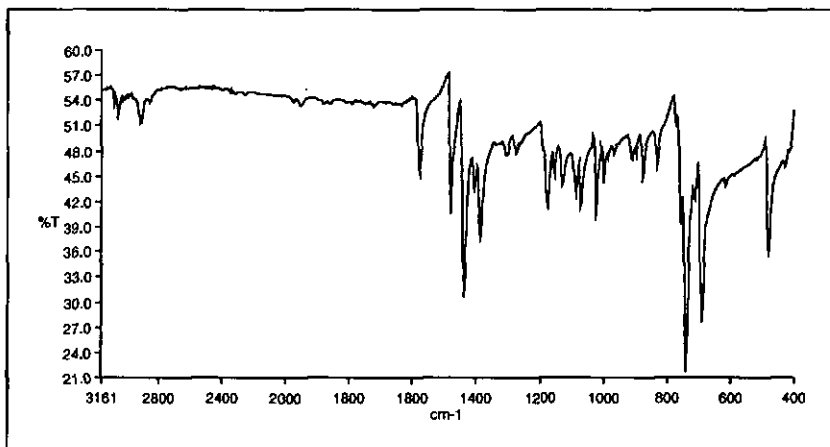
A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To T1 (50 mg, 0.09 mmol) plus HgBr₂ (50 mg, 0.14 mmol) was added with stirring 20 ml of MeCN. The mixture was refluxed for 30 mn and then quickly filtered. After slow evaporation of the yellow filtrate, rod-like crystals of complex 4 were collected and dried in air.

Anal. for C₃₂H₂₈N₂S₄Hg₂Br₄ (*M_r* = 1289.64 g/mol)

Calc. (%): C : 29.80 H : 2.19 N : 2.17 S : 9.94

Found (%): C : 30.21 H : 2.19 N : 2.21 S : 9.82

IR (KBr disc) : ν = 3052 vw, 2904 vw, 1578 w, 1479 m, 1438 s, 1386 m, 1175 w, 1070 w, 1022 w, 875 vw, 830 vw, 737 vs, 687 s, 478 m cm⁻¹.



4.4.2 Complexes with ligand T2

4.4.2.1 [Cu₂I₂(T2)] (5)

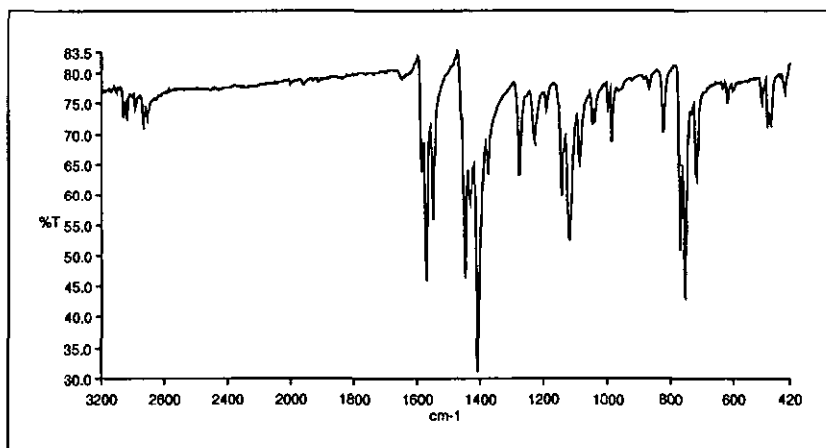
A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser, a 50 ml addition funnel, and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To a refluxed solution of T2 (50 mg, 0.09 mmol) in MeCN (30 ml) was added dropwise a solution of CuI (70 mg, 0.36 mmol) in MeCN (10 ml). The mixture was refluxed for 1 mn before a precipitation sets in, and then quickly filtered. After slow evaporation of the orange filtrate, deep red crystals of complex 5 were collected and dried in air.

Anal. for C₂₈H₂₄N₆S₄Cu₂I₂ (*M_r* = 953.74 g/mol)

Calc. (%): C : 35.26 H : 2.54 N : 8.81 S : 13.45

Found (%): C : 35.09 H : 2.51 N : 8.71 S : 13.60

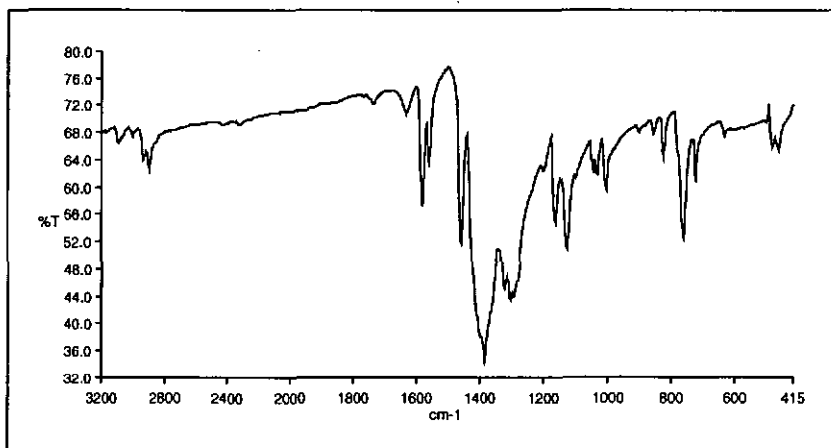
IR (KBr disc) : ν = 3039 vw, 2935 vw, 1574 m, 1551 m, 1451 m, 1411 s, 1278 w, 1232 w, 1145 w, 1121 m, 1088 w, 986 vw, 823 vw, 770 m, 754 m, 720 w, 492 w, 438 vw cm⁻¹.



4.4.2.2 $\{[Ag_3(NO_3)_2(T2)](NO_3)(H_2O)_{0.5}\}_n$ (6)

A solution of T2 (50 mg, 0.09 mmol) in $CHCl_3$ (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of $AgNO_3$ (15 mg, 0.09 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 2 weeks, whereupon pale yellow crystals of complex 6 were isolated at the interface between the two solutions.

IR (KBr disc) : $\nu = 3097$ vw, 2899 vw, 1581 m, 1562 w, 1460 m, 1386 bs, 1305 bs, 1163 w, 1126 w, 1032 vw, 1004 vw, 825 vw, 759 m, 723 vw, 461vw cm^{-1} .



4.4.2.3 [Hg₂I₄(T₂)] (7)

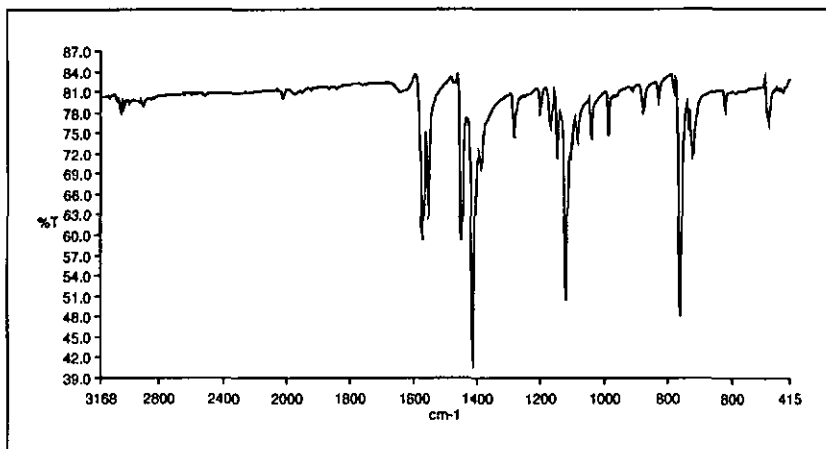
A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To T₂ (40 mg, 0.07 mmol) plus HgI₂ (50 mg, 0.11 mmol) was added with stirring 20 ml of MeCN. The mixture was refluxed for 10 mn before a precipitation sets in, and then quickly filtered. After slow evaporation of the yellow filtrate, yellow needle-like crystals of complex 7 were collected and dried in air.

Anal. for C₂₈H₂₄N₆S₄Hg₂I₄ ($M_r = 1481.64$ g/mol)

Calc. (%): C : 22.70 H : 1.64 N : 5.67 S : 8.66

Found (%): C : 23.35 H : 1.65 N : 5.67 S : 8.80

IR (KBr disc): $\nu = 3042$ vw, 1572 m, 1555m, 1448 m, 1414 vs, 1284 vw, 1171vw, 1149 vw, 1121 s, 1041 vw, 987 vw, 876 vw, 762 s, 723 w, 620 vw, 481 w cm⁻¹.



4.4.3 Complexes with ligand T3

4.4.3.1 [Cu₂Br₄(T3)] (8)

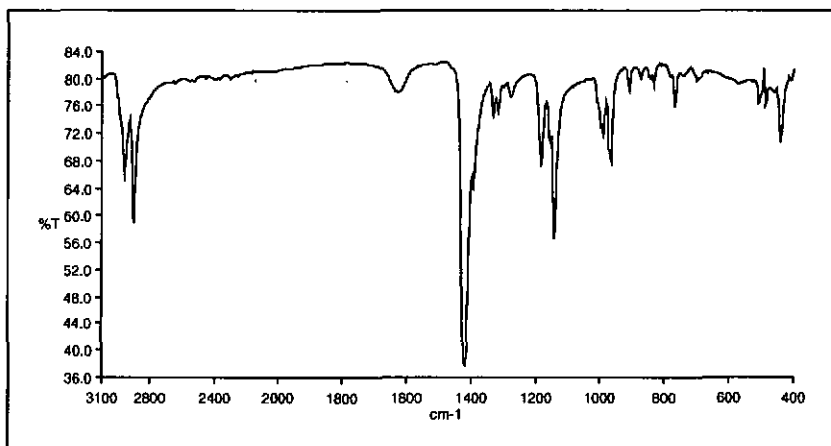
A solution of T3 (20 mg, 0.06 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuBr₂ (13 mg, 0.06 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 2 weeks, whereupon deep red crystals of complex 8 were isolated at the interface between the two solutions.

Anal. for C₁₂H₂₀N₂S₄Cu₂Br₄ (*M_r* = 767.28 g/mol)

Calc. (%): C : 18.78 H : 2.63 N : 3.65

Found (%): C : 18.98 H : 2.53 N : 3.61

IR (KBr disc): ν = 2959 w, 2903 m, 1421 vs, 1331 vw, 1218 w, 1181 w, 1140 m, 990 w, 966 w, 767 vw, 440 vw cm⁻¹.



4.4.3.2 $[\text{Ag}(\text{T3})](\text{NO}_3)_n$ (9)

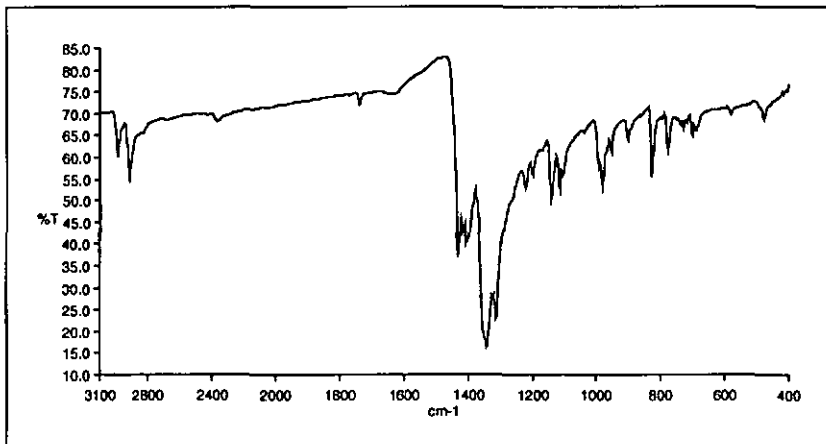
A solution of T3 (50 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of AgNO_3 (27 mg, 0.16 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 2 weeks, whereupon yellow crystals of complex 9 were isolated at the interface between the two solutions.

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_4\text{Ag}$ ($M_r = 490.46$ g/mol)

Calc. (%): C : 29.39 H : 4.12 N : 8.57

Found (%): C : 29.27 H : 4.02 N : 8.54

IR (KBr disc) : $\nu = 2985$ w, 2912 w, 1406 bm, 1341 bs, 1141 w, 1115 w, 982 w, 828 w, 777 w, 701 vw, 478 vw cm^{-1} .



4.4.3.3 [Hg₂Br₄(T3)] (10)

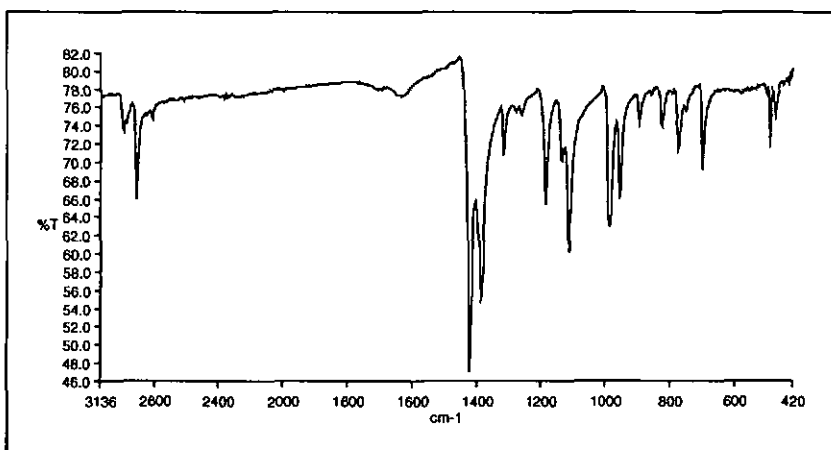
A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To T3 (50 mg, 0.16 mmol) plus HgBr₂ (86 mg, 0.24 mmol) was added with stirring 20 ml of MeCN. The mixture was refluxed for 3h mn and then quickly filtered. After slow evaporation of the filtrate, colourless crystals of complex **10** were collected and dried in air.

Anal. for C₁₂H₂₀N₂S₄Hg₂Br₄ (*M_r* = 1041.36 g/mol)

Calc. (%): C : 13.84 H : 1.94 N : 2.69

Found (%): C : 13.89 H : 1.92 N : 2.58

IR (KBr disc): ν = 2994 vw, 2908 w, 1421 vs, 1385 s, 1318 w, 1185 w, 1113 m, 987 m, 956 w, 898 vw, 827 vw, 775 w, 700 w, 492 vw, 476 vw cm⁻¹.



4.4.3.4 [Hg₂L₄(T₃)] (11)

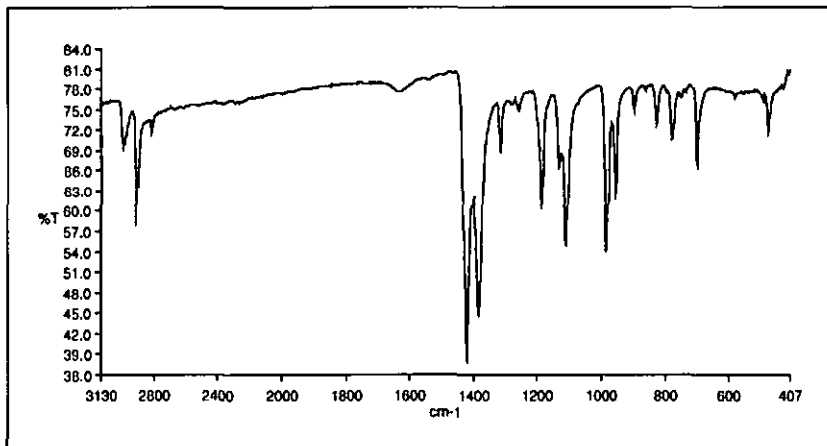
In a similar procedure to that described above for **10**, reaction of **T3** (60 mg, 0.19 mmol) with HgI₂ (132 mg, 0.29 mmol) in MeCN (30 ml) refluxed for 2 h, gave complex **11** as colourless elongated crystals.

Anal. for C₁₂H₂₀N₂S₄Hg₂L₄ (*M_r* = 1229.40 g/mol)

Calc. (%): C : 11.72 H : 1.64 N : 2.28

Found (%): C : 11.42 H : 1.55 N : 2.04

IR (KBr disc): ν = 2990 w, 2909 w, 1420 vs, 1384 s, 1316 w, 1187 w, 1111 m, 984 m, 955 w, 897 vw, 826 vw, 778 w, 700 w, 476 vw cm⁻¹.



4.4.4 Complexes with ligand T4

4.4.4.1 $\{[\text{CuBr}_2(\text{T4})]\}_n$ (12)

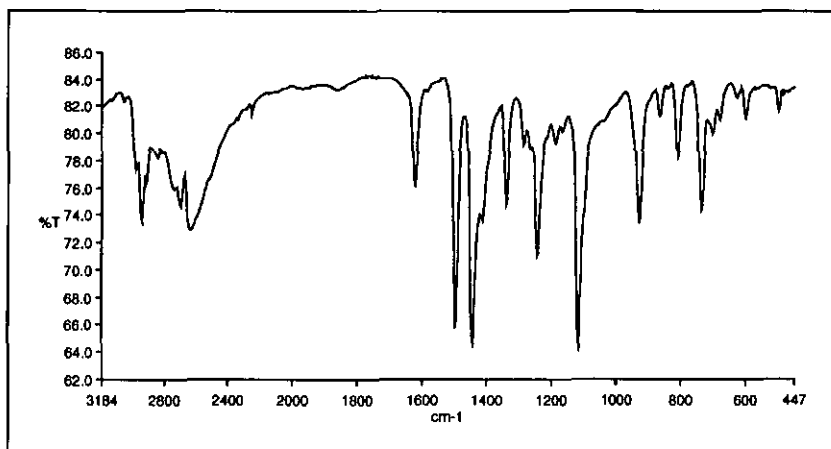
A solution of **T4** (20 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuBr_2 (13 mg, 0.06 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 3 weeks, whereupon deep red crystals of complex **12** were isolated at the interface between the two solutions.

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{CuBr}_2$ ($M_r = 539.89$ g/mol)

Calc. (%): C : 26.69 H : 2.99 N : 5.19

Found (%): C : 25.10 H : 3.18 N : 5.02

IR (KBr disc) : $\nu = 2937$ w, 2695 w, 2633 bm, 1620 w, 1494 s, 1442 vs, 1338 w, 1242 m, 1115 vs, 927 m, 863 vw, 807 w, 734 m, 597 vw, 495 vw cm^{-1} .



4.4.4.2 $[[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{T4})]]_n$ (**13**)

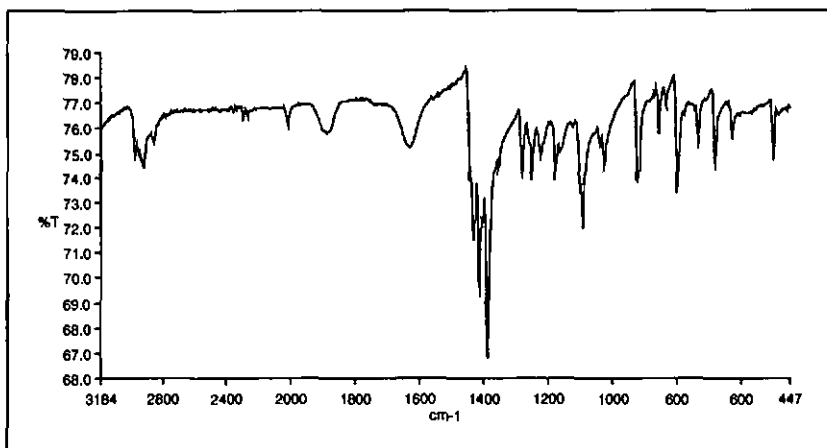
A solution of **T4** (20 mg, 0.06 mmol) in CHCl_3 (10 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuI (11 mg, 0.06 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed under an atmosphere of nitrogen and left in the dark at room temperature for at least 3 weeks, whereupon pale yellow crystals of complex **13** were isolated at the interface between the two solutions.

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cu}_2\text{I}_2$ ($M_r = 697.46$ g/mol)

Calc. (%): C : 20.66 H : 2.32 N : 4.02

Found (%): C : 20.90 H : 2.31 N : 3.93

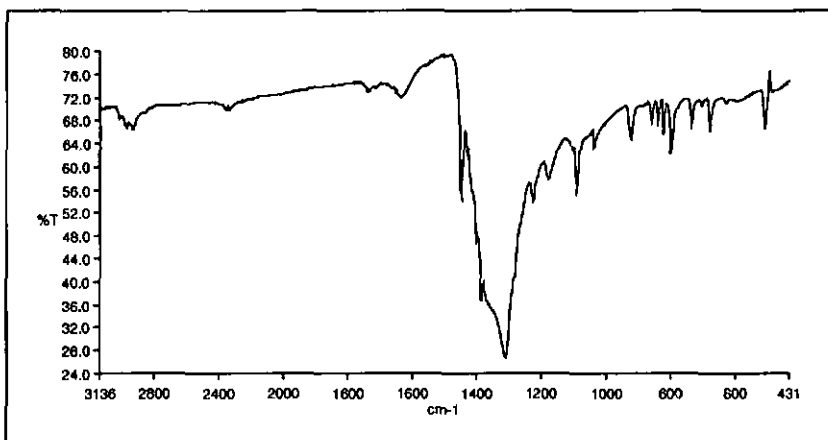
IR (KBr disc): $\nu = 2920$ w, 1431 w, 1413 w, 1388 s, 1281 vw, 1251 vw, 1178 vw, 1191 w, 1026 vw, 919 w, 856 vw, 798 w, 734 vw, 681 w, 628 vw, 500 w cm^{-1} .



4.4.4.3 $\{[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{T4})]\}_n$ (14)

Colourless crystals of complex **14** were obtained by the same procedure as above for **12**, using AgNO_3 (10 mg, 0.06 mmol) instead of CuBr_2 .

IR (KBr disc) : $\nu = 2932$ vw, 1447 w, 1310 bs, 1224 vw, 1176 vw, 1088 w, 922 w, 797 w, 734 vw, 677 vw, 507 w cm^{-1} .



4.4.4.4 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{T4})]_n$ (**15**)

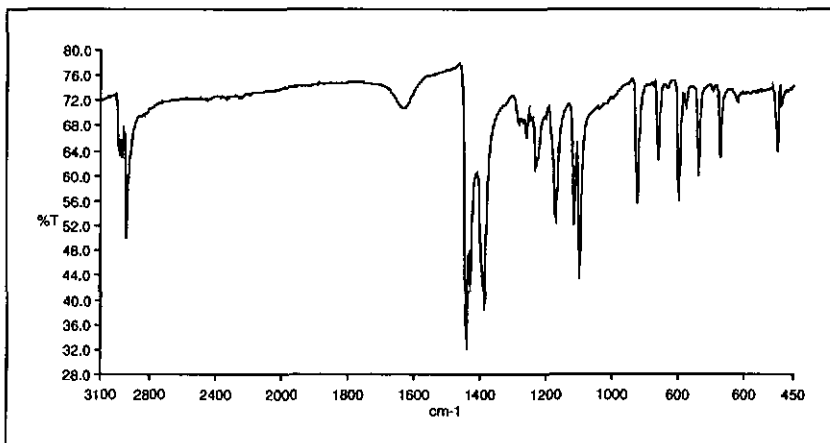
Using solutions of **T4** (20 mg, 0.06 mmol) in CHCl_3 (10 ml) and $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$ (18 mg, 0.06 mmol) in MeCN (5 ml). Colourless crystals of complex **15** was obtained by the procedure analogous to the one described above for **12**.

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{Au}_2\text{Cl}_2$ ($M_r = 781.38$ g/mol)

Calc. (%): C : 18.44 H : 2.07 N : 3.59

Found (%): C : 18.49 H : 2.05 N : 3.45

IR (KBr disc) : $\nu = 2985$ vw, 2940 w, 1440 s, 1386 s, 1259 vw, 1230 w, 1170 w, 1114 w, 1097 m, 922 m, 860 w, 797 m, 737 w, 670 w, 497 w cm^{-1} .

**4.4.4.5** $[\text{HgI}_2(\text{T4})]$ (**16**)

A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser, a 50 ml addition funnel, and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To a refluxed solution of **T4** (10 mg, 0.03 mmol) in CHCl_3 (10 ml) was added dropwise through the addition funnel, a solution of HgI_2 (14 mg, 0.03 mmol) in MeCN (10 ml). The mixture was refluxed for 1 h and then

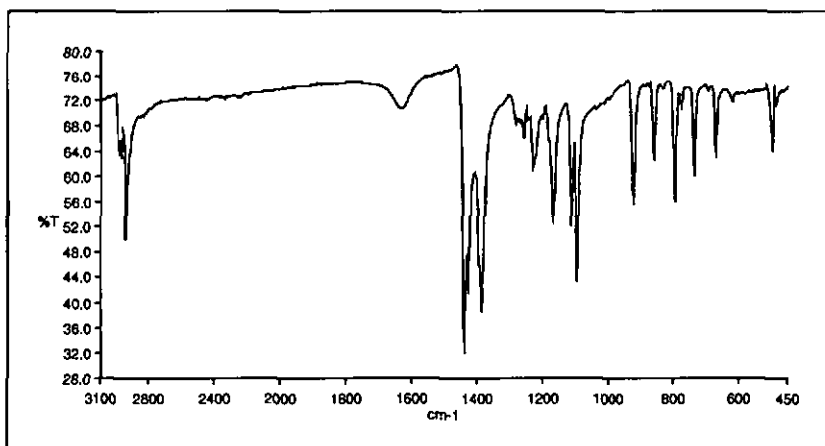
quickly filtered. After slow evaporation of the filtrate, pale yellow crystals of complex **16** were collected and dried in air.

Anal. for $C_{12}H_{16}N_2S_4HgI_2$ ($M_r = 770.95$ g/mol)

Calc. (%): C : 18.69 H : 2.10 N : 3.64

Found (%): C : 19.54 H : 2.15 N : 3.53

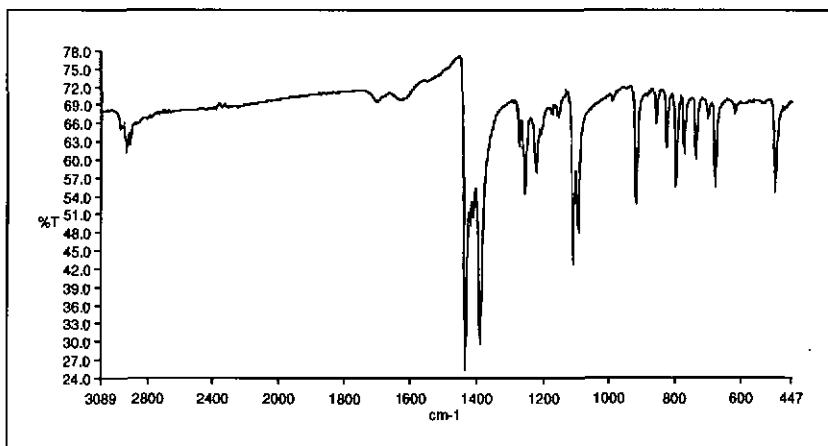
IR (KBr disc): $\nu = 2912$ vw, 1445 m, 1386 s, 1259 w, 1228 w, 1145 vw, 1104 s, 920 w, 856 w, 802 w, 742 w, 684 w, 503 w cm^{-1} .



4.4.4.6 $[Hg_2I_4(T4)]$ (**17**)

Complex **17** was obtained by the same procedure as above for **16**, but using a solution of HgI_2 (27 mg, 0.06 mmol) in THF (10 ml).

IR (KBr disc): $\nu = 2927$ vw, 1436 s, 1391 s, 1256 w, 1224 w, 1110 m, 1094 m, 918 m, 858 w, 826 w, 798 w, 774 w, 738 w, 679 w, 497 w cm^{-1} .



4.4.4.7 $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{T4})]\}_n$ (**18**)

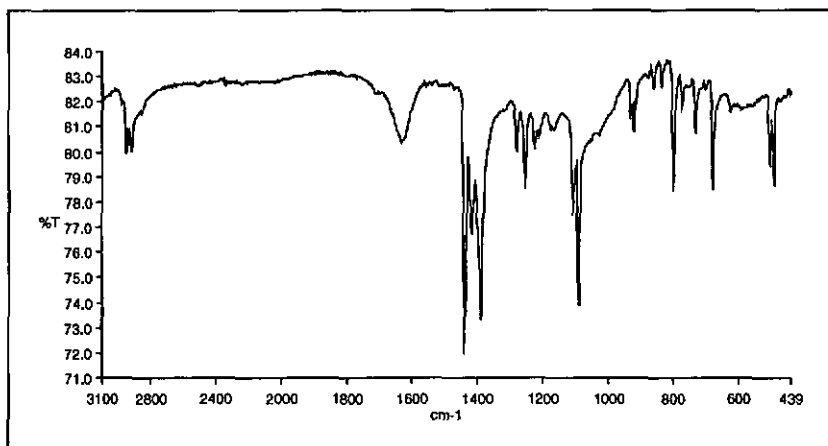
Colourless crystals of complex **18** was obtained by the procedure analogous to the one described above for **12**, but using solutions of **T4** (10 mg, 0.03 mmol) in CHCl_3 (5 ml) and HgBr_2 (11 mg, 0.03 mmol) in MeCN (5 ml).

Anal. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ($M_r = 877.52$ g/mol)

Calc. (%): C : 16.42 H : 1.84 N : 3.19

Found (%): C : 15.07 H : 1.65 N : 2.68

IR (KBr disc): $\nu = 2951$ w, 1440 s, 1417 w, 1390 s, 1281 vw, 1255 w, 1222 vw, 1109 w, 1091 s, 920 w, 800 m, 732 w, 679 m, 504 w, 492 w cm^{-1} .



4.4.5 Complexes with ligand T5

4.4.5.1 $\{[\text{CuBr}_2(\text{T5})]\}_n$ (19)

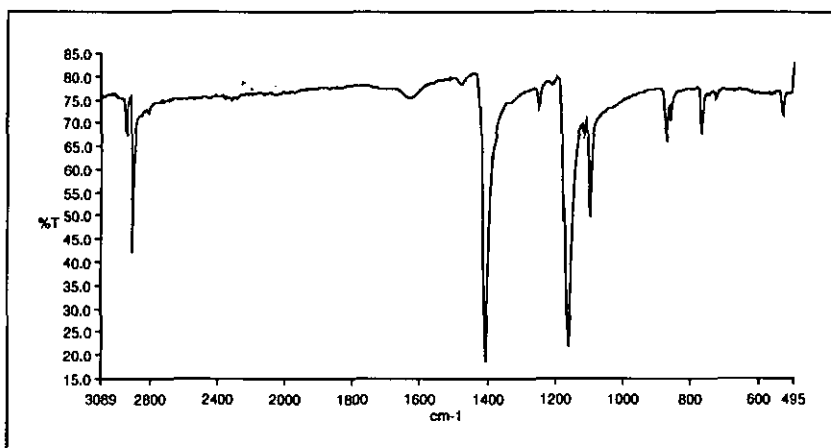
A solution of T5 (15 mg, 0.08 mmol) in THF (5 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuBr_2 (18 mg, 0.08 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 2 weeks, whereupon brown crystals of complex 19 were isolated in the buffer zone.

Anal. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{CuBr}_2$ ($M_r = 419.65$ g/mol)

Calc. (%): C : 22.90 H : 1.93 N : 6.68

Found (%): C : 22.71 H : 1.92 N : 6.55

IR (KBr disc): $\nu = 2939$ vw, 2902 w, 1407 vs, 1248 vw, 1162 vs, 1099 w, 872 w, 767 w, 527 vw cm^{-1} .



4.4.5.2 $[[\text{CuCl}_2(\text{T5})]]_n$ (20)

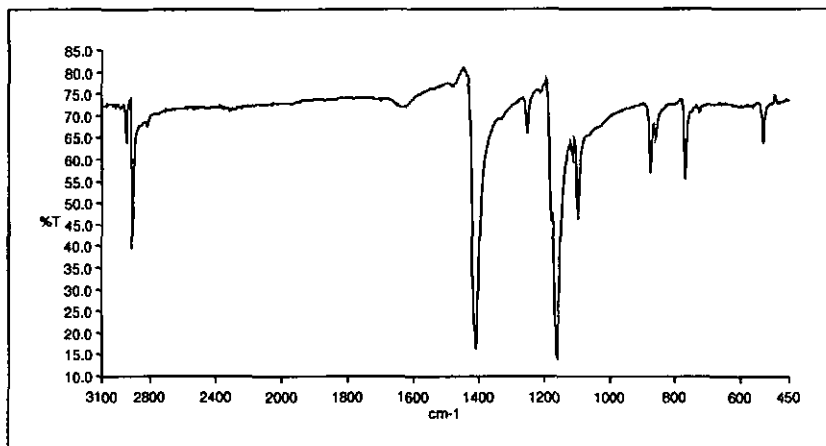
Brown crystals of complex **20** was isolated by the similar procedure as described above for **19**, but using **T5** (15 mg, 0.08 mmol) and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14 mg, 0.08 mmol).

Anal. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{CuCl}_2$ ($M_r = 330.75$ g/mol)

Calc. (%): C : 29.10 H : 2.44 N : 8.47

Found (%): C : 29.60 H : 2.49 N : 8.78

IR (KBr disc): $\nu = 2946$ vw, 2908 w, 1408 vs, 1251 vw, 1162 vs, 1098 w, 873 w, 767 w, 528 vw cm^{-1} .



4.4.5.3 $\{[Cu_4I_4(T5)]\}_n$ (**21**)

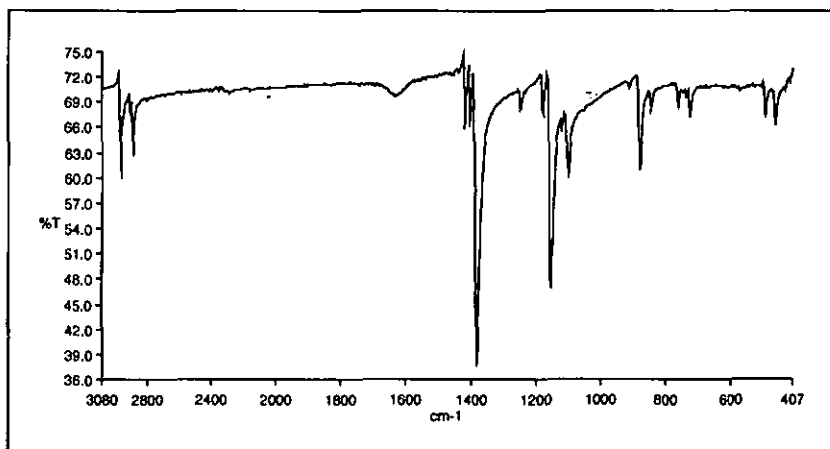
A solution of **T5** (15 mg, 0.08 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of CuI (15 mg, 0.08 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed under an atmosphere of nitrogen and left in the dark at room temperature for at least 2 weeks, whereupon deep orange crystals of complex **21** were isolated in the buffer zone.

Anal. for $C_8H_8N_2S_2Cu_4I_4$ ($M_r = 958.14$ g/mol)

Calc. (%): C : 10.03 H : 0.84 N : 2.92 S : 6.69

Found (%): C : 10.12 H : 0.80 N : 2.82 S : 6.67

IR (KBr disc): $\nu = 2964$ w, 2886 w, 1417 w, 1401 w, 1382 vs, 1246 vw, 1179 vw, 1154 s, 1101 w, 880 w, 845 vw, 763 vw, 726 vw, 491 vw, 460 vw cm^{-1} .



4.4.5.4 $\{[Ag(NO_3)(T5)]\}_n$ (22)

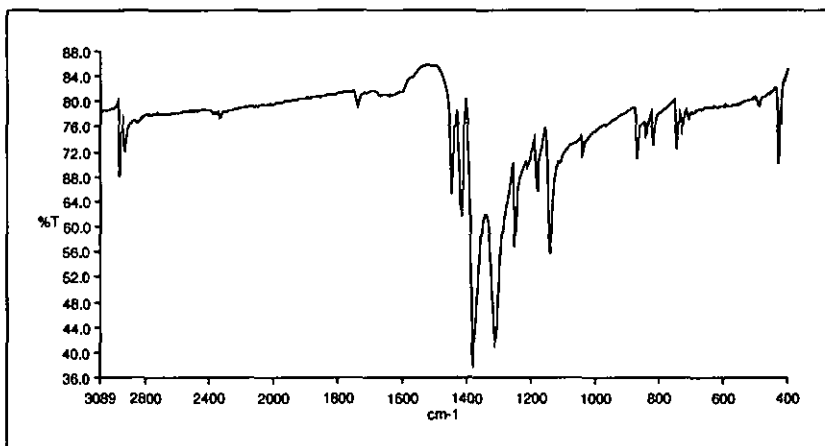
Using T5 (15 mg, 0.08 mmol) and $AgNO_3$ (14 mg, 0.08 mmol), colourless needle crystals of complex **22** was isolated by the similar procedure as described above for **19**, except that the glass tube was sealed under an atmosphere of nitrogen.

Anal. for $C_8H_8N_3O_3S_2Ag$ ($M_r = 366.18$ g/mol)

Calc. (%): C : 26.24 H : 2.21 N : 11.48 S : 17.51

Found (%): C : 26.27 H : 2.10 N : 11.29 S : 17.19

IR (KBr disc): $\nu = 2965$ w, 2932 w, 1446 w, 1417 w, 1381 s, 1313 s, 1250 w, 1142 w, 1039 vw, 867 w, 818 w, 745 w, 427 w cm^{-1} .



4.4.5.5 $[(\text{ClAu}(\text{T5})\text{AuCl})_n]$ (**23**)

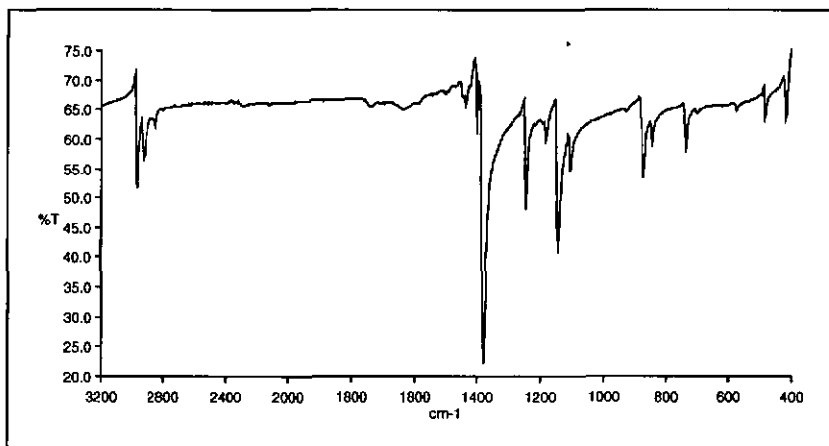
Using solutions of **T5** (15 mg, 0.08 mmol) in CHCl_3 (5 ml) and $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$ (24 mg, 0.08 mmol) in MeCN (5 ml), small greyish crystals of complex **23** were isolated by the similar procedure as described above for **19**.

Anal. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2$ ($M_r = 661.14$ g/mol)

Calc. (%): C : 14.53 H : 1.22 N : 4.24 S : 9.70

Found (%): C : 14.57 H : 1.18 N : 4.03 S : 6.21

IR (KBr disc) : $\nu = 2972$ w, 2931 w, 1438 vw, 1401 vw, 1380 s, 1246 w, 1182 vw, 1143 m, 1105 vw, 871 w, 736 vw, 486 vw, 419 vw cm^{-1} .



4.4.6 Complexes with ligand T6

4.4.6.1 $[(\text{NO}_3)_2\text{Ni}(\text{T6})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ (**24**)

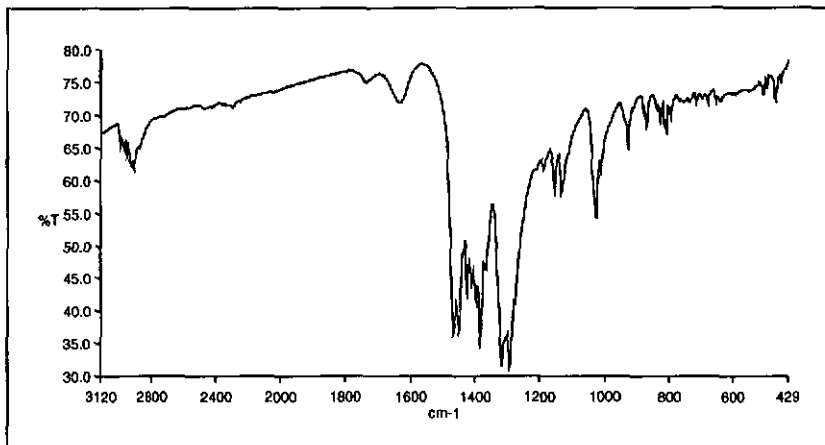
A solution of T6 (15 mg, 0.03 mmol) in CHCl_3 (10 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a buffer zone. Then a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg, 0.03 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 3 weeks, whereupon small pale blue crystals of complex **24** were isolated in the buffer zone.

Anal. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_6\text{O}_{12}\text{Ni}_2$ ($M_r = 802.22$ g/mol)

Calc. (%): C : 23.95 H : 3.02 N : 10.48 S : 23.98

Found (%): C : 24.49 H : 3.02 N : 10.51 S : 22.61

IR (KBr disc): $\nu = 2914$ w, 1466 bs, 1384 bs, 1291 bs, 1153 w, 1132 w, 1027 w, 928 w, 871 vw, 809 vw, 505 vw, 467 vw cm^{-1} .



4.4.6.2 [Cu₂Br₂(T6)]Br₂ (25)

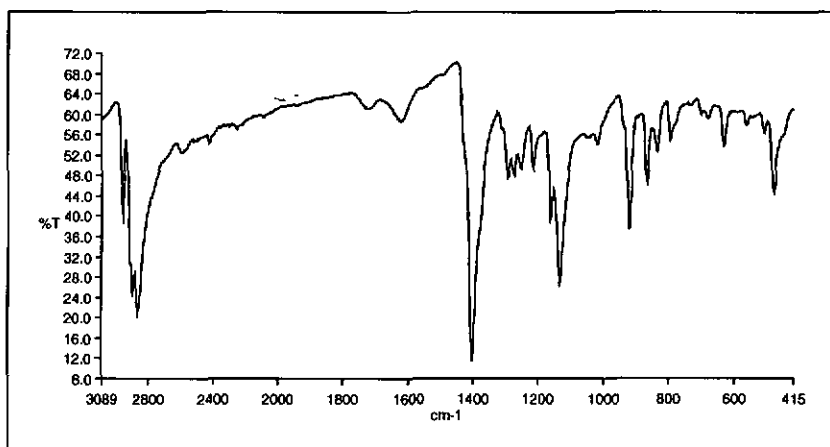
Using T6 (15 mg, 0.03 mmol) and CuBr₂ (7 mg, 0.03 mmol), brown crystals of complex 25 was isolated by the similar procedure as described above for 24.

Anal. for C₁₆H₂₄N₂S₆Cu₂Br₄ (*M_r* = 883.48 g/mol)

Calc. (%): C : 21.75 H : 2.74 N : 3.17

Found (%): C : 17.99 H : 2.30 N : 2.90

IR (KBr disc) : ν = 2956 w, 2866 bs, 1402 vs, 1275 vw, 1213 vw, 1161 vw, 1133 s, 920 m, 865 w, 833 vw, 792 vw, 629 vw, 476 w cm⁻¹.



4.4.6.3 $[[I_2Cu_2(T6)Cu_2I_2]]_n$ (**26**)

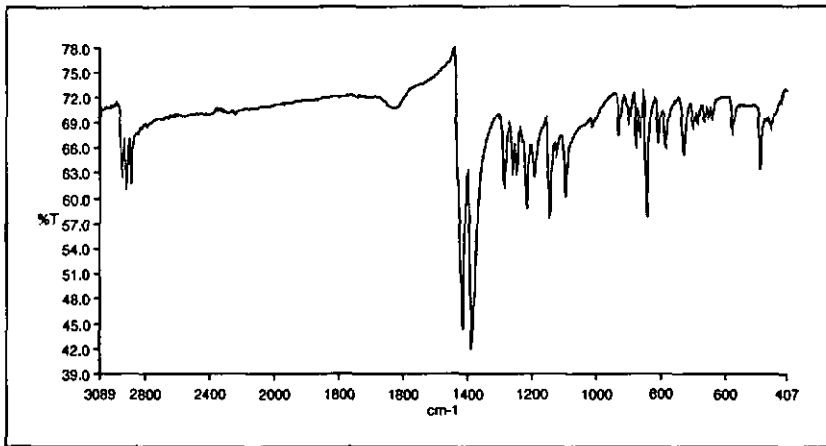
Using solutions of **T6** (15 mg, 0.03 mmol) in CH_2Cl_2 (5 ml) and CuI (6 mg, 0.03 mmol) in MeCN (5 ml), small orange crystals of complex **26** was isolated by the similar procedure as described above for **24**, except that the glass tube was sealed under an atmosphere of nitrogen.

Anal. for $C_{16}H_{24}N_2S_6Cu_4I_4$ ($M_r = 1198.62$ g/mol)

Calc. (%): C : 16.03 H : 2.02 N : 2.34 S : 16.05

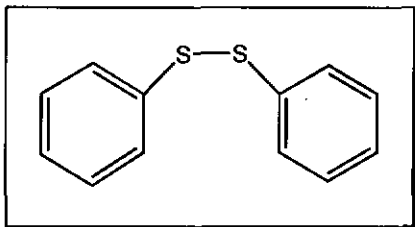
Found (%): C : 16.63 H : 2.02 N : 2.47 S : 15.87

IR (KBr disc): $\nu = 2947$ w, 2917 w, 2888 w, 1418 s, 1389 s, 1287 w, 1261 w, 1219 w, 1195 w, 1148 w, 1097 w, 929 w, 898 vw, 875 vw, 863 vw, 844 w, 807 vw, 785 vw, 727 w, 576 vw, 489 vw cm^{-1} .



4.4.7 Unexpected results

4.4.7.1 Formation of diphenyldisulfide (27)



A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To **T1** (0.19 mg, 0.44 mmol) plus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.16 mg, 0.88 mmol) was added with stirring a solution of CH_2Cl_2 -EtOH (20 ml, 7/10 v/v). The mixture was heated at 40 °C for 1 h and then filtered. Elongated crystals of compound **27** deposited from a slow evaporation of the filtrate.

4.4.7.2 $\{[\text{Zn}(\text{BS})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ (28)

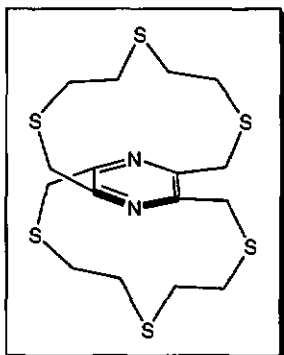
A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. To **T1** (60 mg, 0.11 mmol) plus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.44 mmol) was added with stirring 20 ml of MeCN. The mixture was refluxed for 12 h and then filtered. After slow evaporation of the orange filtrate, elongated crystals of complex **28** were isolated.

4.4.7.3 Crystallisation of a T6 conformer (T6') (29)

Elongated colourless crystals of **T6'** crystallized along the test tube walls from an unsuccessful reaction as follows. A solution of **T6** (15 mg, 0.03 mmol) in CHCl_3 (10 ml) was introduced into a 16 mm diameter glass tube and layered with MeCN (2 ml) as a

buffer zone. Then a solution of AgNO_3 (6 mg, 0.03 mmol) in MeCN (5 ml) was added very gently to avoid possible mixing. The glass tube was sealed and left in the dark at room temperature for at least 3 weeks.

4.4.7.4 Formation of 2,5,8,11,14,17-Hexathia-[9.9](2,5,3,6)-pyrazinophane (T6*) (30)



Compound **T6*** was obtained unexpectedly while preparing a complexation test as follows. A 100 ml three-necked flask was equipped with a reflux condenser, a 50 ml addition funnel, and a magnetic stirring bar. The entire system was purged and kept under an atmosphere of nitrogen using vacuum line techniques. **T6** (15 mg, 0.03 mmol) was added to a solution of MeCN- CHCl_3 (20 ml, 1/3 v/v) containing ZnI_2 (20 mg, 0.06 mmol). The mixture was refluxed for 3 h and then filtered. After slow evaporation of the filtrate, colourless needle-like crystals were formed which were suspended in MeCN and then filtered off.

The slow evaporation of a solution of pure **T6*** in CHCl_3 into a 5 mm diameter glass tube leads to colourless crystalline material after about 2 months.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] (a) H. O'Leary Marion, *Contemporary Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1976, p. 138. (b) H. K. Yip, A. Schier, J. Riede and H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2333
- [2] N. Mustapha, M. Alain, *J. Chromatogr. A*, 1995, 704, 495
- [3] (a) S. S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6398. (b) K. E. Koeing, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda and D. J. Cram, *ibid.*, 1979, 101, 3553. (c) K. Matsuoka, M. Terabatake, Y. Saito, C. Hagihara, Y. Esumi, D. Terunuma and H. Kuzuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1998, 71, 2709. (d) J. Brown, L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1999, 69
- [4] K. Akama, K. Kimoura, M. Tanaka and T. Shono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1989, 1675
- [5] (a) J. Casabó, L. Mestres, L. Escriche, F. Teixidor and C. Pérez-Jiménez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1969. (b) C. J. Lockhart, P. D. Mousley, M. N. Stuart Hill, P. N. Tomkinson, F. Teixidor, M.-P. Almajano, L. Escriche, F. J. Casabó, R. Silanpää and R. Kivekäs, *ibid.*, 1992, 2889. (c) I. Moreno, G. Sanchez-Castello, F. Teixidor, R. C. Whitaker, J. Ruis, C. Miravittles, T. Flor, L. Escriche and J. Casabó, *Polyhedron*, 1996, 15 (12), 2057. (d) L. Escriche, M.-P. Almajano, F. J. Casabó, F. Teixidor, C. J. Lockhart, A. G. Forsyth, R. Kivekäs and M. Sundberg, *ibid.*, 1996, 15 (23), 4203
- [6] (a) A. Neels, M. B. Neels and H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 3402. (b) G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas and J. Fischer, *Chem. Commun.*, 1998, 2545. (c) E. D. Constable and C. E. Housecroft, *Chimia*, 1998, 52, 533. (d) S. Decurtins, *ibid.*, 1998, 52, 539

- [7] J. M. Hannon, L. Painting and W. Errington, *Chem. Commun.*, **1997**, 1805
- [8] M. Yamamoto, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 87
- [9] K. H. G. Shimizu, D. G. Enright, I. C. Ratcliffe, A. J. Ripmeester and D. M. D. Wayner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1407
- [10] N.-Z. Chen; S.-B. Kang, Y.-Z. Zhou, J.-W. Li, X.-Y. Tong, L.-Z. Lu and Y.-C. Su, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1805
- [11] D. R. McCullough, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 93
- [12] (a) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1739. (b) Q.-H. Wang, D.-L. Long and J.-S. Huang, *Polyhedron*, **1998**, 17 (21), 3665. (c) Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa and H. Morimoto, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 1566. (d) Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa and H. Morimoto, *Polyhedron*, **1998**, 18 (3-4), 429. (e) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117
- [13] S. J. Bradshaw, M. R. Izatt, V. A. Bordunov, Y. C. Zhu and K. J. Hathaway, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J. L. Atwood; J. E. D. Davies; D. D. MacNicol and F. Vögtel, Pergamon, Oxford, vol. 6 (Ed. G. W. Gokel) **1996**, p. 47
- [14] T. Gyr, R. H. Maecke and M. Hennig, *Chimia*, **1997**, 51, 605
- [15] (a) P. K. Maresca, J. F. Femia, W. J. Babich and J. Zubieta, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 209. (b) G. Stochel, A. Wanat, E. Kulis, Z. Stasicka, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 203. (c) L. S. Ahmed, W. Clegg, D. A. Davies, J. R. Dilworth, M. R. J. Elsegood, D. V. Griffiths, L. Horsburgh, J. R. Miller and N.

- Wheatley, *Polyhedron*, **1998**, *18* (3-4), 593. (e) R. Alberto, D. Angst, U. Abram, K. Ortner, T. A. Kaden and A. P. Schubiger, *Chem. Commun.*, **1999**, 1513
- [16] E. Bouwman, W. L. Driessen and J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *104*, 143
- [17] E. M. Marin and R. D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *188*, 221
- [18] W. Kaim and J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 43
- [19] O. P. Anderson, A. Ia Cour, M. Findeisen, L. Hennig, O. Simonsen, L. F. Taylor and H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 111
- [20] A. La Cour, M. Findeisen, A. Hazell, R. Hazell and G. Zdobinsky, *ibid.*, **1997**, 121
- [21] (a) R. Cammack, *Nickel in Metalloproteins*, Advances in Inorganic Chemistry, A. G. Sykes, Ed., Academic Press, Inc., New York, vol. 32, **1988**. (b) P. Gockel, M. Gclinsky, R. Vogler and H. Varhenkamp, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *272*, 115
- [22] K. C. Tran, J. P. Battioni, J. L. Zimmermann, C. Bois, G. J. A. A. Koolhaas, P. Leduc, E. Mulliez, H. Boumchita, J. Reedijk and J. C. Chottard, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2808
- [23] R. Bentfeld, N. Ehlers and R. Mattes, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 1199
- [24] A. J. Blake, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, M. Schröder and G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3705
- [25] (a) F. Meyer, A. Jacobi and L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1441. (b) M. Albrecht, K. Hübler, T. Scheiring and W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *287*, 204
- [26] D. A. Nation, M. R. Taylor and K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1557
- [27] S. C. Davies, M. C. Durrant, D. L. Hughes, K. Leidenberger, C. Stapper and R. L. Richards, *ibid.*, **1997**, 2409
- [28] (a) C. J. Matthews, S. L. Heath, R. J. Elsegood, W. Clegg, T. A. Leese and J. C. Lockhart, *ibid.*, **1998**, 1973. (b) S. Brooker, P. D. Croucher, D. C. Davidson, G. S.

- Dunbar, A. J. McQuillan and G. B. Jameson, *Chem. Commun.*, **1998**, 2131; (c) D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, F. Knoch and M. Moll, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 272, 211
- [29] J. J. H. Edema, J. Buter, R. M. Kellogg, A. L. Spek and F. van Bolhuis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1558
- [30] W. Kaim and B. Schwederski, *Inorganic Elements in the Chemistry of Life* John Wiley & Sons, Chichester, **1991**, p 12
- [31] V. Magafa, G. Stravopoulos, P. Tsiveriotis and N. Hadjiliadis, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 272, 7
- [32] B.-S. Kang, Z.-N. Chen, C.-Y. Su, Z. Lin and T.-B. Wen, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2497
- [33] J. Wang, R. S. Houk, D. Dreesen and D. R. Wiederin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5793
- [34] S. Kumar, M. S. Hundal, G. Hundal, P. Singh, V. Bhalla and H. Singh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 925
- [35] D. Y. Sasaki and B. E. Padilla, *Chem. Commun.*, **1998**, 1581
- [36] (a) A. Bashall, M. Mcpartlin, B. P. Murphy, H. R. Powell and S. Waikar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1383. (b) T. F. Baumann, J. G. Reynolds and G. A. Fox, *Chem. Commun.*, **1998**, 1637
- [37] E. M. Larsen, *Transitional Elements*, W. A. Benjamin, Inc., New York, **1965**, 126
- [38] G. Schwarzenbach, *Experientia Suppl.*, **1956**, 5, 162
- [39] C. F. Bell, D. Phil and K. A. K. Lott, *Modern Approach to Inorganic chemistry*, (2nd Ed.), Butterworths, London, **1967**, 172
- [40] H. M. N. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192

- [41] J.-Z. Cui, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, and X.-Y. Huang, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2517
- [42] R. J. P. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 573
- [43] E. C. Constable, *Metal and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim, **1996**, pp. 39-40
- [44] A. Ringbom, *Les Complexes en Chimie Analytique*, Dunod, Paris, **1967**, p.10
- [45] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, (3th Ed.), Pergamon, Oxford, **1986**, 1066
- [46] J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, (2nd Ed.), McGraw-Hill, New York, **1991**
- [47] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 857
- [48] P. D. Bernardo, M. Tolazzi and P. Zanonato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1349
- [49] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, John Willey & Sons, New York, **1976**, p. 142
- [50] F. Basolo and R. C. Johnson, *Coordination Chemistry*, (2nd. Ed.), Science Reviews, London, **1986**, p.91
- [51] V. Gutmann, *Coordination Chemistry in non-aqueous solutions*, Springer, Vienna, **1968**
- [52] V. Gutmann, *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York - London, **1978**
- [53] K. Burger, *Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents*, Elsevier, Amsterdam, **1983**
- [54] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**

- [55] J.-C. G. Bünzli, A. E. Merbach and R. M. Nielson, *Inorg. Chim. Acta.*, **1987**, *139*, 151
- [56] J.-C. G. Bünzli, J.-P. Metabanzoulu, P. Froideveaux and L. Jin, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3875
- [57] J. C. Bailar Jr. and D. H. Busch, *Coordination Compounds*, Chapman & Hall, London, **1956**
- [58] A. F. Williams, C. Floriani and A. E. Merbach, *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim, **1992**
- [59] V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 3
- [60] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, **1996**
- [61] A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, (5th Ed.), John Wiley & sons, New York, **1988**, p. 35
- [62] R. Panico; J.-C. Richer; *Stéréochimie des composés organiques*, Technique & Documentation, Paris, **1996**
- [63] J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 143-162
- [64] J. P. Glusker, *Crystal Structure Analysis*, (2nd Ed.), Oxford University Press, Oxford, **1985**, p.4
- [65] N. W. Isaacs and M. R. Taylor, *Crystallographic Computing 4*, Oxford University Press, Oxford, **1988**, p.200
- [66] M. Woolfson and F. Hai-Fu, *Physical and Non-physical Methods of Solving Crystal Structures*, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, p. 51
- [67] J. H. Stout and L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, (2nd Ed.), John Wiley & Sons, New York, **1989**, p. 76
- [68] T. Selvam and A. V. Ramaswamy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1215

- [69] C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardelli, L. J. Charbonniere and A. F. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1287
- [70] H. J. Prochaska, W. F. Schwindinger, M. Schwartz, M. J. Burk, E. Bernarducci, R. A. Lalancette, J. A. Potenza and H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3446
- [71] C. Fielding, S. Parsons and R. E. P. Winpenny, *Acta Cryst.*, **1997**, *C54*, 174
- [72] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, pp. 139-145
- [73] Y. Wang, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, **1996**
- [74] P. Atkins, *Chimie Générale*, InterEditions, Paris, **1992**, p. 614
- [75] M. Gerloch and E. C. Constable, *Transitional Metal Chemistry*, VCH, Weinheim, **1994**
- [76] (a) M. Ferigo, *PhD thesis*, Université de Neuchâtel, **1988**. (b) M. Ferigo, P. Bonhôte, (the late) W. Marty and H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1549
- [77] K. Peter and C. Vollhardt, *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, **1987**
- [78] S. J. Loeb and G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1395
- [79] C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, (2nd Ed.), Aldrich Chemical Company, U.S.A. **1975**
- [80] J. C. Sih and D. R. Graber, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 3842
- [81] E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl and T. Clerc, *Table of Spectral data for structure determination of organic compounds*, (2nd Ed.), Spring-Verlag, Berlin Heidelberg, **1989**
- [82] P. Cogolli, F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tingoli and M. Tiecco, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2642

- [83] L. Testaferri, M. Tingoli and M. Tiecco, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 4376
- [84] (a) P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.*, **1912**, *392*, 92. (b) F. Vögtle, G. Hohner and E. Weber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 366
- [85] A. Ricci, R. Danieli and S. Rossini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1691
- [86] B. Dietrich, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol and F. Vögtel, Pergamon, Oxford, *vol. 1* (Ed. G. W. Gokel) **1996**, pp. 156-158.
- [87] J. Buter and M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 466
- [88] B. Dietrich, P. Viout and J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**, p 39
- [89] G. R. Newkome, F. Danesh-Khoshboo, A. Nayak and W. H. Benton, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 2685
- [90] H. J.-M. Dou, M. Ludwikow, P. Hassanaly, J. Kister and J. Metzger, *J. Heterocyclic Chem.*, **1980**, *17*, 393
- [91] M. Oue, K. Akama, K. Kimura, M. Tanaka and T. Shono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 1675
- [92] J.-J. Chiu, R. S. Grewal, H. Hart and D. L. Ward, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 1553
- [93] S. Rudershausen, H.-J. Holdt, H. Reinke, H.-J. Drexler, M. Michalik and J. Teller, *Chem. Commun.*, **1998**, 1653
- [94] T. F. Baumann, J. G. Reynolds and G. A. Fox, *Chem. Commun.*, **1998**, 1637
- [95] (a) J. Buter and R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 4481. (b) J. Buter and R. M. Kellogg, *Org. Synth.*, **1987**, *65*, 150. (c) J. Buter, R. H. Meijer and R. M. Kellogg, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 6357
- [96] F. Vögtle and B. Klieser, *Synthesis*, **1982**, 294
- [97] H. Meier and Y. Dai, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 5277

- [98] P. J. Blower and S. T. R. Cooper, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2009
- [99] J. J. H. Edema, J. Buter, F. S. Schoonbeek, R. M. Kellogg, F. van Bolhuis and A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2448
- [100] J. R. Hartman, R. E. Wolf, B. M. Foxman and S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 131
- [101] B. de Groot and S. J. Loeb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1755
- [102] J. C. Lockhart and N. P. Tomkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 533
- [103] M. E. Sobhia, K. Pnnerselvam, K. K. Chacko, I.-H. Suh, E. Weber and C. Reutel, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *194*, 93
- [104] R. Schibli, R. Alberto, U. Abram, S. Abram, A. Egli, P. A. Schubiger and T. A. Kaden, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3509
- [105] Shimizu G. K. H., G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester and D. D. M. Wayner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1407
- [106] V. Boekelheide and R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3201
- [107] F. M. Kerton, G. F. Mohmand, A. Tersteegen, M. Thiel and M. J. Went, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *519*, 177
- [108] (a) B. de Groot and S. J. Loeb, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3573-3578. (b) B. de Groot, G. R. Giesbrecht, S. J. Loeb and K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 177
- [109] G. F. Mohamand, K. Thiele and M. J. Went, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *471*, 241
- [110] B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4222
- [111] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349
- [112] S. Patai, *The chemistry of the thiol group*, part 2, John Willey & Sons, London, **1974**

- [113] (a) J. D. Lee and M. W. R. Bryant, *Acta Cryst.*, **1969**, *B25*, 2094. (b) M. Sacerdoti, G. Gilli and P. Domiano, *Acta Cryst.*, **1975**, *B31*, 327
- [114] E. Weber and F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 891
- [115] C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *131*, 1
- [116] (a) E. R. Dockal, L. L. Diaddario, M. D. Glick and D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4530. (b) J. V. Dagdigan, V. Mckec and C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1332. (c) P. Aslanidis, S. K. Hadjikakou, P. Karagiannidis and P. J. Cox, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *271*, 243. (d) H. Place, B. Scott, G. S. Long and R. D. Willett, *Ibid.*, **1998**, *279*, 1
- [117] (a) Les distances standards Site-Métal ont été extraites de la base de données *Cambridge Structural Database*, version 5.1 ; (b) Les distances Hallogène-Métal de *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. C, Ed. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1995**
- [118] (a) F. Meyer and H. Pritzkow, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2769. (b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 391
- [119] K. Brodersen, N. Hacke and G. Liehr, *Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, *409*, 1
- [120] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., John Wiley & Sons, Chichester, **1988**
- [121] Y. Sunatsuki, T. Matsumoto, Y. Fukushima, M. Mimura, M. Hirohata, N. Matsumoto and F. Kai, *Polyhedron*, **1998**, *17* (11-12), 1943
- [122] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 403
- [123] (a) J. A. Davies, C. M. Hockensmith, V. Y. Kukushkin and Y. N. Kukushkin, *Synthetic Coordination Chemistry, Principles and Practices*, World Scientific, London, **1996**. (b) S.-H. Park, M. C. Milleti and N. Gardner, *Polyhedron*, **1998**, *17* (8), 1267

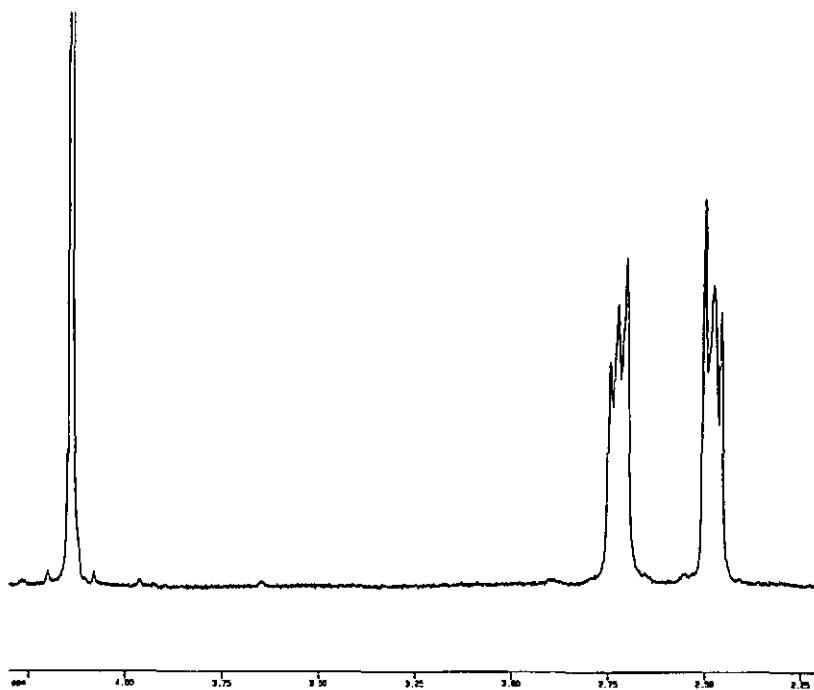
- [124] (a) C. W. G. Ansell, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby and M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1593. (b) H. Gornitzka and D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 311. (c) L. F. Murga, A. Ferretti, A. Lami, M. Jo Ondrechen, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 137
- [125] (a) F. A. Cotton and F. Zingales, *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 145. (b) M. A. Weiner and M. Lattman, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1084. (c) B. de Groot and S. J. Loeb, *Ibid.*, **1989**, *28*, 3573. (d) H.-B. Kraatz, H. Jacobsen, T. Ziegler and P. M. Boorman, *Organometallics*, **1993**, *12*, 76. (e) G. E. D. Mullen, M. J. Went, S. Wocadlo, A. K. Powell and P. J. Blower, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1205. (f) W. Liang, S. Liu, C. R. Lucas and D. O. Miller, *Polyhedron*, **1998**, *17* (8), 1323
- [126] S. Chandrasekhar and A. McAuley, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2234
- [127] R. Schibli, R. Alberto, U. Abram, S. Abram, A. Egli, P. A. Schubiger and T. A. Kaden, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3509
- [128] J. J. Vittal and P. A. W. Dean, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3089
- [129] M. B. Dinger, W. Henderson, B. K. Nicholson and W. T. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *560*, 169
- [130] G. Exarchos, S. C. Nyburg and S. D. Robinson, *Polyhedron*, **1998**, *17* (8), 1257
- [131] J. Connolly, A. R. J. Genge, S. J. A. Pope and G. Reid, *Polyhedron*, **1998**, *17* (13-14), 2331
- [132] A. J. Blake, J. Casabò, F. A. Devillanova, L. Escriche, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, R. Kivekas, V. Muns, M. Schröder, R. Sillanpää and G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1085
- [133] A. McAuley and S. Subramanian, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2830
- [134] K. R. Adam, D. S. Baldwin, A. Bashall, L. F. Kindoy, M. Mcpartlin and H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 237

- [135] J. A. Muñoz, L. Escriche, J. Casabó, C. Pérez-Jiménez, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 257, 99
- [136] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182, 343
- [137] D. J. Cram and J. M. Cram, *Container Molecules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, p. 40
- [138] L. Pauling, *Chimie générale*, Dunod, Paris, **1951**, p. 442
- [139] (a) M. Hossain, M. Maji, S. K. Chattopadhyay, S. Ghosh and A. J. Blake, *Polyhedron*, **1998**, 17 (11-12), 1897. (b) B. K. Santra and G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1613. (c) D. J. Stufkens and A. Vlcek Jr, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 127
- [140] M. Graf, *PhD Thesis*, Université de Neuchâtel, **1994**
- [141] W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 943
- [142] T. Vinod and H. Hart, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55(3), 881
- [143] P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou and J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1743
- [144] C. Kotal, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 99, 213
- [145] O. Horváth and K. L. Stevenson, *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**
- [146] R. C. G. Frem, A. C. Massabni, A. M. G. Massabni and A. E. Mauro, *Inorg. Chim. Acta.*, **1997**, 255, 53
- [147] W.-F. Fu, K.-C. Chan, V. M. Miskowski and C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2783
- [148] M. A. Omary and H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7696
- [149] H.-U. Güdel, *Chimia*, **1998**, 52, 561

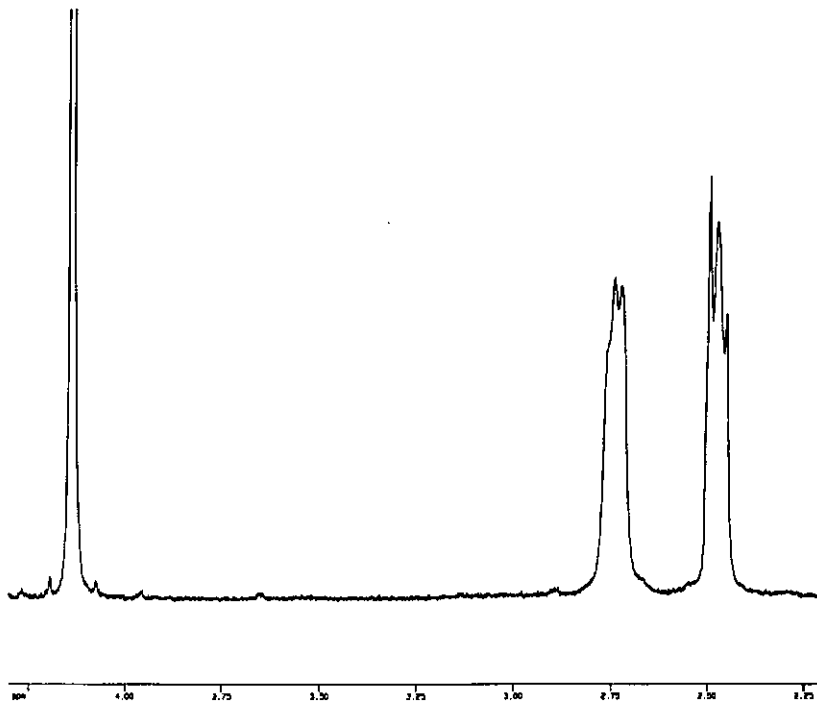
- [150] W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, (4th Ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**
- [151] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *EXPO, Program for Extracting Structure-Factor Amplitudes and Structure Solution from Powder Diffraction Data*, Bari, Italy, **1997**
- [152] G. M. Sheldrich, *SHELXS-97, Program for the solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**
- [153] A. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS, Generalized Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM., **1994**
- [154] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, C-34
- [155] L. Zsolnai, *ZORTEP, Molecular Graphics Program*, University of Heidelberg, Germany, **1997**

ANNEXES**6.1 Spectres RMN à basses températures de T6**

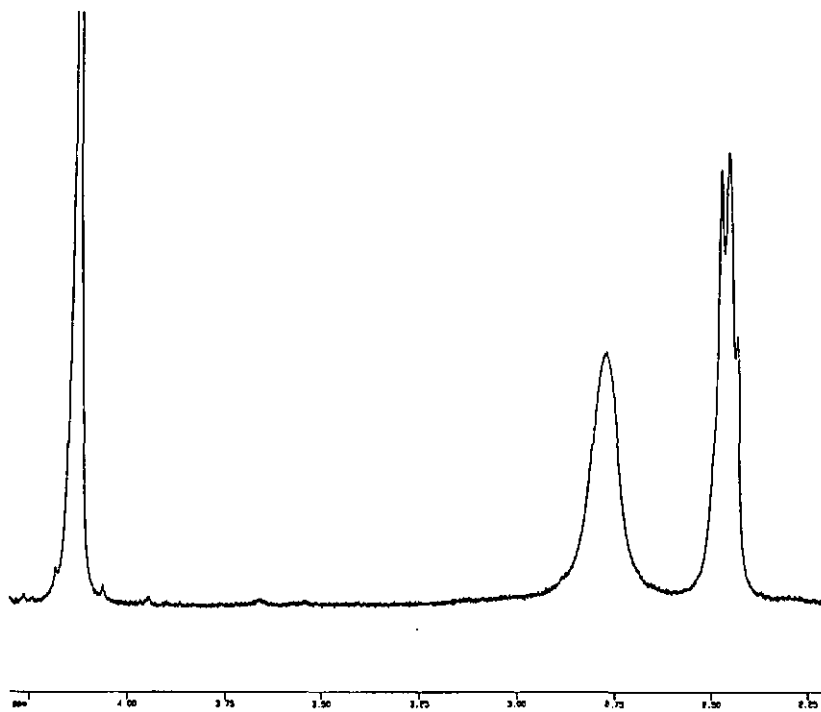
T6 à +10 °C



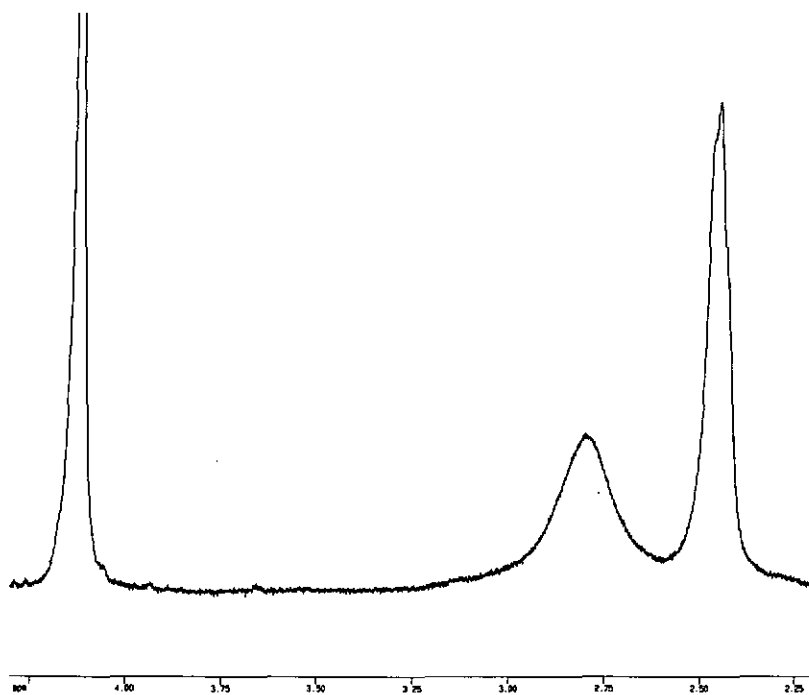
T6 à 0°C



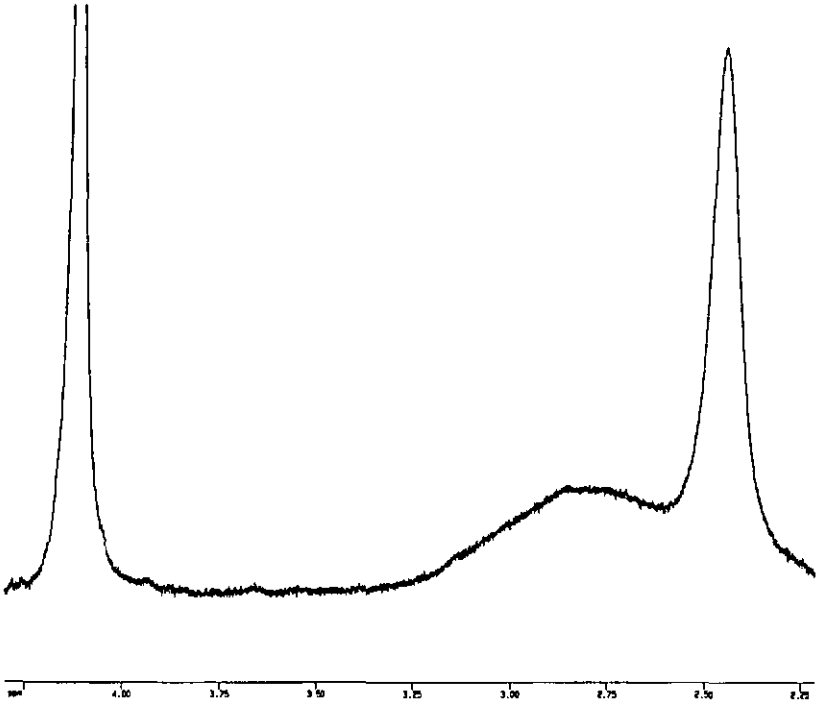
T6 à -20°C



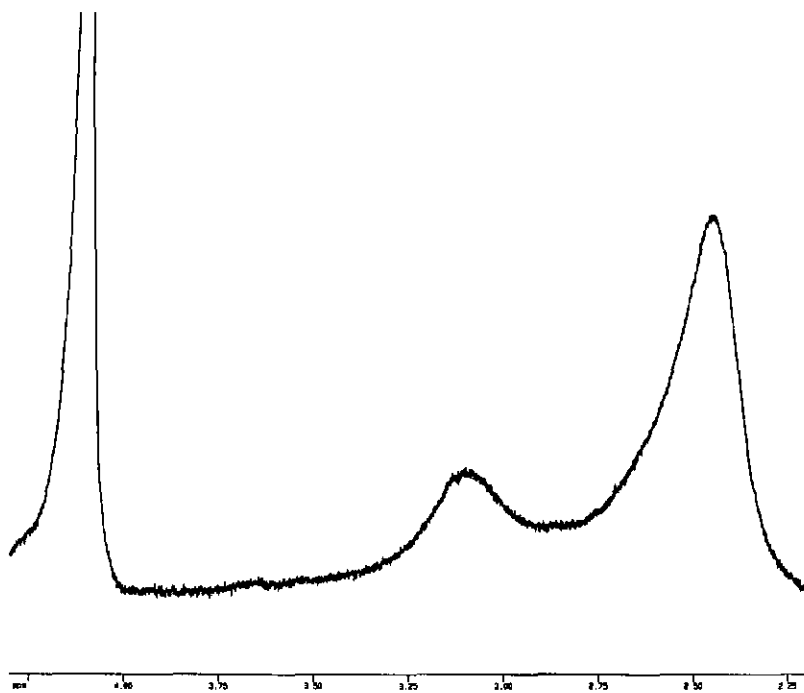
T6 à -30 °C



T6 à -40 °C



T6 à -50 °C



6.2 Figures ellipsoïdes des produits de synthèses organiques

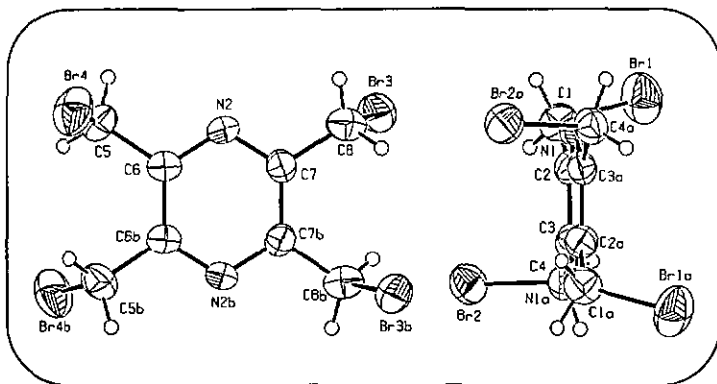


Image ORTEP de la structure du réactif de départ I

Identification code	TA-Br4
Crystal shape	rod
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.20 mm
Empirical formula	C ₈ H ₈ Br ₄ N ₂
Formula weight	451.80
Crystal system	tetragonal
Space group	P 4 ₁ , 2 ₁ , 2
Unit cell dimensions	a = 9.6858(4) Å alpha = 90 deg. b = 9.6858(4) Å beta = 90 deg. c = 26.5216(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	2487.2(2) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	5000
Angle range	2.24 < theta < 25.95
Z	8 (2 independent molecules each with crystallographic C ₂ symmetry)
Density (calculated)	2.413 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	12.910 mm ⁻¹
Temperature	293(2) K

Table 2. Data Collection Details for TA-Br4.

Diffractometer	STOE Image Plate Diffraction System
Scan method	phi rotation scans
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.529 and 0.078
Number of Reflections measured	19453
Number of Independent reflections	2415
Number of Observed reflections	1272
Criterion for recognizing	>2 σ (I)
R(int) =	0.0977
Theta range for data collection	2.24 to 25.95 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -32<=l<=32
F(000)	1680

Table 3. Refinement Details for TA-Br4.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0764
R indices (all data)	R1 = 0.0873, wR2 = 0.0875
R1 [-SUM(Fo - Fc)/SUM Fo]	
wR ² {=[SUM(w(Fo ² -Fc ²) ²)/SUM(wFo ⁴)] ^{1/2} }	
Number of reflections used	2415
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	127
Goodness-of-fit on F ²	0.844
S {=[SUM w(Fo ² -Fc ²) ²]/(n-p) ^{1/2} }, n= number of reflections, p= Parameters used.	
Definition of w calc w=1/[\s ² (Fo ²) ² +(0.0345P) ²] where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Maximum delta/sigma	0.000
Maximum e-Density	0.415 e.A ⁻³
Minimum e-Density	-0.454 e.A ⁻³

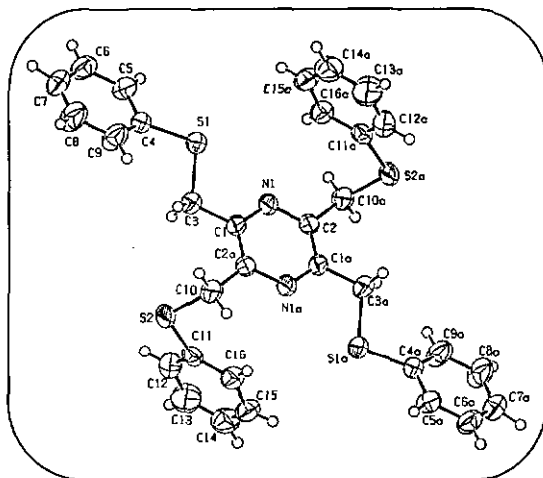


Image ORTEP de la structure du ligand T1

Identification code	ta-11
Crystal shape	rod
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.46 x 0.30 x 0.15 mm
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ S ₄
Formula weight	568.80
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Unit cell dimensions	a = 6.4382(14) Å alpha = 92.025(16) deg. b = 9.8032(13) Å beta = 102.72(2) deg. c = 12.2603(18) Å gamma = 107.669(14) deg.
Volume	714.9(2) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	20 + equivalents
Angle range	14.35 < theta < 17.70
Z	1
Density (calculated)	1.321 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.357 cm ⁻¹
Temperature	293(2) K

Table 2. Data Collection Details for TAL.

Diffractometer	STOE AED2 4-circle diffractometer
Scan method	2 θ / ω
Number of Reflections measured	2523
Number of Independent reflections	2523
Number of observed reflections	1763
Criterion for recognizing	>2 σ (I)
R(int) =	0.0000
Theta range for data collection	2.19 to 25.03 deg.
Index ranges	-7<=h<=7, -11<=k<=11, 0<=l<=14
Number of standards	2
Intensity variation	3.0 %
F(000)	298

Table 3. Refinement Details for TAL.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1524
R indices (all data)	R1 = 0.1043, wR2 = 0.1830
R1 [-SUM(Fo - Fc)/SUM Fo]	
wR ² {=[SUM(w(Fo ² -Fc ²) ²)/SUM(wFo ⁴)] ^{1/2} }	
Number of reflections used	2523
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	228
Goodness-of-fit on F ²	1.166
S {=[SUM w(Fo ² -Fc ²) ²]/(n-p) ^{1/2} }, n= number of reflections, p= Parameters used.	
Definition of w calc w=1/[\s ² (Fo ²)+(0.0903P) ² +0.1157P] where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Maximum delta/sigma	0.011
Maximum e-density	0.507 e. \AA^{-3}
Minimum e-density	-0.372 e. \AA^{-3}

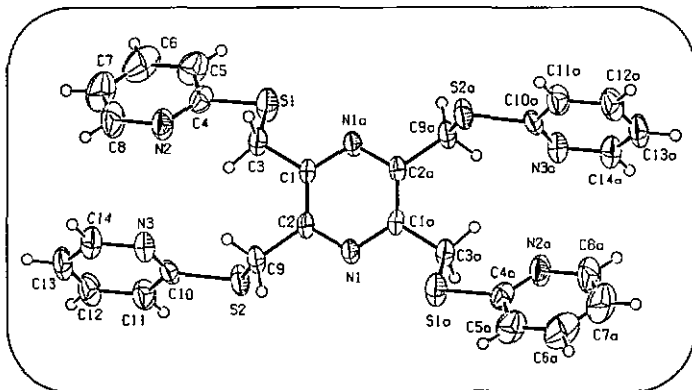


Image ORTEP de la structure du ligand T2

Identification code	TA-L2
Crystal shape	block
Crystal colour	pale yellow
Crystal size	0.27 x 0.25 x 0.15 mm
Empirical formula	C14 H12 N3 S2
Formula weight	286.39
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 11.8139(12) Å alpha = 90 deg. b = 7.4803(11) Å beta = 96.766(8) deg. c = 15.5204(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	1362.0(3) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	28 + equivalents
Angle range	14.0 < theta < 19.6
Z	4
Density (calculated)	1.397 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.379 mm ⁻¹
Temperature	293(2) K

Table 2. Data Collection Details for TA2.

Diffractometer	STOE AED2 4-circle diffractometer
Scan method	2 θ / ω
Number of Reflections measured	3197
Number of Independent reflections	2399
Number of observed reflections	1558
Criterion for recognizing	>2 σ (I)
R(int) =	0.0336
Theta range for data collection	2.64 to 24.99 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, 0<=k<=8, -18<=l<=18
Number of standards	3
Intensity variation	1 %
F(000)	596

Table 3. Refinement Details for TA2.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1010
R indices (all data)	R1 = 0.1179, wR2 = 0.1272
R1	$R1 = \frac{\sum(F_o - F_c)}{\sum F_o }$
wR ²	$wR^2 = \frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(wF_o^4)}^{1/2}$
Number of reflections used	2399
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	173
Goodness-of-fit on F ²	1.171
S	$S = \frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n-p)^{1/2}}$, n= number of reflections, p= Parameters used.
Definition of w	
calc	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0055P)^2 + 2.2655P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Maximum delta/sigma	0.000
Maximum e-density	0.286 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.257 e.A ⁻³

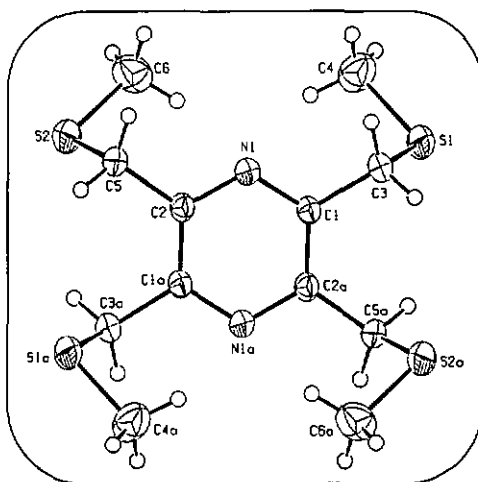


Image ORTEP de la structure du ligand T3

Identification code	ta-3me	
Crystal shape	plate	
Crystal colour	yellow	
Crystal size	0.49 x 0.46 x 0.23 mm	
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄	
Formula weight	320.54	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P - 1	
Unit cell dimensions	a = 6.6773(6) Å	alpha = 102.635(6) deg.
	b = 6.9433(4) Å	beta = 107.539(5) deg.
	c = 9.5135(5) Å	gamma = 99.462(9) deg.
Volume	397.61(5) Å ³	
Cell refinement parameters	33 + equivalents	
Reflections	14.15 < theta < 18.80	
Angle range		
Z	1	
Density (calculated)	1.339 g/cm ³	
Radiation used	MoK α	
Wavelength	0.71073 Å	
Linear absorption coefficient	0.583 mm ⁻¹	
Temperature	293(2) K	

Table 2. Data Collection Details for TA3.

Diffractometer	STOE AED2 4-circle diffractometer
Scan method	2 θ / ω
Number of Reflections measured	1478
Number of Independent reflections	1478
Number of observed reflections	1283
Criterion for recognizing	>2 σ (I)
R(int) =	0.0175
Theta range for data collection	2.34 to 25.49 deg.
Index ranges	-8<h<=7, -8<=k<=6, 0<=l<=11
Number of standards	3
Intensity variation	1 %
F(000)	170

Table 3. Refinement Details for TA3.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0840
R indices (all data)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0888
R1 [=SUM(Fo - Fc)/SUM Fo]	
wR ² [=SUM(w(Fo ² -Fc ²) ²)/SUM(wFo ⁴)] ^{1/2}	
Number of reflections used	1478
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	85
Goodness-of-fit on F ²	1.088
S [=SUM w(Fo ² -Fc ²) ²]/(n-p) ^{1/2} , n= number of reflections, p= Parameters used.	
Definition of w calc w=1/[\s ² (Fo ²)+(0.0451P) ² +0.1192P] where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Maximum delta/sigma	0.030
Maximum e-density	0.240 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.200 e.A ⁻³

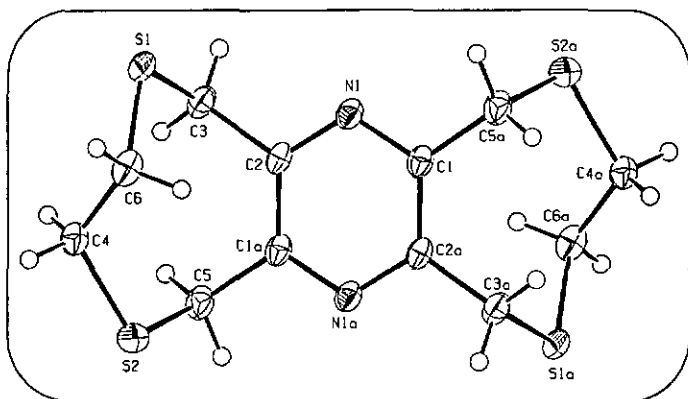


Image ORTEP de la structure du ligand T4

Identification code	TA4 (=TS2)
Crystal shape	plate
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S ₄
Formula weight	316.51
Crystal system	Monoclinic
Space group	A 2/n
Unit cell dimensions	a = 9.5057(7) Å alpha = 90 deg. b = 7.0585(5) Å beta = 94.470(10) deg. c = 21.1618(18) Å gamma = 90 deg.
Volume	1415.55(19) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	5000
Angle range	3.04 < theta < 25.90
Z	4
Density (calculated)	1.485 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.654 mm ⁻¹
Temperature	223(2) K

Table 2. Data Collection Details for TA4.

Diffractometer	STOE Image Plate Diffraction System
Scan method	phi rotation scans
Number of Reflections measured	5086
Number of Independent reflections	1367
Number of observed reflections	1174
Criterion for recognizing	$>2\sigma(I)$
R(int) =	0.0292
Theta range for data collection	3.04 to 25.90 deg.
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-8 \leq k \leq 8$, $-25 \leq l \leq 25$
F(000)	664

Table 3. Refinement Details for TA4.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0245$, $wR2 = 0.0620$
R indices (all data)	$R1 = 0.0299$, $wR2 = 0.0636$
$R1 = \frac{\sum(F_o - F_c)}{\sum F_o }$	
$wR^2 = \left\{ \frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(wF_o^4)} \right\}^{1/2}$	
Number of reflections used	1367
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	114
Goodness-of-fit on F^2	1.043
$S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n-p)} \right\}^{1/2}$, $n =$ number of reflections, $p =$ Parameters used.	
Definition of w	
calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0388P)^2 + 0.3190P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Maximum delta/sigma	0.002
Maximum e-density	0.294 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.244 e.A ⁻³

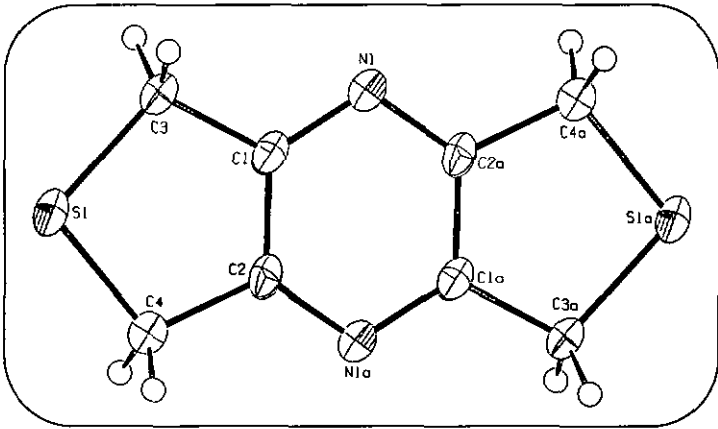


Image ORTEP de la structure du ligand T5

Identification code	ta5
Crystal shape	rod
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.45 x 0.13 x 0.10 mm
Empirical formula	C8 H8 N2 S2
Formula weight	196.28
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 4.1027(4) Å alpha = 90 deg. b = 12.1789(16) Å beta = 95.780(12) deg. c = 8.1014(8) Å gamma = 90 deg.
Volume	402.74(8) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	8000
Angle range	3.03 < theta < 25.75
Z	2
Density (calculated)	1.619 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.596 mm ⁻¹
Temperature	293(2) K

Table 2. Data Collection Details for TA5.

Diffractometer	STOE Image Plate Diffraction System
Scan method	phi oscillation
Number of Reflections measured	3025
Number of Independent reflections	744
Number of observed reflections	590
Criterion for recognizing	>2sigma(I)
R(int) =	0.1590
Theta range for data collection	3.03 to 25.75 deg.
Index ranges	-4<=h<=4, -14<=k<=14, -9<=l<=9
Number of standards	0
Intensity variation	0 %
F(000)	204

Table 3. Refinement Details for TA5.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1718
R indices (all data)	R1 = 0.0848, wR2 = 0.1803
R1	$R1 = \frac{\sum(F_o - F_c)}{\sum F_o}$
wR ²	$wR^2 = \frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(wF_o^4)}^{1/2}$
Number of reflections used	744
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	55
Goodness-of-fit on F ²	1.026
S	$S = \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n-p)^{1/2}}$, n= number of reflections, p= Parameters used.
Definition of w	calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1295P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Maximum delta/sigma	0.000
Maximum e-density	0.770 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.546 e.A ⁻³

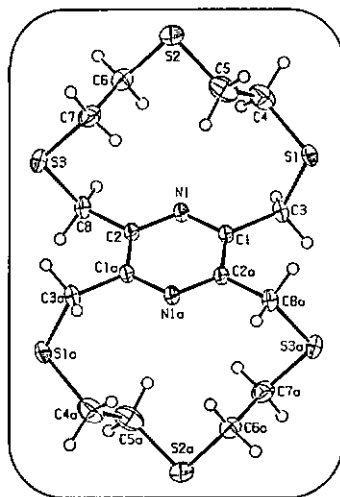


Image ORTEP de la structure du ligand T6

Identification code	ta6
Crystal shape	rod
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.15 mm
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ S ₆
Formula weight	436.73
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 9.4078(7) Å alpha = 90 deg. b = 9.2511(7) Å beta = 105.722(8) deg. c = 11.6953(8) Å gamma = 90 deg.
Volume	979.79(12) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	5000
Angle range	2.85 < theta < 25.82
Z	2
Density (calculated)	1.480 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.700 mm ⁻¹
Temperature	223(2) K

Table 2. Data Collection Details for TA6.

Diffractometer	STOE Image Plate Diffraction System
Scan method	phi rotation scans
Number of Reflections measured	7491
Number of Independent reflections	1811
Number of observed reflections	1468
Criterion for recognizing	$>2\sigma(I)$
R(int) =	0.0303
Theta range for data collection	2.85 to 25.82 deg.
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 11$, $-14 \leq l \leq 14$
F(000)	460

Table 3. Refinement Details for TA6.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1355
R indices (all data)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1404
R1 [$= \text{SUM}(F_o - F_c) / \text{SUM} F_o $]	
wR ² [$= \text{SUM}(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \text{SUM}(wF_o^4)$] ^{1/2}	
Number of reflections used	1811
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	109
Goodness-of-fit on F^2	1.086
S [$= \text{SUM}(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (n-p)^{1/2}$], n= number of reflections, p= Parameters used.	
Definition of w calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0687P)^2 + 1.3156P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Maximum delta/sigma	0.000
Maximum e-density	0.801 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.348 e.A ⁻³

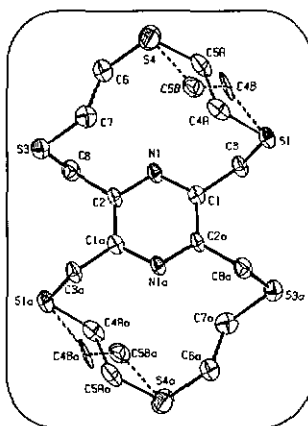


Image ORTEP de la structure du composé T6'

Identification code	ta6-agb
Crystal shape	rod
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.85 x 0.20 x 0.08 mm
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ S ₆
Formula weight	436.73
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 18.001(3) Å alpha = 90 deg. b = 4.9257(6) Å beta = 105.616(19) deg. c = 23.351(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	1994.1(5) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	5000
Angle range	2.35 < theta < 25.91
Z	4
Density (calculated)	1.455 g/cm ³
Density (measured)	none
Density measuring method	not measured
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.688 mm ⁻¹
Temperature	223(2) K

Comments: The crystal was a twin with considerable overlap.
 Final R1 is 13% because of this. Rint was 0.25

Table 2. Data Collection Details for TA5'.

Diffractometer	STOE Image Plate Diffraction System
Scan method	phi oscillation
Number of Reflections measured	7072
Number of Independent reflections	1915
Number of observed reflections	1268
Criterion for recognizing	>2sigma(I)
R(int) =	0.2562
Theta range for data collection	2.35 to 25.91 deg.
Index ranges	-21<=h<=22, -6<=k<=6, -28<=l<=28
Number of standards	0
Intensity variation	? %
F(000)	920

Table 3. Refinement Details for TA5'.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1388, wR2 = 0.3556
R indices (all data)	R1 = 0.1706, wR2 = 0.3815
R1 [=(SUM(Fo - Fc)/SUM Fo)]	
wR ² [=(SUM(w(Fo ² -Fc ²) ²)/SUM(wFo ⁴)) ^{1/2}]	
Number of reflections used	1915
Number of L.S. restraints	6
Number of refined Parameters	129
Goodness-of-fit on F ²	1.111
S [=(SUM w(Fo ² -Fc ²) ²)/(n-p) ^{1/2}], n= number of reflections, p= Parameters used.	
Definition of w calc w=1/[(s ² (Fo ²)+0.1696D) ² +28.0430D] where P=(Fo ² +2Fc ²) ^{1/3}	
Maximum delta/sigma	0.000
Maximum e-density	0.841 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.831 e.A ⁻³

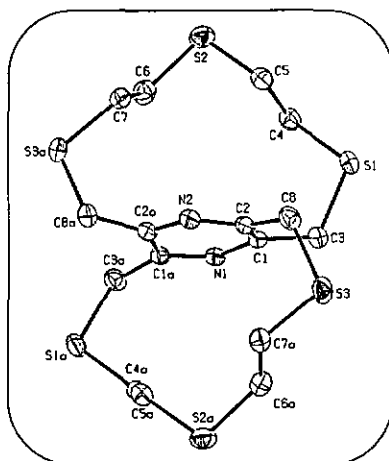


Image ORTEP de la structure du composé T6*

Identification code	ta6-zn
Crystal shape	block
Crystal colour	pale yellow
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.10 mm
Empirical formula	C16 H24 N2 S6
Formula weight	436.73
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P b c n
Unit cell dimensions	a = 12.2613(8) Å alpha = 90 deg. b = 9.9564(6) Å beta = 90 deg. c = 16.2828(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	1987.8(2) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	5000
Angle range	2.50 < theta < 25.92
Z	4
Density (calculated)	1.459 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073 Å
Linear absorption coefficient	0.690 mm ⁻¹
Temperature	223(2) K

Table 2. Data Collection Details for TA6*.

Diffractometer	STOE Image Plate Diffraction System
Scan method	phi rotation scans
Number of Reflections measured	12255
Number of Independent reflections	1925
Number of Observed reflections	1519
Criterion for recognizing	>2sigma(I)
R(int) =	0.0399
Theta range for data collection	2.50 to 25.92 deg.
Index ranges	-15<=h<=14, -12<=k<=10, -19<=l<=19
F(000)	920

Table 3. Refinement Details for TA6*.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0557
R indices (all data)	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0580
R1 [=SUM(Fo - Fc)/SUM Fo]	
wR ² [=SUM(w(Fo ² -Fc ²) ²)/SUM(wFo ⁴)] ^{1/2}	
K-locating and refining Method	mixed
Number of reflections used	1925
Number of L.S. restraints	0
Number of refined Parameters	158
Goodness-of-fit on F ²	0.949
S [=SUM w(Fo ² -Fc ²) ²]/(n-p) ^{1/2} , n= number of reflections, p= Parameters used.	
Definition of w calc w1/[S ² (Fo ²)+(0.0382P) ² +0.0000P] where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Maximum delts/sigma	0.001
Maximum e-density	0.241 e.A ⁻³
Minimum e-density	-0.190 e.A ⁻³

6.3 Images des diffractions de poudres de (15), (23) et (24)

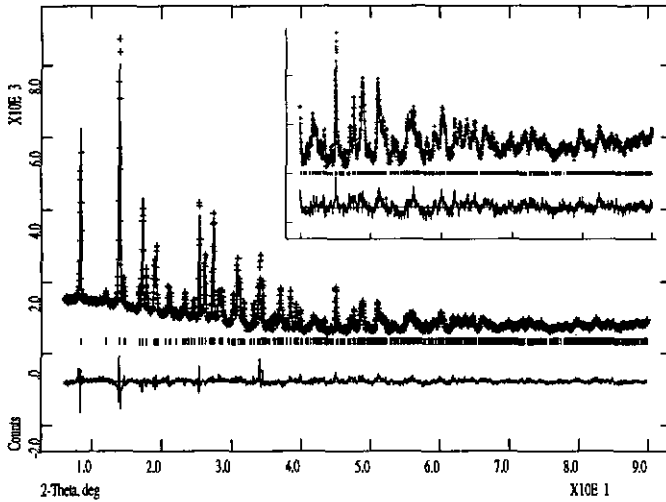


Image de diffraction de poudre de (15)

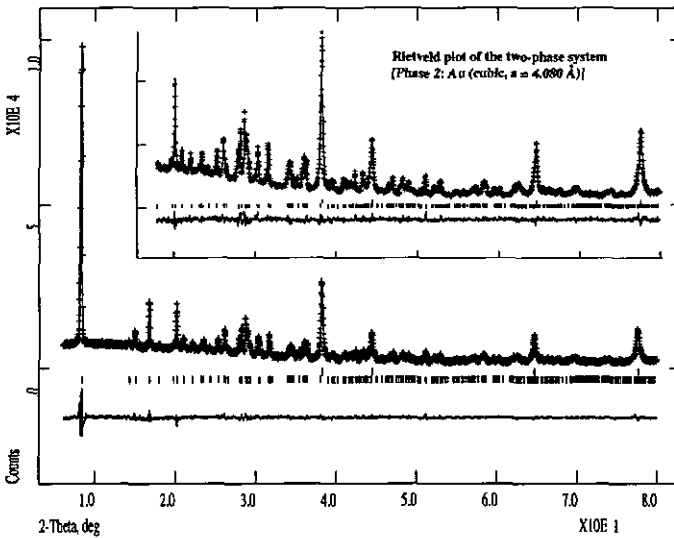


Image de diffraction de poudre de (23)

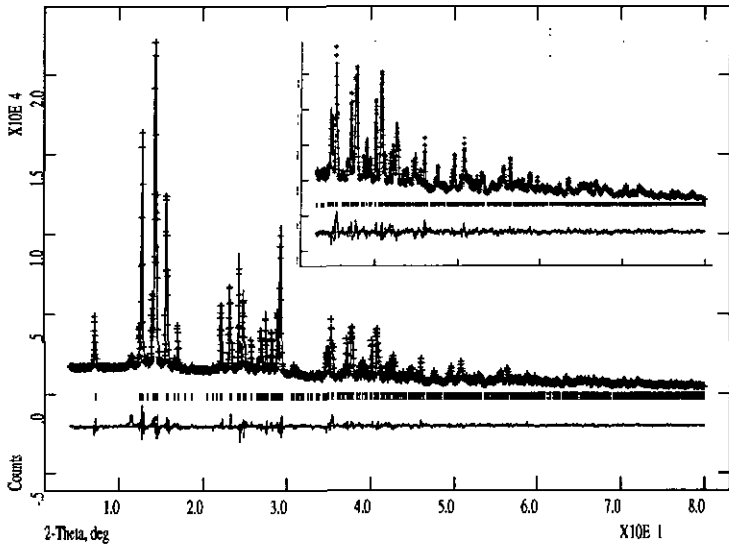
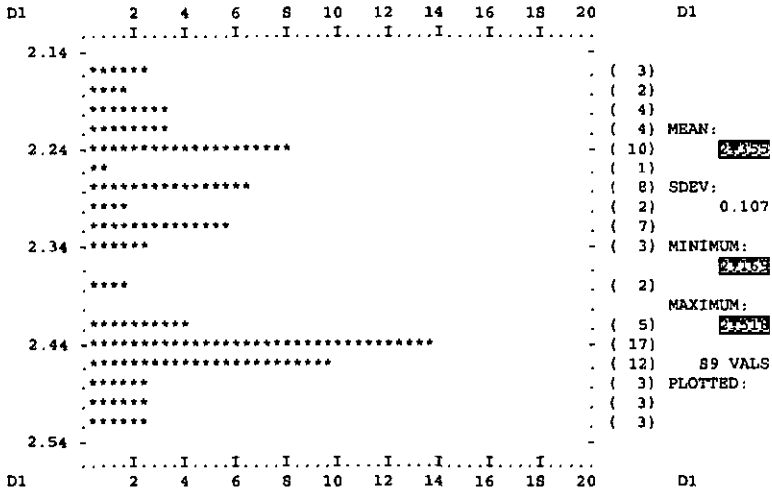
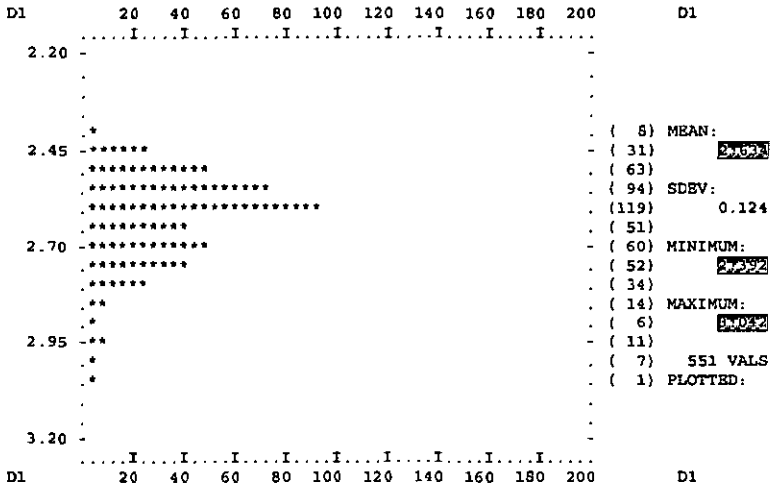


Image de diffraction de poudre de (24)

HISTOGRAMME DES DISTANCES Ag-N_p A PARTIR DE 89 DONNEES ENREGISTREES



HISTOGRAMME DES DISTANCES Ag-S A PARTIR DE 551 DONNEES ENREGISTREES



HISTOGRAMME DES DISTANCES Hg-8 A PARTIR DE 128 DONNEES ENREGISTREES

