



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par *Guillaume CAREL*
Le 20 décembre 2012

Titre : *Nouveaux macrocycles mixtes oxygène-soufre : des outils originaux pour la coordination de cations métalliques*

JURY

Dr. Thierry LE GALL
Dr. Guillaume PRESTAT
Dr. Paul-Louis FABRE
Dr. David MADEC

Chercheur au C.E.A., Gif sur Yvette
Professeur à l'Université Paris Descartes, Paris
Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse
Chargé de recherche au C.N.R.S., Toulouse

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier - UMR-CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9*

Directeur(s) de Thèse : *Dr. Annie CASTEL, Dr. Ghassoub RIMA*



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par *Guillaume CAREL*
Le 20 décembre 2012

Titre : *Nouveaux macrocycles mixtes oxygène-soufre : des outils originaux pour la coordination de cations métalliques*

JURY

Dr. Thierry LE GALL
Dr. Guillaume PRESTAT
Dr. Paul-Louis FABRE
Dr. David MADEC

Chercheur au C.E.A., Gif sur Yvette
Professeur à l'Université Paris Descartes, Paris
Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse
Chargé de recherche au C.N.R.S., Toulouse

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier - UMR-CNRS 5069, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9*

Directeur(s) de Thèse : *Dr. Annie CASTEL, Dr. Ghassoub RIMA*

Avant-propos

" La réalité, c'est ce qui continue à s'imposer à vous quand vous cessez d'y croire."

Philip K. Dick

"Do not cheat when you use weights and measures. Use true and honest weights and measures, so that you may live a long time in the land that the Lord your God is giving you. The Lord hates people who cheat."

Deuteronomy (25:14-16)

"Nous n'héritons pas de la terre de nos ancêtres, nous l'empruntons à nos enfants."

Antoine de St-Exupéry

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA - UMR CNRS/UPS 5069) de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III, dirigé par Didier Bourissou. Ils ont été financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-08-CSOG-00) dans le cadre du projet "COMplexation de Métaux TOXiques" (COMTOX) auquel étaient associés l'Institut de Recherche Appliquée à la Formulation, l'Analyse et la Qualitique (IRFAQ) à Poitiers, le Laboratoire Interface, Traitement Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) de Université Paris Diderot et le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Saclay.

Avant tout, je tiens à remercier Ghassoub Rima de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette recherche.

Toute ma gratitude va à Annie Castel, pour avoir accepté de mettre ses compétences et son humanité au service de ce sujet de recherche. Son sens du détail a été particulièrement précieux lors des corrections du manuscrit, mais sans l'excellence de sa direction de thèse il n'y aurait jamais rien eu à corriger.

Les idées et la détermination de David Madec nous étaient indispensables. Merci à lui d'avoir été capable d'imaginer des miracles, et pour les avoir ensuite réalisés grâce à la qualité de son organisation et de son encadrement.

Merci beaucoup à Thierry Le Gall, Guillaume Prestat et Paul-Louis Fabre d'avoir accepté d'évaluer ce travail au sein du jury.

Je suis redevable à tous mes collègues de mes équipes passée (COMET) et présente (LMBCA) pour leur compagnie et leur assistance au quotidien au cours de ces trois années. Par ses conseils et sa sympathie, Damien Cressier a été mon meilleur soutien tant qu'il a été au laboratoire, je le remercie du fond du cœur. Je dois énormément de résultats à Alina Saponar, dont l'efficacité ne peut être égalée que par sa courtoisie. Merci à Hafida Gaspard pour ses ressources bibliographiques et ses conversations stimulantes. Merci à Dimitri Matioszek, qui a su apporter une solution à presque tous les problèmes techniques qui pouvaient lui être soumis. Merci à Tibor Kocsor, qui a donné de l'éclat à mes structures moléculaires. Merci à Mohammad El Ezzi, et bon courage !

J'ai beaucoup de reconnaissance pour l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire, qui a été d'une aide inestimable au cours de ces trois années, notamment Maryse Béziat et Olivier Volpato. Pierre Hernandez m'a été d'un grand secours lors de mon arrivée au laboratoire, mille mercis à lui. Par sa sympathie et son enthousiasme,

Isabelle Favier est absolument irremplaçable à tous égards. Merci aussi au petit nouveau, Romaric Lenk, pour ses éclairages judicieux concernant le monde de la chimie au-delà de Toulouse.

J'ajoute à ces remerciements tous les collègues du LHFA qui ne faisaient pas partie des catégories précédentes, avec lesquels j'ai souvent eu grand plaisir à échanger, entre autres Issam Blidi, Lisa Bratko, Faouzi Chahdoura, Dumitru Gehreg, Montserrat Gomez, Hélène Jochem, Emmanuelle Read.

Merci à tous les voisins de l'Université, plus ou moins lointains et dont la rencontre a été enrichissante, notamment Charlotte David, Nadine Leygue, Julie Massad, Virginie Rahal et Jérémie Ruiz.

Merci infiniment à Sonia Ladeira et Nathalie Saffon du service de Diffraction des rayons X de l'Institut de Chimie de Toulouse (ICT). Je leur suis redevable en résolution de structures et en publications, mais leur compagnie était bien plus précieuse que tout cela.

Merci à toute l'équipe du service RMN de l'ICT pour son aide dans la manipulation des tubes et des spectres, particulièrement à Caroline Toppan et Marc Vedrenne.

Je dois beaucoup à l'excellent travail de l'ED-SDM qui, par l'intermédiaire de Michel Caffarel et Eric Benoît, m'a été d'une grande aide lorsque son intervention a été nécessaire. Merci aussi à Michel Etienne, qui n'a pas ménagé son implication en tant que parrain de thèse.

La sympathie et la compréhension de toutes les personnes associées au projet COMTOX mérite d'être saluée, et me fera presque regretter le temps de nos réunions de travail trimestrielles.

Autour de l'association des Doctorants en Sciences de la Matière de Toulouse (D-SMaRT), Juliette Berthe, Hélène Eury, Alison François, Romain Garbage et Anthony Naralingom ont su me redonner le goût de la fréquentation des doctorants. Mille merci à eux.

Enfin, je dédie ce mémoire à tous les parents et amis dont l'affection, la compréhension et le soutien ont permis à ce travail d'être mené jusqu'au bout.

Sommaire

Sommaire

AVANT-PROPOS	5
SOMMAIRE	11
INTRODUCTION GENERALE	17
Introduction générale	19
Généralités et techniques	21
Abréviations, symboles et nomenclature	23
CHAPITRE I : UN REGARD SUR LA BIBLIOGRAPHIE : SYNTHESE ET PROPRIETES DES OXATHIOETHERS COURONNES	27
Introduction	29
I.1 Oxathioéthers couronnes : voies de synthèse	30
I.1.1 Par substitution nucléophile à partir d'un dithiol	30
I.1.2 Cyclisation à partir du sulfure de sodium	39
I.1.3 Cyclisation par ouverture d'un bis-époxyde	40
I.1.4 Condensation d'un dithiol sur un alcyne	42
I.1.5 Cyclisation intramoléculaire d'un diène avec le chlorure de soufre	44
I.1.6 Synthèse à partir d'un diol (Williamson)	44
I.1.7 Liste des produits synthétisés	47
I.2 Oxathioéthers couronnes : propriétés et chimie de coordination	51
I.2.1 Propriétés générales	51
I.2.2 Complexes de cations mous	55
I.2.3 Complexes de cations durs : alcalins, alcalino-terreux, lanthanides	67
I.2.4 Complexes de cations à dureté intermédiaire	69
Conclusion	73

CHAPITRE II : OXATHIOETHERS COURONNES INSATURES	75
Introduction	77
II.1 Oxathioéther à treize chaîons (1)	79
II.1.1 Synthèse de l'oxathioéther à treize chaîons (1)	79
II.1.2 Caractérisation de l'oxathioéther (1) et des coproduits (2-4)	81
II.2 Oxathioéthers à seize et dix-neuf chaîons	84
II.2.1 Synthèse des réactifs	84
II.2.2 Préparation et détection des sels alcalins	85
II.2.3 Synthèse des oxathioéthers à seize (11) et dix-neuf chaîons (12)	86
II.2.4 Caractérisation des oxathioéthers (11) et (12)	88
Conclusion	93
Partie expérimentale	94
 CHAPITRE III : S-OXYDATION D'OXATHIOETHERS COURONNES INSATURES	 105
Introduction	107
III.1 Disulfoxyde insaturé (14)	110
III.1.1 Synthèse du disulfoxyde (14)	110
III.1.2 Caractérisation du disulfoxyde (14)	113
III.2 Disulfone insaturée (16)	123
III.2.1. Synthèse de la disulfone (16)	123
III.2.2. Caractérisation de la disulfone (16)	124
III.3 Sulfoxyde-sulfone insaturé (15)	130
III.3.1. Synthèse du composé sulfoxyde-sulfone (15)	130
III.3.2. Caractérisation du composé sulfoxyde-sulfone (15)	130
III.4 Produits d'oxydation hydroxylés (18, 19)	137
III.4.1 Synthèse des produits d'oxydation hydroxylés (18, 19)	137
III.4.2 Caractérisation des produits d'oxydation hydroxylés (18, 19)	138

Conclusion	142
Partie expérimentale	143
CHAPITRE IV : OXATHIOETHERS COURONNES HYDROXYLES : SYNTHÈSE ET REACTIVITE	151
Introduction	153
IV.1 Oxathioéthers couronnes hydroxylés	154
IV.1.1 Synthèse des macrocycles hydroxylés (17, 20, 21)	154
IV.1.2 Caractérisation des macrocycles hydroxylés (17, 20, 21)	155
IV.2 Réactivité de la fonction hydroxyle	158
IV.2.1 Greffe d'une chaîne polyéther	158
IV.2.2 Greffe d'un cycle aromatique	161
IV.2.3 Bicycles aromatiques	164
Conclusion	167
Partie expérimentale	168
CHAPITRE V : COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES D'OXATHIOETHERS COURONNES	177
Introduction	179
V.1 Complexes de palladium(II)	181
V.1.1 Coordination par l'oxathioéther insaturé (1)	181
V.1.2 Coordination par les oxathioéthers à cinq (11) et six chaînons (12)	187
V.1.3 Coordination par les oxathioéthers hydroxylés (17) et benzylé (23)	193
V.2 Complexes de ruthénium(II)	199
V.2.1 Synthèse du complexe $[Ru(1)(PPh_3)_2Cl_2]$ (31)	199
V.2.2 Caractérisation du complexe $[Ru(1)(PPh_3)Cl_2]$ (31)	200
V.3 Complexes de cuivre (I)	206
V.3.1 Synthèse de réseaux polymériques organométalliques (32, 33)	206

V.3.2 Caractérisation des réseaux polymériques (31, 32)	210
Conclusion	215
Partie expérimentale	216
CONCLUSION GENERALE	231
LISTE DES PRODUITS	235
Résumé	243

Introduction générale

Introduction générale

La contamination accidentelle ou volontaire des eaux et des sols par les éléments traces métalliques (également appelés "métaux lourds" ou "métaux toxiques") peut se produire lors de rejets industriels ou agricoles (pesticides), d'accidents ou de catastrophes naturelles, d'opérations militaires, etc. Beaucoup d'éléments traces métalliques sont toxiques pour l'homme ou l'environnement, voire radioactifs. Par nature cette pollution est persistante et doit donc être traitée pour éliminer le risque. Les techniques d'excavation, de lavage et de ratissage sont fréquemment utilisées, mais sont coûteuses et parfois difficiles à mettre en œuvre.

La remobilisation en solution des métaux présents sous forme de sels pourrait permettre une dépollution et un traitement postérieur plus faciles. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet COMTOX, Complexation de Métaux TOXIques en vue de décontamination (ANR-08-CSOG-00), lequel se proposait d'explorer cette voie de dépollution "chimique", avec un intérêt particulier porté à certains éléments traces métalliques toxiques parmi les plus présents : arsenic(III), cadmium(II), césium(I), mercure(II), plomb(II).

Si des complexes de macrocycles naturels avec des cations sont connus depuis près d'un siècle, par exemple dans le cas des porphyrines, corrinoïdes et phtalocyanines, les premiers macrocycles synthétiques capables de former des liaisons avec des ions sont issus des travaux de Charles J. Pedersen au cours des années soixante. Les éthers couronnes, oligomères cycliques obtenus par répétition de l'unité éthylèneoxy ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ont à l'époque montré des propriétés exceptionnelles pour la coordination de cations alcalins et alcalino-terreux. L'intense travail de synthèse d'éthers couronnes et de leurs analogues au cours des décennies qui ont suivi a ensuite été exploité dans de nombreuses études de caractérisation physico-chimique. De multiples connaissances théoriques et applications ont émergé de cette recherche : nouveaux matériaux, nouveaux réactifs, catalyse par transfert de phase, transport et extraction d'ions, etc. Aujourd'hui encore, après plus de dix mille publications et brevets, de nouvelles potentialités de cette famille de macrocycles apparaissent régulièrement en chimie et en biologie.

Les éthers couronnes sont particulièrement adaptés à la coordination de cations des éléments des premiers groupes, mais les propriétés de l'oxygène le rendent moins pertinent pour d'autres cations. Cela a motivé la recherche autour des analogues des éthers couronnes comportant d'autres hétéroatomes (azote, soufre, etc.) afin d'adapter les atomes coordonnants

à la nature du métal considéré. En particulier, les thioéthers couronnes - analogues soufrés - ont montré une bonne affinité pour les cations de métaux de transition "mous" des périodes 5 et 6. Les oxathioéthers couronnes, macrocycles mixtes comportant à la fois des atomes de soufre et des atomes d'oxygène ont également révélé des propriétés originales pour la coordination et l'extraction de ces cations.

Ce mémoire porte sur la synthèse de nouveaux oxathioéthers couronnes fonctionnalisés et sur l'étude de leurs propriétés de coordination.

Dans le premier chapitre nous ferons le point sur la littérature concernant ces macrocycles ainsi que sur leurs propriétés et applications, avec une emphase sur les oxathioéthers comportant une fonction chimique autre que la fonction éther / thioéther.

Le second chapitre sera consacré à la synthèse et la caractérisation d'une première famille de macrocycles oxathioéthers couronnes comportant une fonction alcène.

Le troisième chapitre concernera les réactions d'oxydation sélectives sur les atomes de soufre permettant la préparation de sulfoxydes et sulfones.

Le quatrième chapitre traitera de la fonctionnalisation des oxathioéthers couronnes afin de préparer une seconde famille de macrocycles hydroxylés, dont la réactivité sera ensuite explorée. Des oxathioéthers comportant un nouveau groupement (benzyle, chaîne polyéther) et des molécules bicycliques seront synthétisés.

Enfin, le cinquième chapitre décrira les propriétés de coordination de ces oxathioéthers avec différents métaux (palladium, ruthénium, cuivre).

Généralités et techniques

Conditions expérimentales

Toutes les réactions mettant en œuvre des réactifs sensibles à l'air ou à l'oxydation ont été réalisées sous argon en utilisant des techniques de schlenk classiques.

Réactifs et solvants

Le 3-thiopentane-1,5-dithiol commercial (Aldrich, 90%) a été distillé.

L'éther diéthylique, le dichlorométhane, le pentane et le tétrahydrofurane ont été obtenus auprès de SDS, et séchés sur un système de purification de solvants MBaun SPS-800 muni de colonnes de filtration chargées en tamis moléculaire (0.4 nm). Le 1,4-dioxane sec (99%) et le diméthylformamide (99.8%, extra dry) ont été achetés chez Aldrich et Acros respectivement et utilisés tels quels.

Le tétrachloropalladate de potassium (98%), le chlorure de palladium(II) (99.9%) ont été achetés chez Aldrich. Le bromure de cuivre(I) (98%) a été acheté chez Prolabo. Le dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthénium(II) (99%) a été acheté chez ABCR. Tous ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Techniques analytiques

Les points de fusion ont été mesurés dans un tube capillaire avec un appareil de mesure automatique Stuart SMP40.

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été réalisée sur gel de silice (60-F₂₅₄, Merck) et révélé sous lumière UV (254 nm) ou par immersion dans une solution aqueuse de permanganate de potassium.

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice (Si₆₀ 35-70 µm, SDS) et suivies par CCM.

Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre Varian 640-IR FT-IR. Les échantillons ont été conditionnés dans une pastille de KBr ou déposés entre deux lames de KBr.

Les analyses en spectroscopie RMN ont été réalisées sur un spectromètres Brücker Advance 300 à transformée de Fourier (¹H : 300.13 MHz, ¹³C : 74.48 MHz, ³¹P :

121.51 MHz). Les déplacements chimiques sont déterminés en utilisant le pic résiduel du solvant comme standard interne (^1H et ^{13}C) ou le standard interne du spectromètre (^{31}P).

Les analyses en spectrométrie de masse ont été réalisées par introduction directe avec un spectromètre Hewlett-Packard 5989A en mode impact électronique (70 eV). Les analyses en haute résolution ont été réalisées par introduction directe avec un spectromètre GCT 1er Waters en mode ionisation chimique (CH_4). Les analyses en spectrométrie de masse Fast Atom Bombardment (FAB) ont été réalisées sur un spectromètre NERMAG R1010 sur une matrice d'alcool 3-nitrométhylrique (noba).

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service central d'analyses de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, UMR 5280) à Solaize ou par le service de microanalyse du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC, UPR 8241) à Toulouse.

Analyse de monocristaux par diffraction des rayons X : Les intensités diffractées ont été collectées à une température de 193(2)K sur un diffractomètre Bruker-AXS SMART APEX II ou sur un diffractomètre Bruker-AXS APEX II Quazar équipé d'une microsource au Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les données ont été intégrées avec SAINT,¹ et une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée (SADABS²). Les structures ont été résolues par méthodes directes à l'aide de SHELXS-97 et affinées par la méthode des moindres-carrés sur F^2 .³

¹ SAINT-NT; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, 2000.

² SADABS, Program for data correction, Bruker-AXS.

³ SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallog., Sect. A*, 2008, **64**, 112.

Abréviations, symboles et nomenclature

Abréviations et symboles

AIBN : Azobisisobutyronitrile

Ar : Aryle

br : Large (*broad*)

Bn : Benzyle

Bu : Butyle

chaînon : atome faisant partie d'une structure cyclique.

COSY : Spectroscopie de corrélation $^1\text{H}/^1\text{H}$ (*CO*rrelation *Sp*ectroscop*Y*)

d : Doublet

DMF : Diméthylformamide

Et : Ethyle

eV : ElectronVolt

FAB-MS : Spectroscopie de masse par ionisation par bombardement d'atomes rapides (*Fast-Atom Bombardment Mass Spectrometry*)

GC : Chromatographie en phase gazeuse (*Gas Chromatography*)

HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance (*High Performance Liquid Chromatography*)

HSQC : Corrélations hétéronucléaires courte distance $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*)

IC : Ionisation chimique

IE : Impact électronique

IR : InfraRouge

m : Multiplet

Me : Méthyle

MS : Spectrométrie de masse (*Mass Spectrometry*)

nm : Nanomètre : $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$

ppm : Partie par million

Ph : Phényle

Pr : Propyle

q : Quadruplet

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire (*Nuclear Magnetic Resonance*)

s : Singulet (*Singlet*)

SiMe₃ : Triméthylsilyle

t : Triplet

t-Bu : *Terti*butyle

THF : Tétrahydrofurane

Ts : Tosylate / *para*-toluènesulfonate

UV : UltraViolet

Nomenclature

La nomenclature IUPAC est parfois inadaptée à la description des éthers couronnes et de leurs analogues, conduisant à des noms longs et peu explicites.

Charles J. Pedersen a proposé une nomenclature spécifique pour décrire les éthers couronnes, efficace pour les plus simples d'entre eux : le mot "crown" est précédé du nombre d'atomes total impliqué dans le macrocycle ("chaînon") et suivi du nombre d'atomes d'oxygène.⁴ "Crown" peut ensuite être réduit à la lettre "C". Cette description a été par la suite adaptée aux analogues comportant des atomes de soufre (thiacrown) et d'azote (azacrown) (Schéma 1).

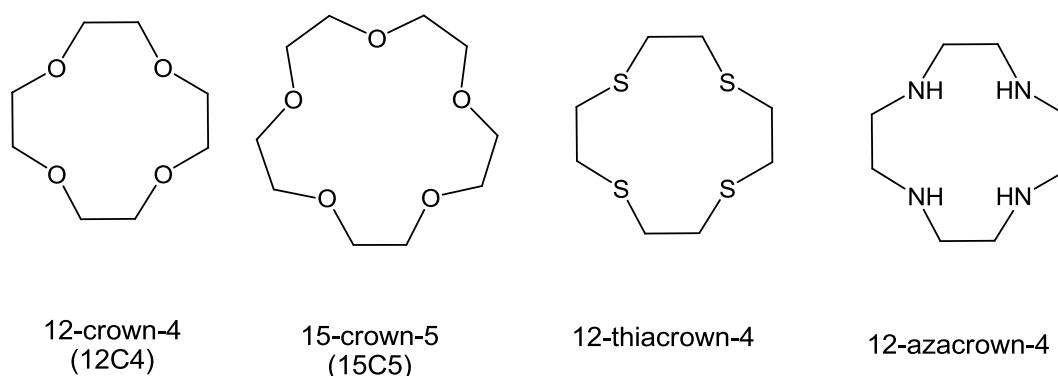


Schéma 1 - Exemples d'éthers couronnes et d'analogues

Des éthers couronnes comportant des cycles fusionnés avec le macrocycles (aryle, cyclohexane, etc.) ou d'autres fonctions chimiques peuvent également être décrits ainsi, de même que des molécules où les longueurs de chaîne inter-hétéroatomes sont inégales (Schéma 2).

⁴ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017-7036.

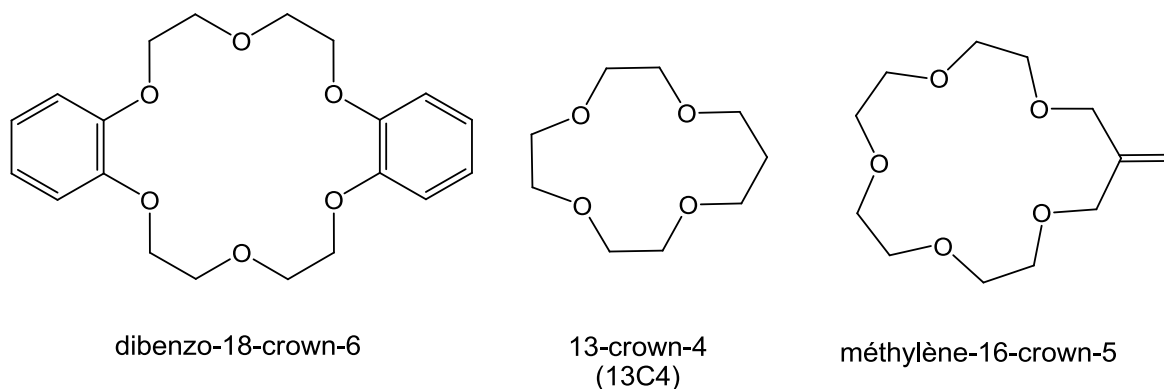


Schéma 2 - Exemples d'éthers couronnes

Par extension, les molécules comportant plusieurs types d'hétéroatomes peuvent aussi être nommés par cette méthode, en indiquant en préfixe les hétéroatomes qui ne sont pas des oxygènes.

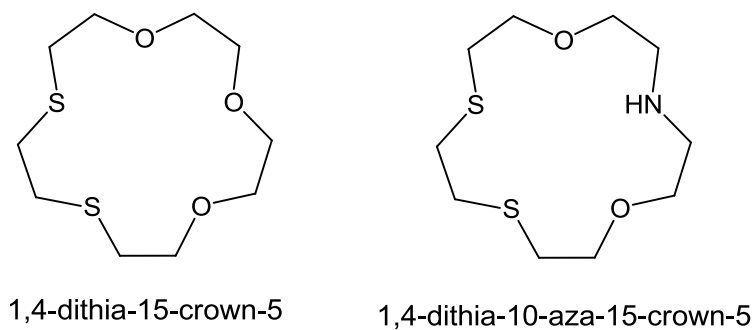


Schéma 3 - Exemples d'éthers couronnes mixtes

Lorsque les macrocycles gagnent en complexité (mélange d'hétéroatomes, fonctions chimiques additionnelles, etc.), les préfixes se multiplient et cette nomenclature perd en intérêt et en précision. Nous utiliserons généralement la nomenclature IUPAC, et la nomenclature spécifique servira uniquement pour les éthers couronnes les plus simples.

Chapitre I

Un regard sur la bibliographie :

Synthèse et propriétés des oxathioéthers couronnes

Introduction

La chimie des oxathioéthers couronnes - macrocycles comportant à la fois des atomes de soufre et d'oxygène - s'inscrit dans le domaine de la chimie supramoléculaire,^{1,2} et a été développée parallèlement aux travaux portant sur les macrocycles analogues : éthers couronnes (oxygénés)^{3,4} et thioéthers couronnes (soufrés).^{5,6} Au fur et à mesure que les molécules "hôtes" ont révélé leurs exceptionnelles propriétés de coordination spécifique vis-à-vis des métaux, l'intérêt de synthétiser et d'étudier des macrocycles "mixtes" réunissant certaines des qualités des deux types d'hétéroatomes est devenu évident.^{7,8}

Dans un premier temps, nous rappellerons les principales voies d'accès proposées dans la littérature pour la synthèse d'oxathioéthers couronnes, en nous concentrant sur les macrocycliques comportant au moins douze chaînons et quatre à huit hétéroatomes. Les synthèses faisant intervenir une réactivité liée à l'atome de soufre seront décrites avant celles exploitant la réactivité des alcools. Un intérêt particulier sera accordé aux oxathioéthers comportant des sites fonctionnels (essentiellement hydroxyle), en raison de leurs potentialités en terme de fonctionnalisation et de greffage sur support.

Dans un second temps, nous décrirons les caractéristiques essentielles des oxathioéthers couronnes révélées par la littérature. Leurs propriétés générales structurales et chimiques seront suivies d'une description de différents complexes obtenus lors de la coordination de cations métalliques par ces cycles.

¹ Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives. Molecules - Supermolecules - Molecular Devices*. In *Nobel Lectures, Chemistry 1981-1990*; Malmström, B. G., Ed.; World Scientific Publishing Co. : Singapore, 1992; pp 444-491.

² Cram, D. J. *Science* **1988**, *240*, 760-767.

³ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.

⁴ Gokel, G. W.; Leevy, W. M., Weber, M.E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723-2750.

⁵ Blake, A. J.; Schröder, M. *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1-80.

⁶ Litvinova, V. V.; Anisimov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 1385-1413.

⁷ Bradshaw, J. S. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1997**, *29*, 221-246.

⁸ Park, S.; Lee, S. Y.; Park, K.-M.; Lee, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 391-403.

I.1 Oxathioéthers couronnes : voies de synthèse

I.1.1 Par substitution nucléophile à partir d'un dithiol

I.1.1.1 La double substitution nucléophile : une cyclisation non-spécifique

La première synthèse d'un oxathiaéther cyclique a été décrite en 1934 : la réaction de l'éthanedithiol avec l'éther dichloroéthylique (Schéma 4) conduit à la formation d'un cycle à dix-huit chaînons avec un rendement très faible (1%).⁹ La formation du cycle à neuf chaînons 1-oxa-4,7-dithia[9]ane n'a pas été observé, ce qui traduit une stabilité supérieure du cycle à dix-huit atomes. Ce phénomène a aussi été constaté lors de la synthèse du 1,4,7,10,13,16-hexathia[18]ane (18-thiacrown-6).⁹

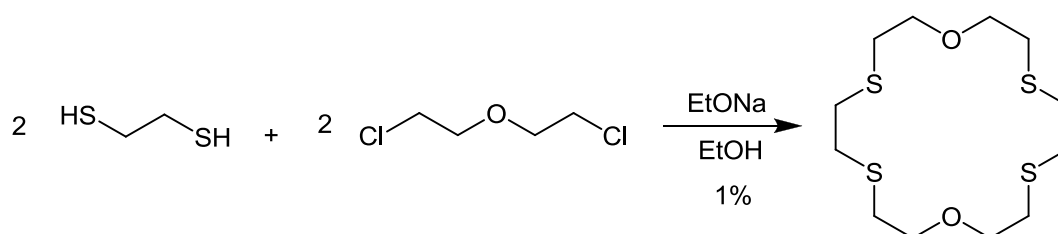


Schéma 4 - Synthèse du 4,7,13,16-tétrathia-18-crown-6

La découverte des éthers couronnes et de leurs propriétés durant la deuxième moitié du XX^{ème} siècle a éveillé un nouvel intérêt pour les macrocycles analogues comportant des atomes de soufre, conduisant parallèlement à la synthèse de thioéthers couronnes et d'oxathioéthers couronnes. La substitution nucléophile d'un dithiolate sur deux carbones électrophiles halogénés sera la principale méthode de synthèse, à l'origine de la majorité des oxathioéthers couronnes.

En 1961, la synthèse de plusieurs nouveaux macrocycles est publiée,¹⁰ trois d'entre eux étant obtenus par réaction d'éthers dithiolate sur un éther dihalogéné en milieu hydro-alcoolique et à reflux (Schéma 5).

⁹ Meadow, J. R.; Reid, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2177-2180.

¹⁰ Dann, J. R.; Chiesa, P. P.; Gates, J. W. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1991-1995.

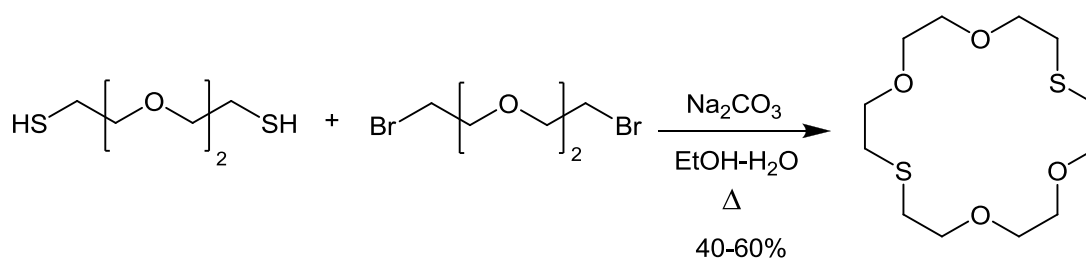


Schéma 5 - Synthèse du 7, 16-ditha-18-crown-6

En modulant le nombre de motifs éther-oxyde dans les réactifs, des cycles à douze, dix-huit et vingt-quatre chaîons ont ainsi été obtenus. Plusieurs synthèses du 4,7,13,16-tétraoxa-1,10-dithia[18]ane dans des conditions de dilution variables ont démontré l'importance de la concentration du milieu réactionnel. En haute dilution (0,02-0,03 mol/L), les produits de cyclisation sont favorisés par rapport aux produits d'oligomérisation ou de polymérisation. L'addition lente des réactifs dans un milieu éthanol-eau à reflux contenant la base inorganique permet de minimiser la concentration relative des réactifs, conduisant à des rendements modérés (40-60%). En 1998, le même produit sera synthétisé à partir d'un polyéther diiodé en présence d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol, avec un bon rendement (80%).¹¹

Au cours des années 1970-80, des conditions opératoires analogues ont été utilisées pour synthétiser de nouveaux oxathioéthers couronnes, élargissant la gamme de macrocycles disponibles avec de nouvelles combinaisons en terme de taille et de ratio soufre / oxygène.¹² Les travaux de Bradshaw *et al.*^{13,14,15} furent parmi les plus prolifiques : description des macrocycles à quinze chaîons, préparation de nouveaux cycles de neuf à vingt-quatre chaîons et synthèse des premiers cycles comportant une fonction hydroxyle (Schéma 6).³ Malgré l'utilisation des conditions de haute dilution précédemment décrites, les rendements sont souvent faibles (1-30%)

¹¹ Li, L.; Lei, G.; Gao, W.; Shao, N.; Zhou, C.; Xie, M. *Sichuan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **1998**, 35, 297-299.

¹² Kawasaki, Y.; Matsumoto, T. *J. of Inclusion Phenom.* **1984**, 2(1-2), 171-178.

¹³ Bradshaw, J. S.; Hui, J. Y.; Haymore, B. L.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, 10, 1-4.

¹⁴ Bradshaw, J. S.; Hui, J. Y.; Chan, Y.; Haymore, B. L.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Heterocyclic Chem.* **1974**, 11, 45-49.

¹⁵ Bradshaw, J. S.; Reeder, R. A.; Thompson, M. D.; Flanders, R. L.; Carruth, R. L.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 134-136.

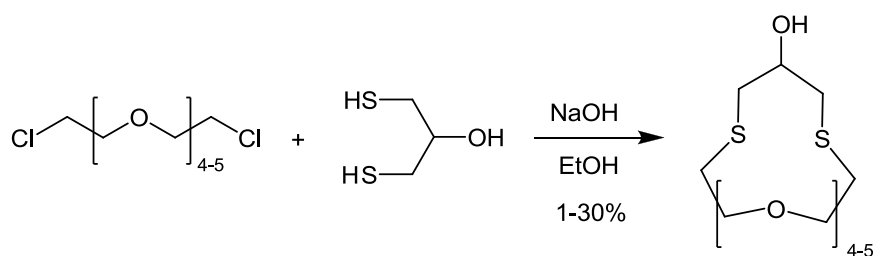


Schéma 6 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes hydroxylés

Une autre voie de synthèse (Schéma 7) a par la suite conduit à un cycle hydroxylé à douze chaîsons.^{16,17} Outre l'augmentation du rendement (40%), cette méthode est intéressante car le 1,3-dichloropropan-2-ol est disponible commercialement et peu coûteux, contrairement au 2-hydroxy-1,3-propanedithiol.

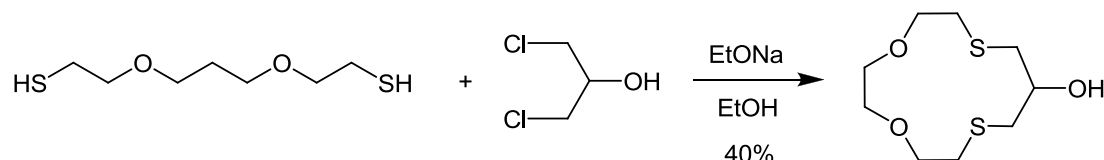


Schéma 7 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes hydroxylés

Cette méthodologie a été transposée lors de la synthèse d'oxathioéthers couronnes de douze à dix-huit chaîsons comportant un cycle aromatique.^{18,19,20} Par exemple, des macrocycles ont été obtenus à partir du toluène-3,4-dithiol (Schéma 8) avec des rendements modérés (30-56%).¹⁸

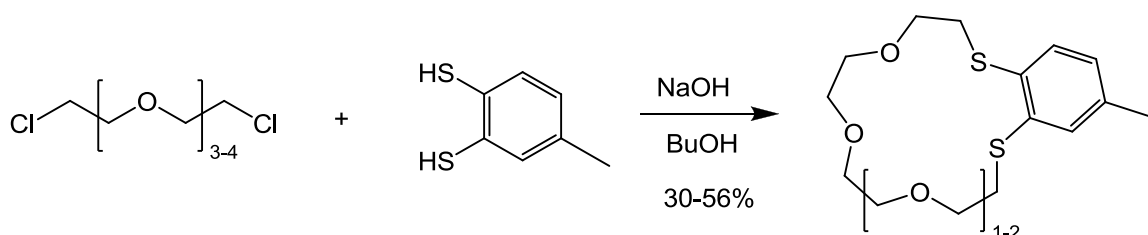


Schéma 8 - Synthèse d'oxathioéther comportant un groupe tolyle

¹⁶ Tomoi, M.; Abe, O.; Takasu, N.; Kakiuchi, H. *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 2431-2436.

¹⁷ Nazarenko, A. Yu.; Kalinin, V. N.; Mikhalyuk, P. I.; Sukhan, V. V.; Timoshenko, V. M. *Zh. Neorg. Khim.* **1993**, *38*, 1580-1583.

¹⁸ Pedersen, C. J. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 254-257.

¹⁹ Yoon, I.; Park, K.-M.; Jung, J. H.; Kim, J.; Park, S. B.; Lee, S. S. *J. Inclusion Phenom.* **2002**, *42*, 45-50.

²⁰ Park, K.-M.; Yoon, I.; Lee, Y. H.; Lee, S. S. *Inorg. Chem. Acta* **2003**, *343*, 33-40.

La synthèse de macrocycles fonctionnalisés au niveau du cycle aromatique par des groupement nitro,²¹ bromés²² et hydroxylés²³ a aussi été réalisée.

La disponibilité de polyéthers et/ou polythioéthers comportant suffisamment d'unités éther et/ou thioéther est la principale limite de cette technique. C'est pourquoi certains auteurs ont préféré développer la voie de synthèse initiée par Reid⁹ pour réaliser des doubles condensations et obtenir ainsi des cycles à dix-huit chaînons.

Le 4,7,13,16-tetrathio-18-crown-6 a ainsi été de nouveau préparé par réaction de deux molécules du dithiolate de l'éther bis-mercaptoéthylique avec deux molécules de dibromoéthane (7%)²⁴, puis l'application des techniques de haute dilution à cette synthèse ont permis d'augmenter fortement le rendement (37%).²⁵ Un cycle similaire à vingt chaînons a aussi été synthétisé, avec un rendement légèrement plus faible (32%).²⁶

Ce type de cyclisation a également été utilisée pour préparer des molécules comportant deux unités intracycliques aromatique ou cyclohexane (Schéma 9).¹⁸

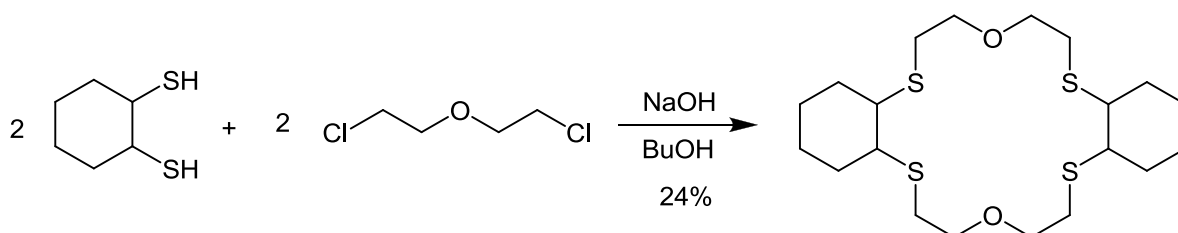


Schéma 9 - Synthèse d'un cycle comportant deux cyclohexyles

La substitution nucléophile d'un dichloroéther par un dithiolate a été la principale voie de synthèse de macrocycles mixtes oxygène-soufre en raison de son adaptabilité aux différents réactifs et à sa simplicité de mise en œuvre (bases inorganiques ordinaires, solvants alcool ou eau). Néanmoins, malgré les améliorations dues à l'utilisation de milieux très dilués, les rendements sont souvent modérés, voire faibles.

²¹ Oue, M.; Ishigaki, A.; Kimura, K.; Matsui, Y.; Shono, T. *J. Polym. Sci.* **1985**, 23, 2033-2042.

²² Gromov, S. P.; Fedorova, O. A.; Vedernikov, A. I.; Samoshin, V. V.; Zefirov, N. S.; Alfimov, M. V. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, 44, 116-123.

²³ Vedernikov, A. I.; Kuz'mina, L. G.; Strelenko, Yu. A.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, 59, 927-940.

²⁴ Black, D. St. C.; McLean, I. A. *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 1401-11.

²⁵ Grant, G. J.; Galas, D. F.; Jones, M. W.; Loveday, K. D.; Pennington, W. T.; Schimek, G. L.; Eagle, C. T.; VanDerveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5299-5305.

²⁶ Lucas, C. R.; Liu, S.; Bridson, J. N. *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 1023-1034.

1.1.1.2 Substitution nucléophile par des thiolates de césium

En s'inspirant des résultats obtenus avec des sels de césium (carboxylates, phénolates) dans la synthèse de macrocycles, Buter et Kellogg^{27,28} ont proposé une nouvelle méthode pour la synthèse de thioéthers couronnes, avec deux innovations importantes : la préparation du dithiolate à partir du carbonate de césium et l'utilisation du diméthylformamide (DMF) comme solvant polaire aprotique. La haute dilution reste importante, elle a été obtenue par addition lente dans un milieu dilué. La température de réaction (50-60°C) est plus basse que ce qui était précédemment utilisé, ce qui peut également contribuer à éviter la polymérisation.

Cette technique n'est pas spécifique des thioéthers et son application aux cycles mixtes oxygène-soufre a conduit à la synthèse de plusieurs cycles de quinze à vingt-quatre chaînons (Schéma 10) avec de bons rendements (60-90%).^{27,28,29} La synthèse de cycles à dix-sept et vingt atomes a été réalisée également, mais les rendements sont plus faibles (10-15%).³⁰

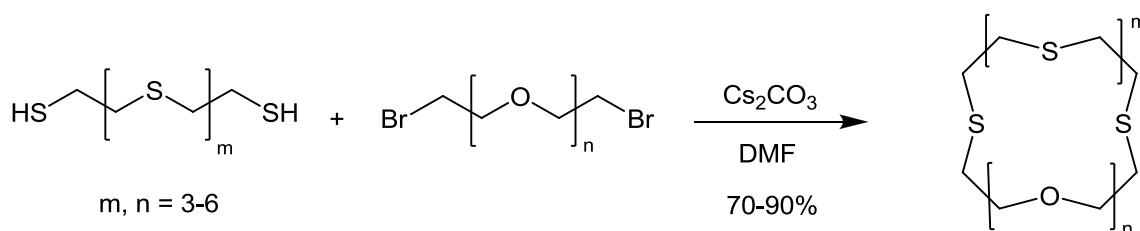


Schéma 10 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes

Ces conditions sont également adaptées à la synthèse d'oxathioéthers substitués. Des cycles comportant des fonctions cétone,^{31,32} nitrile,³² hydroxyle,^{33,34} hydroxyméthyle,³³ alkyle,³⁵ allyloxyméthyle³³ et "spiroacétal"³⁶ ont ainsi été synthétisés.

²⁷ Buter, J.; Kellogg, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 466-467.

²⁸ Buter, J.; Kellogg, R. M. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4481-4485.

²⁹ Pavlishchuk, V. V.; Strizhak, P. E. *Chem. of Heterocycl. Compd.* **1989**, 25, 553-555.

³⁰ Song, M. R.; Lee, J.-E.; Lee, S. Y.; Seo, J.; Park, K.-M.; Lee, S. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 75-78.

³¹ Buter, J.; Kellogg, R. M.; van Bolhuis, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 910-912.

³² Zenina, A. A.; Rakhmanov; E. V.; Bobyleva, A. A.; Lukovskya, E. V.; Kuzmina, L. G.; Abramov, A. A.; Anisimov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 835-843.

³³ Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Tabet, B. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, 27, 347-349.

³⁴ Rakhmanov; E. V.; Tulyakova, E. V.; Lukovskya, E. V.; Fedorova, O. A.; Abramov, A. A.; Khoroshutin, A. V.; Bobyleva, A. A.; Anisimov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 206-215.

En ce qui concerne les cycles hydroxylés, des cycles à dix-neuf chaînons ont été synthétisés en 1990 à partir du 2-hydroxypropan-1,3-dithiol (Schéma 11), avec des rendements modérés (40-55%).³³

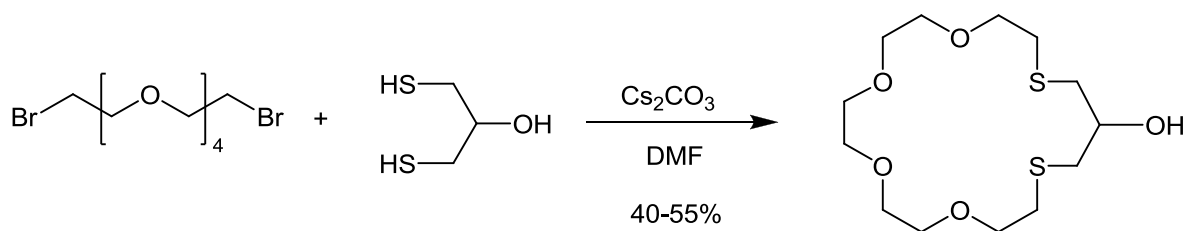


Schéma 11 - Synthèse d'un oxathioéther couronne hydroxylé

En 2006, des cycles analogues à treize et seize chaînons ont été synthétisés à partir de 2,3-bromopropan-1-ol (Schéma 12) avec des résultats légèrement supérieurs (60-70%).³⁴ Un mécanisme impliquant le passage par un intermédiaire époxyde a été suggéré (Schéma 12) et des approches similaires seront mises en œuvre par la suite (cf I.1.3).

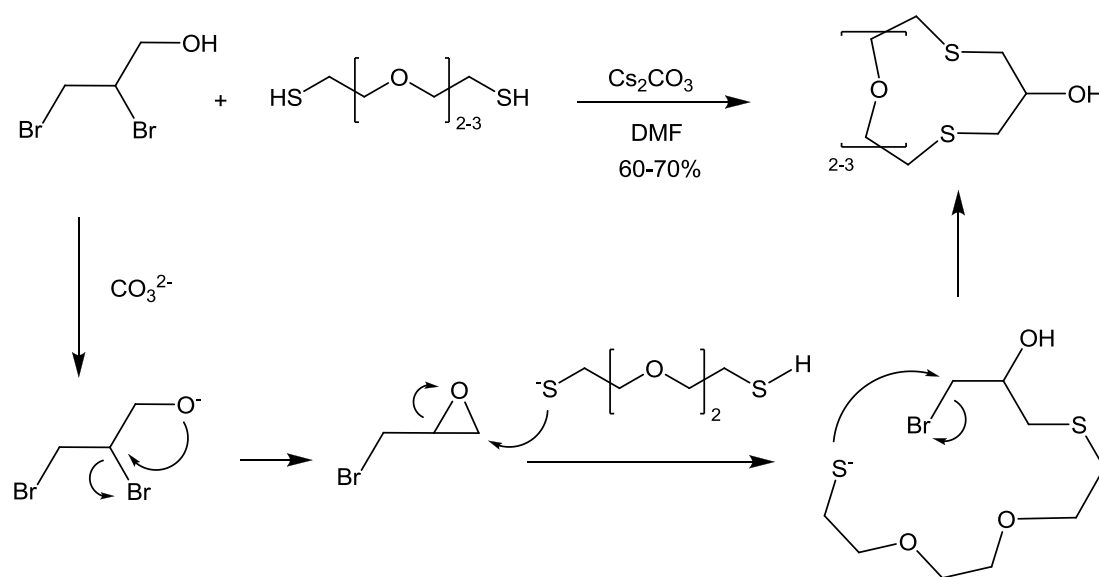


Schéma 12 - Réaction et mécanisme lors de la synthèse d'oxathioéthers couronnes hydroxylés

Les synthèses de plusieurs macrocycles de quinze à dix-huit chaînons incluant un,^{37,38,39} deux (Schéma 13)^{40,41,42,43} ou même trois⁴⁴ cycle(s) aromatique(s) ont également été décrites.

³⁵ Oue, M.; Akama, K.; Kimura, K.; Tanaka, M.; Shono, T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 1675-1678.

³⁶ Nikac, M.; Brimble, M. A.; Crumbie, R. L. *Tetrahedron* **2007**, 63, 5220-5226.

³⁷ Fedorova, O. A.; Vedernikov, A. I.; Yescheulova, O. V.; Pershina, Y. V.; Tsapenko, P. V.; Gromov, S. P. *Synth. Commun.* **2002**, 32, 1909-1915.

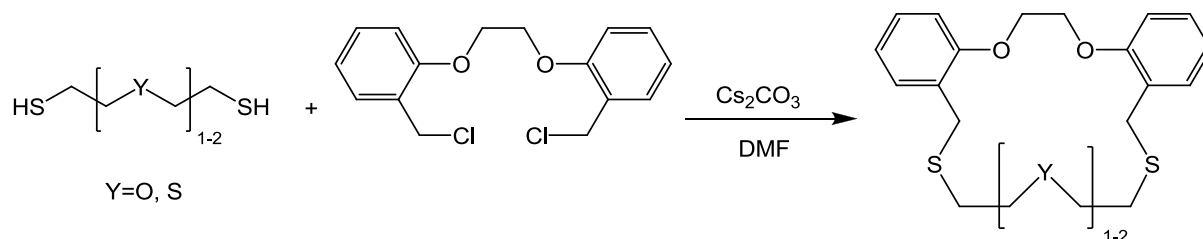


Schéma 13 - Synthèse d'oxathioéthers couronnés comportant deux groupements aryles

Une étude systématique du rôle du solvant lors de la synthèse d'un cycle à dix-huit chaînons a montré que si l'utilisation du DMF n'était pas indispensable pour former le macrocycle, de meilleurs rendements ont été obtenus avec le DMF (90%) et l'acétonitrile (81-88%) comme solvant plutôt qu'avec un mélange hydro-alcoolique (61%)³⁷. Le meilleur rendement dans les solvants aprotiques par rapport aux solvants protiques est cohérent avec le mécanisme S_N2 qui est à l'œuvre dans ces réactions de substitution²⁸.

Le mécanisme réactionnel qui favorise la cyclisation avec le césium n'a pas été clairement élucidé. Les résultats expérimentaux^{28,37} démontrent que le rendement est indépendant de la taille du cycle, ce qui exclut un effet de type "template" (cf I.1.1.3). L'efficacité du carbonate de césium pour certaines réactions de cyclisation en fait néanmoins un outil synthétique de choix encore aujourd'hui.⁴⁵

1.1.1.3 Vers un contrôle spécifique de la cyclisation : l'effet "template"

L'effet "template" (ou effet "de matrice") est un phénomène parfois observé lors de la synthèse de macrocycles avec des métaux alcalins, notamment dans le cas des éthers couronnés.^{46,47} Lorsque la taille du contre-ion de l'alcoolate est compatible avec celle de la

³⁸ Dmitrieva, S. N.; Sidorenko, N. I.; Vedernikov, A. I.; Kuz'mina, L. G.; Howard, J. A. K.; Buslavesa, T. M.; Gromov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 993-1002.

³⁹ Kickham, J. E.; Loeb, S. J.; Murphy, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7031-7032.

⁴⁰ Lee, Y. H.; Lee, S. S. *J. Inclusion Phenom.* **2001**, 39, 235-239.

⁴¹ Lee, S. Y.; Seo, J.; Yoon, I.; Kim, C-S; Choi, K. S.; Kim, J. S.; Lee, S. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3525-3531.

⁴² Yoon, I.; Seo, J.; Lee, J-E.; Park, K.-M.; Kim, J. S.; Lah, M. S.; Lee, S. S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3487-3489.

⁴³ Park, K.-M.; Lee, Y. H.; Jin, Y.; Seo, J.; Yoon, I.; Lee, S. C.; Park, S. B.; Gong, M.-S.; Seo, M. L.; Lee, S. S. *Supramol. Chem.* **2004**, 16, 51-58.

⁴⁴ Seo, J.; Song, M. R.; Sultana, K. F.; Kim, H. J.; Kim, J.; Lee, S. S. *J. Mol. Struct.* **2007**, 827, 201-205.

⁴⁵ Çiçek, B.; Yildiz, A. *Molecules* **2011**, 16, 8670-8683.

⁴⁶ Greene, R. N. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1793-1796.

cavité du cycle, le rendement de cyclisation augmente fortement car le préarrangement du polyéther autour du cation favorise la rencontre des bouts de chaîne (Schéma 14). Ce mécanisme peut parfois être confirmé en changeant de cation ou en utilisant une base organique, ce qui conduit alors à des chutes de rendement et/ou à la formation de composés polymériques.⁴⁸

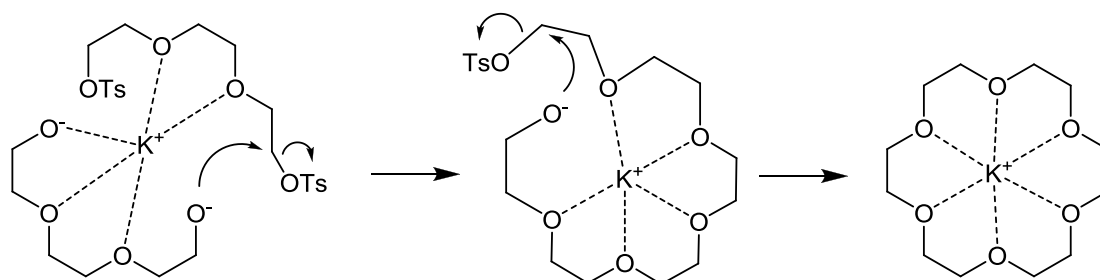


Schéma 14 - Exemple d'effet "template"

Compte tenu de la présence des atomes d'oxygène dans les réactifs, il est probable que certains résultats des réactions citées ci-dessus (I.1.1.1 et I.1.1.2) soient causés par un effet "template" sans que celui-ci soit spécifiquement identifié. Pour autant, dans le cas des oxathioéthers couronnés un tel phénomène a été très peu caractérisé. La synthèse de cycles incluant un motif benzaldéhyde avec des carbonates alcalins pour déprotoner le dithiol est la seule étude connue à ce sujet (Schéma 15).³⁷

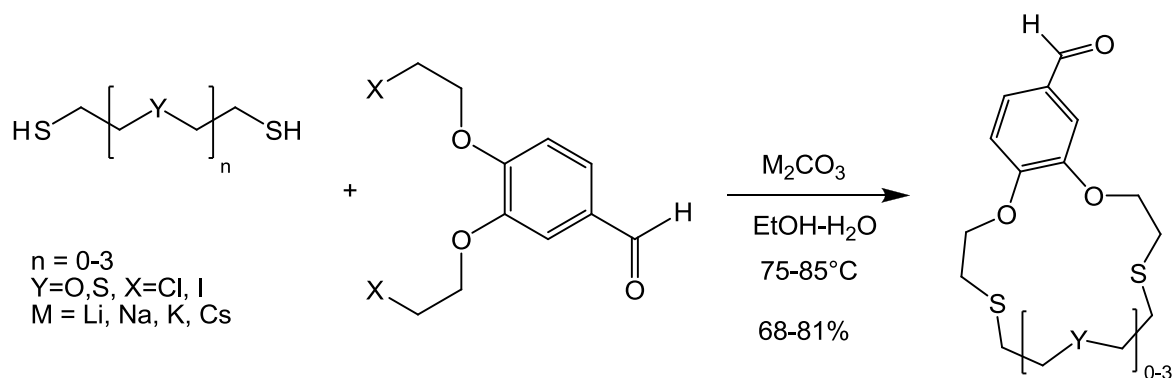


Schéma 15 - Synthèse d'un oxathioéther comportant un motif benzaldéhyde

Les rendements des différents macrocycles sont bons, mais sont particulièrement élevés quand les dimensions respectives de la cavité du cycle et du cation sont compatibles (Tableau 1)³⁷ Ceci n'est observé que pour les cations alcalins les plus petits, puisque lorsque le carbonate de césium est utilisé la taille des cycles n'influence pas le rendement (cf I.1.1.2).

⁴⁷ Bowsher, B. R.; Rest, A. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1157-1161.

⁴⁸ Greene, R. N. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1793-1796.

Cycle	n=0	n=1, Y=O	n=2, Y=O	n=3, Y=O	n=2, Y=S
Li ⁺	42	81	69	58	62
Na ⁺	0	30	75	67	33
K ⁺	-	30	41	74	-
Cs ⁺	44	61	61	53	68

Tableau 1 - Rendements des différents macrocycles en fonction du cation alcalin utilisé

L'effet relevé ici ne se manifeste que pour des cycles comportant une majorité d'atomes d'oxygène : lorsque les hétéroatomes sont essentiellement des soufres, la corrélation entre la taille du cycle et le rendement disparaît et les synthèses sont moins efficaces.

Les mêmes auteurs ont également décrit un effet "template" analogue lors de la synthèse, dans des conditions très similaires, de cycles de douze à vingt-et-un atomes incluant un nitrobenzène.³⁸ Ces études montrent que l'effet "template" peut être exploité dans certaines situations pour obtenir des oxathioéthers couronnes avec de bons rendements.

1.1.1.4 Réactivité des sels de thiourénium

Le manque de disponibilité des thiols, leur tendance à former des dimères et peut-être aussi leur odeur ont incité certains auteurs à générer *in situ* les thiolates nécessaires à la substitution.

Des sels de bis(thiourénium) ont été obtenus par réaction de la thiourée sur un alcane dibromé dans l'éthanol à reflux, puis ils ont été additionnés sur un ditosylate polyéther en présence d'une base pour former des cycles par condensation 2+2 ou plus rarement 1+1 (Schéma 16). Cette méthode a conduit à la synthèse d'oxathioéthers couronnes de douze à vingt-quatre chaînons, avec des rendements du même ordre que ceux généralement obtenus avec les dithiols en l'absence de césium (10-25%).⁴⁹

⁴⁹ Singh, H.; Kumar, M.; Singh, P.; Kumar, S. *Indian J. Chem.* **1991**, *30B*, 237-240.

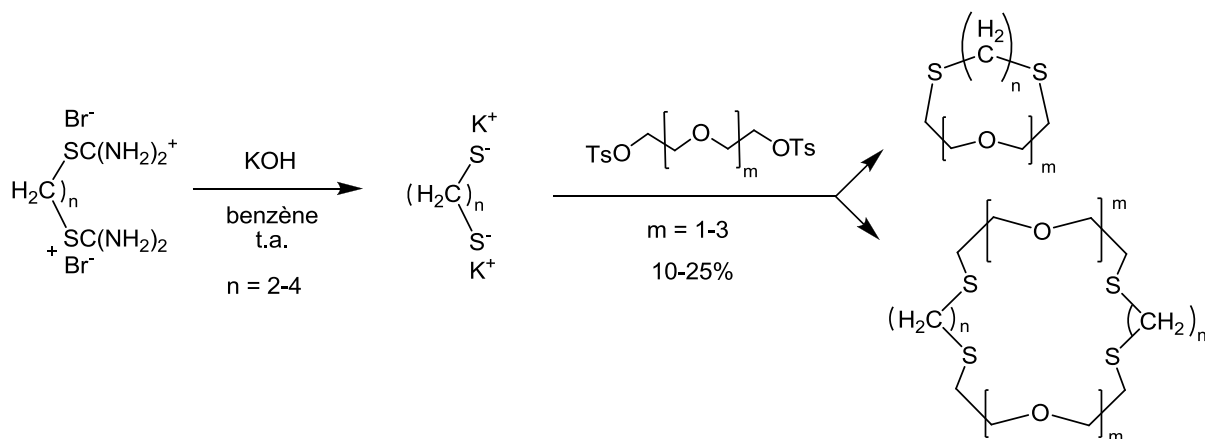


Schéma 16 - Synthèse d'oxathioéther couronnes de différentes tailles

Parallèlement, Inokuma *et al.*⁵⁰ ont préparé un sel de monothiourénium par réaction d'un seul équivalent de thiourée sur un dihalogénure. En milieu basique, la réaction intramoléculaire entraîne une cyclisation avec introduction d'un seul motif soufré (Schéma 17).

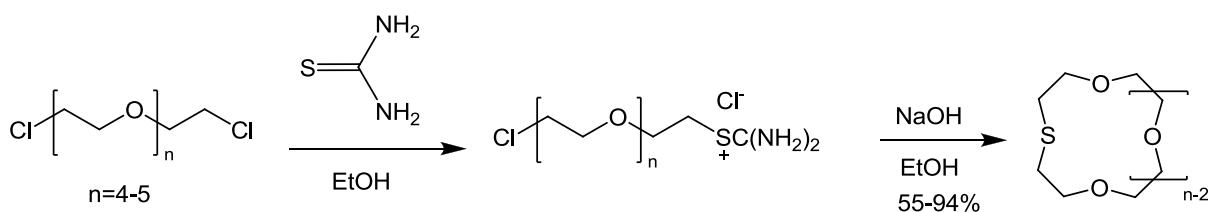


Schéma 17 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes

Des cycles de quinze à dix-huit chaînons, simples ou substitués par de longues chaînes alkyles, ont ainsi été synthétisés avec de bons ou très bons rendements (55-94%).

I.1.2 Cyclisation à partir du sulfure de sodium

Lorsque l'oxathioéther couronne désiré ne doit comporter qu'un seul atome de soufre, celui-ci peut être introduit en utilisant le sulfure de sodium (Na_2S), par réaction sur un éther dihalogéné en milieu aqueux ou hydro-alcoolique. Cette méthode de synthèse était déjà bien connue pour les thioéthers acycliques⁵¹ et a été étendue à la synthèse de molécules cycliques.

Les macrocycles simples à douze, quinze^{10,13} et dix-huit¹⁴ chaînons ont été préparés en utilisant cette voie de synthèse avec des rendements de 25 à 40% (Schéma 18).

⁵⁰ Inokuma, S.; Aoki, N.; Kameyama, E.; Kuwamura, T. *Yukagaku* **1980**, 29, 767-770. [en japonais]

⁵¹ Shriner, R. L.; Struck, H. C.; Jorison, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 2060-2069.

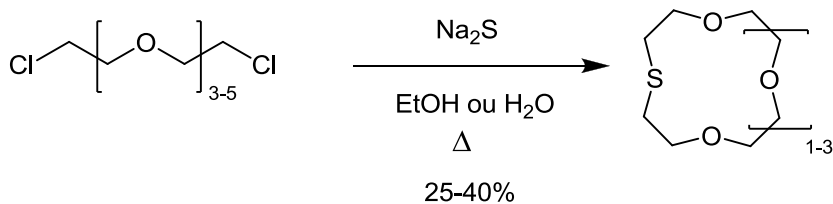


Schéma 18 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes

Lors de la synthèse de cycles à neuf chaînons, les cycles à dix-huit chaînons - correspondant à une double condensation - ont été isolés comme coproduits, avec un rendement faible (5-12%).^{10,13}

Ces conditions ont aussi été appliquées avec succès à la synthèse d'un macrocycle à dix-huit atomes et incluant un nitrobenzène (Schéma 19).³⁸

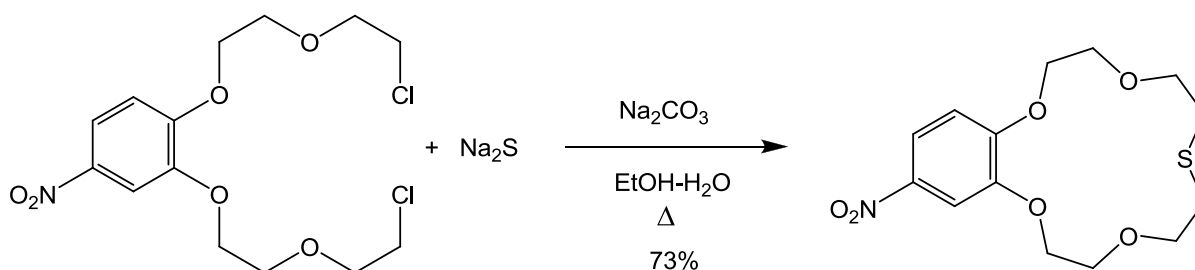


Schéma 19 - Synthèse d'un oxathioéther comportant un motif nitrobenzyle

I.1.3 Cyclisation par ouverture d'un bis-époxyde

Les époxydes présentent un intérêt pour la synthèse d'oxathioéthers couronnes comportant des fonctions hydroxyles. En effet, les carbones peuvent subir une attaque nucléophile de la part d'un thiolate, l'ouverture de l'époxyde conduisant à l'intégration du soufre dans le cycle et à la formation de deux fonctions alcool.

La première application de cette utilisation des époxydes a été la réaction de l'hydrogénosulfure de sodium (NaSH) avec un bis-époxyde (Schéma 20), conduisant - avec des rendements modérés (50-60%) - à des macrocycles dihydroxylés de douze à dix-huit chaînons incluant un atome de soufre.⁵²

⁵² Ikeda, I.; Tsuji, Y-I.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1128-1130.

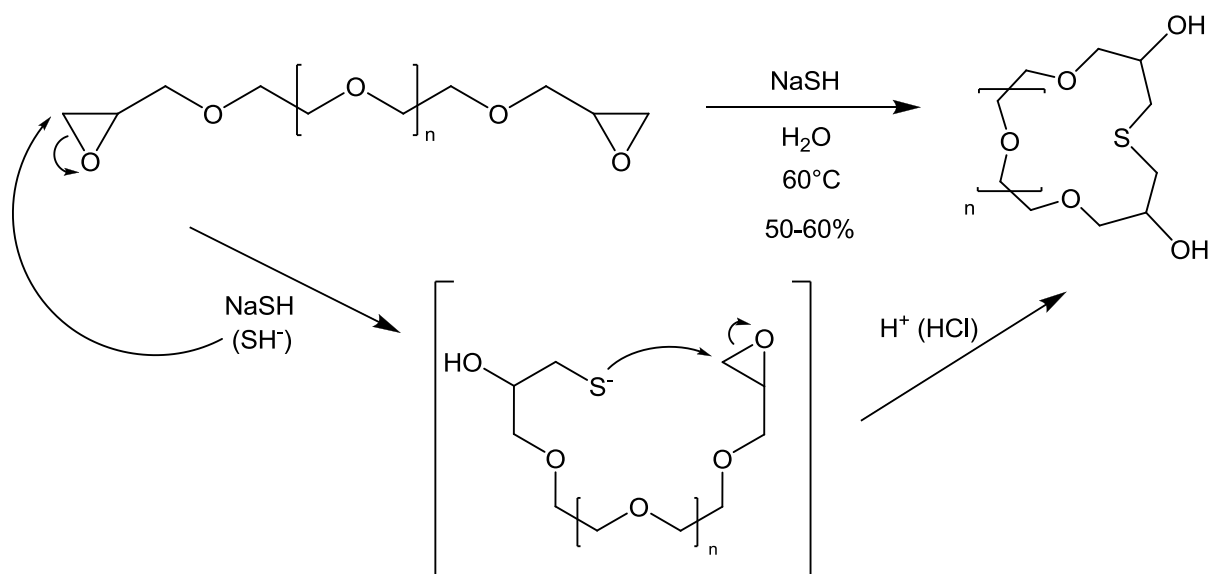


Schéma 20 - Réaction et mécanisme lors de la synthèse d'un oxathioéther couronne dihydroxylé

En 2000, l'utilisation d'un dinucléophile (1,3-pentanedithiol) a permis la formation de macrocycles dihydroxylés incluant deux atomes de soufre.⁵³ Le rendement est faible pour le macrocycle à quatorze chaînons (16%), mais il augmente fortement dans le cas des macrocycles à quinze et seize chaînons, lorsque des groupements benzyloxy sont intégrés dans le polyéther ou le dithiol (52-82%) (Schéma 21).

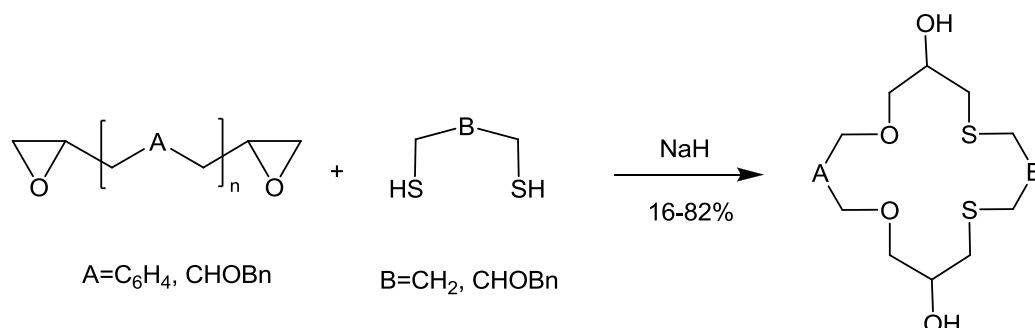


Schéma 21 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes dihydroxylés

Enfin, des travaux récents⁵⁴ décrivent la synthèse via une catalyse par transfert de phase et sans solvant de cycles de quatorze à vingt-trois chaînons (Schéma 22), avec des rendements très élevés (90-98%).

⁵³ Sebban, M. F.; Vottero, P.; Alagui, A.; Dupuy, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1019-1022.

⁵⁴ Zoghlami, H.; Romdhani-Younes, M.; Chaabouni, M. M.; Baklouti, A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 881-883.

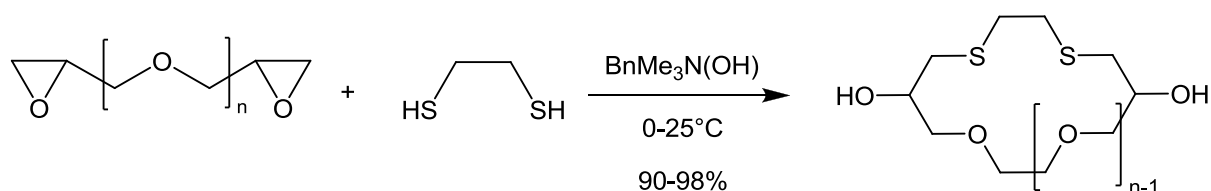


Schéma 22 - Synthèse d'oxathioéthers couronnes dihydroxylés

La nature de ces réactions implique nécessairement la formation de macrocycles comportant deux groupes hydroxyles.

I.1.4 Condensation d'un dithiol sur un alcyne

Troyanski *et al.* ont développé au cours des années 1990 une méthode de cycloaddition des dithiols avec les alcynes, qui a été appliquée à la synthèse de thioéthers et oxathioéthers couronne.⁵⁵ Dans cette réaction, deux radicaux thiyl ($-\text{CH}_2\text{S}\cdot$) générés au niveau des fonctions thiol grâce à un initiateur (AIBN ou système $\text{Pr}_3\text{B}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2$) vont s'additionner sur les deux carbones de l'alcyne et ainsi former le macrocycle. L'alcyne de départ utilisé est un alcyne vrai autre que l'acétylène, ce qui conduit à l'introduction d'un substituant.

Lorsqu'une seule molécule soufrée a été additionnée sur un seul alcyne (Schéma 23), des cycles à douze chaîons ont été obtenus avec des rendements de 25 à 30%.^{56,57}

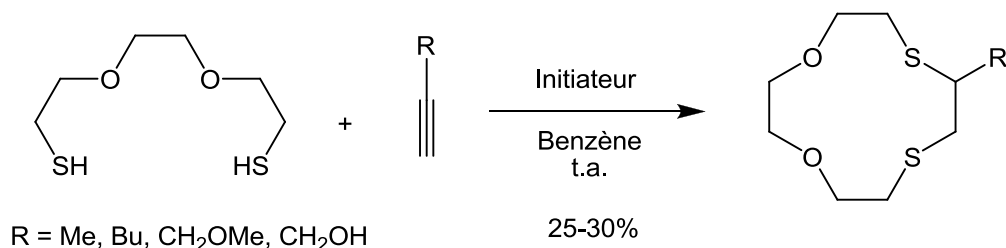


Schéma 23 - Synthèse radicalaire d'oxathioéthers couronnes à douze chaîons

En raison de la stabilité supérieure du cycle à dix-huit chaîons par rapport au cycle à neuf chaîons, des macrocycles doublement substitués ont été obtenus par la réaction de deux

⁵⁵ Troyansky, E. I. *Phosphorus Sulfur*. **1994**, 95-96, 55-69.

⁵⁶ Troyansky, E. I.; Lazareva, M. I.; Demchuk, D. V.; Samoshin, V. V.; Strelenko, Y. A.; Nikishin, G. I. *Synlett* **1992**, 233-234.

⁵⁷ Troyansky, E. I.; Pogosyan, M. S.; Samoshina, N. M.; Nikishin, G. I.; Samoshin, V. V.; Shpigun, L. K.; Kopytova, N. E.; Kamilova, P. M. *Mendeleev Commun.* **1996**, 9-11.

molécules de chacun des réactifs éther dithiol et alcyne (Schéma 24) avec des rendements faibles (12-24%).⁵⁸

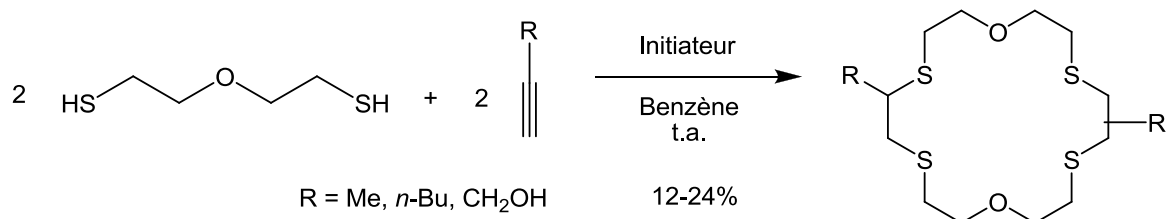


Schéma 24 - Synthèse radicalaire d'oxathioéthers couronnés à dix-huit chaînons

A partir d'un éther dithiol comportant des carbones asymétriques, des cycles thiolactones énantiopures ont également été synthétisés avec un rendement global de 30% (Schéma 25).⁵⁵

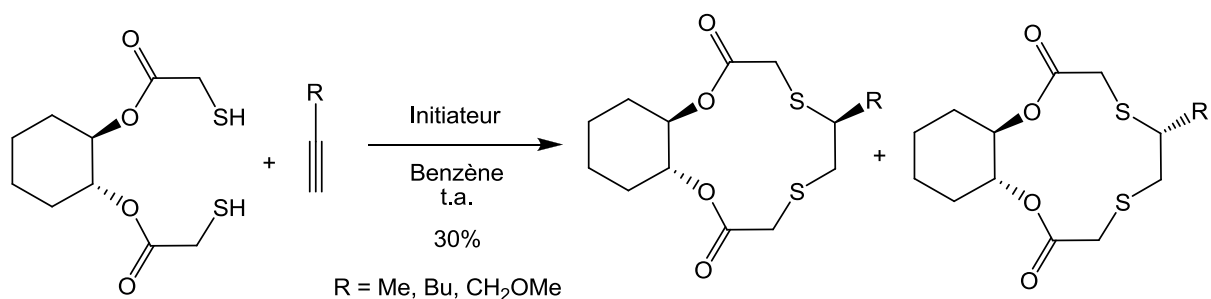


Schéma 25 - Synthèse d'oxathioéthers asymétriques

⁵⁸ Troyansky, E. I.; Demchuk, D. V.; Lazareva, M. I.; Samoshin, V. V.; Nikishin, G. I. *Mendeleev Commun.* **1992**, , 48-49.

I.1.5 Cyclisation intramoléculaire d'un diène avec le chlorure de soufre.

Un mélange d'oxathioéthers originaux à dix-huit chaînons et comportant quatre groupements chlorométhyles a été synthétisé par réaction du dichlorure de soufre avec un diène, sous forme d'un mélange d'isomères obtenu avec un rendement global de 35% (Schéma 26).⁵⁹

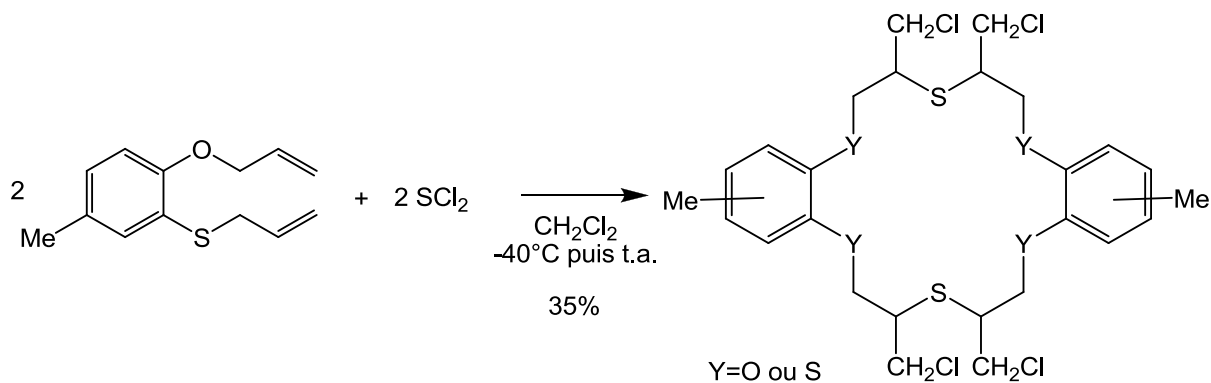


Schéma 26 - Synthèse d'un oxathioéther tétrachloré

Des macrocycles analogues mais dépourvus de groupements aromatiques ont également été préparés par cette voie, mais les cycles de différentes tailles n'ont pas pu être séparés.

I.1.6 Synthèse à partir d'un diol (Williamson)

La synthèse de Williamson⁶⁰ est une méthode de préparation des éthers couronnes couramment utilisée.⁶¹ La réaction d'un diol (éther ou aromatique) avec un polyéther comportant des groupes partants adaptés (halogène ou tosylate) a conduit à la formation de nombreux éthers couronnes, avec ou sans substituants⁶².

Avec les réactifs thioéthers appropriés, la condensation d'un dialcoolate avec un polyéther dihalogéné devrait également permettre de former des oxathioéthers couronnes. Pourtant, peu d'exemples sont décrits dans la littérature.

⁵⁹ Abramov, A. A; Anisimov, A. V.; Bobyleva, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 261-273.

⁶⁰ Williamson, A. W. *Philos. Mag.* **1850**, 37, 350-356.

⁶¹ Voronkov, M. G; Knutov, V. I.; Shevko, O. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 1077-1092.

⁶² Ping-Lin, K.; Miki, M.; Okahara, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978.**, 504-505.

Un macrocycle comportant une chaîne alkyle (Schéma 27) a été synthétisé par cette méthode avec un rendement faible de 25%.^{35,63}

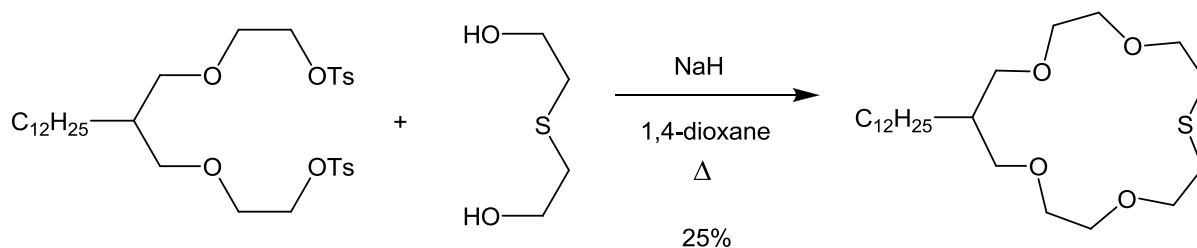


Schéma 27 - Synthèse d'un oxathioéther lipophile

Trois cycles à seize chaînons incluant un groupement aryle ont été synthétisés de façon similaire,^{64,65,66} de même que deux cycles dibenzo-substitués,¹⁸ avec des rendements faibles à modérés (3-43%).

Un cycle à douze chaînons substitué par deux esters éthyliques a été obtenu par réaction d'un diol particulier comportant deux carbones asymétriques (le L-diéthyltartrate) sur le 3,6-dithiaoctaneditosylate, avec un rendement de 12% (Schéma 28).⁶⁷

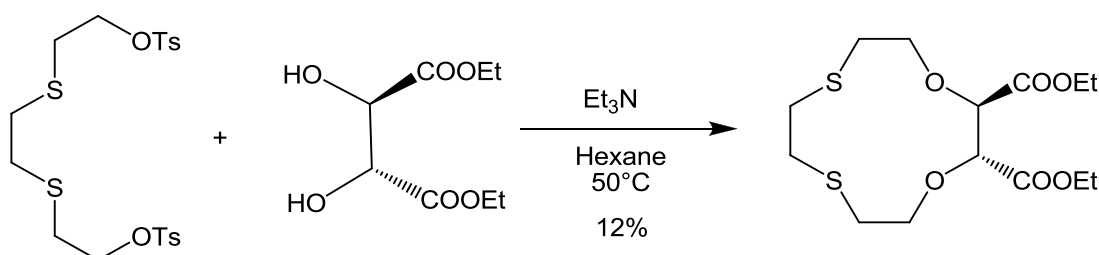


Schéma 28 - Synthèse d'un oxathioéther diester asymétrique

⁶³ Oue, M.; Akama, K.; Kimura, K.; Tanaka, M.; Shono, T. *Anal. Sci.* **1989**, *5*, 165-169.

⁶⁴ Li, W-P.; Liu, X-F.; Lu, X-R; Xu, H-S. *Cuihua Xuebao* **1994**, *15*, 290-295.

⁶⁵ Yam, V. W-W.; Pui, Y-L.; Li, W-P.; Lo, K. K-W; Cheung, K-K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3615-3622.

⁶⁶ Kojima, I.; Katsuzaki, M.; Yamada, M.; Yamaguchi, M.; Sakamoto, H. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC 2002, 565-569.

⁶⁷ Chyueh, S-D; Liu, C-Y. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 278-283.

Une méthode de cyclisation intramoléculaire utilisant aussi un dialcoolate a été proposée (Schéma 29).⁶⁸

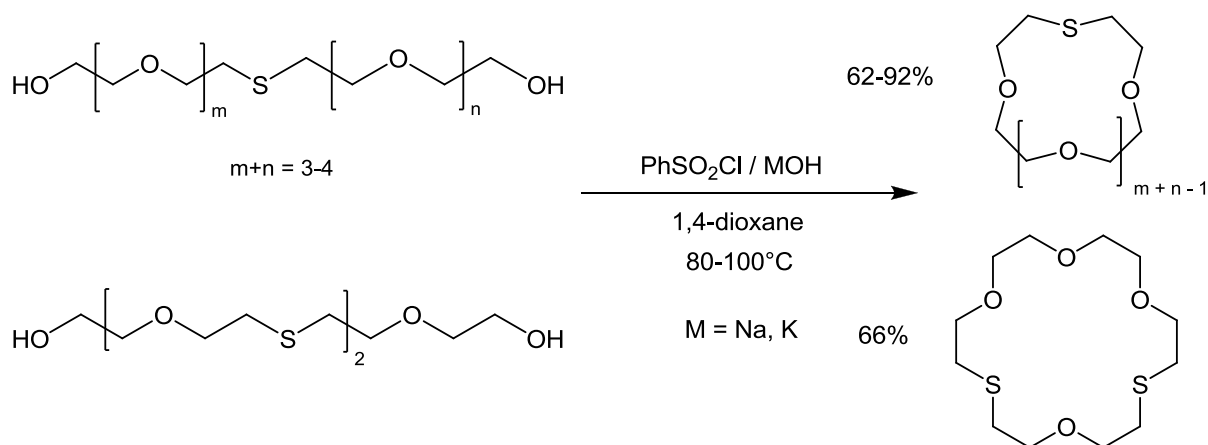


Schéma 29 - Synthèse d'oxathioéthers de différentes tailles

La réaction d'un groupement hydroxyle sur le chlorure de benzènesulfonyle conduit à la formation *in situ* d'un ester sulfonique, lequel subit ensuite une substitution nucléophile intramoléculaire par l'alcoolate issu du second groupement hydroxyle. Des cycles à quinze et dix-huit chaînons avec un ou deux atomes de soufre ont ainsi été obtenus avec de bons rendements (62-92%). La principale contrainte de cette technique est la préparation du réactif (polyéther mixte soufre-oxygène) diol.

⁶⁸ Nakatsuji, Y.; Watanabe, Y.; Okahara, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 627-628.

I.1.7 Liste des produits synthétisés

Les oxathioéthers couronnes dont les synthèses ont été décrites dans la littérature sont classés et référencés (Tableau 2) :

- 1/ Par ordre croissant du nombre d'hétéroatomes
- 2/ Par ordre croissant du nombre total d'atomes dans le macrocycle (chaînons)
- 3/ Par ordre croissant du nombre d'atomes de soufre.
- 4/ Par ordre décroissant de la longueur de la chaîne thioéther

Exemple : 1,7,13-trithio[18]ane > 1,4-dithio[18]ane > 1,7-dithio[18]ane.

5/ Par ordre alphabétique des 1^{ers} substituants, en commençant par les cycles non-substitués .

Les modifications éventuelles de la longueur des ponts alkyles entre hétéroatomes sont indiqués en utilisant les conventions de notation explicitées ci-dessous (Schéma 30). Les hétéroatomes sont toujours numérotés de façon à minimiser les valeurs des indices attribués aux atomes de soufre. Par défaut $n_i = 1$, ce qui correspond au cas d'un pont éthylène, le plus fréquemment rencontré.

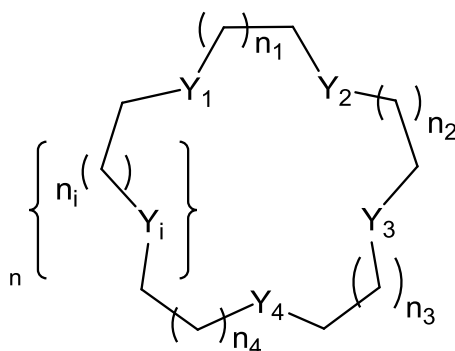


Schéma 30 - Conventions de notation dans la liste des produits

Type	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	n _i	Substitution	Référence [n°] (rdt)
12C4	S	O	O	O	-	-	-	-	1	-	[10] (40%) [13] (14%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	-	[13] (19%) [49] (20%) [32] (27%) [45] (73%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	8,9-(3'-formyloxobenzo)	[37] (44%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	8,9-(3'-nitrobenzo)	[38] (48%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	2-cyano	[32] (15%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	5,6-cyclohexyl-12-R-3,8-dioxo (R = Me, Bu, CH ₂ OMe)	[55] (30%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	8,9-diéthylester	[67] (12%)
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	2-hydroxyméthyl	[57]
12C4	S	S	O	O	-	-	-	-	1	2-R (R = Me, Bu, CH=OAc)	[56] (30%)
12C4	S	O	S	O	-	-	-	-	1	-	[10] (38%) [13] (12%) [45] (45%)
12C4	S	S	S	O	-	-	-	-	1	-	[13] (26%) [25] (32%)
13C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =2	-	[49] (20%)
13C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =2	3-hydroxy	[17] (45%) [34] (70%)
13C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =2	3-oxo	[32] (11%) [31] (70%)
14C4	S	O	O	O	-	-	-	-	n _{1,4} =2	1,12-dihydroxy	[52] (52%)
14C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =3	-	[49] (15%)
14C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =3	3,4-benzo	[19] (37%)
14C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₂ =2 n ₄ =2	6,7,12,13-dibenzo	[41] (41%)
14C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n _{1,2,4} =2 n ₃ =0	7,8,12,13-dibenzo	[41] (28%)
14C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₂ =2 n ₄ =2	6,13-dihydroxy	[54] (90%)
14C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =2 n ₃ =2	3-hydroxy	[16] (36%)
15C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =4	3,4,5-benzo	[20] (48%)
15C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁₋₂ =2 n ₄ =2	7,14-dihydroxy	[53] (16%)
16C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =5	3,4,5,6-benzo	[20] (56%)
16C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁₋₄ =2	5,6,14,15-dibenzo	[68] (38%)
16C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁₋₄ =2	3,11-dibenzyloxy-7,15-dihydroxy	[53] (82%)
16C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁₋₄ =2	11-benzyloxy-7,15-dihydroxy	[53] (52%)
17C4	S	S	O	O	-	-	-	-	n ₁ =4 n _{2,4} =2	3,4,5,9,10,15,16-tribenzo	[44]
14C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =0	4,5,13,14-dibenzo	[18] (3%)
15C5	S	O	O	O	O	-	-	-	1	-	[13] (29%) [50] (74%) [68] (92%) [33] (25%)
15C5	S	O	O	O	O	-	-	-	1	2-(C _{8,10,12} H _{17,21,25})	[50] (80,72,73%)
15C5	S	O	O	O	O	-	-	-	1	8,9-dibenzo	[66] (22%)
15C5	S	O	O	O	O	-	-	-	1	2,3-(3'-hydroxylbenzo)	[23] (14%)
15C5	S	O	O	O	O	-	-	-	1	8,9-(3'-nitrobenzo)	[37] (73%) [65] (18%)

15C5	S	S	O	O	O	-	-	-	1	-	[13] (26%)
15C5	S	S	O	O	O	-	-	-	1	2,3-(3'-méthylbenzo)	[18] (30%)
15C5	S	S	O	O	O	-	-	-	1	2-hydroxy	[35] (73%)
15C5	S	O	S	O	O	-	-	-	1	-	[13] (20%) [45] (48%)
15C5	S	O	S	O	O	-	-	-	1	11,12-(3'-bromobenzo)	[22] (56%)
15C5	S	O	S	O	O	-	-	-	1	11,12-(3'-formyloxobenzo)	[37] (81%)
15C5	S	O	S	O	O	-	-	-	1	11,12-(3'-nitrobenzo)	[37] (89%)
15C5	S	O	S	O	O	-	-	-	1	11,12-(3'-nitrobenzo)	[14] (58%)
15C5	S	S	S	O	O	-	-	-	1	-	[14] (41%)
15C5	S	S	S	O	O	-	-	-	1	11,12-(3'-nitrobenzo)	[21] (40%)
15C5	S	S	O	S	O	-	-	-	1	-	[14] (5%)
15C5	S	S	S	S	O	-	-	-	1	-	[14] (13%) [28] (85%) [29] (62%)
16C5	S	O	O	O	O	-	-	-	n ₂ =2	12-dodécyl	[35] (20%)
16C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =2	-	[49] (10%)
16C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =2	3-dodécyl	[35] (22%)
16C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =2	3-hydroxy	[34] (60%)
16C5	S	O	S	O	O	-	-	-	n ₃ =2	9-dodécyl	[63] (25%)
16C5	S	O	S	O	O	-	-	-	n _{3,5} =2 n ₄ =0	9,10,14,15-dibenzo	[42] (25%)
16C5	S	S	S	O	O	-	-	-	n ₄ =2	11,13-("spiroacétal")	[36] (86%)
17C5	S	O	O	O	O	-	-	-	n _{1,5} =2	1,15-dihydroxy	[52] (63%)
17C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n _{2,5} =2	6,16-dihydroxy	[54] (94%)
17C5	S	O	S	O	O	-	-	-	n _{3,5} =2	-	[30] (10%)
17C5	S	O	S	O	O	-	-	-	n _{3,5} =2	9,10,15,16-dibenzo	[40] (26%)
17C5	S	S	S	O	O	-	-	-	n _{3,5} =2	9,10,15,16-dibenzo	[40] (57%)
17C5	S	S	S	S	O	-	-	-	n _{1,3} =2	3,4,9,10-dibenzo	[43] (4%)
18C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =4	-	[27] (73%)
18C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =4	3,4,5-benzo	[39] (64-86%)
23C5	S	S	O	O	O	-	-	-	n ₁ =9	-	[27] (85%)
18C6	S	O	O	O	O	O	-	-	1	-	[14] (36%) [50] (94%) [68] (62%)
18C6	S	O	O	O	O	O	-	-	1	2-(C _{8,10,12} H _{17,21,25})	[50] (64,55,69%)
18C6	S	S	O	O	O	O	-	-	1	2,3-(3'-méthylbenzo)	[18] (56%)
18C6	S	S	O	O	O	O	-	-	1	2-hydroxy	[35] (60%)
18C6	S	S	O	O	O	O	-	-	1	2-hydroxyméthyl	[33] (40%)
18C6	S	O	S	O	O	O	-	-	1	-	[14] (29%) [27] (65%) [68] (66%) [45] (8%)
18C6	S	O	S	O	O	O	-	-	1	8,9,17,18-dibenzo	[18] (15%)
18C6	S	O	O	S	O	O	-	-	1	-	[10] (59%) [13] (12%) [45] (38%)
18C6	S	O	O	S	O	O	-	-	1	2,3,11,12-dibenzo	[18] (5%)
18C6	S	O	O	S	O	O	-	-	1	5,6-benzo	[18] (1%)
18C6	S	O	O	S	O	O	-	-	1	5,6-(3'-formyloxobenzo)	[37] (75%)
18C6	S	O	O	S	O	O	-	-	1	5,6-(3'-bromobenzo)	[22] (75%)
18C6	S	O	O	S	O	O	-	-	1	5,6-(3'-nitrobenzo)	[37] (67%)
18C6	S	O	S	O	S	O	-	-	1	-	[12]
18C6	S	S	S	O	O	O	-	-	1	-	[14] (11%)
18C6	S	S	S	S	O	O	-	-	1	-	[28] (85%)
18C6	S	S	S	S	O	O	-	-	1	14,15-(3'-formyloxo)benzo	[37] (68%)
18C6	S	S	S	S	O	O	-	-	1	14-allyloxyméthyl	[33] (30%)
18C6	S	S	S	O	S	O	-	-	1	8,9,17,18-di(3'-méthylbenzo)- 3,15,12,14-tétra(chlorométhyl)	[59] (35%)
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	-	[9] (1%) [24] (7%)

											[13] (4%) [49] (10%) [25] (36%)
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	2,3,11,12-bis(3'-méthylbenzo)	[18] (6%)
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	8,9,17,18-di(3'-méthylbenzo)- 3,15,12,14-tétra(chlorométhyl)	[59] (35%)
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	2,11/12-dibutyl	[58] (12-24%)
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	2,3,11,12-dicyclohexyl	[18] (24%)
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	1,10/11-dihydroxyméthyl	[57]
18C6	S	S	O	S	S	O	-	-	1	2,11/12-diméthyl	[58] (12%)
19C6	S	S	O	O	O	O	-	-	n ₁ =2	-	[15] (24%)
19C6	S	S	O	O	O	O	-	-	n ₁ =2	3-hydroxy	[15] (8%) [33] (55%)
19C6	S	S	S	S	O	O	-	-	n ₂ =2	-	[28] (88%)
19C6	S	S	S	S	O	O	-	-	n ₂ =2	15,16-(3'-nitrobenzo)	[21] (20%)
19C6	S	S	S	S	O	O	-	-	n ₅ =2	14,16-("spiroacétal")	[36] (68%)
20C6	S	O	O	O	O	O	-	-	n _{1,6} =2	1,18-dihydroxy	[52] (58%)
20C6	S	S	O	O	O	O	-	-	n _{2,6} =2	6,19-dihydroxy	[54] (98%)
20C6	S	O	O	S	O	O	-	-	n _{4,6} =2	-	[30] (15%)
20C6	S	O	O	S	O	O	-	-	n _{4,6} =2	12,13,18,19-dibenzo	[40] (44%)
20C6	S	S	S	S	O	O	-	-	n _{1,3} =2	3,4,9,10-dibenzo	[43] (8%)
20C6	S	S	O	S	S	O	-	-	n _{1,4} =2	-	[49] (25%) [26] (32%)
22C6	S	S	O	S	S	O	-	-	n _{1,4} =2	-	[49] (15%)
21C7	S	S	O	O	O	O	-	1		-	[15] (10%)
21C7	S	O	S	O	O	O	-	1		-	[14] (25%)
21C7	S	O	O	S	O	O	-	1		-	[45] (19%)
21C7	S	O	O	S	O	O	-	1		5,6-(3'-formyloxobenzo)	[37] (74%)
21C7	S	O	O	S	O	O	-	1		5,6-(3'nitrobenzo)	[37] (58%)
21C7	S	S	S	O	O	O	-	1		-	[14] (11%)
21C7	S	S	S	S	O	O	-	1		-	[28] (82%)
22C7	S	S	O	O	O	O	-	n ₁ =2		3-hydroxy	[15] (15%)
22C7	S	S	O	O	O	O	-	n ₆ =2		17,19-("spiroacétal")	[36] (64%)
23C7	S	S	O	O	O	O	-	n _{1,7} =2		6,22-dihydroxy	[54] (96%)
24C8	S	S	O	O	O	O	O	1		-	[15] (5%)
24C8	S	O	O	O	S	O	O	1		-	[10] (20%) [15] (1%) [27] (90%)

Tableau 2 - Liste des oxathioéthers couronnés décrits dans la littérature

I.2 Oxathioéthers couronnes : propriétés et chimie de coordination

I.2.1 Propriétés générales

I.2.1.1 Généralités fonctionnelles et structurales

Les oxathioéthers couronnes sont des molécules cycliques comportant à la fois des unités thioéther et des unités éther-oxyde. Ces deux types de fonctions chimiques étant peu réactives, les produits synthétisés seront généralement stables à température ambiante et peu sensibles à l'air.

Les chaînons éthers confèrent à la molécule un caractère hydrophile, base faible de Brønsted et base de Lewis. Les polyéthers sont généralement des liquides ou des huiles avec des températures d'ébullition basses, ce qui permet à certains éthers couronnes d'être distillés à pression atmosphérique ou sous vide. Dans certaines conditions, l'éther peut réagir avec le dioxygène pour former un peroxyde.⁶⁹

Compte tenu du fait que le soufre fait partie de la même colonne que l'oxygène, les chaînons thioéthers ont une certaine similitude avec les éthers-oxydes. Mais les atomes de soufre sont plus volumineux et polarisables que les atomes d'oxygène : les thioéthers sont donc moins hydrophiles, n'ont pas de caractère de base de Brønsted et sont des bases de Lewis plus fortes que les éthers-oxydes. Ils auront aussi une autre réactivité : ils peuvent réagir avec des oxydants tels que l'eau oxygénée pour former des sulfoxydes (SO) ou des sulfones (SO₂) et être alkylés en sels de sulfonium.⁷⁰ En ce qui concerne la chimie de coordination, la principale distinction entre les éthers et les thioéthers sera donc leur comportement en tant que base de Lewis, lequel sera détaillée dans le prochain sous-chapitre (I.2.1.2).

La structure tridimensionnelle de plusieurs oxathioéthers couronnes a été déterminée par diffraction des rayons X^{71,72}. Quelle que soit la taille du cycle, les hétéroatomes sont à peu près coplanaires. En général, les doublets libres des atomes de soufre pointent vers l'extérieur

⁶⁹ Peter, K.; Vollhardt, C.; Shore, N. E. *Traité de chimie organique*, 4th ed; De Boeck et Larcier : Bruxelles, 2004; p334.

⁷⁰ Cremlyn, R. J. *An Introduction to Organosulfur Chemistry*, John Wiley and Sons: Chichester, 1996.

⁷¹ Dalley, N. K.; Smith, J. S.; Larson, S. B.; Matheson, K. L.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 84-85.

⁷² Blake, A. J.; Radek, C.; Schröder, M. *Acta Crystallogr.* **1995**, C51, 2668-2671.

du cycle (conformation exodentate) tandis que les atomes d'oxygène pointent vers l'intérieur (conformation endodentate), mais sans caractère systématique.

Wolf *et al.* ont proposé, dans une étude détaillée,⁷³ une rationalisation de la structure de ces cycles, à partir de deux constatations :

- un angle de torsion voisin de $\pm 60^\circ$, correspondant à la liaison C-C en conformation *gauche*, est stabilisant pour l'enchaînement O-C-C-O ("attractive *gauche* effect"). Au contraire, le rayon atomique plus important des soufres provoque dans l'enchaînement S-C-C-S des effets de répulsion qui rendent une telle conformation défavorable ("repulsive *gauche* effect"), favorisant l'arrangement *anti* ($\pm 180^\circ$) de la liaison C-C et le placement du soufre en position *exo*.

- cette même conformation *gauche* de la liaison C-O est défavorable dans l'enchaînement C-C-O-C en raison de la proximité des hydrogènes. Les liaisons C-S plus longues que les liaisons C-O évitent cette répulsion dans le motif C-C-S-C.

La combinaison de ces deux types de contraintes conduit à ce que le macrocycle adopte la conformation qui permette de : (1) maximiser le nombre de liaisons C-S en conformation *gauche*, (2) minimiser le nombre de liaisons C-O en conformation *gauche* et (3) minimiser le nombre de liaisons C-C en conformation *gauche*. Ces règles sont vérifiées expérimentalement aussi bien pour les thioéthers et éthers couronne que pour les oxathioéthers couronnes.

Par exemple, le macrocycle à dix-huit chaînons 1,10-dithia-18-crown-6 (Figure 1) comporte quatre liaisons C-S qui sont toutes en conformation *gauche*, tandis qu'aucune des huit liaisons C-O n'adopte cette conformation.

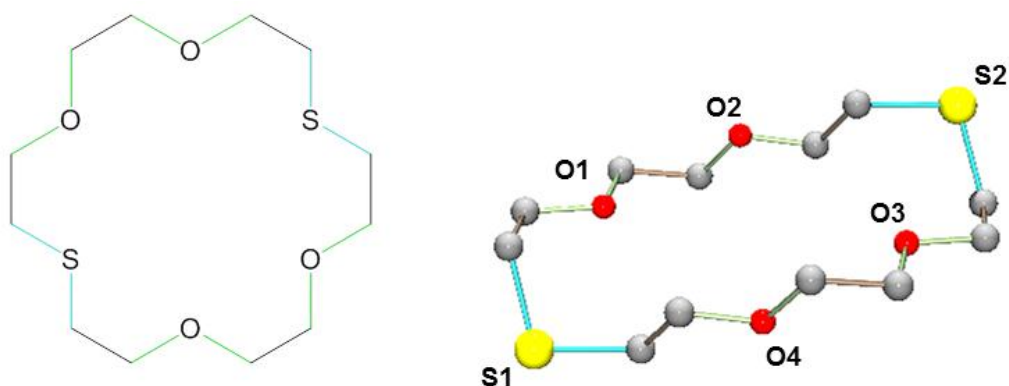


Figure 1 - Formule et structure moléculaire du 1,10-dithia-18-crown-6. Les liaisons avec les hétéroatomes sont colorées en bleu (soufre) et vert (oxygène)

⁷³ Wolf, R. E. Jr.; Hartman, J. R.; Storey, J. M. E.; Foxman, B. M.; Cooper, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4328-4335.

Des structures cristallographiques inhabituelles ou de fortes contraintes stériques peuvent présenter d'autres conformations. En particulier l'introduction de groupements aryles dans le macrocycle induit une certaine rigidité, ce qui peut causer des écarts par rapport à ce modèle.⁷⁴

1.2.1.2 Propriétés de coordination

La coordination d'un cation métallique par un macrocycle de type éther couronne dépend de plusieurs paramètres : (1) la compatibilité des dimensions internes de la cavité avec le rayon ionique du cation, (2) la nature des interactions liantes entre les hétéroatomes et le cation et (3) la structure tridimensionnelle du macrocycle.⁷⁵

Si le premier paramètre peut jouer un rôle dans la synthèse des molécules (effet "template"), il n'est pas indispensable pour réaliser la coordination de cations : en effet, le polyéther est une structure déformable, ce qui autorise la formation de complexes ne respectant pas ce critère dimensionnel. Ainsi, lorsque le cation est trop volumineux pour s'insérer dans la cavité, plusieurs possibilités sont envisageables, notamment :

- une coordination exodentate, où le cation se trouve à l'extérieur du cycle, en interaction avec seulement une partie des hétéroatomes,
- une coordination planaire endodentate type "sandwich" ou "demi-sandwich", où le cation est situé hors du plan du macrocycle mais à équidistance des hétéroatomes.⁷⁶

Les hétéroatomes présents dans un macrocycle sont à l'origine des propriétés de coordination de la molécule. Selon la classification Hard and Soft [Lewis] Acids and Bases (HSAB),^{77,78} les propriétés du soufre dans un thioéther - volumineux, fortement polarisable et faiblement électronégatif - en font un atome "mou" (*soft*), qui aura une affinité particulière pour les acides de Lewis mous, qui contiendront eux aussi des atomes polarisables et à faible degré d'oxydation. A l'inverse, les caractéristiques de l'oxygène d'un éther-oxyde - petite taille, peu polarisable, fortement électronégatif et base de Brønsted - le définissent

⁷⁴ Lee, Y. H.; Lee, S. S. *J. Inclusion Phenom.* **2001**, *39*, 235-239.

⁷⁵ Wang, Q.-M.; Mak, C. W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 43-50.

⁷⁶ Herceg, M.; Matković, B.; Sevdic, D.; Matković-Čalogović, D.; Nagl, A. *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 609-619.

⁷⁷ Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581-586.

⁷⁸ Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643-648.

comme un atome "dur" (*hard*) dont l'affinité sera davantage dirigée vers des acides de Lewis durs, atomes peu polarisables et/ou à degré d'oxydation élevé.

Si le domaine d'application de cette théorie est discuté, particulièrement en ce qui concerne la chimie organique,⁷⁹ sa pertinence dans le domaine de la chimie de coordination est largement reconnue. La capacité des éthers couronnes à coordonner les cations durs alcalins et alcalino-terreux, ainsi que l'affinité des thioéthers couronnes pour les cations mous de métaux de transition ont démontré la validité expérimentale de cette classification.^{80,81}

Situés entre ces deux extrêmes, les oxathioéthers couronnes vont être susceptibles de présenter des comportements complexants intermédiaires ou mixtes en fonction de la position des différents hétéroatomes dans le cycle. Des mesures calorimétriques de l'interaction entre différents oxathioéthers et plusieurs cations ont montré que le remplacement d'atomes d'oxygène par des atomes de soufre augmentait fortement l'affinité du ligand pour des cations mous (Ag^+ , Hg^{2+})⁸² et diminuait leur affinité pour des cations durs (K^+).⁸³ L'extraction de cations en solution par des systèmes comportant des oxathioéthers a également été réalisée, révélant une faible interaction avec des cations durs alcalins (Na^+ , K^+)¹⁸ et une sélectivité importante vis-à-vis de cations mous et intermédiaires (Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} , Hg^{2+}).³³ L'étude de complexes en solution par RMN ^1H a aussi confirmé ces tendances (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}).^{23,32,84} D'une façon générale, les études réalisées en solution ont montré que la substitution d'atomes d'oxygène par le soufre dans ces macrocycles favorisait la formation de complexes de métaux mous de transition, tandis que l'affinité pour les métaux durs alcalins et alcalino-terreux diminuait.⁸⁵

⁷⁹ Mayr, H.; Breugst, M.; Ofial, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6470-6505.

⁸⁰ Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 338-345.

⁸¹ Kuz'mina, L. G.; Vedernikov, A. I.; Dmitrieva, S. N.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1003-1012.

⁸² Izatt, R. M.; Terry, R. E.; Hansen, L. D.; Avondet, A. G.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K.; Jensen, T. E.; Christensen, J. J. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 1-8.

⁸³ Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600-606.

⁸⁴ Alifimov, M. V.; Gromov, S. P.; Fedorov, Y. V.; Federova, O. A.; Vedernikov, A. I.; Churakov, A. V.; Kuz'mina, L. G.; Howard, J. A. K.; Bossmann, S.; Braun, A.; Woerner, M.; Sears Jr., D. F.; Saltiel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4992-5000.

⁸⁵ Blake, A. J.; Gould, R. O.; Radek, C.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 985-986.

Enfin, la structure tridimensionnelle du macrocycle va influencer son comportement comme ligand ainsi que la stabilité des complexes formés.⁸⁶ Comme nous l'avons relevé précédemment (I.2.1.1), les doublets des atomes de soufre sont généralement positionnés vers l'extérieur du cycle (orientation *exo*), ce qui implique un changement de conformation avant de pouvoir complexer un cation à l'intérieur du macrocycle. Quoique ce changement soit défavorisé thermodynamiquement, il a été fréquemment observé avec les thioéthers couronnes,^{87,88} dès lors que l'affinité entre les soufres et le cation est suffisante. A l'inverse, les doublets des atomes d'oxygène dirigés vers l'intérieur du cycle (orientation *endo*) favorisent naturellement la coordination intracyclique du cation.

Les paramètres régissant la complexation de cations par des oxathioéthers couronnes sont similaires à ceux contrôlant l'activité des cycles oxygénés et soufrés, mais leurs propriétés mixtes permettent plusieurs modes de coordination qui conduisent à diverses structures. Une sélection de ces complexes obtenus avec différentes familles de métaux va maintenant être décrite.

I.2.2 Complexes de cations mous

Compte tenu de leurs degrés d'oxydation faibles (I ou II) et d'une électronégativité modérée, les cations de métaux de transition des périodes 5 et 6 sont considérés comme des acides de Lewis mous, susceptibles de former des liaisons de coordination avec les atomes de soufre des oxathioéthers.⁷⁷

I.2.2.1 Cations mous du groupe 10 : Pd(II), Pt(II)

La réaction des cations palladium(II) et platine(II) avec des oxathioéthers disoufrés a conduit à une coordination du métal par les deux atomes de soufre, formant un plan carré avec les deux atomes de chlore (Figure 2). Lorsque les deux atomes de soufre sont relativement éloignés dans la chaîne macrocyclique,^{19,89,90,91,92,93} le ligand a tendance à se déformer pour

⁸⁶ Kakos, S. H.; Dressel, L. K.; Bushendorf, J. D.; Kotarba, C. P.; Wijetunge, P.; Kulatilleke, C. P.; McGillivray, M. P.; Chaka, G.; Heeg, M. J.; Ochrymowycz, L. A.; Rorabacher, D. B. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 923-934.

⁸⁷ Grant, G. J.; Shoub, S. S.; Hadden, C. E.; Vanderveer, D. G. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 192-200.

⁸⁸ Helm, M. L.; Helton, G. P.; Vanderveer, D. G.; Grant, G. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5696-5705.

⁸⁹ Metz, B.; Moras, D.; Weiss, R. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 785-790.

permettre la coordination grâce à la rotation des doublets des atomes de soufre vers l'intérieur de la cavité (Figure 2).⁹¹ La nature du contre-ion (halide, thiocyanate, nitrate) n'impacte pas notablement la structure du complexe.

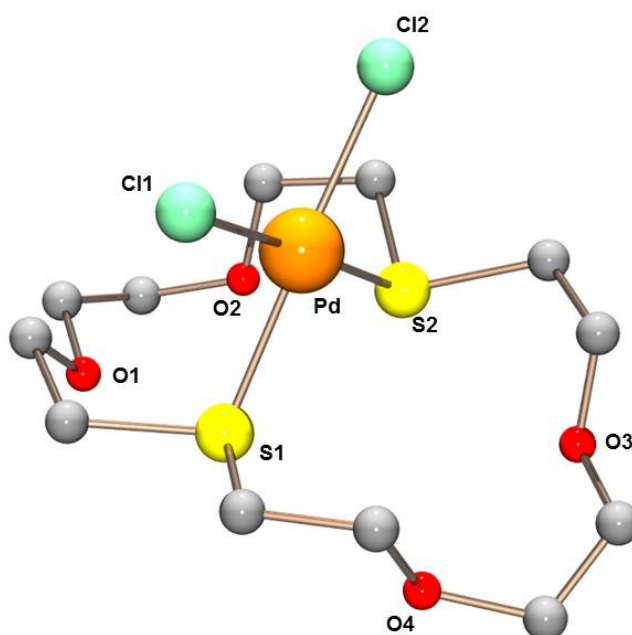


Figure 2 - Structure moléculaire du complexe $[Pd(1,10\text{-dithia-18-crown-6})Cl_2]$

Le rôle du solvant n'est pas négligeable dans la formation de ces complexes : ainsi la même réaction réalisée dans deux mélanges de solvant différents (dichlorométhane-eau ou acétonitrile-eau) a conduit à deux complexes de platine(II) distincts : un complexe monomérique similaire à celui de la Figure 2 et un dimère cyclique stabilisé par la présence d'une molécule d'eau (Schéma 31).⁹⁴ Un tel dimère a également été obtenu lorsqu'un cycle aromatique est inséré entre les deux atomes de soufre coordonnants.⁹⁵

⁹⁰ Malinovskii, S. T.; Simonov, Y. A.; Malinovskii, T. I.; Boiko, A. N. *J. Struct. Chem.* **1986**, *27*, 600-603.

⁹¹ Blake, A. J.; Reid, G.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3849-3856.

⁹² Izatt, R. M.; Wu, G.; Jiang, W.; Dalley, N. K. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3828-3832.

⁹³ Yoon, I.; Yoo, B. S.; Lee, S. S.; Kim, B. G. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 758-759.

⁹⁴ Seo, J.; Park, K.-M.; Yoon, I.; Kim, H. J.; Lee, S. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 837-839.

⁹⁵ Seo, J.; Yoon, I.; Lee, J.E.; Song, M. R.; Lee, S. Y.; Park, S. H.; Kim, T. H.; Park, K.-M.; Kim, B. G.; Lee, S. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 916-919.

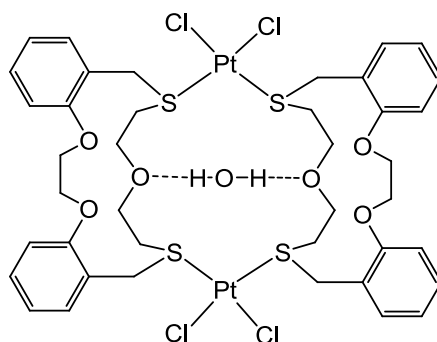


Schéma 31 - Complexe dimérique de Pt(II)

Pour les oxathioéthers couronnes disoufrés de neuf à dix-huit chaînons, les halogènes sont placés du même côté du plan du cycle (configuration *cis*). Dimetrieva *et al.* ont montré récemment^{96,97} que la configuration est différente avec un macrocycle à vingt-et-un chaînons : le palladium est alors situé au centre de la cavité et les deux chlores sont en configuration *trans*.

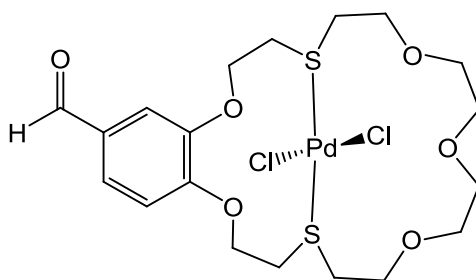


Schéma 32 - Complexe *trans* de PdCl₂

Des complexes de platine et de palladium ont également été préparés à partir d'oxathioéthers couronnes dont les deux atomes de soufre sont séparés uniquement par un pont éthylène : le cation est alors coordonné à l'extérieur du cycle par les deux atomes de soufre en conformation *exo*, tandis que le pont éthylène est repoussé à l'intérieur de la cavité (Figure 3).^{94,98}

⁹⁶ Dmitrieva, S. N.; Sidorenko, N. I.; Vedernikov, A. I.; Kurchavov, N. A.; Kuz'mina, L. G.; Buslaeva, T. M.; Basok, S. S.; Buryak, A. K.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Mendeleev Commun.* **2009**, *19*, 21-23.

⁹⁷ Dmitrieva, S. N.; Sidorenko, N. I.; Kurchavov, N. A.; Vedernikov, A. I.; Freidzon, A. Y.; Kuz'mina, L. G.; Buryak, A. K.; Buslaeva, T. M.; Bagatur'yants, A. A.; Strelenko, Y. A.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7500-7510.

⁹⁸ Blake, A. J.; Gould, R. O.; Radek, C.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4045-4052.

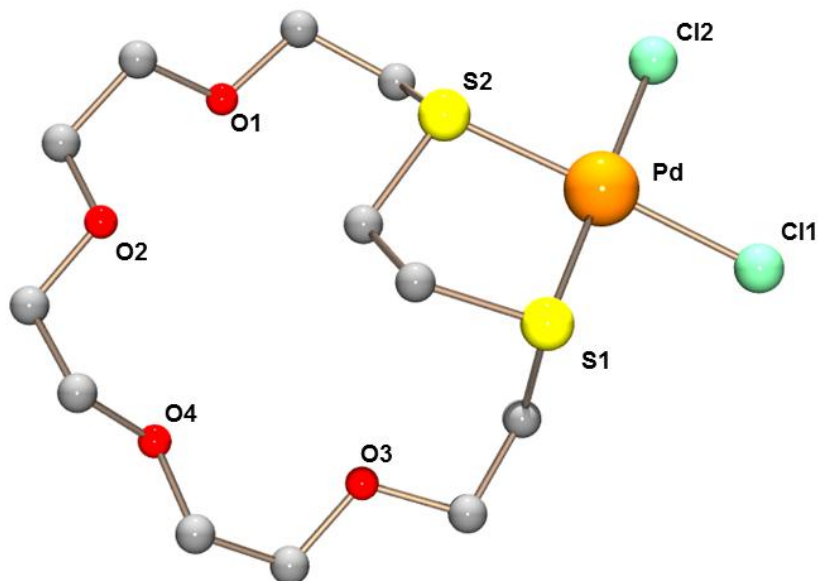


Figure 3 - Structure moléculaire du complexe exodentate $[Pd(1,4-dithia-18-crown-6)Cl_2]$

Dans ce cas, un second ligand peut éventuellement se lier sur le métal, conduisant à des complexes cationiques 1:2. Pour permettre la coordination du métal par deux nouveaux hétéroatomes, il est nécessaire de substituer les halogénures par d'autres anions moins coordonnants : nitrate,⁹² perchlorate⁹⁹ ou hexafluorophosphate (Schéma 33).⁹⁸

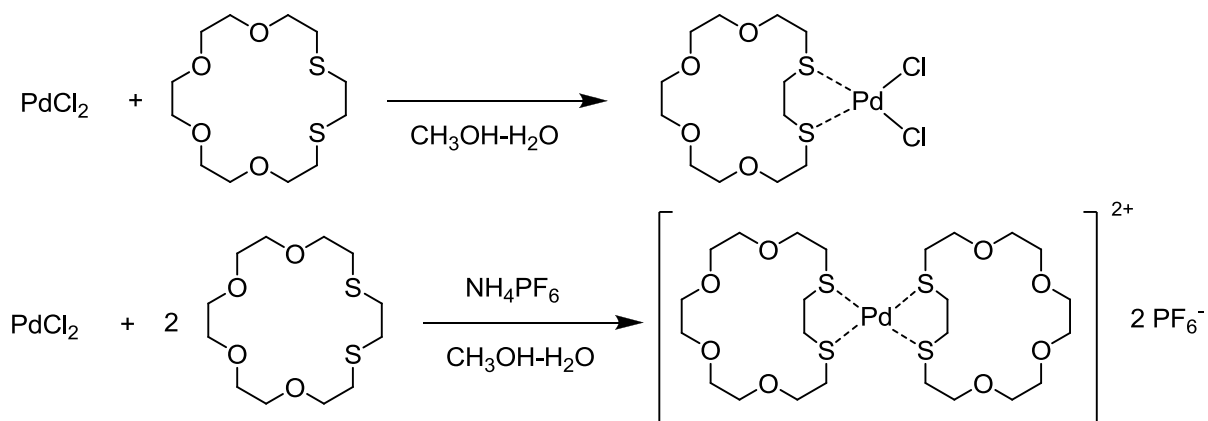


Schéma 33 - Complexes 1:1 et 1:2 entre Pd(II) et le 1,4-dithia-18-crown-6

Alors qu'une coordination intracyclique était envisageable, les cycles comportant trois atomes de soufre conduisent à des complexes analogues aux précédents. La réaction d'un oxathioéther trisoufré avec un sel de palladium(II) a ainsi conduit à des complexes 1:1⁴² ou 1:2⁹⁸ dans lesquels le cation est lié à deux soufres de chaque macrocycle (Schéma 34). Seuls deux atomes de soufre sur trois assurent la coordination du cation, lequel se trouve en dehors

⁹⁹ Lee, Y.; Park, S.; Lee, S. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11335-11341.

de la cavité macrocyclique. Yoon *et al.* ont montré que le déplacement des anions chlorures par des perchlorates - avec le perchlorate d'argent(I) - conduit à la formation d'un nouveau complexe où le palladium(II) intracyclique est *endo*-coordonné par les trois atomes de soufre (Schéma 34)⁴²

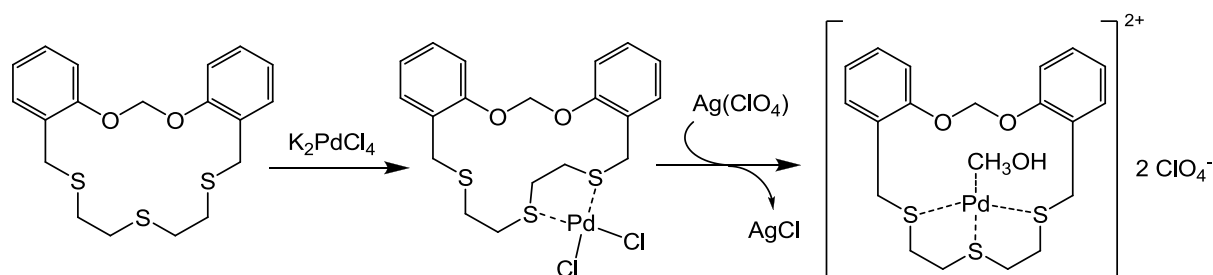


Schéma 34 - Complexes bi et tridentate de Pd(II) avec un ligand trisoufré

La réaction du platine(IV) - qui est un cation mou malgré son degré d'oxydation élevé - avec le 4,7,10-trithia-12-crown-4 conduit également à une coordination endodentate par les trois atomes de soufre.¹⁰⁰

Un autre complexe de platine(II) dans lequel le cation se trouve à l'intérieur de la cavité a été directement obtenu à partir d'un cycle à quatre atomes de soufre, en présence d'hexafluorophosphate d'ammonium.²⁵ Le métal est dans un environnement plan carré formé par les quatre atomes de soufre et les atomes d'oxygène en conformation *exo* ne jouent aucun rôle dans la coordination. L'analyse physico-chimique du complexe de palladium(II) formé avec le même ligand met en évidence une structure analogue à celle du complexe de platine(II) précédent.

1.2.2.2 Cations mous du groupe 11 : Cu(I), Ag(I)

Au degré d'oxydation +I, le cation cuivreux est un acide de Lewis mou, comme l'atteste sa complexation intracyclique par les atomes de soufre dans les complexes de thioéthers couronnes.¹⁰¹

Dans le cas des oxathioéthers couronnes, la coordination exodentate du cuivre(I) par les sulfures conduit très fréquemment à la formation de polymères. Les travaux du groupe de Sheldrick concernant des macrocycles disoufrés ont conduit à la synthèse de plusieurs réseaux

¹⁰⁰ Abel, E. W.; Beer, P. D.; Moss, I.; Orrell, K. G.; Šik, V.; Bates, P. A.; Husthouse, M. B. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *341*, 559-567.

¹⁰¹ de Groot, B.; Loeb, S. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3573-3578.

polymériques organométalliques.^{102,103,104,105,106} Dans ces réseaux les motifs sont reliés entre eux via la coordination du cuivre par les atomes de soufre des macrocycles (Schéma 35). La nature du contre-ion (cyanure, iodure, thiocyanate), la position relative des atomes de soufre dans le macrocyclique et la stœchiométrie cation - ligand déterminent l'organisation chimique et la topologie du polymère, lequel peut s'étendre dans une, deux ou trois dimensions.

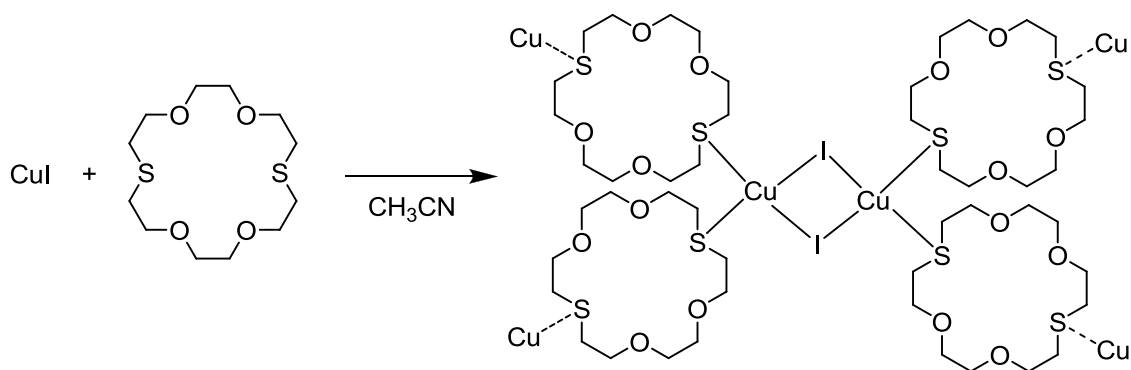


Schéma 35 - Polymère $[Cu(1,10\text{-dithia-18-crown-6})I]_n$

D'autres types de réseaux polymériques cuivreux ont été synthétisés à partir de macrocycles disoufrés,^{107,108,109} avec par exemple l'utilisation de molécules comportant deux cycles aromatiques.^{99,110,111} Une propriété intéressante de ces réseaux de cuivre est la possibilité d'intégrer dans la cavité du macrocycle un autre cation (cf I.2.2.3 et I.2.3.1).

Les complexes discrets de cuivre(I) avec les oxathioéthers sont relativement rares. Des structures dimériques où Cu_2X_2 est pris en sandwich entre deux macrocycles ont été synthétisées, soit sélectivement soit parallèlement avec un polymère (Schéma 36).⁹⁹ L'effet du contre-ion sur la structure du complexe obtenu est ainsi mis en valeur.

-
- ¹⁰² Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 271-279.
- ¹⁰³ Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1976-1982.
- ¹⁰⁴ Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1305-1310.
- ¹⁰⁵ Heller, M.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1589-1595.
- ¹⁰⁶ Heller, M.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1869-1874.
- ¹⁰⁷ Pavlova, S. V.; Budarin, L. I.; Kalinin, V. N.; Simonov, Yu. A.; Dvorkin, A. A.; Malinovskii, T. I. *Zh. Neorg. Khim.* **1989**, 34, 12224-1230.
- ¹⁰⁸ Heller, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 441-444.
- ¹⁰⁹ Park, I.-H.; Lee, S. S. *CrystEngComm* **2011**, 13, 6520-6525.
- ¹¹⁰ Park, K.-M.; Yoon, I.; Seo, J.; Lee, J.-E.; Kim, J.; Choi, K. S.; Jung, O.-S.; Lee, S. S. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 1707-1709.
- ¹¹¹ Jo, M.; Seo, J.; Lindoy, L. F.; Lee, S. S. *Dalton Trans.* **2009**, 6096-6098.

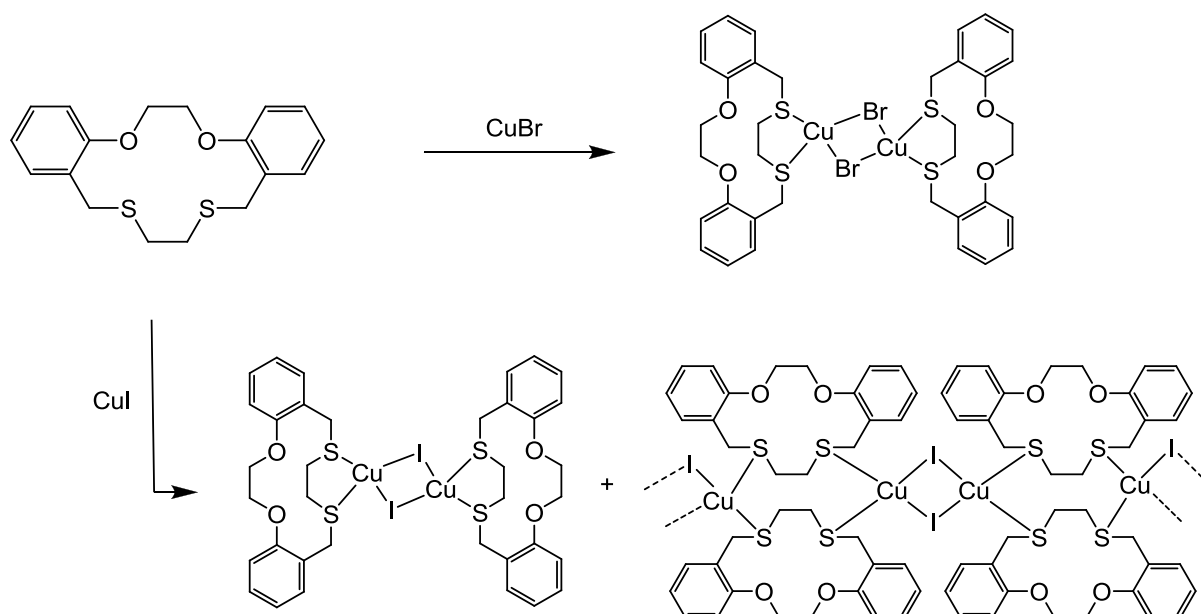


Schéma 36 - Complexes de CuBr et CuI

La réaction de l'iodure de cuivre(I) avec un oxathioéther à trois atomes de soufre a conduit à un dimère analogue.¹¹¹ L'affinité du cuivre(I) pour le soufre semble donc se traduire essentiellement par une coordination exodentate.

L'argent(I) présente également les propriétés d'un acide de Lewis mou, ce qui autorise en théorie la synthèse de complexes via les atomes de soufre. Plusieurs types de structures ont été obtenues à partir de macrocycles comportant deux ou trois atomes de soufre : complexes discrets 1:1, structures discrètes élaborées impliquant plusieurs macrocycles et cations, polymères organométalliques.

Des complexes 1:1 bidentates ont été synthétisés par réaction d'un sel d'argent(I) sur des macrocycles disoufrés de douze à dix-huit chaînons.^{19,30,112} Le cation est alors placé hors de la cavité macrocyclique et sa coordination est assurée par les deux atomes de soufre. L'affinité de l'argent(I) pour les hétéroatomes mous est visible également dans le complexe formé avec des macrocycles à dix-huit chaînons tétrasoufrés, dans lesquels le cation est uniquement *endo*-coordonné par les quatre atomes de soufre.^{43,113} Par contre, une complexation par un

¹¹² Dvorkin, A. A.; Simonov, Y. A.; Budarin, L. I.; Fessenko, E. V.; Kalinin, V. N. *Krystallografiya* **1990**, 35, 1460-1464.

¹¹³ Huang, D.; Blake, A. J.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Davies, E. S.; Wilson, C.; Wolowka, J.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **2008**, 1305-1307.

cycle à quinze chaînons⁸¹ a conduit à une penta-coordination endocyclique où les interactions Ag-O, quoique plus faibles que pour Ag-S, contribuaient aussi à l'immobilisation du cation.

Les complexes d'argent(I) avec les oxathioéthers couronne adoptent fréquemment des stœchiométries ou des topologies inhabituelles. Des complexes 1:2,¹¹⁴ 2:2,^{44,114,115} 2:3,¹¹⁶ 3:2⁹⁹ et 4:4⁴¹ ont été obtenus et diverses structures ont été caractérisées : couronnes, "sandwich", "double sandwich club", etc. (Schéma 37). Dans ces structures la complexation par les atomes de soufre (en conformation *endo* ou *exo*) est systématique et les atomes d'oxygène participent parfois à la coordination.

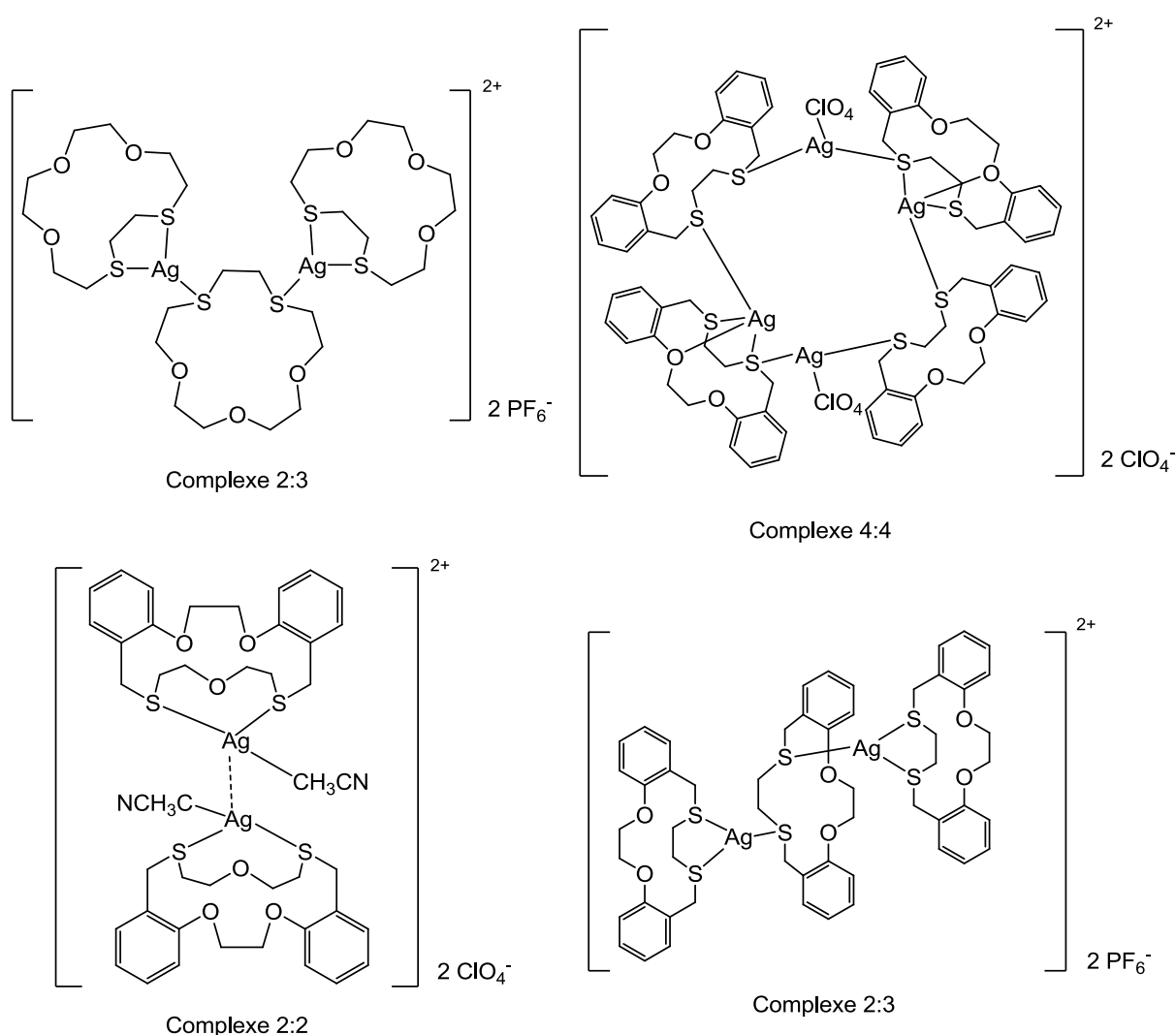


Schéma 37 - Exemples de complexes d'argent(I) originaux

¹¹⁴ Yoon, I.; Seo, J.; Lee, J.-E.; Song, M. R.; Lee, S. Y.; Choi, K. S.; Jung, O.-S.; Park, K.-M.; Lee, S. S. *Dalton Trans.* **2005**, 2352-2354.

¹¹⁵ Blake, A. J.; Gould, R. O.; Radek, C.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 985-986.

¹¹⁶ Blake, A. J.; Reid, G.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1074-1076.

Parallèlement à ces structures discrètes, plusieurs polymères organométalliques d'argent(I) d'une à trois dimensions ont été synthétisés. Blake et *al.* ont décrit des chaînes polymériques dans lesquelles ce cation argent est *endo*-coordonné à la fois par tous les hétéroatomes du macrocycle et par un atome de soufre exodentate d'une seconde molécule contenant aussi un cation (Schéma 38).¹¹⁶

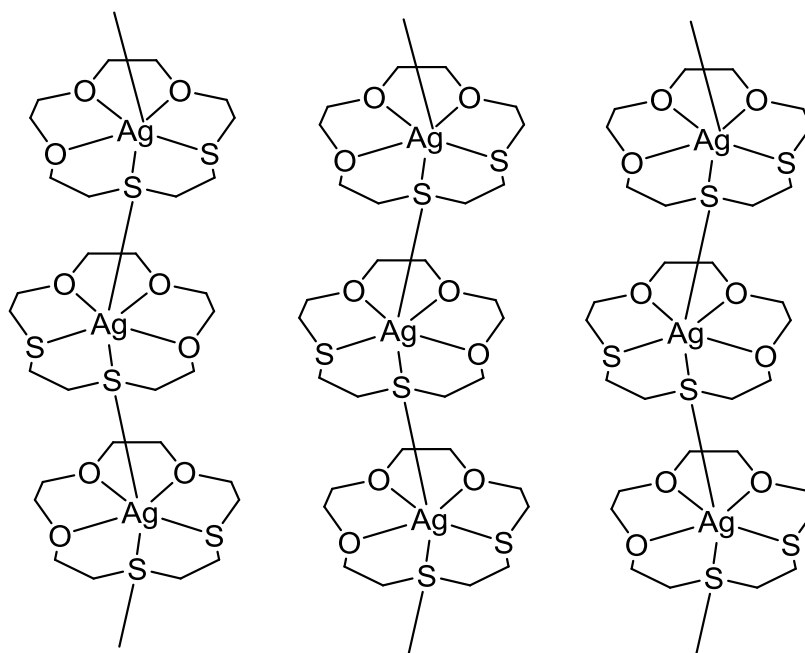


Schéma 38 - Structure polymérique du complexe $[Ag(1,4-dithia-15-crown-5)(PF_6)]_n$

La stœchiométrie est particulièrement influente pour cette réaction, puisqu'un excès de ligand a conduit à la synthèse d'un complexe discret 2:3 (Schéma 37).

Dans d'autres réseaux préparés à partir d'oxathioéthers incluant des cycles aromatiques, les cations jouent plusieurs rôles : certains sont *endo*-coordonnés à l'intérieur des macrocycles tandis que d'autres assurent les liaisons entre les motifs via des liaisons exodentates. Une grande variété de structures et de modes de coordination a été observée dans ces polymères.^{20,41,114} L'influence de la structure de la molécule a été étudiée, notamment concernant la distance entre deux atomes de soufre coordonnants.²⁰ Un réseau bimétallique dans lequel des atomes d'argent(I) *exo*-coordonnés relient entre eux des oxathioéthers couronnes contenant un palladium(II) *endo*-coordonné a été également rapporté (Schéma 39).⁴²

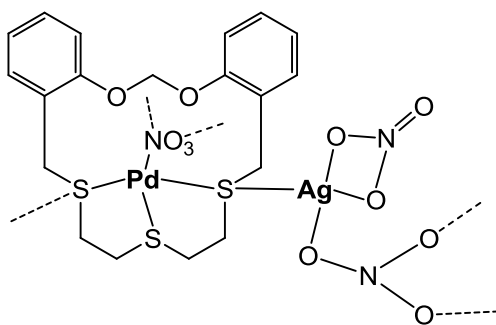


Schéma 39 - Unité monomère d'un polymère bimétallique Ag(I)-Pd(II)

Les deux cations cuivre(I) et argent(I) ont montré une capacité à former des complexes originaux avec des oxathioéthers couronnes. Le caractère mou de l'argent(I) est moins affirmé que celui de cuivre(I), ce qui conduit parfois à sa coordination par les atomes d'oxygène et à la formation des complexes discrets inhabituels. A priori, les oxathioéthers couronnes pourraient aussi coordonner l'or au degrés d'oxydation I ou III, mais peu de données bibliographiques sont accessibles à ce sujet.^{117,118}

1.2.2.3 Cations mous du groupe 12 : Cd(II), Hg(II)

Plusieurs complexes des cations mous cadmium(II) et mercure(II) avec des molécules disoufrées ont été caractérisés.

Le produit de la réaction de l'oxyde mercurique avec un macrocycle disoufré à dix-huit chaînons en milieu acide chlorhydrique est un complexe 1:1 dans lequel le cation est *exo*-coordonné dans un environnement plan carré.¹¹⁹ Par contre, les complexes issus de la réaction de sels mercuriques (chlorure, thiocyanate, nitrate) avec des oxathioéthers disoufrés à quinze et dix-huit chaînons présentent une *endo*-coordination intracyclique du cation par tous les hétéroatomes du macrocycle.^{120,121,122} Ce mode de coordination se retrouve également à l'intérieur du réseau organométallique tridimensionnel qui a été obtenu par réaction des cyanures cuivreux et mercuriques avec un oxathioéther disoufré (Schéma 40). Les atomes de

¹¹⁷ Dvorkin, A. A.; Fesenko, E. V.; Budarin, L. I.; Simonov, Y. A.; Malinovskii, T. I. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1990**, *311*, 1126-1129.

¹¹⁸ Fesenko, E. B.; Budarin, L. I.; Levchenko, E. S. *Teor. Eksp. Khim.* **1990**, *26*, 637-40.

¹¹⁹ Dalley, N. K.; Larson, S. B. *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 2225-2227.

¹²⁰ Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1191-1195.

¹²¹ Lee, J.-E., Kim, H. J.; Lee, S. Y.; Lee, J. Y.; Jin, Y.; Lee, S. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2041-2044.

¹²² Park, I.-H.; Park, K.-M.; Lee, S. S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9696-9704.

soufre *exo*-coordonnent alors le cuivre(I) tandis que l'*endo*-coordination du mercure(II) est assurée à la fois par les atomes d'oxygène et les atomes de soufre.¹²⁰

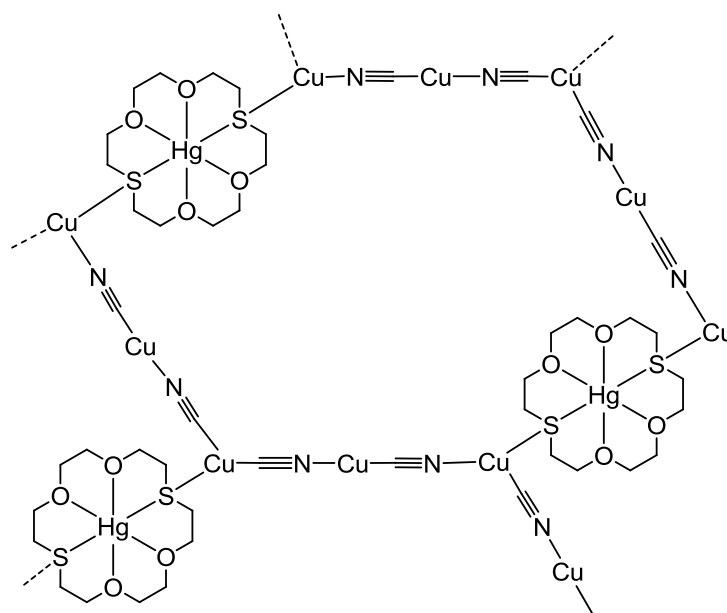


Schéma 40 - Polymère bimétallique Cu(I)-Hg(II)

L'importance de la nature de l'anion a été illustrée lors de la formation d'un complexe 2:3 "club-sandwich" (Schéma 41) à partir du perchlorate de mercure(II).¹²¹

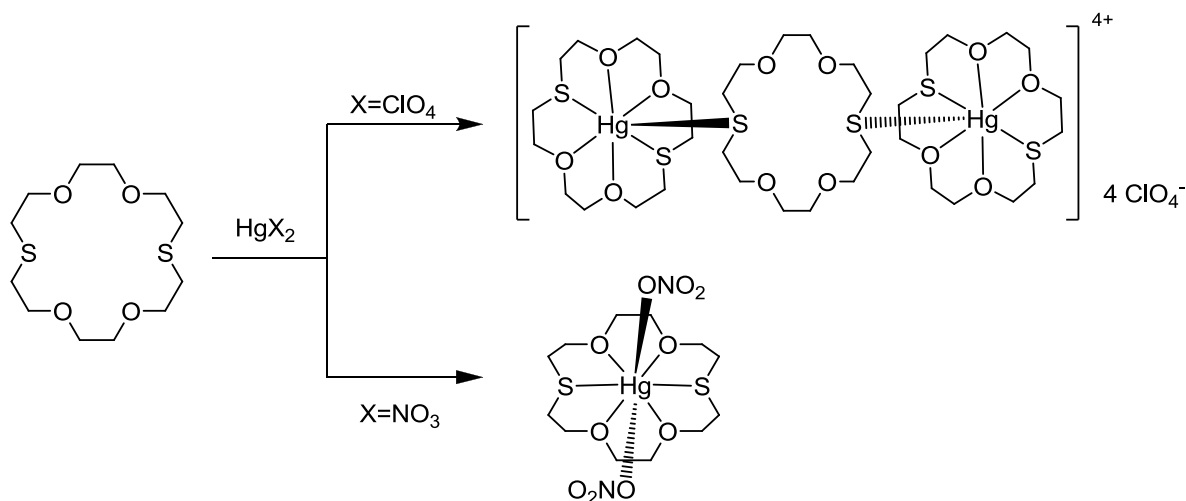


Schéma 41 - Complexes 2:3 et 1:1 de Hg(II) avec le 1,10-dithia-18-crown-6

Les complexes de cadmium(II) formés dans les mêmes conditions présentent également une *endo*-coordination par tous les hétéroatomes du macrocycle, mais celui-ci est replié autour du cation (complexe d'inclusion).¹²¹

Des macrocycles comportant deux cycles aromatiques ont été confrontés à différents sels d'halogénures mercuriques et ont systématiquement conduit à des coordinations

exodentates par les atomes de soufre.^{121,123} Lorsque la distance entre les deux atomes de soufre du ligand augmente, il a été constaté que les structures discrètes ne se forment plus et seuls des polymères de coordination sont obtenus. L'importance structurale de la nature de l'halogénure a également été mise en valeur par ces travaux (Schéma 42),¹²³ de même que l'influence de la rigidité du macrocycle sur les modes de coordination.¹²¹

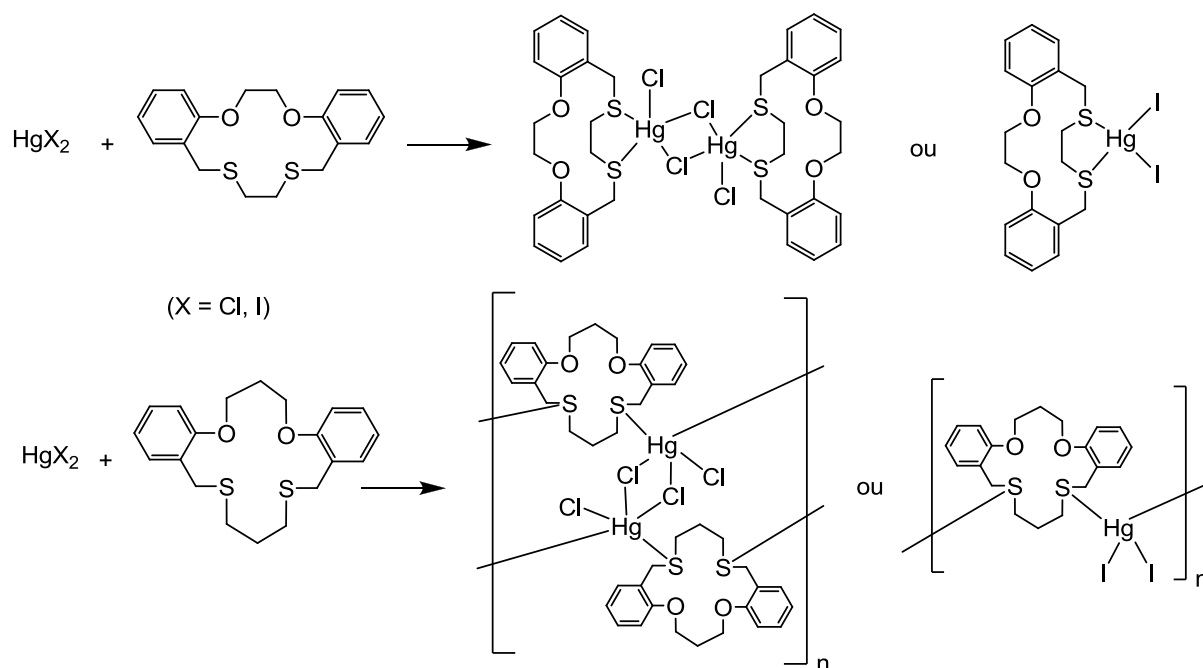


Schéma 42 - Complexes de sels d'halogénures de mercure(II)

Le complexe formé par la réaction du perchlorate de mercure(II) avec un oxathioéther comportant quatre atomes de soufre est une structure 1:1 où seuls les atomes de soufre coordonnent le cation.¹²⁴ Le même type de complexe est obtenu avec le cadmium(II).¹²⁵

Le cation mercurique a confirmé son caractère mou par des liaisons de coordination privilégiées avec les atomes de soufre de plusieurs oxathioéthers. Comme le cadmium(II), il semble également pouvoir interagir avec la partie oxygénée de ces molécules.

¹²³ Lee, S. Y.; Park, S.; Kim, H. J.; Jung, J. H.; Lee, S. S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1913-1915.

¹²⁴ Grant, G. J.; Botros, M. E.; Hassler, J. S.; Janzen, D. E.; Grapperhaus, C. A.; O'Toole, M. G.; VanDerveer, D. G. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3097-3104.

¹²⁵ Grant, G. J.; Jones, M. W.; Loveday, K. D.; VanDerveer, D. G.; Pennington, W. T.; Eagle, C. T.; Mehne, L. F. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 250-263.

I.2.3 Complexes de cations durs : alcalins, alcalino-terreux, lanthanides

Compte tenu de l'efficacité des éthers couronnes oxygénés pour la complexation des cations présentant un caractère acide de Lewis dur, ainsi que de la baisse de leurs propriétés lorsque certains atomes d'oxygène sont substitués par des soufres,^{85,126} il existe peu d'exemples de complexation de cations durs par les oxathioéthers couronnes.

Les réseaux polymériques cuivreux synthétisés par Röttgers *et al.* (cf I.2.2.2) ont montré une capacité à complexer de nombreux cations alcalins : sodium(I),^{103,105} potassium(I),^{102,103,104,105,120,127} rubidium(I),¹⁰⁴ césium(I).^{104,105} L'inclusion a été réalisée en même temps que la synthèse du réseau, par réaction simultanée du sel de cuivre(I), d'un sel de cation alcalin(I) et d'un oxathioéther disoufré à dix-huit chaînons (Schéma 43).

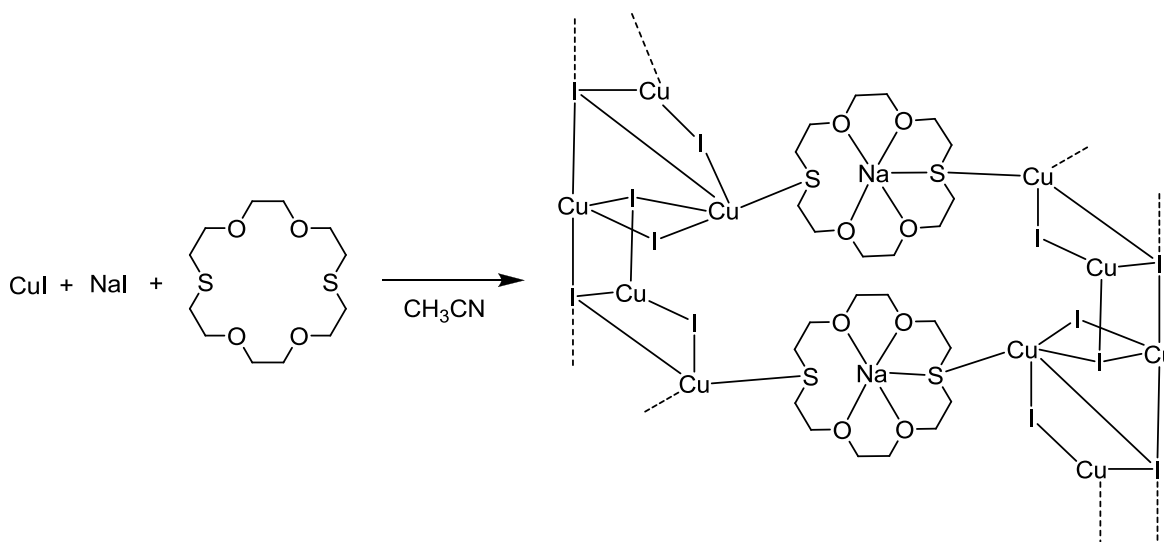


Schéma 43 - Synthèse d'un réseau bimétallique Cu(I)-Na(I)

La nature du métal alcalin influence fortement la structure du réseau obtenu, conduisant à différents réseaux bi et tridimensionnels. Le cation dur est systématiquement placé au niveau de la cavité du macrocycle, coordonné par des atomes d'oxygène et de soufre, mais plusieurs modes d'inclusion sont possibles : les structures évoluent de l'inclusion simple (Na^+ , K^+), vers des formes "bateau" (K^+) ou "sandwich" (K^+ , Rb^+ , Cs^+). Les motifs formés à partir du sel cuivreux (agrégats, chaînes) sont reliés entre eux par les macrocycles via des liaisons soufre-cuivre exodentates, comme lorsque le réseau ne contenait que les

¹²⁶ Streeper, R. T.; Khazaeli, S. *Polyhedron* **1991**, *10*, 221-227.

¹²⁷ Heller, M.; Teichert, O.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 709-714.

cations cuivre(I). Il est aussi possible d'imprégner le réseau de cuivre(I) avec une solution contenant les cations alcalins.^{104,105}

Le cation alcalino-terreux baryum(II) a aussi été inclus dans ce type de réseau, il présente alors une hexacoordination endocyclique similaire à celle obtenue pour les cations alcalins.¹⁰³ Un complexe discret de calcium(II) avec le même macrocycle a été récemment synthétisé : le cation se trouve toujours dans la cavité, mais la coordination est alors assurée par les atomes d'oxygène.¹²¹ Des liaisons plus faibles avec les atomes de soufre contribuent au repliement du macrocycle autour du cation dans une structure "œuf dans un nid" ("egg-in-a-nest") analogue à celle observée pour le potassium(I) au sein des réseaux cuivreux.

Une série de complexes de cations lanthanides(III) (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Yb) a été synthétisée et la structure du complexe de lanthane(III) a été analysée par diffraction des rayons X : le cation est alors placé à l'intérieur de la cavité, *endo*-coordonné par tous les hétéroatomes.¹²⁸ Au sein du groupe 3, un complexe de scandium(III) a aussi été signalé.¹²⁹

Des complexes de cations de métaux des groupes 4, 5 et 6 avec des cycles à quinze et dix-huit chaînons comportant deux ou trois atomes de soufre ont été synthétisés : titane(IV),¹³⁰ vanadium(III) et chrome(III),¹³¹ molybdène(VI).¹³² Tous ces complexes de cations issus d'éléments de transition présentent une coordination par les atomes de soufre et non par les atomes d'oxygène, soit un comportement inattendu par rapport aux prédictions de la théorie HSAB pour ces acides de Lewis durs. Le groupe de Webster a également montré un tel phénomène avec des thioéthers couronnes,¹³² et l'explique par des contraintes stériques défavorables à la complexation par les éthers-oxydes ainsi que par un effet stabilisant des anions halogénures dans les structures.¹³²

Même si le comportement des cations vis-à-vis des hétéroatomes semble difficilement prédictible, la complexation de cations durs par un oxathioéther couronne est possible.

¹²⁸ Ciampolini, M.; Mealli, C.; Nardi, N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 376-382.

¹²⁹ Brown, M. D.; Levason, W.; Murray, D. C.; Popham, M. C.; Reid, G.; Webster, M. *Dalton Trans.* **2003**, 857-865.

¹³⁰ Levason, W.; Popham, M. C.; Reid, G.; Webster, M. *Dalton Trans.* **2003**, 291-294.

¹³¹ Beard, C. D.; Carr, L.; Davis, M. F.; Evans, J.; Levason, W.; Norman, L. D.; Reid, G.; Webster, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4399-4406.

¹³² Davis, M. F.; Levason, W.; Light, M. E.; Ratnani, R.; Reid, G.; Saraswat, K.; Webster, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1903-1910.

I.2.4 Complexes de cations à dureté intermédiaire

Bon nombre de cations de métaux de transition ont des propriétés intermédiaires, et ne peuvent être facilement classés comme "acide de Lewis dur" ou "acide de Lewis mou".

I.2.4.1 Cations de la période 4 : Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Les cations des métaux de transition de la période 4 au degré d'oxydation +II sont typiques des acides de Lewis intermédiaire dur / mou, et peuvent donc théoriquement s'associer aussi bien avec les atomes d'oxygène qu'avec les atomes de soufre.⁷⁷

Un complexe de cobalt(II) endocyclique a été obtenu à partir d'un oxathioéther couronne à vingt chaînons comportant quatre atomes de soufre.¹³³ Le cation Co^{2+} y est coordonné par tous les hétéroatomes dans un environnement octogonale dans lequel les atomes de soufre constituent la base carrée de la bipyramide. Les deux atomes d'oxygène occupent les sommets de l'octaèdre, en position *trans* (Schéma 44). Cette exemple illustre bien la capacité de ces macrocycles à se déformer pour adopter la configuration nécessaire à la complexation du cation.

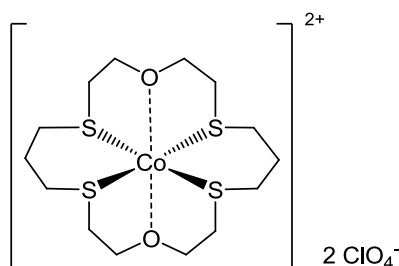


Schéma 44 - Complexe $[\text{Co}(4,7,13,16\text{-tétrathia-18-crown-6})](\text{ClO}_4)_2$

Un complexe de nickel(II) a aussi été synthétisé dans les mêmes conditions, mais sa structure tridimensionnelle n'est pas connue. Par contre, le nickel(II) a formé un complexe avec un oxathioéther tétrasoufré analogue à dix-huit chaînons, qui a été caractérisé par diffraction des rayons X : Ni^{2+} présente alors le même mode de coordination par quatre atomes de soufre que Co^{2+} (Schéma 44).¹²⁵ Le cuivre(II) et le cobalt(II) forment également des complexes avec ce second ligand.

Park *et al.* ont synthétisé des complexes de cobalt(II), cuivre(II) et zinc(II) avec un macrocycle à dix-huit chaînons disoufré.¹²¹ Dans ces complexes, les cations se trouvent également à l'intérieur de la cavité macrocyclique et sont coordonnés à la fois par des atomes

¹³³ Lucas, C. R.; Liu, S.; Bridson, J. N. *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 1023-1034.

de soufre et d'oxygène, mais avec seulement une partie des hétéroatomes qui sont impliqués. Dans un complexe de chlorure de cuivre(II) synthétisé précédemment, seuls les sulfures étaient coordonnés au cation, qui se trouvait au centre de la cavité.¹³⁴

1.2.4.2 Cations du groupe 8 et 9 : Ru(II), Rh(III), Ir(III)

Le groupe de Schröder a étudié la réactivité de sels de ruthénium(II) avec des oxathioéthers couronnés à quinze et dix-huit chaînons comportant deux atomes de soufre voisins. Différents complexes 1:1, 1:2 ou 1:3 ont été obtenus en fonction des sels métalliques utilisés et des conditions opératoires (Schéma 45).^{135,136}

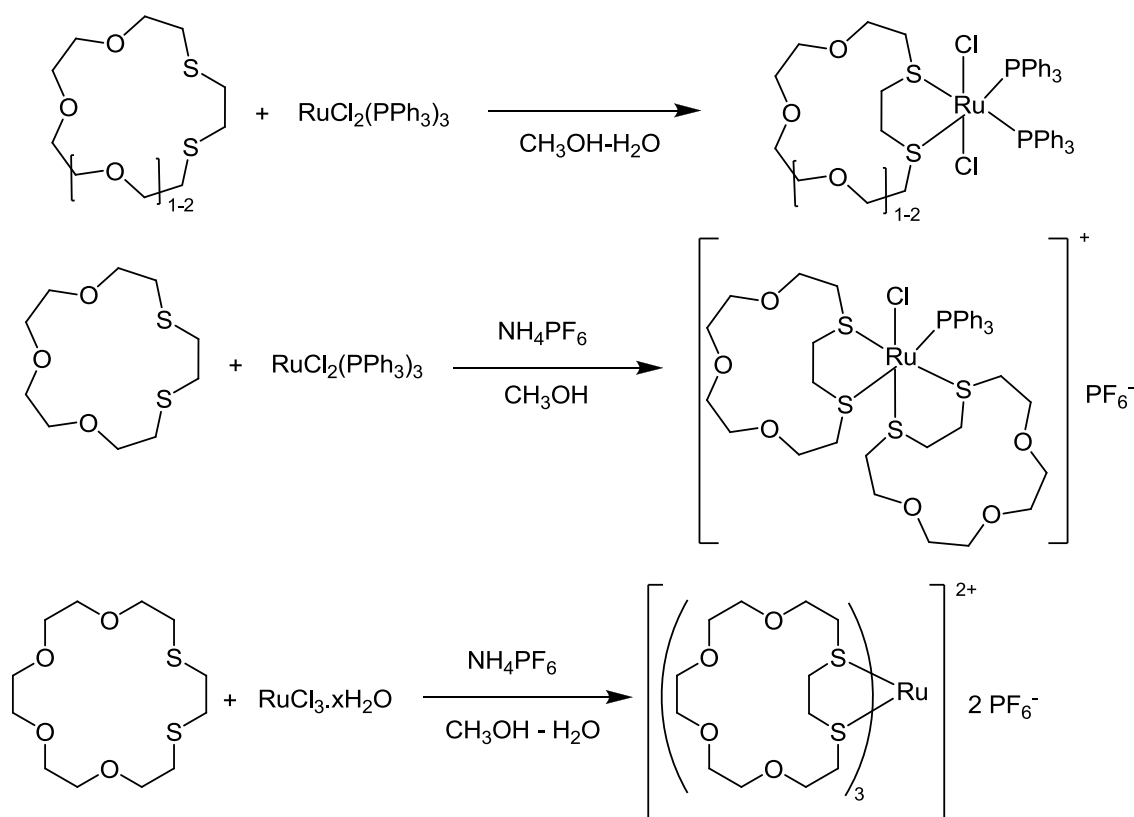


Schéma 45 - Complexes de Ru(II) avec des oxathioéthers disoufrés

Le métal se comporte ici comme un acide de Lewis mou, puisque la complexation est uniquement due au deux atomes de soufre. Le ruthénium(II) se trouve dans un environnement octaédrique déformé, sauf pour le complexe 1:3 où les six atomes de soufre forment un plan

¹³⁴ Dvorkin, A. A.; Simonov, Y. A.; Pavlova, S. V.; Budarin, L. I.; Malinovski, T. I. *Kristallografiya* **1989**, *34*,1577-1578.

¹³⁵ Bell, M. N.; Blake, A. J.; Gould, R. O; Parson, S.; Radek, C.; Schöder, M. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 600-614.

¹³⁶ Blake, A. J.; Radek, C.; Schröder, M. *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 1401-1403.

hexagonal. Les propriétés du ruthénium(II) vis-à-vis des oxathioéthers couronnes disoufrés peuvent être rapprochées de celle du cation mou palladium(II) (cf I.2.2.1).

Les conditions opératoires utilisées pour la synthèse des molécules précédentes ont été appliquées à la synthèse de complexes 1:2 d'iridium(III) et de rhodium(III).⁹¹ Les analyses physico-chimiques montrent la formation de deux complexes similaires à ceux obtenus avec le ruthénium(II).

1.2.4.3 Eléments du groupe 14 : Ge(II), Pb(II)

Les éléments divalents du groupe 14 n'ont pas de caractère acide de Lewis dur ou mou particulièrement évident. Plusieurs complexes de plomb(II) ont été synthétisés avec des oxathioéthers couronnes disoufrés à dix-huit chaînons.^{81,121,137} Le cation se trouve à l'intérieur du macrocycle, *endo*-coordonné par les atomes d'oxygène. La coordination additionnelle par les atomes de soufre a également été rapportée.⁸¹ Le passage du perchlorate au nitrate a conduit à un déplacement des anions en *trans* vers la configuration *cis*, associé à un changement de conformation du macrocycle, mettant ainsi en valeur le rôle du contre-anion (Schéma 46).

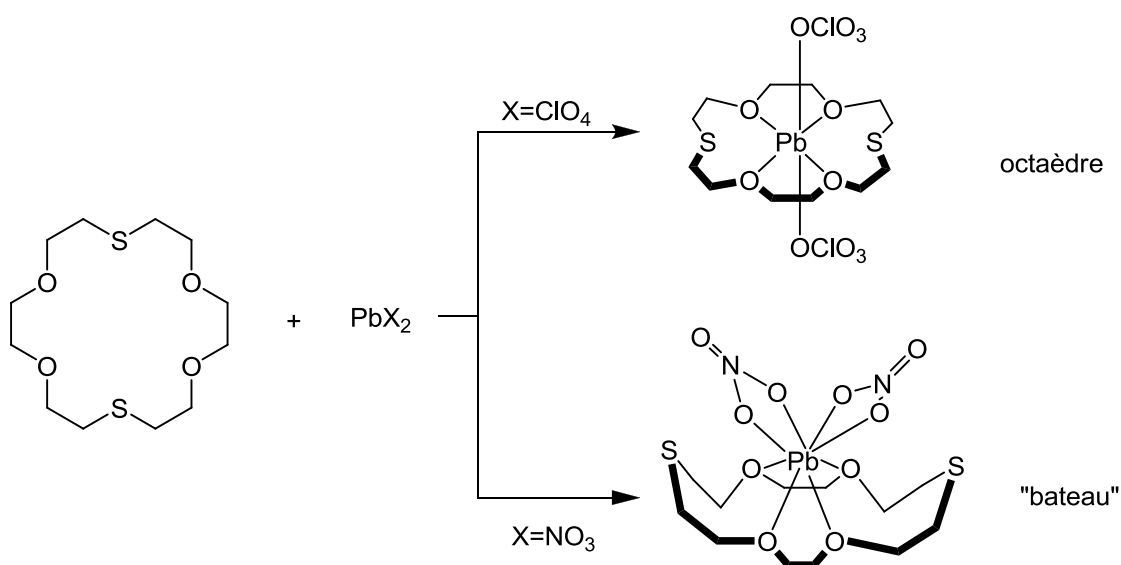


Schéma 46 - Complexes de Pb(II) avec le 7,16-dithia-18-crown-6

¹³⁷ Nazarenko, A. Y.; Rusanov, E. B. *J. Coord. Chem.* **1995**, 34, 265-271.

Des travaux récents ont montré que le germanium(II) peut également former des complexes endocycliques avec des oxathioéthers couronnes, dans lesquels des atomes de soufre et d'oxygène participent à la coordination.¹³⁸

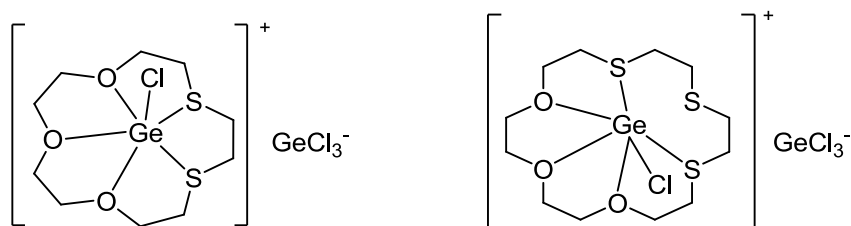


Schéma 47 - Complexes de Ge(II)

Il est intéressant de noter que la réaction avec un macrocycle ne contenant que des atomes de soufre ne conduit pas à un complexe discret, mais à un réseau polymérique dans lequel les atomes de germanium sont *exo*-coordonnés.¹³⁸

¹³⁸ Hector, A. L.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M.; Zhang, W. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 694-700.

Conclusion

La préparation des oxathioéthers couronnes dépend fortement des conditions opératoires :

- nature des réactifs,
- concentration du milieu,
- vitesse et mode d'addition des réactifs.

La plupart des cycles ont été synthétisés par substitution nucléophile à partir d'un composé dithiol. La formation de coproduits indésirables (polymères, etc.) est fréquente et par conséquent les rendements sont souvent modérés ou faibles, en particulier lorsque les cycles sont fonctionnalisés. La disponibilité des réactifs est aussi un élément important, les thioéthers et thiols étant en général plus rares, plus toxiques et plus coûteux que les éther-oxydes et alcools.

Les oxathioéthers couronnes présentent des propriétés de coordination spécifiques vis-à-vis de nombreux cations métalliques. Les atomes de soufre s'associent aisément avec les cations de métaux acides de Lewis mous, les différents modes de coordination conduisant à des structures discrètes ou à des polymères de coordination. La complexation de cations plus durs par les atomes d'oxygène est aussi possible. En modulant la nature et la position des hétéroatomes, le comportement du macrocycle peut être orienté vers les caractéristiques désirées.

Outre les nombreuses utilisations en chimie organométallique, ces propriétés ont été exploitées pour l'extraction de cations en solution,^{33,34} pour le transport de cations à travers des membranes,¹³⁹ pour la préparation d'électrodes pour la détection de métaux,¹⁴⁰ dans le domaine de l'analyse spectrométrique,¹⁴¹ dans des formulations photographiques et en impression,¹⁴² etc.

¹³⁹ Lee, B. L.; Lee, Y. H.; Yoon, I.; Jung, J. H.; Park, K.-M.; Lee, S. S. *Microchem. J.* **2001**, *68*, 241-250.

¹⁴⁰ Linnhoff, M.; Spichiger, U. E. *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, *97-19*, 710-718.

¹⁴¹ Oue, M.; Kimura, K.; Shono, T. *Analyst* **1988**, *113*, 551-553.

¹⁴² Yoshida, A.; Takagami, Y.; Ishiguro, H.; Nakamura, T. Manufacture of lithographic original plate. Japan Patent 2,000,298,351, April 15, 2000.

Chapitre II

Oxathioéthers couronnes insaturés

Introduction

La synthèse d'oxathioéthers couronne utilisant la méthode modifiée de Williamson des éthers-oxydes a été rarement décrite (cf I.1.6). Pourtant, la réaction d'un dialcoolate sur un composé comportant deux groupes partants (halogène, tosylate) présente plusieurs avantages par rapport aux autres voies de synthèse : les diols sont plus accessibles que les dithiols et des bases alcalines courantes et des solvants plus faciles à éliminer que le diméthylformamide (THF, éthanol, etc.) peuvent être utilisés. Avec cette méthode, il est aussi plus simple d'intégrer une fonction chimique entre deux chaînons éther-oxyde, ce qui nous intéressait particulièrement dans le cadre de notre recherche : notre objectif étant de synthétiser des oxathioéthers dans lesquels la partie soufrée du macrocycle pourrait complexer un cation mou. Il était donc préférable d'inclure la fonctionnalité dans la partie oxygénée.

Nous avons d'abord cherché à synthétiser directement des oxathioéthers hydroxylés par réaction d'un thioéther dialcoolate sur l'épichlorhydrine¹, mais cette méthode n'a pas permis d'isoler les macrocycles en quantité suffisante. C'est pourquoi nous avons choisi la méthode proposée par Tomoi *et al.*,² laquelle a permis la synthèse d'éthers couronnes à seize et dix-neuf chaînons comportant cinq ou six atomes d'oxygène et une fonction alcène (Schéma 48).

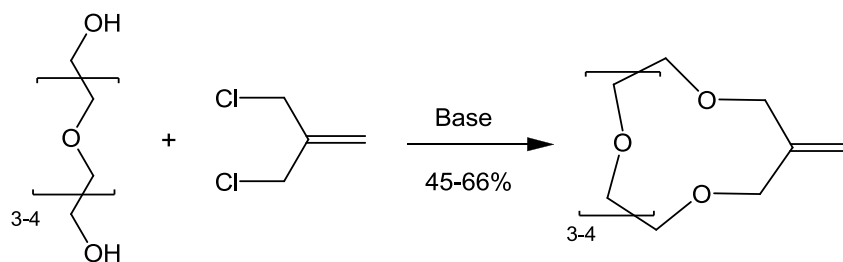


Schéma 48 - Synthèse d'éthers couronnes insaturés

¹ Ikeda, I.; Katayama, T.; Tsuchiya, K.; Okahara, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2473-2475.

² Tomoi, M.; Abe, O.; Ikeda, M.; Kihara, K.; Kakiuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 33, 3031-3034.

La double liaison est une fonction réactive particulièrement intéressante puisqu'elle peut être utilisée directement comme point d'ancrage - par exemple pour greffer le macrocycle sur un polysiloxane³ - ou transformée en d'autres fonctions chimiques, par exemple en groupements oxygénés (alcool, cétone, etc.).²

Le composé commercial 3-chloro-2-chlorométhyl-prop-1-ène a été utilisé pour introduire une double liaison dans des éthers couronnes de treize à dix-neuf chaînons avec des rendements modérés (26-66%),^{2,4,5} mais cette technique n'avait jamais été appliquée à la synthèse de thioéthers.

Nous présenterons d'abord la synthèse du cycle à treize chaînons, dont l'étude détaillée et l'optimisation ont guidé la synthèse des cycles à seize et dix-neuf chaînons qui seront ensuite décrits.

³ Chang, S. H.; Kim, J. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 377-381.

⁴ Czech, B. P.; Babb, D. A.; Son, B.; Bartsch, R. A. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4805-4810.

⁵ Sannicolò, F.; Brenna, E.; Benincori, T.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Pilati, T. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2167-2176.

II.1 Oxathioéther à treize chaînons (1)

II.1.1 Synthèse de l'oxathioéther à treize chaînons (1)

L'oxathioéther à treize chaînons **1** a été obtenu par la réaction de substitution nucléophile du 3-chloro-2-chlorométhyl-prop-1-ène par le dialcoolate du 3,6-dithiaoctan-1,8-diol dans le tétrahydrofurane à reflux (Schéma 49).

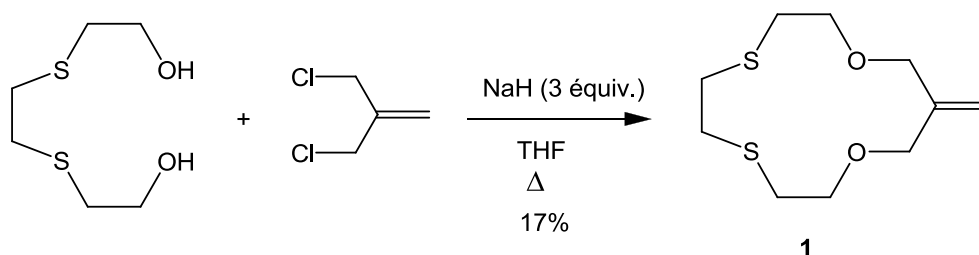


Schéma 49 - Synthèse de l'oxathioéther 1

Afin de minimiser la concentration relative des réactifs et de favoriser la réaction de cyclisation, le diol et le dichlorure en solution dans le tétrahydrofurane ont été additionnés simultanément avec un pousse-seringue (environ 1 mmol/h) dans un ballon contenant l'hydruide de sodium dans un volume de tétrahydrofurane important par rapport à la quantité de réactifs (0,13 mol/L). L'addition dans le solvant à reflux poursuivait le même objectif : en augmentant l'activité des réactifs, la cyclisation intramoléculaire devait être favorisée par rapport à la réaction intermoléculaire. Des conditions similaires décrites dans la littérature ont permis d'obtenir les éthers couronnes analogues avec des rendements modérés (25-60%).⁴

L'analyse par RMN du proton et du carbone et par couplage spectrométrie de masse a montré la formation de plusieurs produits comportant des fonctions éther-oxyde. Le traitement du mélange réactionnel par l'éther éthylique a précipité le diol de départ ainsi que les polymères les moins solubles. La purification sur colonne de silice avec un éluant adapté (dichlorométhane / acétate d'éthyle, 90:10) a permis d'isoler le macrocycle **1** pur avec un rendement de 9%, ainsi que les coproduits **3** (7%) et **4** (2%) (Schéma 50).

La présence de plusieurs coproduits de structure similaire à celle de **1** et la proportion importante de matériau polymérique (solide) formé au cours de la synthèse indiquaient que les conditions opératoires n'étaient pas optimisées. L'utilisation d'un large excès de base et l'augmentation de la durée de réaction n'ont pas modifié significativement le rendement, la concentration relative des réactifs semblait donc être le facteur déterminant.

La dilution du milieu a été augmentée jusqu'à 0.03 mol/L sans permettre d'amélioration notable de la proportion en oxathioéther **1** dans le mélange. Par contre, un débit d'addition plus rapide (2-10 mmol/h) a conduit à une augmentation notable de la conversion, avec 14 à 17% de rendement. Les conditions optimales que nous avons déterminées sont : une concentration de 0,05 mol/L et un débit d'addition de 5 mmol/h. Nous avons ainsi préparé jusqu'à un gramme de produit **1**.

Dans ces conditions optimisées, plusieurs coproduits de polyaddition ont été isolés lors de la chromatographie sur colonne et ont ainsi pu être caractérisés (Schéma 50).

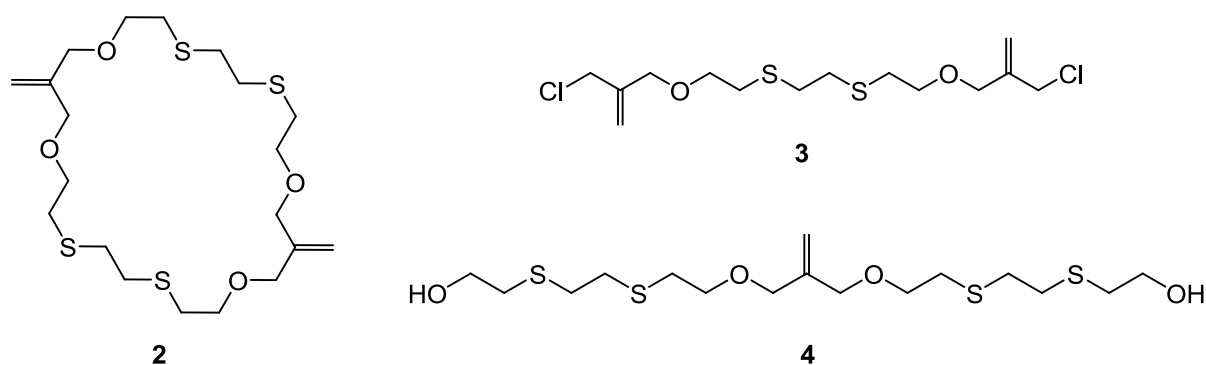


Schéma 50 - Coproduits isolés lors de la synthèse de l'oxathioéther 1

Le macrocycle **2** est issu de l'addition de type "2 + 2" de deux molécules de diol sur deux dichlorures (rdt = 8%). Les composés acycliques **3** et **4** résultent de la condensation "2 + 1" de l'un ou l'autre des réactifs (rdt = 7% et 2% respectivement).

Un effet "template" a pu être observé lors de la synthèse d'oxathioéthers couronnes (cf I.1.1.3).^{6,7} D'après ces travaux, le lithium (I) serait le cation alcalin dont les dimensions sont les plus compatibles avec celles d'un cycle à quatre chaînons. Nous avons donc réalisé la déprotonation du 3,6-dithiooctan-1,8-diols par le *n*-butyllithium, avant de le faire réagir sur le 3-chloro-2-chlorométhyl-prop-1-ène dans le THF. L'analyse par RMN du proton et du carbone du mélange réactionnel montre la formation de plusieurs produits difficilement identifiables, même lorsque la réaction a lieu à basse température. Un tel changement de cation semble défavoriser la formation de macrocycles, peut-être en raison d'une réactivité excessive de l'alcoolate de lithium.

⁶ Fedorova, O. A.; Vedernikov, A. I.; Yescheulova, O. V.; Pershina, Y. V.; Tsapenko, P. V.; Gromov, S. P. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1909-1915.

⁷ Dmitrieva, S. N.; Sidorenko, N. I.; Vedernikov, A. I.; Kuz'mina, L. G.; Howard, J. A. K.; Buslavesa, T. M.; Gromov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 993-1002.

II.1.2 Caractérisation de l'oxathioéther (1) et des coproduits (2-4)

II.1.2.1 Caractérisation de l'oxathioéther (1)

L'oxathioéther **1** (Schéma 49) se présente sous la forme d'une huile jaune vif, soluble dans la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, solvants chlorés, etc.).

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

En raison de la présence des hétéroatomes, les chaînons sont relativement indépendants les uns des autres, les signaux en RMN ^1H de **1** sont donc comparables à ceux du 7,10-dithia-12-crown-4 ($[\mathbf{12}]\text{O}_2\text{S}_2$)⁸ et du 2-méthylène-13-crown-4 ($[\mathbf{13}]\text{O}_4$)⁴ (Schéma 51, Tableau 3). Aucune donnée expérimentale en RMN ^{13}C n'était disponible pour le 2-méthylène-13-crown-4.

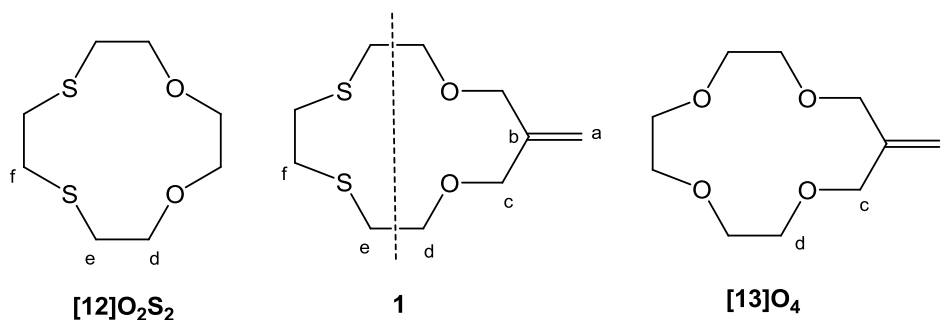


Schéma 51 - Conventions de notation en RMN et macrocycles analogues de l'oxathioéther 1

$\delta ^1\text{H}$ (ppm)			$\delta ^{13}\text{C}$ (ppm)		
(1)	$[\mathbf{12}]\text{O}_2\text{S}_2$	$[\mathbf{13}]\text{O}_4$	(a)	(1)	$[\mathbf{12}]\text{O}_2\text{S}_2$
5.23	-	5.12	(a)	117.8	-
-	-	-	(b)	142.9	-
4.06	-	4.20	(c)	72.3	-
3.76	3.73	3.65	(d)	72.4	70.5
2.75	2.65	-	(e)	31.2	31.1
2.93	2.92	-	(f)	32.8	33.0

Tableau 3 - Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C (CDCl_3) de l'oxathioéther 1 et de composés analogues

⁸ Zenina, A. A.; Rakhmanov, E. V.; Bobyleva, A. A.; Lukovskya, E. V.; Kuzmina, L. G.; Abramov, A. A.; Anisimov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, *43*, 835-843.

Les protons H_d et H_e sont chimiquement inéquivalents et apparaissent sous forme de triplets, dont la constante de couplage ($^3J = 5 \text{ Hz}$) est la même que celle des triplets correspondants dans [12]O₂S₂. Les écarts entre les déplacements chimiques des protons H_f dans ces deux molécules sont négligeables. De même les signaux des protons éthyléniques H_a et H_b ne diffèrent pas notablement entre l'oxathioéther **1** et l'éther couronne [13]O₄.

Les déplacements chimiques des carbones C_e et C_f dans **1** et dans [12]O₂S₂ sont comparables. Concernant le reste de la molécule, les données expérimentales en RMN du carbone sont rares pour ce type de macrocycle mais les déplacements chimiques obtenus sont cohérents avec les modélisations théoriques. De plus, une expérience de RMN bidimensionnelle proton-carbone (HSQC) a confirmé l'attribution des signaux.

- Spectrométrie de masse

L'étude par spectrométrie de masse montre la présence du pic moléculaire (234) avec des fragments caractéristiques de la perte d'un groupement éthylène ou éther-oxyde.

- Analyse élémentaire

La pureté de l'oxathioéther **1** a été confirmée par une analyse élémentaire complète (C, H, O, S).

- Spectroscopie infra-rouge

L'analyse infrarouge atteste de la disparition des fonctions alcools qui ont été transformées en éthers, ainsi que de la présence de la double liaison (1645 cm⁻¹).

II.1.2.2 Caractérisation des coproduits (2-4)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Les structures des coproduits **2-4** (Schéma 50) ont été déterminées par RMN du proton et du carbone.

Les déplacements chimiques des atomes du macrocycle à huit chaînons **2** sont distincts de ceux du macrocycle à quatre chaînons **1**, probablement en raison d'une tension de cycle différente entre les deux molécules. En particulier, les déplacements chimiques des carbones liés aux oxygènes C_c et C_d sont bien séparés ($\Delta\delta_{(2)} = 1$ ppm) sur le spectre de RMN ¹³C de **2**, alors qu'ils sont difficiles à distinguer sur le spectre du composé **1** ($\Delta\delta_{(1)} = 0.1$ ppm).

L'analyse en RMN ¹H du dichlorure **3** comporte deux singulets caractéristiques de la dissymétrie de part et d'autre de la double liaison dans la zone éthylénique (5.35-5.25 ppm) et un singulet correspondant aux protons en α du chlore (4.14 ppm).

Le diol **4** est caractérisé par les deux triplets à 3.74 et 3.62 ppm ayant des constantes de couplages (³J) différentes ainsi que les signaux multiples en RMN ¹³C.

- Spectrométrie de masse

Les coproduits **2-4** (Schéma 50) ont été caractérisés par spectrométrie de masse.

Le pic moléculaire de **2** ainsi que des fragments correspondants à la perte d'un éthylène et d'un motif (CH₂CH₂)₂SCH₂CH₂ ont été observés. La masse moléculaire du composé **2** a été également confirmée par spectrométrie de masse haute résolution.

Le pic moléculaire de **3** n'est pas visible, mais deux fragments associés à la rupture d'une liaison C-O et d'une liaison C-S sont présents.

L'analyse de **4** révèle le pic moléculaire ainsi qu'un fragment lié à la perte d'un motif SCH₂CH₂OH.

II.2 Oxathioéthers à seize et dix-neuf chaîons

Pour obtenir les oxathioéthers couronnes à seize et dix-neuf chaîons, nous avons tout d'abord dû réaliser la synthèse des réactifs thioéthers diols, puis préparer leurs sels alcalins.

II.2.1 Synthèse des réactifs

Les thioéthers diol comportant trois (5) ou quatre (6) atomes de soufre n'étaient pas disponibles commercialement. Ils ont été facilement synthétisés suivant le mode opératoire décrit dans la littérature (Schéma 52),⁹ avec des rendements supérieurs à 95%.

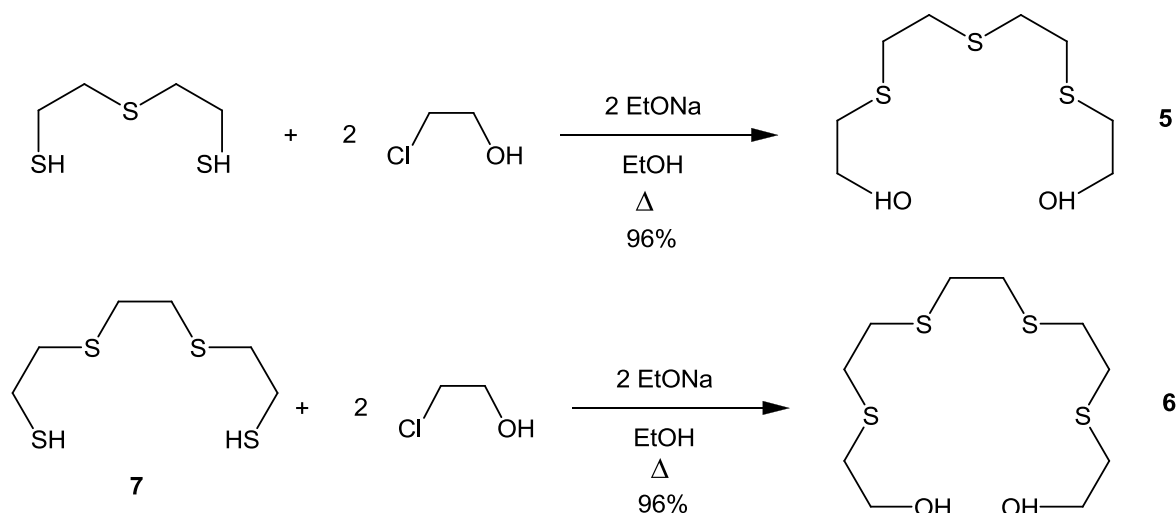


Schéma 52 - Synthèse des thioéthers diols 5 et 6

Le 3,6-dithioocatan-1,8-dithiol (7) est nécessaire à la synthèse du diol 6. Nous avons utilisé une méthode de préparation avec la thiourée (Schéma 53) décrite dans la littérature.⁹

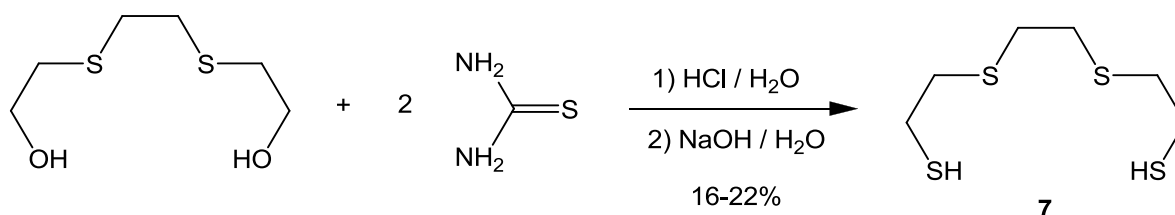


Schéma 53 - Synthèse du thioéther dithiol 7

Le dithiol 7 a été obtenu avec un faible rendement (16-22%). Néanmoins, jusqu'à dix grammes de produit 7 ont pu être préparés par cette technique.

⁹ Wolf, R. E.Jr.; Hartman, J. R.; Storey, J. M. E.; Foxman, B. M.; Cooper, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4328-4335.

II.2.2 Préparation et détection des sels alcalins

Les premiers essais utilisant les conditions proposés par la littérature² ont montré plusieurs particularités des thioéthers diols **5** et **6** par rapport au 3,6-dithiooctan-1,8-diol : leur solubilité est plus faible dans les solvants étherés (THF, 1,4-dioxane) et leur réactivité vis-à-vis des bases alcalines est plus difficile. Cela pourrait être causé par la présence des chaînons thioéthers supplémentaires.

Nous avons donc dû mettre au point les différentes étapes de ces synthèses, et tout d'abord la préparation du dialcoolate. Différentes bases ont été testées et nous avons choisi le triméthylchlorosilane comme agent de caractérisation du dialcoolate (Schéma 54).

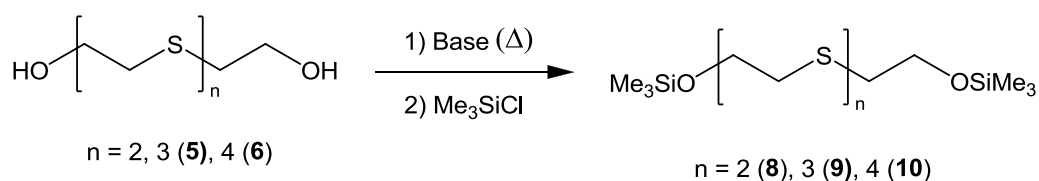


Schéma 54 - Synthèse des composés silylés 8-10

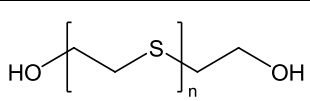
	Base	Solvant	Produits
$n = 2$	Li	1,4-dioxane	8 (0%)
	LiOH	1,4-dioxane	8 (0%)
	n-BuLi	THF	8 (70%)
$n=3$	NaH	THF	9 (15%)
	Na	1,4-dioxane	9 (60%)
$n = 4$	K	1,4-dioxane	10 (60%)

Tableau 4 - Résultats des tests réalisés

L'obtention du dialcoolate de lithium par réaction du *n*-butyllithium sur le 3,6-dithiooctan-1,8-diol ($n = 2$) a été mise en évidence par réaction avec le triméthylechlorosilane et formation du composé **8**. Nous avons constaté que le diol **5** ne conduisait pas majoritairement à l'alcoolate avec l'hydruure de sodium à température ambiante, mais qu'il est correctement déprotoné par le sodium élémentaire dans le 1,4-dioxane à 80°C. De même l'obtention du dialcoolate de potassium par réaction du diol **6** avec le potassium

élémentaire à 70°C a été confirmée. La formation du sel semble être accélérée lorsque le 1,4-dioxane est chauffé à reflux (110°C).

Contrairement aux diols qui sont des solides blancs, les composés bis-(triméthylsilyl) se présentent sous forme d'huiles jaunes. La spectroscopie RMN du proton et du carbone confirme la présence des groupements OSiMe₃ caractéristiques vers 0.10 ppm (¹H) et 0.1 ppm (¹³C). Tous les pics moléculaires ont été obtenus en spectrométrie de masse.

Des dérivés analogues de **8** portant d'autres groupements alkyles sur les atomes de silicium ont déjà été synthétisés et étudiés en spectrométrie de masse.¹⁰ A notre connaissance, les composés **9** et **10** n'avaient pas été décrits.

II.2.3 Synthèse des oxathioéthers à seize (**11**) et dix-neuf chaînons (**12**)

II.2.3.1 Oxathioéther couronne à seize chaînons (**11**)

Le dialcoolate de sodium a été préparé avec le sodium élémentaire et le thioéther diol **5**. L'oxathioéther couronne à cinq chaînons **11** a été synthétisé par réaction de ce sel avec le 3-chloro-2-chlorométhyl-prop-1-ène dans le 1,4-dioxane à reflux (Schéma 55).

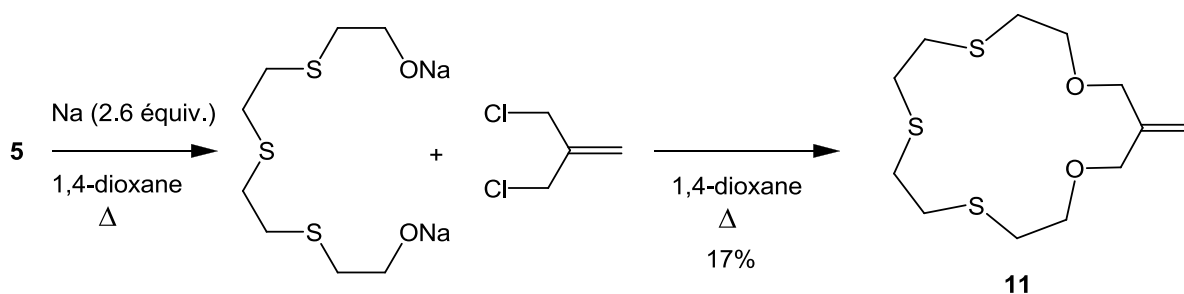


Schéma 55 - Synthèse de l'oxathioéther **11**

Comme lors de la synthèse du macrocycle **1**, nous avons d'abord obtenu un mélange de plusieurs produits, dont une forte proportion de structures polymériques et très peu d'oxathioéther **11** (4%). En diminuant la concentration de 0,3 à 0,03 mol/L, la réaction de cyclisation a été favorisée et la sélectivité de la réaction a été sensiblement améliorée.

L'oxathioéther **11** a été isolé avec un rendement de 17% par un traitement par l'éther diéthylique suivi d'une purification sur colonne (dichlorométhane / acétate d'éthyle, 90:10).

¹⁰ Kanaujia, P. K.; Tak, V.; Pardasani, D.; Gupta, A. K.; Jain, R.; Dubey, D. K. *Eur. J. Mass. Spectrom.* **2006**, *12*, 216-269.

II.2.3.1 Oxathioéther couronne à dix-neuf chaînons (**12**)

Dans un premier temps, nous avons fait réagir le sel de potassium - formé par l'action du potassium élémentaire sur le diol **6** - avec le 3-chloro-2-chlorométhyl-prop-1-ène dans le dioxane à reflux (Schéma 56). L'intégration des signaux en RMN du proton montrait alors que le macrocycle **12** était minoritaire par rapport aux produits de polysubstitution.

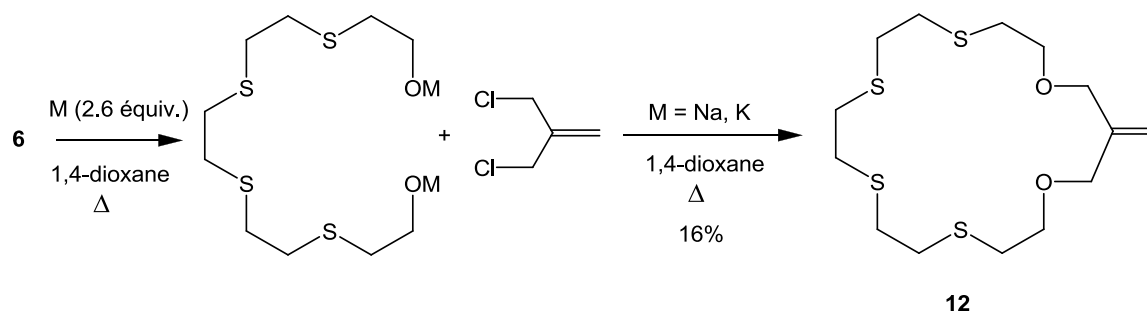


Schéma 56 - Synthèse de l'oxathioéther **12**

Dans un second temps, nous avons préparé un dialcoolate de sodium de **6** avec des conditions similaires à celles utilisées pour la synthèse du macrocycle **11**. La réaction de ce composé avec le 3-chloro-2-chlorométhyl-prop-1-ène dans le dioxane à reflux (Schéma 56) a conduit à un mélange dans lequel le produit de cyclisation est le composé majoritaire. Nous avons constaté qu'une vitesse d'addition relativement rapide (10 mmol/h) conduisait à de meilleurs rendements qu'une addition lente (1 mmol/h).

Après extraction du produit brut par l'éther diéthylique et séparation sur colonne (dichlorométhane / acétate d'éthyle, 90:10), l'oxathioéther couronne à six chaînons **12** a été isolé avec un rendement de 14 à 16%.

II.2.4 Caractérisation des oxathioéthers (**11**) et (**12**)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Tous les signaux correspondant aux protons et carbones des oxathioéthers **11** et **12** ont pu être attribués à l'aide d'expériences bidimensionnelles (COSY, HSQC) (Schéma 57, Tableau 5).

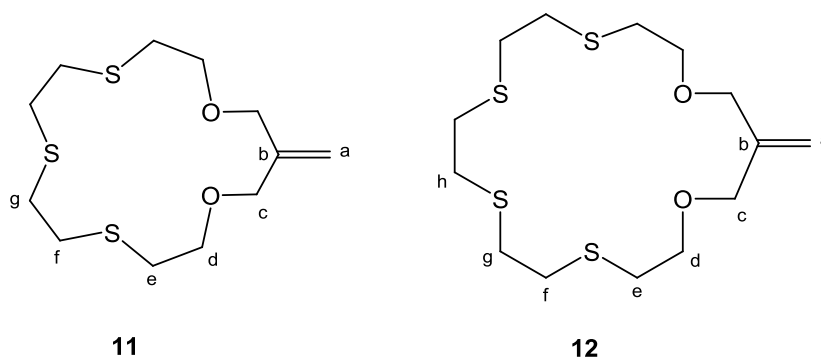


Schéma 57 - Conventions de notation en RMN pour les oxathioéthers **11** et **12**

$\delta^1\text{H}$ (ppm)				$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)		
(1)	(11)	(12)		(1)	(11)	(12)
5.23	5.21	5.22	(a)	117.8	116.0	115.2
-	-	-	(b)	142.9	142.9	142.5
4.06	4.10	4.09	(c)	72.3	71.5	71.7
3.76	3.66	3.66	(d)	72.4	71.2	71.1
2.75	2.75	2.76	(e)	31.2	31.5	32.1
2.93	2.92-2.76	2.90-2.78	(f)	32.8	32.8, 31.5	33.3, 32.7
-			(g)			
-	-	2.80	(h)	-	-	32.6

Tableau 5- Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C (CDCl_3) des oxathioéthers **11** et **12**

Les écarts de déplacement chimique des protons comme des carbones sont faibles entre les trois macrocycles **1**, **11** et **12**, ce qui montre une influence limitée de la taille du macrocycle sur les signaux. Le léger déplacement vers les champs faibles observé pour les carbones C_a , C_c et C_d peuvent éventuellement être attribués à une tension de cycle plus faible.

Si en RMN ^{13}C les signaux de C_f et C_g dans **11** et **12** ne reflètent aucune perturbation particulière, en RMN ^1H les signaux des protons H_f et H_g apparaissent sous forme de multiplets complexes intégrant pour huit protons. Dans **12** un singlet correspondant aux quatre protons H_h apparaît à l'intérieur de ce multiplet (Figure 4).

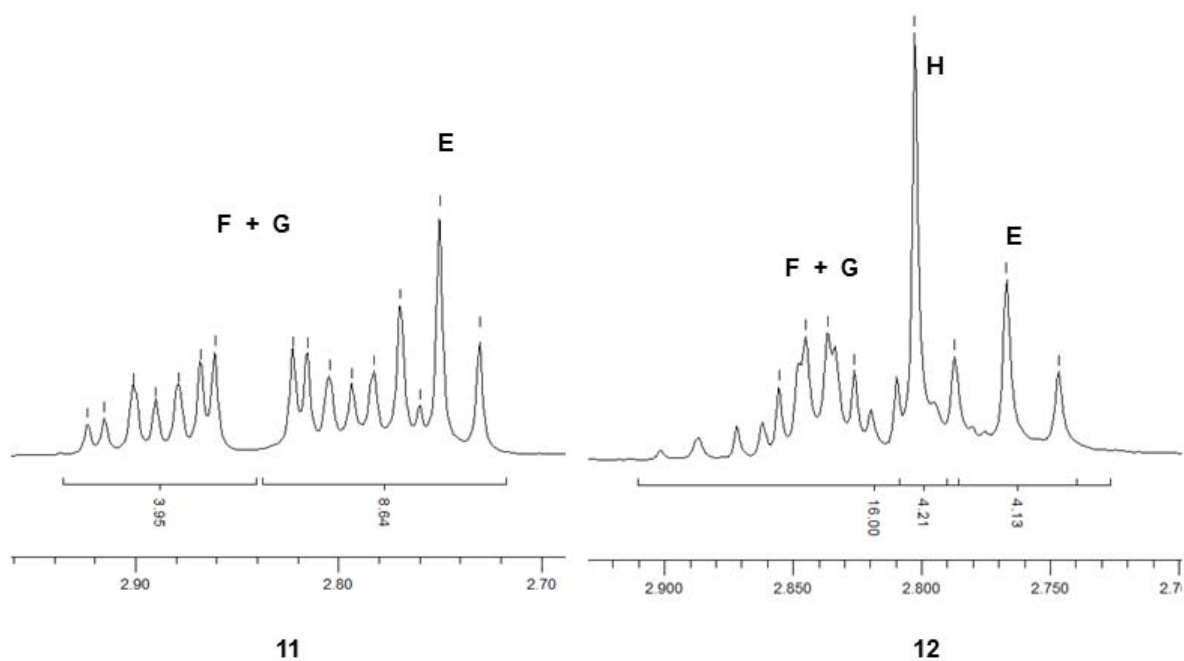


Figure 4 - Signaux en RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de protons H_e à H_h dans **11** et **12**

Peu de données expérimentales précises en spectroscopie RMN étaient disponibles pour des oxathioéthers comportant trois ou quatre atomes de soufre consécutifs. Dans le cadre du projet ANR COMTOX, nous avons synthétisé le 1,4,7-trithia-18-crown-6 (**13**, Schéma 58) en tant que composé de référence pour un protocole de remobilisation de cations en solution. La synthèse de ce composé avait été réalisée précédemment avec un rendement faible (11%),¹¹ aussi nous nous sommes inspirés de la synthèse du 18-thiacrown-6 proposée par Wolf *et al.*⁹ (Schéma 58), ce qui a conduit à l'oxathioéther **13** avec un rendement quantitatif.

¹¹ Bradshaw, J. S.; Hui, J. Y.; Chan, Y.; Haymore, B. L.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 45-49.

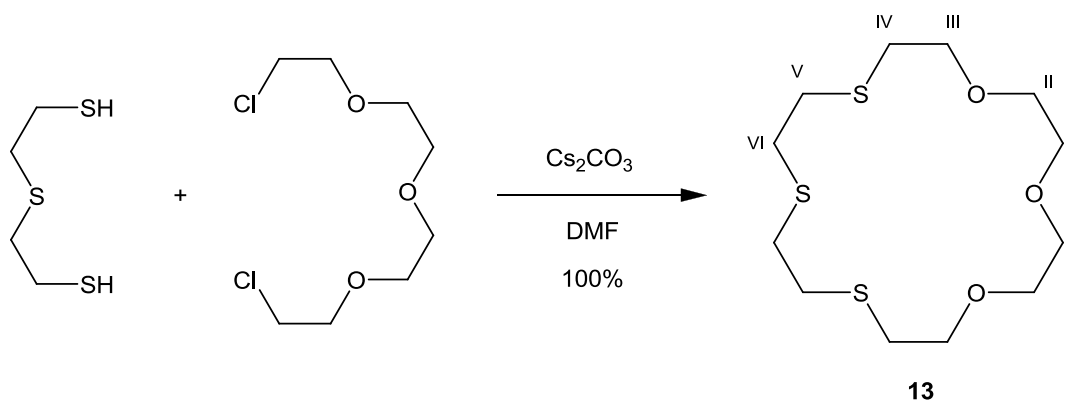


Schéma 58 - Synthèse de l'oxathioéther 13

Les signaux des protons H_V et H_{VI} présentent la même multiplicité complexe que ceux des protons H_f et H_g dans les thioéthers **11** et **12**. Les protons H_I et H_{II} des chaînons étheroxyde se présentent sous la forme d'un singulet large et les protons H_{III} et H_{IV} apparaissent comme deux triplets bien résolus dont les constantes de couplage sont identiques à celles observées pour H_d et H_e . Les signaux en RMN ^{13}C sont bien résolus et leurs déplacements chimiques peu différents de ceux observés dans **11** et **12** (C_{III} : 72.4, C_{IV} : 31.8, C_{V-VI} : 32.3-30.1).

Afin de caractériser plus précisément le système formé par les protons H_f et H_g , des expériences à haut champ ont été réalisées en collaboration avec le service de spectroscopie RMN de l'Institut de Chimie de Toulouse (ICT - FR2599). L'analyse en RMN 1H à 800 MHz des oxathioéthers **11** et **12** a conduit à une meilleure résolution des signaux (Figure 5).

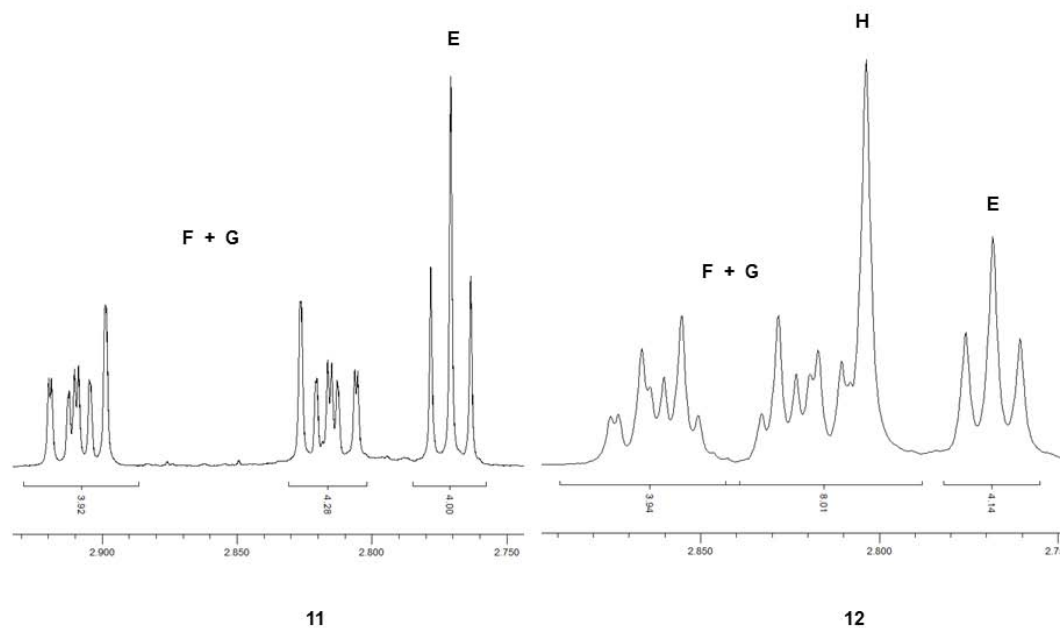


Figure 5 - Signaux en RMN 1H ($CDCl_3$, 800 MHz) des proton H_e à H_h dans 11 et 12

Ces multiplicités sont caractéristiques de systèmes AA'BB', dans lequel deux protons liés au même carbone sont chimiquement équivalents ($\delta_A = \delta_{A'} = 2.87$ ppm) mais magnétiquement inéquivalents (AA'), et couplent avec deux protons similaires (BB') de déplacement chimique distinct ($\delta_A \neq \delta_B = \delta_{B'} = 2.80$ ppm) mais avec un écart faible ($\Delta\delta_{AB} = 0.07$ ppm).

A l'aide du logiciel WINDAISOY (Bruker), ces signaux ont été analysés et les constantes de couplages caractéristiques du système $H_f H_f' H_g H_g'$ dans l'oxathioéther **12** ont pu être déterminées via un processus itératif. WINDAISOY permet également de simuler, à partir des couplages précédemment calculées, l'allure des signaux en fonction de la fréquence d'analyse (Figure 6). L'aspect des spectres simulés est en accord avec celui des spectres expérimentaux.

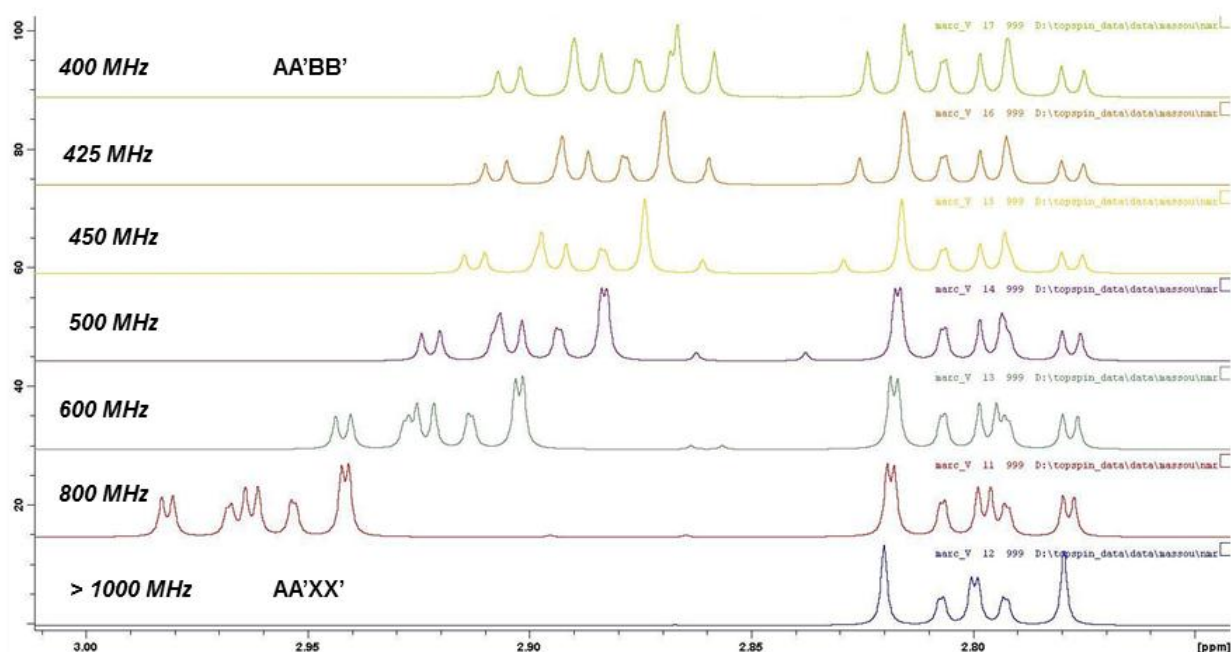


Figure 6 - Simulation de l'aspect des signaux d'un système AA'BB' correspondant aux protons H_f et H_g dans **12** en fonction du champ magnétique

Le système de protons H_f - H_g est symétrique, aussi ces constantes sont égales deux à deux : ${}^2J_{AA'} = {}^2J_{BB'} = 13.6$ Hz, ${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'} = 11.96$ Hz et ${}^3J_{AB'} = {}^3J_{A'B} = 6.13$ Hz. Si un écart de déplacement chimique non nul mais faible entre H_f et H_g est cohérent avec la structure des molécules, les raisons précises de l'inéquivalence magnétique des protons géminés (H et H') restent encore à déterminer.

- Spectrométrie de masse

Les oxathioéthers **11** et **12** ont été caractérisés par spectrométrie de masse. Les pics moléculaires sont visibles, ainsi que des fragments correspondants à la perte d'un atome de motifs thioéther (CH₂CH₂S).

Ces deux macrocycles **11** et **12** ont également été caractérisés par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge des macrocycles **11** et **12** sont similaires à celui du cycle à quatre chaînons **1**. Les bandes correspondant aux éthers-oxydes et à la double liaison sont bien visibles.

Conclusion

En adaptant les conditions opératoires utilisées pour la synthèse d'éthers couronnes insaturés, nous avons obtenu par réaction de dialcoolates de thioéthers diols avec un composé dichloré de nouveaux oxathioéthers couronnes de treize à dix-neuf chaînons (**1**, **11**, **12**), comportant une fonction alcène entre les deux fonctions éther-oxyde. D'après la recherche bibliographique (Chapitre I), il existe peu d'exemples d'oxathioéthers couronnes dans lesquels une fonction réactive est placée entre les atomes d'oxygène.¹²

Le nombre de chaînons thioéthers dans les réactifs joue un rôle lors de la formation de l'alcoolate, de même que la nature de la base alcaline. Ces réactions de cyclisation sont fortement dépendantes de la dilution du milieu réactionnel et de la vitesse d'addition des réactifs. Les rendements restent cependant limités par des réactions parallèles de polycondensation ou de polymérisation.

L'étude par RMN des macrocycles à seize et dix-neuf chaînons **11** et **12** a été l'occasion de caractériser en détail le comportement particulier en RMN ¹H de certains protons voisins des atomes de soufre.

Ces oxathioéthers présentent deux types de fonctions chimiques dont nous avons étudié la réactivité :

- les atomes de soufre, qui peuvent être oxydés pour préparer des composés S-oxydés, sulfoxyde ou sulfone (Chapitre III),
- la fonction alcène, à partir de laquelle de nombreuses réactions sont envisageables (oxydation, etc.) et dont nous avons réalisé la conversion en fonction hydroxyle (Chapitre IV).

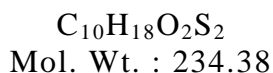
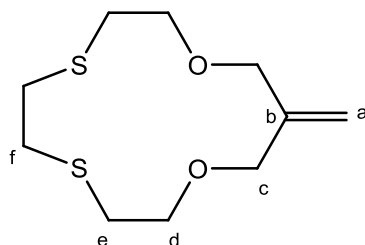
¹² Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Tarbet, B. J. *J. Heterocyclic Chem.* **1990**, *27*, 347-349.

Partie expérimentale

General procedure for synthesis of compound (1) and co-products (2), (3) and (4)

To a suspension of sodium hydride (90 mmol) in refluxing tetrahydrofuran (600 mL) were simultaneously added for 3-4 h 3,6-dithia-1,8-octanediol (5.52 g, 30 mmol) and 2-chloromethyl-1-propene (3.88 g, 31 mmol) solubilized in tetrahydrofuran (60 mL). After stirring for 16 h, the mixture was cooled, water (30 mL) was slowly added and the solvent was evaporated under reduced pressure. The aqueous layer was neutralized by hydrogen chloride solution (6 N), then extracted with dichloromethane (4 x 30 mL). Dichloromethane was evaporated under reduced pressure then the resulting solid was solubilized in dichloromethane/ethyl acetate (80:20) and filtered on silica gel. Solvent was removed from filtrate and the resulting orange solid was purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate, 95:5) to obtain products **3** as a yellow oil ($R_f = 0.95$), product **1** as a yellow oil ($R_f = 0.68$) and product **4** as an orange oil ($R_f = 0.1$). An orange oil containing **2** ($R_f = 0.20-0.30$) was also isolated and a column chromatography of this mixture (dichloromethane/ ethyl acetate, 90:10) afforded pure product **2** as a yellow oil ($R_f = 0.58$).

12-methylene-1,10-dioxa-4,7-dithiacyclotridecane (1)



Yellow oil (14-17% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.23 (s, 2H, H_a), 4.06 (s, 4H, H_c), 3.76 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 4H, H_d), 2.93 (s, 4H, H_f), 2.75 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 4H, H_e).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 142.9 (C_b), 117.8 (C_a), 72.4 (C_d), 72.3 (C_c), 32.8 (C_f), 31.2 (C_e).

^1H NMR (CD_3CN , 75 MHz): δ 5.23 (s, 2H, H_a), 4.06 (s, 4H, H_c), 3.73 (t, $^3J = 5$ Hz, 4H, H_d), 2.90 (s, 4H, H_f), 2.75 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 4H, H_e).

^{13}C NMR (CD_3CN , 75 MHz): δ 144.1 (C_b), 116.1 (C_a), 71.9 (C_d), 71.4 (C_c), 32.6 (C_f), 30.7 (C_e).

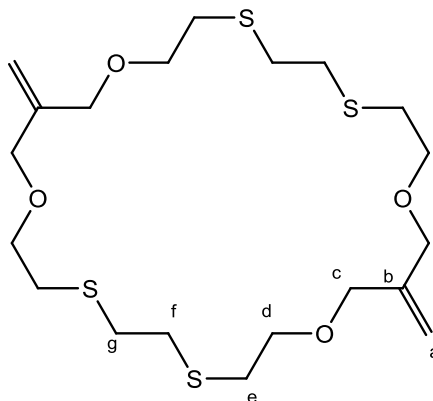
IR : ν (cm^{-1}) 3070 (C-H stretch, $\text{C}=\text{CH}_2$); 2962, 2906 (C-H stretch, CH_2O); 1645 (C=C stretch); 1412 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1261 (C-O-C asymmetric stretch); 1095, 1044 (C-O-C symmetric stretch); 865 (C-H wag, $\text{C}=\text{CH}_2$), 702 (C-S stretch).

GC-MS (in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}]^+ = 234$ (4%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2)]^+ = 206$ (3%), $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) + 1]^+ = 191$ (3%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2) + 1]^+ = 147$ (6%).

High resolution MS (Cl/CH_4): $[\text{M}+1]$ Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}_2$: 235.0826. Found: 235.0837.

Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 51.24; H, 7.63; O, 13.65; S, 27.36. Found: C, 51.05; H, 7.63; O, 14.55; S, 26.24.

12,25-dimethylene-1,10,14,23-tetraoxa-4,7,17,20-tetrathiaoctadecane (2)



$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_4$
Mol. Wt. : 468.76

Yellow oil (8% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.21 (s, 4H, H_a), 4.05 (s, 8H, H_c), 3.65 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 8H, H_d), 2.83 (s, 8H, H_f), 2.77 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 8H, H_e).

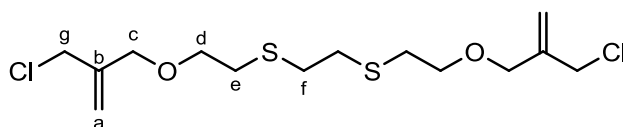
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 142.6 (C_b), 114.8 (C_a), 71.6 (C_c), 70.6 (C_d), 32.9 (C_f), 31.8 (C_e).

IR : ν (cm^{-1}) 3075 (C-H stretch, $\text{C}=\text{CH}_2$); 2916, 2852 (C-H stretch, CH_2O); 1655 (C=C stretch), 1422 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1264 (C-O-C asymmetric stretch); 1100, 1042 (C-O-C symmetric stretch); 918 (C-H wag, $\text{C}=\text{CH}_2$); 702 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CH₂Cl₂): m/z [M]⁺ = 468 (0.3%); [M - (SCH₂CH₂)₂CH₂CH₂) + 1]⁺ = 321 (1%).

High resolution MS (CI/CH₄): [M+1] Calcd for C₂₀H₃₇O₄S₄: 469.1575. Found: 469.1570.

2,15-bis(chloromethyl)-4,13-dioxa-7,10-dithiahexadeca-1,15-diene (3)



C₁₄H₂₄Cl₂O₂S₂
Mol. Wt. : 359.38

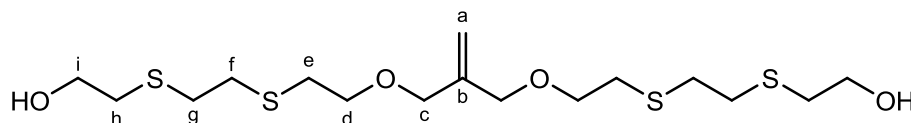
Yellow oil (7% yield)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.35-5.31 (m, 2H, H_{a1}), 5.29-5.25 (m, 2H, H_{a2}), 4.14 (s, 4H, H_g), 4.13 (s, 4H, H_c), 3.65 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H, H_d), 2.82 (s, 4H, H_f), 2.78 (t, ³J = 6.2 Hz, 4H, H_e).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 141.9 (C_b), 117.0 (C_a), 71.1 (C_c), 70.2 (C_d), 45.2 (C_g), 32.8 (C_f), 31.8 (C_e).

MS (EI : 70 eV in CH₂Cl₂): m/z [M - OCH₂C(=CH₂)CH₂Cl]⁺ = 253 (4%); [M - CH₂CH₂OCH₂C(=CH₂)CH₂Cl]⁺ = 225 (18%)

11-methylene-9,13-dioxa-3,6,16,19-tetrathiahenicosa-1,21-diol (4)



C₁₆H₃₂O₄S₄
Mol. Wt. : 416.12

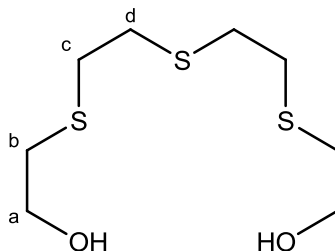
Orange oil (2% yield)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.20 (s, 2H, H_a), 4.02 (s, 4H, H_c), 3.74 (t, ³J = 6.2 Hz, 8H, H_d), 3.62 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, H_i), 2.89-2.60 (m, 16H, H_{e-h}).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 142.2 (C_b), 114.6 (C_a), 71.6 (C_c), 70.2 (C_d), 60.8 (C_i), 35.2, 32.8 (C_g, C_f), 32.0, 31.7 (C_e, C_h).

MS (EI : 70 eV in CH₂Cl₂): m/z [M]⁺ = 416 (0.2%); [M - SCH₂CH₂OH]⁺ = 339 (0.4%)

3,6,9-trithiaundecane-1,11-diol (5)



C₈H₁₈O₂S₃
Mol. Wt.: 242.42

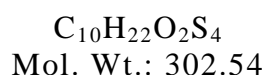
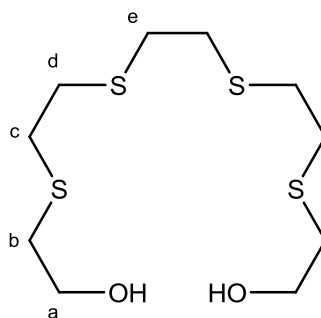
Sodium (2.4 g, 105 mmol) was progressively dissolved in absolute ethanol (100 mL) then 3-thiopentane-1,5-dithiol (6.5 mL, 7.7 g, 50 mmol) was added. After 15 min of stirring, 2-chloroethanol (7.0 mL, 8.4 g, 100 mmol) was added then the mixture was heated to reflux overnight. Ethanol was removed under vacuum and the white solid was extracted with hot acetone (3 x 200 mL). Acetone removal afforded **5** as a white solid (93-96% yield).

¹H NMR (DMSO, 300 MHz): δ 4.79 (t, J = 5.5 Hz, 2H, OH), 3.55 (td, 3J = 6.6 Hz, J = 5.5 Hz, 4H, H_a), 2.80-2.67 (m, 8H, H_c, H_d), 2.62 (t, 3J = 6.6 Hz, 4H, H_b).

¹³C NMR (DMSO, 75 MHz): δ 61.6 (C_a), 34.4 (C_b), 32.3 (C_c), 32.0 (C_d).

MS (EI : 70 eV): m/z [M]⁺ = 242 (1%); [M - CH₂CH₂OH]⁺ = 197 (1%); [M - CH₂CH₂SCH₂CH₂OH + 1]⁺ = 138 (10%); [C₄H₉OS]⁺ = 105 (82%).

3,6,9,12-tetrathiatetradecane-1,14-diol (6)



Sodium (1.2 g, 54 mmol) was progressively dissolved in absolute ethanol (50 mL) then 3,6-dithiaoctane-1,8-dithiol **7** (5.4 g, 25 mmol) was added. The mixture was heated to reflux until complete reactant dissolution then 2-chloroethanol (3.4 mL, 4.08 g, 51 mmol) was added and the mixture was heated to reflux overnight. Ethanol was removed under vacuum and the white solid was extracted with hot acetone (2 x 300 mL). Acetone removal afforded **6** as a white solid (7.3 g, 96% yield).

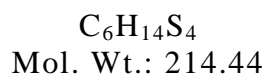
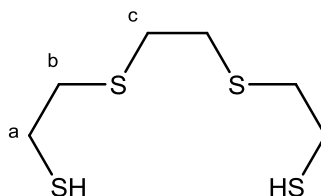
Mp: 110°C.

^1H NMR (DMSO, 300 MHz): δ 4.79 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, OH), 3.60-3.49 (m, 4H, H_a), 2.83-2.68 (m, 12H, H_c, H_d, H_e), 2.62 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, H_b).

^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz): δ 61.6 (C_a), 34.4 (C_b), 32.3 (C_c), 32.0 (C_d, C_e).

MS (EI : 70 eV): m/z [M]⁺ = 302 (3%); [M - OH]⁺ = 285 (3%); [M - CH₂CH₂S-CH₂CH₂OH + 1]⁺ = 198 (27%); [C₄H₉OS]⁺ = 105 (100%).

3,6-dithiaoctane-1,8-dithiol (7) :



A solution of 39.0 g of 3,6-dithiaoctane-1,8-diol (39.0 g, 0.22 mol) and thiourea (30.6 g, 0.41 mol) in concentrated hydrochloric acid (100 mL, 1.25 mol) was heated to reflux for 12 h. After cooling, a potassium hydroxide solution (67.0 g, 1.20 mol) in water (400 mL) was

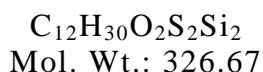
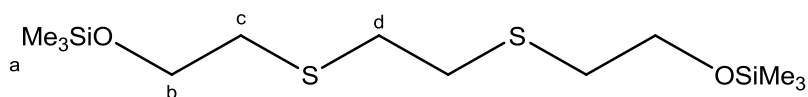
slowly added, then the mixture was heated to reflux for 3 h. After filtration, the solid was extracted with dichloromethane (4 x 100 mL) then the solvent was evaporated to obtain crude product. Vacuum distillation (160-170°C, 0.5 mbar) afforded pure product (7.0 g, 16% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.77-2.83 (m, 12H, H_a , H_b , H_c), 1.76 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, SH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 36.4 (C_c), 32.3 (C_b), 24.9 (C_a).

MS (EI : 70 eV): m/z $[\text{M}]^+ = 214$ (4%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} + 1]^+ = 154$ (17%); $[\text{M} - \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}]^+ = 121$ (22%).

2,2,13,13-tetramethyl-3,12-dioxa-6,9-dithia-2,13-disilatetradecane (8)



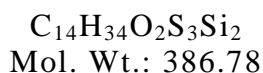
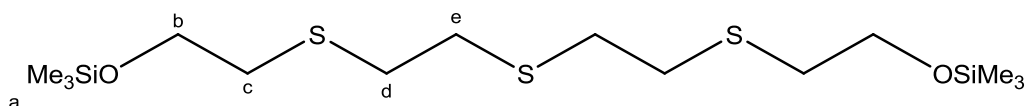
n-Butyllithium (1.6 M in hexanes, 2.75 mL, 4.4 mmol) was slowly added to a solution of 3,6-dithiaoctadecan-1,8-diol (0.37 g, 2.0 mmol) in tetrahydrofuran (3 mL) at -40°C . After 1 hour stirring at r.t., an excess of chlorotrimethylsilane (1.0 mL, 8.0 mmol) was added and the mixture is stirred overnight then heated to reflux for 5 hours. Filtration followed by dichloromethane washing (2 x 5 mL) removed most of residual 3,6-dithiaoctadecan-1,8-diol then the solvents were evaporated to afford the product **8** as an uncoloured liquid (67% yield).

^1H NMR (DMSO, 300 MHz): δ 3.70 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, H_b), 2.74 (brs, 4H, H_d), 2.66 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, H_c), 0.11 (s, 18H, H_a).

^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz): δ 62.8 (C_b), 34.1 (C_d), 32.5 (C_c), 0.1 (C_a).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}]^+ = 326$ (6%); $[\text{M} - \text{OSiMe}_3]^+ = 237$ (4%).

2,2,16,16-tetramethyl-3,15-dioxa-6,9,12-trithia-2,16-disilaheptadecane (9)



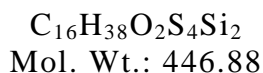
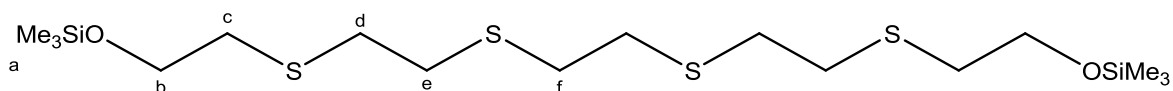
A solution of 3,6,9-trithia-1,11-undecanediol **5** (0.50 g, 2.0 mmol) and sodium (0.11 g, 4.6 mmol) in 1,4-dioxan (5 mL) was heated to reflux for 1 h to obtain the disodium salt as a pale brown solid. An excess of chlorotrimethylsilane (1.0 mL, 8.0 mmol) was added at r.t. then filtration followed by dichloromethane washing (2 x 5 mL) afforded the product **9** as a yellow liquid (56% yield).

^1H NMR (DMSO, 300 MHz): δ 3.70 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, H_b), 2.74 (brs, 8H, H_d , H_e), 2.66 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, H_c), 0.08 (s, 18H, H_a).

^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz): δ 62.8 (C_b), 34.4 (C_d), 32.5 (C_e), 32.1 (C_c), 0.1 (C_a).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M} + 1]^+ = 387$ (6%); $[\text{M} - \text{OSiMe}_3]^+ = 297$ (7%).

2,2,19,19-tetramethyl-3,18-dioxa-6,9,12,15-tetrathia-2,19-disilahenicosane (**10**)



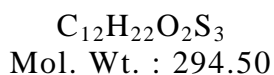
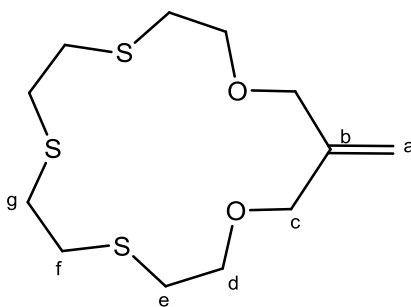
A solution of 3,6,9,12-tetrathia-1,14-tetradecanediol **6** (0.60 g, 2.0 mmol) and potassium (0.17 g, 4.4 mmol) in 1,4-dioxane (5 mL) was heated to 70°C for 2 h to obtain the disodium salt as a solid. Excess of chlorotrimethylsilane (1.0 mL, 8.0 mmol) was added at r.t. then filtration followed by dichloromethane washing (2 x 5 mL) afforded product **10** as a pale yellow oil (64% conversion).

^1H NMR (DMSO, 300 MHz): δ 3.70 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, H_b), 2.75 (brs, 12H, H_d , H_e , H_f), 2.66 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, H_c), 0.11 (s, 18H, H_a).

^{13}C NMR (DMSO, 75 MHz): δ 62.8 (C_b), 34.4 (C_d), 32.5 (C_e , C_f), 32.1 (C_c), 0.1 (C_a).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}]^+ = 446$ (1%); $[\text{M} - \text{OSiMe}_3]^+ = 357$ (2%).

15-methylene-1,13-dioxa-4,7,10-trithiacyclohexadecane (11)



A solution of 3,6,9-trithia-1,11-undecanediol **5** (3.64 g, 15.0 mmol) and sodium (0.93 g, 40.0 mmol) in 1,4-dioxane (300 mL) was heated to reflux for 3 h to obtain the disodium salt as a pale brown solid. Then a solution of 2-chloromethyl-1-propene (1.88 g, 15.0 mmol) in 1,4-dioxane (150 mL) was added for 3 h in the refluxing suspension, then the mixture was stirred overnight. Water (15 mL) was slowly added at r.t. then the solvents were removed under reduced pressure. The residue was treated with water (15 mL) then extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). After solvent evaporation, the resulting amber solid was vigorously extracted with diethyl ether (4 x 50 mL). The oil was purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate, 95:5) to obtain pure product as a yellow oil ($R_f = 0.74$; 0.79 g, 17% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.21 (s, 2H, H_a), 4.10 (s, 4H, H_c), 3.66 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_d), 2.92-2.76 (m, 8H, H_f , H_g), 2.75 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_e).

^1H NMR (CDCl_3 , 800 MHz): δ 5.24-5.21 (m, 2H, H_a), 4.13-4.11 (m, 4H, H_c), 3.68 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_d), 2.93-2.89, 2.84-2.80 (m, 8H, H_f , H_g), 2.77 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_e).

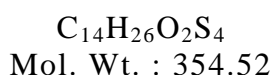
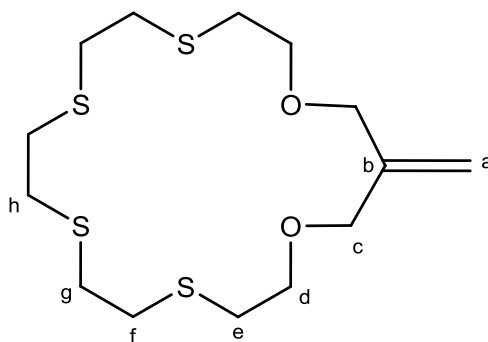
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 142.9 (C_b), 116.0 (C_a), 71.5 (C_c), 71.2 (C_d), 32.8 (C_f), 31.5 (C_e , C_g).

IR : ν (cm^{-1}) 3074 (C-H stretch, $\text{C}=\text{CH}_2$); 2914, 2851 (C-H stretch, CH_2O); 1655 (C=C stretch), 1423 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1265, 1199 (C-O-C asymmetric stretch); 1098, 1044 (C-O-C symmetric stretch); 919 (C-H wag, $\text{C}=\text{CH}_2$); 718 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}]^+ = 294$ (2%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+ = 233$ (3%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}]^+ = 206$ (2%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^+ = 174$ (10%).

High resolution MS (CI/ CH_4): $[\text{M}+1]$ Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{S}_3$: 295.0860. Found: 295.0863.

18-methylene-1,16-dioxa-4,7,10,13-tetrathiacyclononadecane (12)



A solution of 3,6,9,12-tetrathia-1,14-tetradecanediol **6** (1.51 g, 5.0 mmol) and sodium (0.31 g, 13.3 mmol) in 1,4-dioxane (100 mL) was heated at reflux for 2 h to obtain the disodium salt as a solid. A solution of 2-chloromethyl-1-propene (0.63 g, 5.0 mmol) in 1,4-dioxane (50 mL) was added at 80°C for 30 min then the mixture was heated at reflux and stirred overnight. 1,4-dioxane was removed under reduced pressure and the resulting solid was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL). After solvent evaporation, the resulting brown solid was vigorously extracted by diethyl ether (3 x 25 mL). The oil was then purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate, 95:5) to obtain pure product as a yellow oil ($R_f = 0.60$; 0.29 g, 16% yield).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 5.22 (s, 2H, H_a), 4.09 (s, 4H, H_c), 3.66 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_d), 2.90-2.78 (m, 8H, H_f , H_g), 2.80 (s, 4H, H_h), 2.76 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_e).

1H NMR ($CDCl_3$, 800 MHz): δ 5.22 (s, 2H, H_a), 4.07 (s, 4H, H_c), 3.67 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_d), 2.87 (m, AA'XX' syst., $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 11.96$ Hz, $^3J = 6.13$ Hz, 8H, H_f or H_g), 2.80 (m, AA'XX' syst., $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 11.96$ Hz, $^3J = 6.13$ Hz, 8H, H_f or H_g), 2.80 (s, 4H, H_h), 2.77 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, H_e).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 142.5 (C_b), 115.2 (C_a), 71.7 (C_c), 71.1 (C_d), 33.3, 32.7 (C_f , C_g), 32.6 (C_h), 32.1 (C_e).

1H NMR (CD_3OD , 300 MHz): δ 5.25 (s, 2H, H_a), 4.11 (s, 4H, H_c), 3.67 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, H_d), 2.92-2.80 (m, 8H, H_f , H_g), 2.83 (s, 4H, H_h), 2.80 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, H_e).

^{13}C NMR (CD_3OD , 75 MHz): δ 143.2 (C_b), 114.0 (C_a), 71.2 (C_c), 70.9 (C_d), 32.8, 32.2 (C_f , C_g), 32.1 (C_h), 31.4 (C_e).

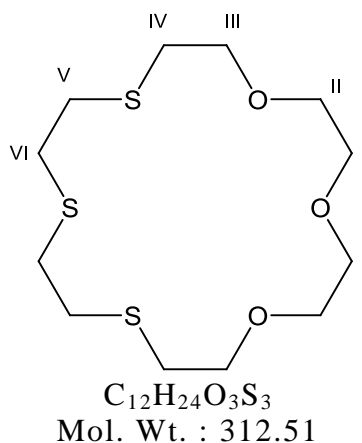
IR : ν (cm^{-1}) 3073 (C-H stretch, C=CH₂); 2914, 2851 (C-H stretch, CH₂O); 1655 (C=C stretch), 1423 (C-C bend, CH₂-CH₂); 1266, 1200 (C-O-C asymmetric stretch); 1098, 1043 (C-O-C symmetric stretch); 919 (C-H wag, C=CH₂); 719 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CH₂Cl₂): m/z [M]⁺ = 354 (5%); [M - (CH₂CH₂S)]⁺ = 234 (3%); [M - (CH₂CH₂S)₂]⁺ = 174 (13%).

High resolution MS (CI/CH₄): [M+1] Calcd for C₁₄H₂₇O₂S₄: 355.0894. Found: 355.0887.

Anal. Calcd for C₁₄H₂₆O₂S₄: C, 47.16; H, 7.39; O, 9.02; S, 36.17. Found: C, 47.42; H, 7.11; O, 8.78; S, 36.95.

1,4,7-trioxa-10,13,16-trithiacyclooctadecane (13)



A solution of 5-thiapentan-3,6-dithiol (0.65 g, 4.2 mmol) and 1,11-dichloro-3,6,9-trioxaundecane (0.93 g, 4.0 mmol) in dimethylformamide (150 mL) was slowly added (1 mmol/h) to a solution of cesium carbonate (2.60 g, 8.0 mmol) in dimethylformamide (250 mL) at 55°C. After two hours at 55°C the mixture was stirred overnight then the solvent was removed by distillation. The residue was extracted with dichloromethane (2 x 75 mL) then extracts were washed by sodium hydroxide 1 N aqueous solution (2 x 50 mL) and dried on Na₂SO₄. Dichloromethane was evaporated to afford pure product as a yellow oil (1.25 g, 100% yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.73 (t, ³J = 5.9 Hz, 4H, H_{IV}), 3.66 (bs, 8H, H_{VI}, H_V), 2.94-2.76 (m, 8H, H_{II}, H_I), 2.76 (t, ³J = 5.9 Hz, 4H, H_{III}).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 72.4 (C_{IV}), 70.9, 70.7 (C_{VI}, C_V), 30.1, 32.3 (C_{II}, C_I), 31.8 (C_{III}).

MS (EI : 70 eV in CH₂Cl₂): m/z [M]⁺ = 312 (4%); [M - (CH₂CH₂S)]⁺ = 253 (5%).

Chapitre III

S-Oxydation d'oxathioéthers couronnes insaturés

(*O*-coordination) et via le doublet de l'atome de soufre (*S*-coordination).^{8,9} Contrairement aux sulfoxydes, les sulfones sont des ligands faibles et leur chimie de coordination est très limitée.¹⁰

Les thioéthers cycliques sont également concernés par ces réactions d'oxydation.^{11,12} Les synthèses décrites pour des molécules de type thioéther couronne sont relativement peu nombreuses et concernent essentiellement des cycles de petite taille à deux^{13,14,15,16,17} ou trois^{18,19} hétéroatomes. Le cas de macrocycles de douze à dix-huit chaînons a été rarement décrit.^{20,21}

Lorsque deux fonctions thioéther appartenant au même système cyclique sont oxydées en sulfoxydes, le caractère stéréogène des atomes de soufre conduit à la formation de différentes espèces diastéréogènes, qui peuvent être définies comme des isomères *cis* et *trans*. (Schéma 60).^{14,20}

⁸ Li, J.-R.; Bu, X.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 27-40.

⁹ Calligaris, M. *Croat. Chem. Acta* **1999**, 147-169.

¹⁰ Dikarev, E. V.; Becker, R. Y.; Block, E.; Shan, Z.; Haltiwanger, R. C.; Patrukhina, M. A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7098-7105.

¹¹ Zoller, U. Cyclic sulfones and sulfoxides. In *Syntheses of Sulphones, Sulphoxides and Cyclic Sulphides*; Patai, S., Rappoport, Z. Ed.; Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1994; pp 389-492.

¹² Zoller, U. Appendix to 'Cyclic sulfones and sulfoxides'. In *Syntheses of Sulphones, Sulphoxides and Cyclic Sulphides*; Patai, S., Rappoport, Z. Ed.; Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1994; pp 492-528.

¹³ Buter, J.; Kellogg, R. M. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4481-4485.

¹⁴ Bell, E. V.; Bennett, J. M. *J. Chem. Soc.* **1927**, 1798-803.

¹⁵ Whitaker, R. D.; Sisler, H. H. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1038-1039.

¹⁶ Auret, B. J.; Royd, D. R.; Cassidy, E. S.; Turley, F.; Drake, A. F.; Mason, S. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 282-283.

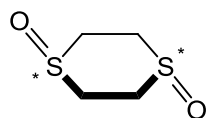
¹⁷ Takata, T.; Ando, W. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3631-3634.

¹⁸ Nonoyama, M.; Nonoyama, K. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 382-384.

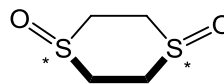
¹⁹ Küppers, H.-J.; Wiedhardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J.; Bill, E.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3762-3769.

²⁰ Teyssot, M.-L.; Fayolle, M.; Philouze, C.; Dupuy, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 54-62.

²¹ Dann, J. R.; Chiesa, P. P.; Gates, J. W. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1991-1995.



trans-disulfoxyde



cis-disulfoxyde

Schéma 60 - Deux configurations du 1,4-dithiocylohexane disulfoxyde

L'oxydation de deux thioéthers voisins dans un macrocycle de plus de neuf chaînons avait été peu étudiée jusqu'à présent, de même qu'une telle réaction appliquée sur un macrocycle comportant une insaturation. C'est pourquoi nous avons réalisé la transformation de l'oxathioéther **1** en disulfoxyde (**14**), puis en disulfone (**16**). Après avoir présenté successivement la synthèse et la caractérisation des composés oxydés symétriques, nous décrirons le co-produit mixte sulfone-sulfoxyde (**15**) obtenu au cours de leurs synthèses. Nous montrerons enfin que cette méthodologie est également applicable en présence d'une fonction alcool.

III.1 Disulfoxyde insaturé (14)

III.1.1 Synthèse du disulfoxyde (14)

Des thioéthers cycliques ont été oxydés en sulfoxydes avec de bons rendements en utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le peroxyde d'azote (N_2O_4), mais la méthode de Greenhalgh pour l'oxydation des thioéthers acycliques substitués par un groupe phényle²² présente deux intérêts supplémentaires. D'une part elle utilise un réactif stable, le complexe peracide Oxone® (hydrogénopersulfate de potassium), d'autre part elle permet d'obtenir sélectivement les sulfoxydes et les sulfones, en modifiant les conditions expérimentales (Schéma 61).

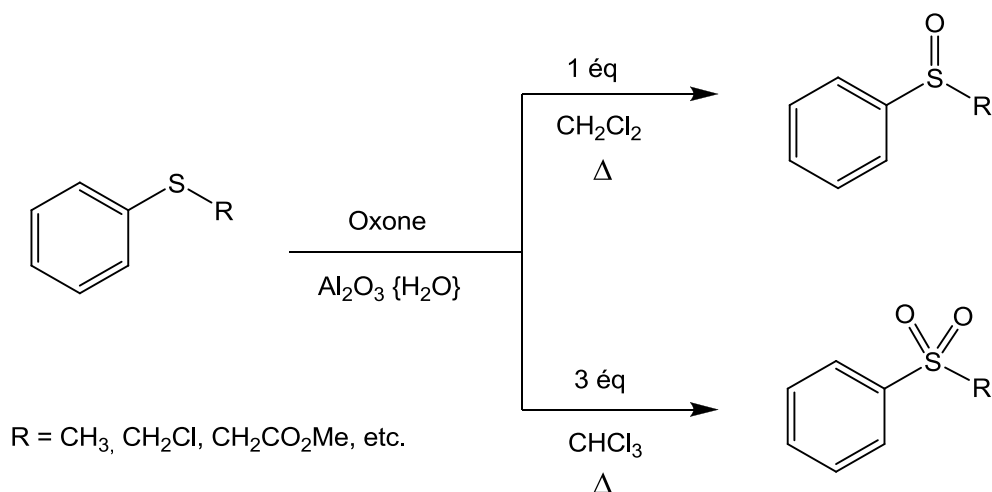


Schéma 61- Oxydation des thioéthers par l'Oxone®

Néanmoins, ces travaux ne rapportent pas l'oxydation de composés comportant deux fonctions thioéthers. Nous avons utilisé ces conditions pour la synthèse du disulfoxyde **14** à partir du macrocycle **1** (Schéma 62).

²² Greenhalgh, R. P. *Synlett* **1992**, 235-236.

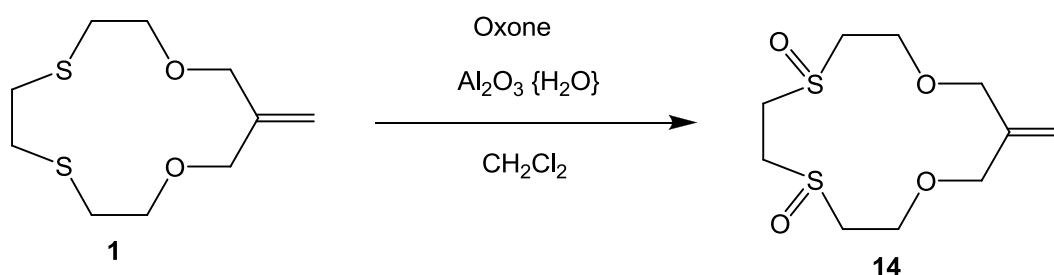


Schéma 62 - Synthèse du disulfoxyde 14

Après plusieurs heures à reflux du dichlorométhane, le suivi par chromatographie sur couche mince montrait que la composition du mélange n'évoluait plus et indiquait la présence de plusieurs produits : le macrocycle de départ **1**, un composé mixte sulfone-sulfoxyde **15**, le disulfoxyde **14** et la sulfone **16** (Tableau 6). Le disulfoxyde **14** est isolé en faible quantité (12%) sous forme d'un mélange d'isomères (cf III.1.2).

Ces résultats semblaient indiquer que les réactions d'oxydation du sulfoxyde en sulfone étaient trop rapides par rapport aux réactions d'oxydation de la fonction thioéther en sulfoxyde. La formation de sulfone conduit également à un défaut d'oxydant, puisque celui-ci a été ajouté à hauteur d'un équivalent par atome de soufre. La littérature ayant montré que la synthèse de sulfoxydes cycliques était possible à froid,^{14,15,20} nous avons progressivement diminué la température, tout en augmentant la durée de réaction afin de compenser la perte d'activation thermique (Tableau 6).

	40°C (9 h)	10°C (16 h)	-20°C (3 j)	-20°C (5 j)
1 (dithioéther)	30%	18%	33%	17%
14 (disulfoxyde)	12%	40%	40%	50%
15 (sulfoxyde-sulfone)	32%	22%	11%	14%
16 (disulfone)	7%	1%	0%	0%

Tableau 6- Rendements en fonction de la température et du temps de réaction

La diminution de la température améliore bien la sélectivité de l'oxydation vers la synthèse du sulfoxyde et évite la formation de sulfone. De plus, la réaction est ralentie par la diminution de la température, comme le traduit la différence de composition du milieu après trois et cinq jours de réaction à -20°C. Enfin, une augmentation de la durée de réaction permet de compenser cette diminution de réactivité et d'augmenter le rendement.

Ces résultats montrent aussi qu'à -20°C la réaction n'est pas complète au bout de cinq jours, et qu'une durée de réaction de plusieurs semaines pourrait amener à des rendements plus élevés. Cela a déjà été appliqué à l'oxydation de thioéthers cycliques à température ambiante.²⁰ Une expérience menée à -50°C n'a vu aucune évolution du produit de départ **1** après 24 h, confirmant que le gain potentiel de sélectivité entraîne une perte de réactivité trop importante.

Le disulfoxyde **14** a pu cependant être isolé pur par chromatographie sur colonne (dichlorométhane/éthanol 95:5), avec un rendement de 40%.

III.1.2 Caractérisation du disulfoxyde (14)

La présence de deux centres stéréogènes au sein de la structure disulfoxyde cyclique conduit en théorie à quatre isomères de configuration, mais comme l'axe de symétrie de la molécule génère une forme *méso*, seuls trois stéréoisomères distincts sont obtenus (Schéma 63).

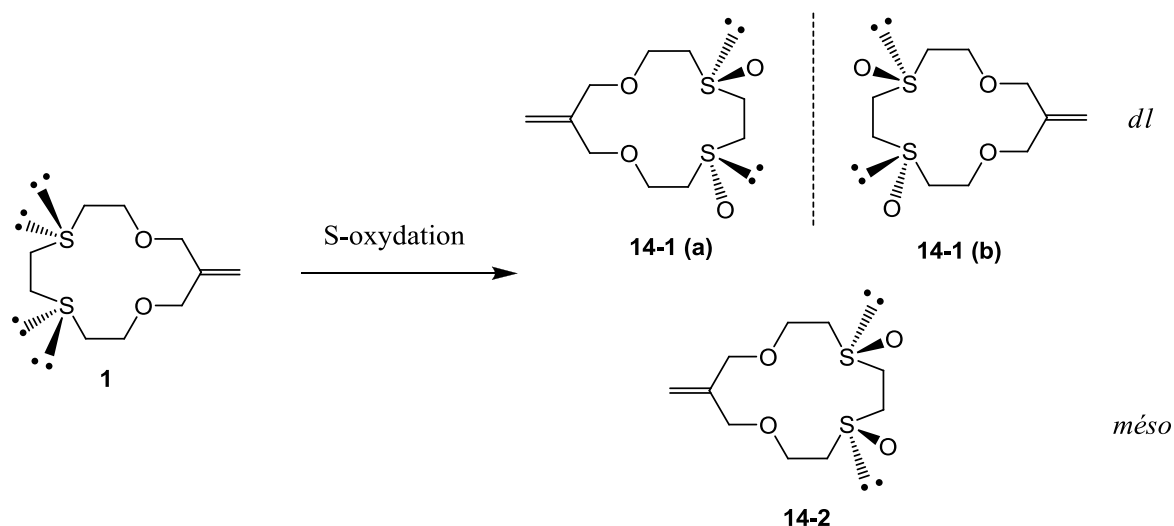


Schéma 63 - Stéréoisomères du sulfoxyde 14

Nous pouvons donc distinguer deux systèmes cycliques diastéréoisomères :

- le système *dl* **14-1** (forme α , *trans*-disulfoxyde) constitué par les deux composés **14-1 (a)** et **14-1 (b)** énantiomères l'un de l'autre, dans lequel les deux atomes d'oxygène sont placés de part et d'autre du plan macrocyclique,

- le composé *méso* **14-2** (forme β , *cis*-disulfoxyde) dans lequel les deux atomes d'oxygène se trouvent du même côté de ce plan.

Des essais de purification de ces systèmes diastéréoisomères par chromatographie en phase liquide n'ont pas permis de séparation, même partielle. L'absence de groupe aromatique sur la molécule limite en outre sa détection.

- Spectroscopie RMN du proton (^1H)

Afin d'élucider la multiplicité des signaux de **14-1** et **14-2** en RMN ^1H , une mesure a été réalisée dans l'acétonitrile deutéré et en utilisant un spectromètre à champ plus fort (500 MHz). Grâce à la RMN bidimensionnelle proton-proton (COSY) et proton-carbone (HSQC), les signaux correspondant aux protons de tous les méthylènes de la molécule

(Schéma 65) ont été identifiés (Tableau 7). Les signaux correspondant aux deux diastéréoisomères ont été attribués grâce à la corrélation proton-carbone.

	Dithioéther (1)	<i>dl</i> (14-1)		<i>méso</i> (14-2)		Système de spin
	δ (ppm)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (1 → 14)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (1 → 14)	
H(a)	5.23	5.20	-0.03	5.19	-0.04	A ₂
H(c1)	4.06	4.03	-0.03	4.06	0.00	AB
H(c2)		3.99	-0.07	3.96	-0.10	
H(d1)	3.73	3.97	0.24	3.91	0.18	AGMX
H(d2)		3.69	-0.04	3.70	-0.03	
H(e1)	2.75	3.20-3.13	0.42	3.16-3.09	0.38	
H(e2)		2.94	0.19	2.94	0.19	
H(f1)	2.90	3.26-3.29	0.34	3.38-3.30	0.44	n/d
H(f2)		3.12-3.16	0.29	3.17-3.09	0.23	

Tableau 7 - Déplacements chimiques en RMN ¹H (CD₃CN, 500MHz) de **1** et **14**

Logiquement, l'oxydation entraîne des variations de déplacement chimique plus modérées pour les signaux correspondant aux atomes les plus éloignés des fonctions sulfoxyde (H_a, H_c) que pour les protons voisins des soufres (H_d, H_e, H_f).

Les déplacements chimiques et multiplicités obtenus s'expliquent par la présence des groupements sulfoxydes, lesquels détruisent la symétrie qui existait dans le macrocycle **1**. Les protons des méthylènes deviennent tous deux à deux magnétiquement inéquivalents, de façon plus ou moins marquée en fonction de la distance les séparant des sulfinyles. Les singulets et triplets de **1** se démultiplient dans **14** pour donner des doublets (H_c, système AB), des doublets doublement dédoublés (H_d et H_e, système AGMX) et des multiplets (H_f). Une partie des spectres RMN est représentée Figure 7 et Figure 8.

Par convention nous avons nommé H_{x1} les protons H_x les plus déblindés, de telle façon que $\delta_{x1} > \delta_{x2}$.

A partir de ces spectres, les constantes de couplage homonucléaires des systèmes de spin ont été déterminées (Tableau 8). Elles sont du même ordre de grandeur pour les deux isomères.

Protons	2J (Hz)	Protons	3J (Hz)
H _{c1} -H _{c2}	10.2, 10.6	H _{d1} -H _{e1}	7.4, 8.0
H _{d1} -H _{d2}	11.9, 11.9	H _{d1} -H _{e2}	1.9, 2.0
H _{e1} -H _{e2}	14.6, 15.0	H _{d2} -H _{e1}	1.9, 1.9
H _{f1} -H _{f2}	-	H _{d2} -H _{e2}	7.9, 8.0

Tableau 8 - Constantes de couplage 1H - 1H (CD_3CN) des disulfoxydes 14

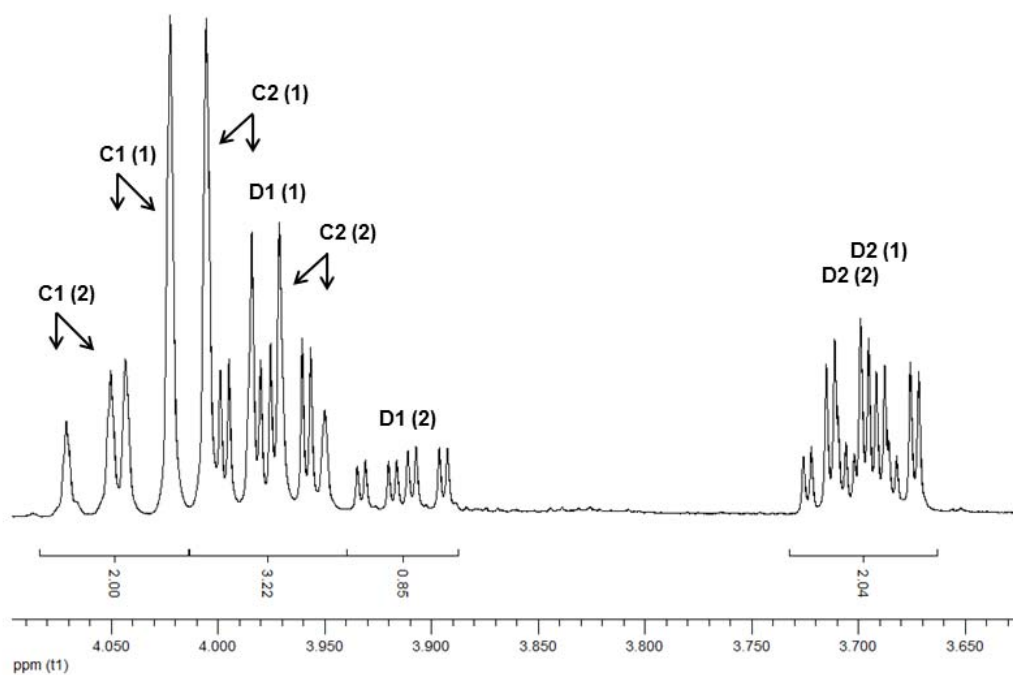


Figure 7 - Signaux RMN 1H (CD_3CN , 500 MHz) des protons H_c et H_d du disulfoxyde 14

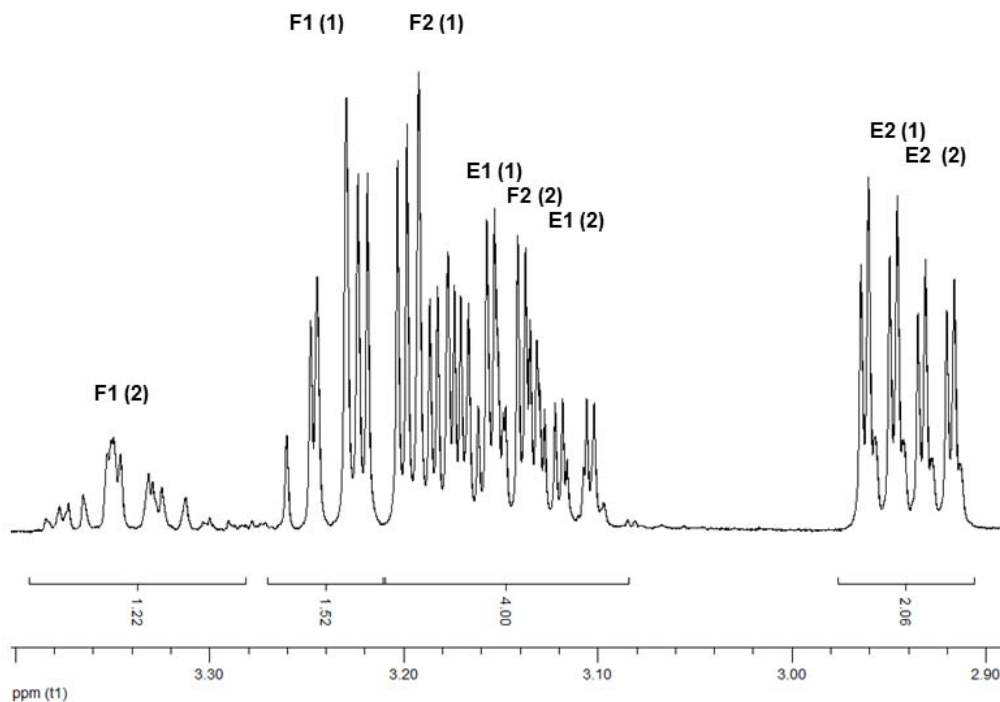


Figure 8 - Signaux RMN ^1H (CD_3CN , 500 MHz) des protons H_e et H_f du disulfoxyde 14

Les protons H_c sont relativement éloignés du groupe sulfinyle mais sont directement affectés puisqu'ils sont détectés sous forme de deux doublets avec un effet de toit, caractéristiques d'un système AB. Leur écart de déplacement chimique est bien comparable à la valeur de leur constante de couplage ($\Delta\delta / ^2J < 5$).

Les protons H_d et H_e sont fortement proches des groupe sulfinyle et donc fortement différenciés, avec des écarts de déplacement chimique entre H_{e1} et H_{e2} - et H_{d1} et H_{d2} - nettement supérieurs à leur constante de couplage vicinal 2J ($\Delta\delta / ^2J > 5$). Ces quatre protons constituent donc un système du 1^{er} ordre à quatre spins "AGMX" et couplent tous les uns avec les autres : chaque proton du système apparaît comme un doublet doublement dédoublé, c'est à dire un groupe de huit signaux de même hauteur.

Les deux protons situés sur le carbone C_f entre les deux sulfoxydes doivent logiquement être inéquivalents. Ainsi dans le disulfoxyde *trans* deux couples de protons inéquivalents H_{f1} et H_{f2} se trouveraient alternés de part et d'autre du plan moyen du macrocycle, tandis que dans le disulfoxyde *cis* les deux protons ayant le même déplacement chimique se trouveraient sur la même face (Schéma 64).

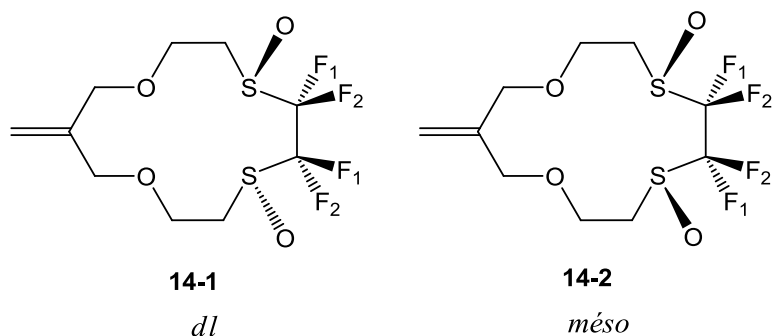


Schéma 64 - Protons H_f dans les deux disulfoxydes 14-1 et 14-2

Une telle configuration pourrait donner un système de spin du premier ordre $(AX)_2$ sous la forme de deux doublets dédoublés. Or, les protons H_f apparaissent sous la forme de multiplets complexes caractéristiques d'un système du second ordre de type $AXA'X'$, ce qui indique une dissymétrie du système entraînant des couplages non-négligeables entre H_{f1} et H_{f1}' (et H_{f2} et H_{f2}'). Il n'a pas été possible d'attribuer les différents signaux aux protons H_f correspondants.

- Spectroscopie RMN du carbone (^{13}C)

Si l'analyse par RMN 1H du disulfoxyde **14** montre plusieurs groupes de multiplets superposés (cf § précédent), la RMN ^{13}C caractérise sans ambiguïté les six carbones de la molécule (Schéma 65), avec pour chaque atome deux signaux voisins ($\Delta\delta = 0.1-2.1$ ppm) d'intensité différente traduisant la présence des deux diastéréoisomères **14-1** et **14-2**.

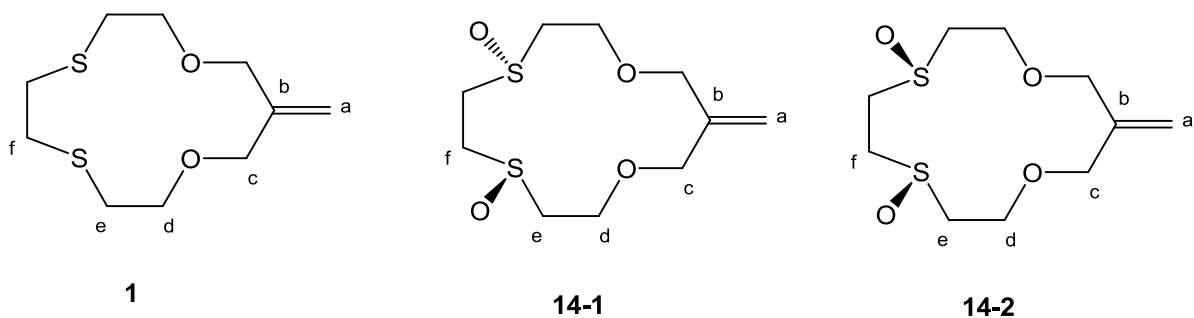


Schéma 65 - Conventions de notation en RMN pour 1 et 14

Dithioéther (1)	Disulfoxydes (14)				
	Isomère 1 (70%)			Isomère 2 (30%)	
	δ (ppm)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (1 \rightarrow 14)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (1 \rightarrow 14)
C(a)	117.8	119.7	1.9	118.9	1.1
C(b)	142.9	141.0	-1.9	141.3	-1.6
C(c)	72.3	73.9	1.6	73.3	1.0
C(d)	72.4	61.8	-10.6	60.9	-11.5
C(e)	31.2	50.2	19.0	49.5	18.3
C(f)	32.8	42.2	9.4	41.4	8.6

Tableau 9 - Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) de **1 et **14****

Les carbones situés dans les enchaînements thioéthers (C_d , C_e , C_f) sont fortement affectés par la transformation du thioéther en sulfoxyde, tandis que l'environnement électronique des carbones plus éloignés (C_a , C_b , C_c) reste quasiment identique. Les déplacements chimiques de C_d et C_e sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature pour un pont sulfoxyde-méthylène-oxygène de structure comparable.²³ C_f est moins déblindé que C_e par l'effet de la seconde fonction sulfoxyde en β .

L'aspect des signaux semblait indiquer que l'un des isomères était présent en proportion plus importante que l'autre, ce qui confirme les observations précédentes en RMN ^1H .

²³ Pavlova, S. V.; Tyukhtenko, S. I. *Teor. Eksp. Khim.* **1991**, 27(2), 170-178.

- Diffraction des rayons X

La cristallisation du disulfoxyde **14** dans le dichlorométhane à température ambiante a permis d'obtenir des aiguilles monocristallines. Le cliché de diffraction des rayons X révèle la présence de deux stéréoisomères *trans* (**14-1**, O(4) et S(2); Figure 9) et *cis* (**14-2**, O(4') et S(2'); Figure 10) avec le composé *cis* **14-2** nettement majoritaire dans le cristal prélevé (*cis/trans* = 80/20). Une sélection de paramètres géométriques caractéristiques est rassemblée dans le Tableau 10.

Peu de structures sont disponibles dans la littérature pour les disulfoxydes cycliques, à l'exception d'un macrocycle à six chaînons dans lequel les deux fonctions sont très éloignées.²⁴ A notre connaissance, aucun 1,4-disulfoxyde macrocyclique n'avait été décrit.

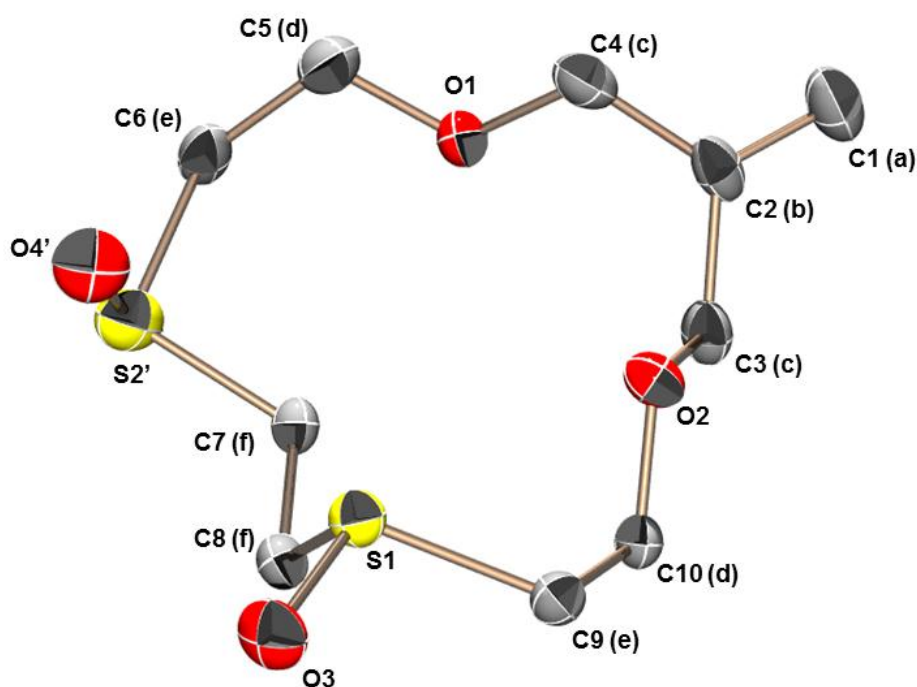


Figure 9 - Structure moléculaire du disulfoxyde *trans* (14-1)

²⁴ Dvorkin, A. A.; Simonov, Yu. A.; Budarin, L. I.; Pavlova, S. V.; Levchenko, E. S.; Malinovskii, T. I. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1987**, 296, 1375-1378.

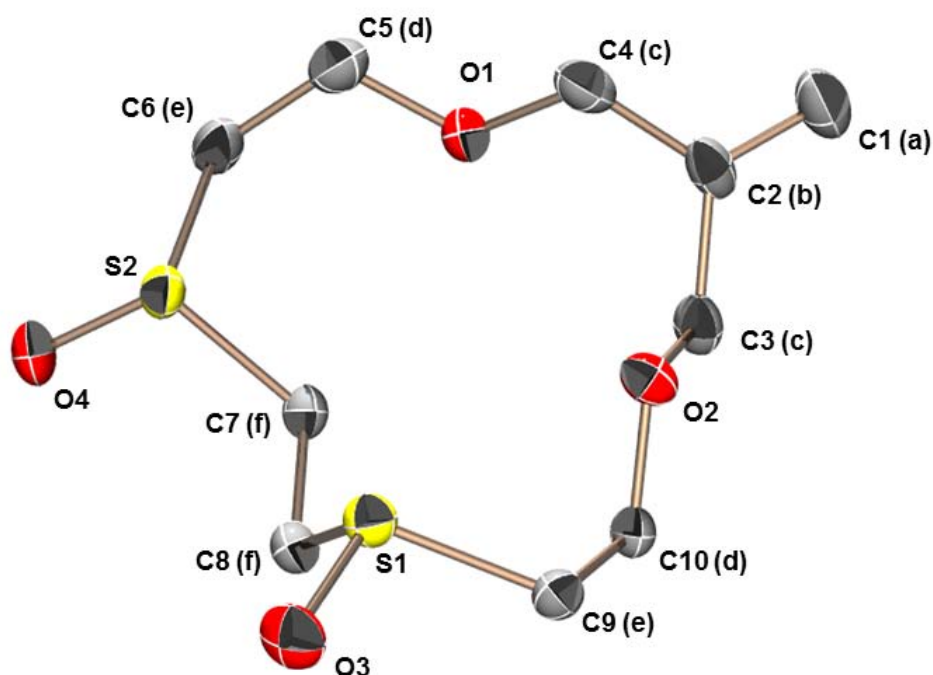


Figure 10 - Structure moléculaire du disulfoxyde cis (14-2)

Les longueurs des liaisons C-C, C-O et C-S sont comparables aux valeurs connues pour des liaisons de cette nature dans des oxathioéthers (1.498(15), 1.418(8) et 1.808(13) Å).²⁵ Les distances O-S dans les sulfinyles se trouvent dans le domaine des valeurs observées dans la bibliographie concernant la fonction sulfoxyde.^{24,26} L'environnement de l'atome de soufre est une pyramide trigonale légèrement déformée. La tension de cycle ne semble pas exercer d'influence sur la conformation de l'atome de soufre, car les angles entre les atomes correspondants à S(1), O(3), C(8) et C(9) dans le macrocycle disulfoxyde à six chaînons (100°, 105° et 107°)²⁴ sont peu différents de ceux mesurés pour le disulfoxyde à quatre chaînons **14**. La double liaison présente une longueur habituelle (1.321 Å)²⁷ et est orientée parallèlement au plan moyen du macrocycle.

²⁵ Dalley, N. K.; Larson, S. B.; Smith, J. S.; Matheson, K. L.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 463-467.

²⁶ Vedernikov, A. I.; Kuz'mina, L. G.; Strelenko, Y. A.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *59*, 927-940.

²⁷ Pauling, L. *Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, 1960.

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
S(1)-O(3)	1.5035(19)	O(3)-S(1)-C(8)	106.86(12)	C(7)-C(8)-S(1)-C(9)	-97.83
S(1)-C(8)	1.811(3)	O(3)-S(1)-C(9)	104.02(12)	C(6)-S(2)-C(7)-C(8)	173.11
S(1)-C(9)	1.813(3)	C(8)-S(1)-C(9)	100.77(12)	C(6)-S(2')-C(7)-C(8)	160.90
S(2)-O(4)	1.497(3)	O(4)-S(2)-C(6)	107.81(19)	C(8)-S(1)-C(9)-C(10)	-51.30
S(2)-C(6)	1.807(4)	O(4)-S(2)-C(7)	105.45(18)	C(5)-C(6)-S(2)-C(7)	-76.81
S(2)-C(7)	1.813(3)	C(6)-S(2)-C(7)	98.93(15)	C(5)-C(6)-S(2')-C(7)	-55.29
S(2')-O(4')	1.533(12)	O(4')-S(2')-C(6)	99.6(8)	S(2)-C(7)-C(8)-S(1)	-78.11
S(2')-C(6)	1.784(14)	O(4')-S(2')-C(7)	105.9(8)	C(2)-C(4)-O(2)-C(5)	178.32
S(2')-C(7)	1.823(14)	C(6)-S(2')-C(7)	99.4(6)	C(4)-O(2)-C(5)-C(6)	-164.40
C(7)-C(8)	1.516(4)	C(8)-C(7)-S(2)	108.98(19)	C(9)-C(10)-O(1)-C(3)	-172.72
C(1)-C(2)	1.321(4)	C(8)-C(7)-S(2')	112.1(5)	C(10)-O(1)-C(3)-C(2)	178.84
C(2)-C(3)	1.503(4)	C(7)-C(8)-S(1)	110.29(18)	S(2')-C(7)-C(8)-S(1)	-93.92
C(2)-C(4)	1.498(4)	C(4)-C(2)-C(3)	116.8(2)	S(1)-C(9)-C(10)-O(1)	60.12
S(1)-S(2)	3.478	O(1)-C(3)-C(2)	109.3(2)	O(1)-C(5)-C(6)-S(2)	83.87
S(1)-S(2')	3.731	O(2)-C(4)-C(2)	108.5(2)	O(1)-C(5)-C(6)-S(2')	76.16
-	-	-	-	C(1)-C(2)-C(4)-O(2)	126.70
-	-	-	-	C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	131.85

Tableau 10 - Paramètres géométriques sélectionnés pour les disulfoxydes 14-1 et 14-2

Toutes les liaisons C-O intracycliques sont en conformation *anti* avec des angles de torsion de l'ordre de 180° ce qui conduit à l'orientation *endo* des atomes d'oxygène. Ce comportement était prévisible pour ces chaînons oxygénés.²⁸ De même, l'angle de torsion de C(8)-S(1)-C(9)-C(10) (-51.30°) est voisin de 60° et cohérent avec la préférence de C-S pour la conformation *gauche*.

Par contre, les angles de torsion de C(7)-C(8)-S(1)-C(9) et C(6)-S(2)/S(2')-C(7)-C(8) sont très supérieurs à 60°, ce qui traduit une conformation inattendue autour de la liaison C(7)-C(8). En effet, l'enchaînement S(1)-C(7)-C(8)-S(2/2') est proche de l'angle droit (-78.11°

²⁸ Wolf, R. E.Jr.; Hartman, J. R.; Storey, J. M. E.; Foxman, B. M.; Cooper, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4328-4335.

ou -93.92°), alors que dans les oxathioéthers couronnes il est généralement de 180° , ce qui est le cas le plus favorable compte tenu du volume important des atomes de soufre. La contrainte stérique doit être attribuée à la fonction alcène : la rigidité de la double liaison limite la flexibilité des liaisons C(3)-C(2) et C(2)-C(4) et leur impose un angle proche de 117° . Comme nous l'avons vu plus haut les liaisons C-O ont maintenu leur conformation la plus stable (*anti*), ce qui conduit à imposer une contrainte forte sur l'enchaînement S(1)-C(7)-C(8)-S(2/2').

La distance entre les atomes de soufre diminue - par rapport à un cycle non contraint - de 4.5 \AA^{25} à $3.5\text{-}3.7 \text{ \AA}$, ce qui pourrait d'une part faciliter la coordination bidentate d'un cation métallique par ces deux atomes.²⁵ D'autre part, la déformation du chaînon thioéther vers une conformation quasi-*gauche* réoriente partiellement le doublet libre de S(1) vers le centre de la cavité, une coordination endocyclique par trois hétéroatomes - deux oxygènes et un soufre - semble également possible.

L'angle de torsion de S(2/2')-C(7)-C(8)-S(1) et la distance S(1)-S(2/2') sont plus grands dans le composé *trans* (94° , 3.48 \AA) que dans le composé *cis* (78° , 3.73 \AA). L'isomère *cis* (**14-2**) paraît plus favorable à la complexation de cations que l'isomère *trans* (**14-1**), en raison de la proximité supérieure des atomes de soufre et de leurs doublets libres.

- Spectroscopie de masse

L'analyse du disulfoxyde **14** en spectroscopie de masse montre le pic moléculaire $[M]^+$. Les fragments caractéristiques correspondant à la perte de monoxyde de soufre (SO)¹¹ n'ont pas été observés.

Sa masse moléculaire a été confirmée par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectrométrie infra-rouge

L'analyse par spectrométrie IR du disulfoxyde **14** indique la conservation des fonctions éther-oxyde et alcène. L'intensité importante des bandes à $1100\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à la présence d'une vibration S=O vers 1060 cm^{-1} , mais celle-ci est largement superposée avec les bandes correspondant à l'allongement symétrique des liaisons C-O-C et il est donc difficile de conclure.

III.2 Disulfone instaturée (16)

III.2.1. Synthèse de la disulfone (16)

La disulfone **16** a été synthétisée en utilisant le mode opératoire décrit précédemment (I.1.1), mais avec un large excès d'oxydant (Oxone) dans le chloroforme à reflux, à la place du dichlorométhane de plus bas point d'ébullition.²²

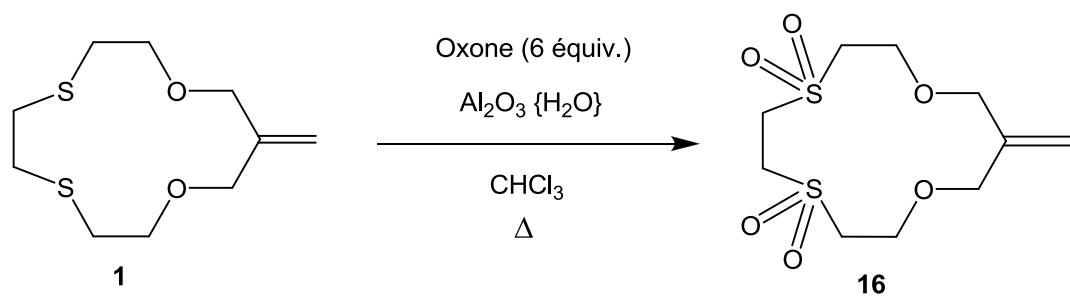


Schéma 66 - Synthèse de la disulfone 16

La disulfone **16** a été isolée sans purification, sous forme de poudre blanche cristalline, avec un excellent rendement (86%).

III.2.2. Caractérisation de la disulfone (16)

- Spectroscopie RMN du proton (^1H)

Les déplacements chimiques de la disulfone en RMN ^1H ont été aisément attribués aux différents protons du macrocycle (Tableau 11). Les deux systèmes de notation distincts pour les protons du sulfoxyde et de la sulfone (Schéma 67) nous serviront par la suite à différencier ces protons dans le macrocycle mixte sulfone-sulfoxyde **15**.

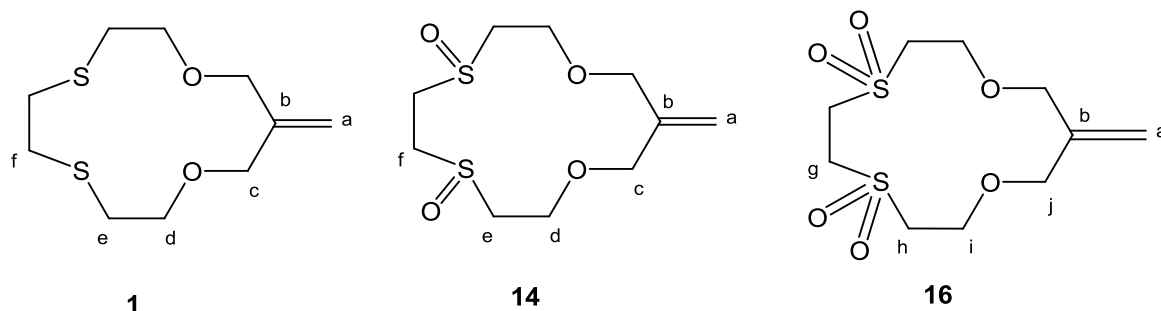


Schéma 67 - Convention de notation en RMN pour **1**, **14** et la disulfone **16**

Dithioéther (1)		Disulfone (16)			
δ (ppm)		δ (ppm)		$\Delta\delta$ ($1 \rightarrow 16$)	Système de spin
H(a)	5.23	H(a)	5.27	0.05	A_2
H(c)	4.06	H(j)	4.09	0.03	A_2
H(d)	3.76	H(i)	3.90	0.14	$AA'XX'$
H(e)	2.75	H(h)	3.26	0.51	$AA'XX'$
H(f)	2.93	H(g)	3.68	0.75	A_4

Tableau 11 - Déplacements chimiques en RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de la disulfone **16**

Les atomes d'oxygène diminuent la densité électronique initialement présente sur l'atome de soufre, ce qui augmente les déplacements chimiques des protons voisins (H_g , H_h , H_i). Les protons H_g situés entre les deux fonctions sulfone sont plus déblindés que les protons H_h du fait de la présence de la seconde fonction sulfone en position β .

A priori, la disulfone **16** présentait une symétrie axiale et planaire analogue à celle du dithioéther **1** qui laissait envisager des signaux de multiplicité identique en RMN du proton

(singulets et triplets). En réalité la symétrie axiale est bien préservée avec H_g et H_j sous forme de singulets, mais l'aspect des signaux indique une différenciation au sein des couples de protons H_h et H_i (Figure 11). De tels "pseudo-triplets" ont déjà été observés pour les protons en position α et β d'une sulfone à l'intérieur d'un thioéther couronne.²⁰ Les expériences en RMN bidimensionnelle proton-proton et proton-carbone montrent qu'il ne s'agit pas de triplets mais d'une superposition de signaux ayant des déplacements chimiques identiques. L'augmentation de la fréquence d'analyse (500 MHz) n'a pas permis de séparer davantage les signaux.

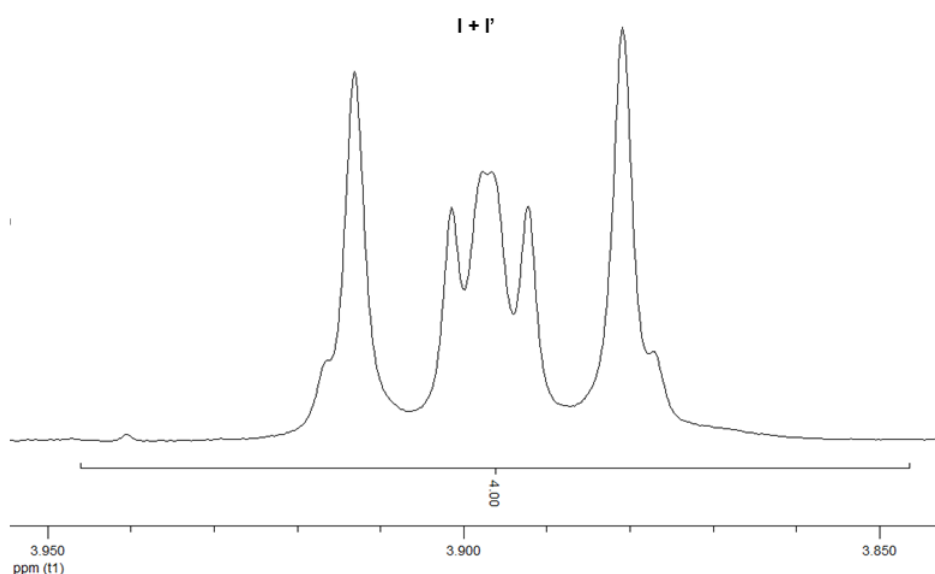


Figure 11 - Signaux de la disulfone 16 en RMN 1H ($CDCl_3$, 300MHz) correspondants aux protons H_i

Ces multiplets peuvent être interprétés comme deux systèmes AA'XX' ($H_hH_h'H_iH_i'$) dont les protons géminaux sont chimiquement équivalents mais magnétiquement inéquivalents. De tels systèmes ont déjà été observés sur des chaînons méthylène et seraient compatibles avec la structure de notre molécule.²⁹ Les signaux des trois sous-systèmes ont été identifiés et les constantes de couplage caractéristiques ont été calculées.³⁰ En raison de la symétrie des signaux, il n'est pas possible de distinguer directement les constantes de couplages géminales : la constante ayant la valeur la plus élevée a été arbitrairement attribuée au couplage entre les protons H_h .

²⁹ Reich, H. J. University of Wisconsin, Department of Chemistry. <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-14-a2b2.htm> (accessed Oct 10, 2012).

³⁰ Günther, H. *La spectroscopie de RMN*, 3rd ed.; Masson: Paris, 1993, pp 181-187.

- Spectroscopie RMN du carbone (^{13}C)

Les déplacements chimiques des carbones de la disulfone **16** sont donnés dans le Tableau 6, en utilisant la même double notation qu'au paragraphe précédent (Schéma 67).

	Dithioéther (1)	Disulfoxydes (14)		Disulfone (16)		
	δ (ppm)	δ maj. (ppm)	δ min. (ppm)		δ (ppm)	$\Delta\delta$ (1 → 16)
C(a)	117.8	119.7	118.9		C(a) 120.6	2.8
C(b)	142.9	141.0	141.3		C(b) 140.3	-2.6
C(c)	72.3	73.9	73.3		C(j) 74.3	2.0
C(d)	72.4	61.8	60.9		C(i) 64.5	-7.9
C(e)	31.2	50.2	49.5		C(h) 54.6	23.4
C(f)	32.8	42.2	41.4		C(g) 48.8	16.0

Tableau 12 - Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) de la disulfone 16

L'influence des fonctions sulfones se fait sentir plus loin dans la chaîne carbonée que celle des sulfoxydes, avec des écarts de déplacements chimiques modérés mais significatifs jusqu'au niveau des carbones éthyléniques. Les carbones C_g et C_h sont fortement déblindés en raison de leur proximité avec les groupes sulfonyles électroattracteurs. Comme dans le cas du disulfoxyde, le C_g est moins déblindé que C_h par l'effet de la seconde fonction sulfone en β .

L'évolution des déplacements chimiques de C_e et C_f vers les champs faibles est cohérente lors du passage du thioéther au disulfoxyde puis du disulfoxyde à la disulfone.

- Diffraction des rayons X

La cristallisation de la disulfone **16** sous forme d'aiguilles dans le dichlorométhane suivie de l'analyse par diffraction des rayons X a révélé la structure tridimensionnelle du macrocycle (Figure 12). Une sélection de paramètres géométriques est rassemblée dans le Tableau 13.

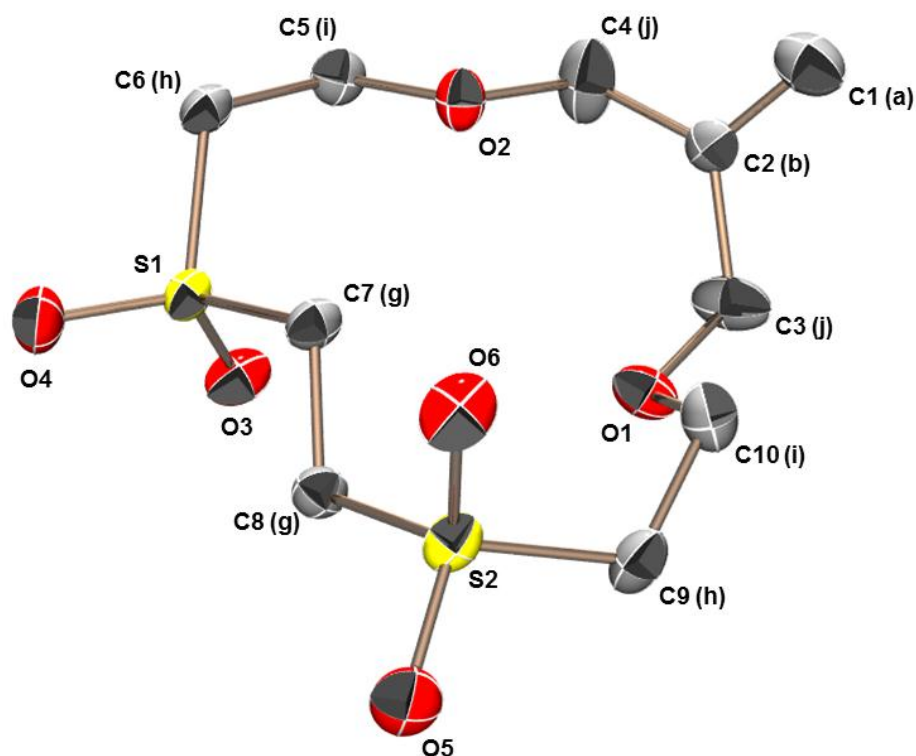


Figure 12 - Structure moléculaire de la disulfone 16

Comme dans le cas du disulfoxyde **14**, les liaisons C-C, C-S et C-O présentent des longueurs ordinaires pour ce type de chaînons éthers / thioéther.

Les longueurs de liaisons S=O (1.4383, 1.4407 Å) et les angles O-S-O au niveau des groupes sulfonyles (118.88, 117.82°) ont des valeurs très proches de celles observées dans une autre sulfone cyclique.²⁰

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
S(1)-O(3)	1.4383(14)	O(3)-S(1)-O(4)	118.88(8)	C(6)-S(1)-C(7)-C(8)	-86.51
S(1)-O(4)	1.4407(13)	O(3)-S(1)-C(6)	108.99(9)	C(7)-C(8)-S(2)-C(9)	-175.16
S(1)-C(6)	1.7750(18)	O(4)-S(1)-C(6)	106.66(8)	C(5)-C(6)-S(1)-C(7)	68.56
S(1)-C(7)	1.7834(16)	O(3)-S(1)-C(7)	108.39(8)	C(8)-S(2)-C(9)-C(10)	76.36
C(7)-C(8)	1.513(2)	O(4)-S(1)-C(7)	105.65(8)	C(2)-C(4)-O(2)-C(5)	-83.32
C(1)-C(2)	1.313(3)	C(6)-S(1)-C(7)	107.79(8)	C(4)-O(2)-C(5)-C(6)	-159.64
C(2)-C(3)	1.497(3)	O(5)-S(2)-O(6)	117.82(9)	C(9)-C(10)-O(1)-C(3)	176.57
C(2)-C(4)	1.498(2)	C(8)-C(7)-S(1)	112.44(12)	C(10)-O(1)-C(3)-C(2)	-163.53
S(1)-S(2)	4.332	C(7)-C(8)-S(2)	109.28(12)	S(1)-C(7)-C(8)-S(2)	-178.81
-	-	C(4)-C(2)-C(3)	118.52(19)	O(2)-C(5)-C(6)-S(1)	-83.94
-	-	O(1)-C(3)-C(2)	110.10(15)	S(2)-C(9)-C(10)-O(1)	-65.99
-	-	O(2)-C(4)-C(2)	114.70(15)	C(1)-C(2)-C(4)-O(2)	-104.13
-	-	-	-	C(1)-C(2)-C(4)-O(1)	102.74

Tableau 13 - Paramètres géométriques sélectionnées pour la disulfone 16

La structure de la disulfone présente des variations par rapport à celle du disulfoxyde. Les liaisons C-O sont majoritairement en conformation favorable *anti*, mais C(2)-C(4)-O(2)-C(5) présente un angle dièdre anormalement faible (83°). Les angles de torsion autour des liaisons C-S varient peu, par contre le chaînon S(1)-C(7)-C(8)-S(2) passe d'une conformation très repliée (-78° ou -94°) à une conformation *anti* (179°). Celle-ci est la plus favorable compte tenu de la répulsion électronique entre les atomes d'oxygène des groupes sulfonyles. La distance S(1)-S(2) est alors équivalente à celle qui peut être trouvée dans un oxathioéther couronne non-contraint.²⁵

Par rapport au cas du disulfoxyde **14**, la présence des sulfonyles conduit à déplacer la contrainte stérique depuis l'enchaînement S-C-C-S vers le reste du macrocycle. Ceci est notamment visible par la déformation au niveau de la partie éthylénique, avec la nette diminution de 130° à 100° des angles de torsion de C(1)-C(2)-C(4)-O(2) et C(1)-C(2)-C(4)-O(1), qui orientent la double liaison en dehors du plan moyen du macrocycle.

- Spectrométrie de masse

L'ion moléculaire a été observé lors de l'analyse de la disulfone **16** par spectrométrie de masse. Les fragments caractéristiques correspondants à la perte d'un dioxyde de soufre (SO₂)¹¹ n'ont pas été détectés.

La masse moléculaire de **16** a été confirmée par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectrométrie infra-rouge

Les bandes IR de la disulfone **16** indiquent que les fonctionnalités éther-oxyde et alcène du macrocycle **1** sont toujours présentes. La bande d'absorption à 1321 cm⁻¹ pourrait provenir de l'allongement de la liaison S=O dans la sulfone, mais la superposition avec les bandes des éthers-oxyde complique l'attribution.

III.3 Sulfoxyde-sulfone insaturé (15)

III.3.1. Synthèse du composé sulfoxyde-sulfone (15)

Le composé mixte sulfone-sulfoxyde **15** a été observé en proportions variables lors de la synthèse du disulfoxyde **14**.

En utilisant des conditions similaires avec un excès de réactif oxydant (Schéma 68), le composé **15** a été obtenu en proportion majoritaire.

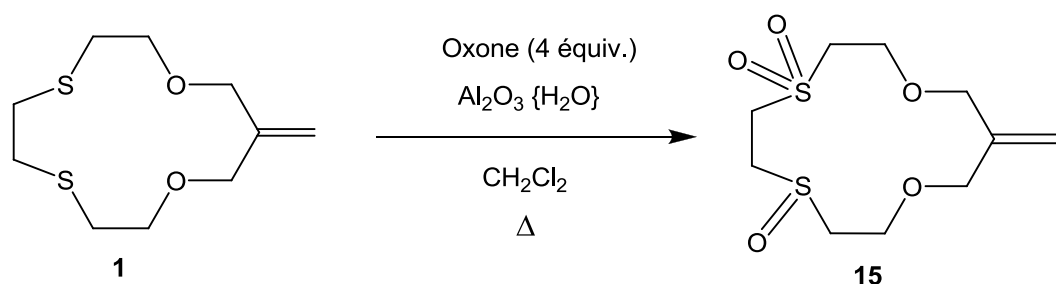


Schéma 68 - Synthèse du composé sulfone-sulfoxyde 15

La purification sur colonne de silice a permis d'isoler le composé sulfone-sulfoxyde **15** avec un rendement de 45%.

III.3.2. Caractérisation du composé sulfoxyde-sulfone (15)

La suppression d'un soufre asymétrique par rapport au disulfoxyde **14** conduit à la simplification du système d'isomères de **15**, celui-ci n'étant maintenant composé que de deux énantiomères.

- Spectroscopie RMN du proton (¹H)

Les signaux en RMN du proton se présentent comme une combinaison de ceux du disulfoxyde **14** et de la sulfone **16** dont la complexité a été partiellement résolue grâce à la RMN bidimensionnelle homonucléaire (COSY) et hétéronucléaire (¹H-¹³C HSQC) pour permettre l'attribution des signaux aux différents protons de la molécule (Tableau 14).

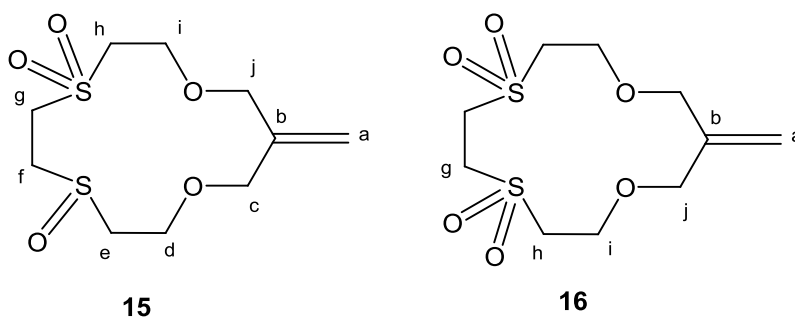


Schéma 69 - Conventions de notation en RMN pour le composé 15

Sulfone-sulfoxyde (15)			Disulfone (16)	
δ (ppm)		$\Delta\delta$ ($1 \rightarrow 15$)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($1 \rightarrow 16$)
H(a)	5.25	0.02	5.27	0.05
H(c1)	4.11	0.05	-	-
H(c2)	4.01	-0.05	-	-
H(d1)	4.12-4.04	0.30	-	-
H(d2)	3.73	-0.03	-	-
H(e1)	3.21	0.46	-	-
H(e2)	2.94	0.19	-	-
H(f1)	3.53-3.43	0.55	-	-
H(f2)	3.45-3.37	0.48	-	-
H(g)	3.59	0.66	3.68	0.75
H(h)	3.30-3.24	0.54	3.26	0.51
H(i)	3.93-3.89	0.15	3.90	0.17
H(j)	4.08	0.02	4.09	0.03

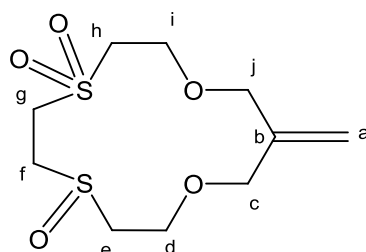
Tableau 14 - Déplacements chimiques en RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) du composé 15

La structure ayant perdu sa symétrie axiale, la majorité des signaux se présentent sous forme de multiplets. Les déplacements chimiques et multiplicités des protons les plus proches de la double liaison (H_a , H_c , H_d , H_i et H_j) sont analogues à ceux observés dans les cycles comportant deux fonctionnalités identiques, de même que ceux des protons H_e . Logiquement, les protons H_g sont déplacés vers les champs faibles par rapport aux mêmes protons de la sulfone **16**.

L'écart de déplacement chimique entre les protons géminés H_{f1} et H_{f2} est plus faible dans **15** ($\Delta\delta = 0.7$ ppm) que dans les disulfoxydes **14** ($\Delta\delta \approx 0.15$ et 0.20 ppm dans **14-1** et **14-2** respectivement), ce qui traduit probablement un enchaînement S-C-C-S moins fortement contraint.

- Spectroscopie RMN du carbone (^{13}C)

Les signaux correspondants aux carbones des deux moitiés du composé sulfone-sulfoxyde **15** ont été attribués avec l'aide de la RMN bidimensionnelle proton-carbone et par analogie avec ceux des composés doublement fonctionnalisés étudiés précédemment (Schéma 70, Tableau 15).



15

Schéma 70 - Conventions de notation en RMN pour le composé 15

	Sulfone-sulfoxyde (15)	Disulfoxydes (14)		Disulfone (16)
	δ (ppm)	δ maj. (ppm)	δ min. (ppm)	δ (ppm)
C(a)	120.0	119.7	118.9	120.6
C(b)	140.7	141.0	141.3	140.3
C(c)	73.9	73.9	73.3	-
C(d)	61.2	61.8	60.9	-
C(e)	49.8	50.2	49.5	-
C(f)	43.2	42.2	41.4	-
C(g)	47.0	-	-	48.8
C(h)	54.6	-	-	54.6
C(i)	64.7	-	-	64.5
C(j)	74.7	-	-	74.3

Tableau 15 - Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) du composé 15

Les déplacements chimiques du composé mixte sulfone-sulfoxyde **15** sont parfaitement homogènes avec ceux des composés disulfoxyde **14** et disulfone **16**. Les écarts de

déplacement chimique sont faibles, même au niveau du chaînon de jonction C_f - C_g entre les deux "moitiés" de la molécule. L'environnement électronique de la double liaison ressemble à celui de la bis-sulfone.

- Diffraction des rayons X

L'évaporation lente d'une solution de dichlorométhane contenant le composé sulfone-sulfoxyde **15** a conduit à des aiguilles monocristallines qui ont été analysées par diffraction des rayons X. La structure tridimensionnelle a été établie (Figure 13) et les paramètres géométriques caractéristiques ont été calculés (Tableau 16).

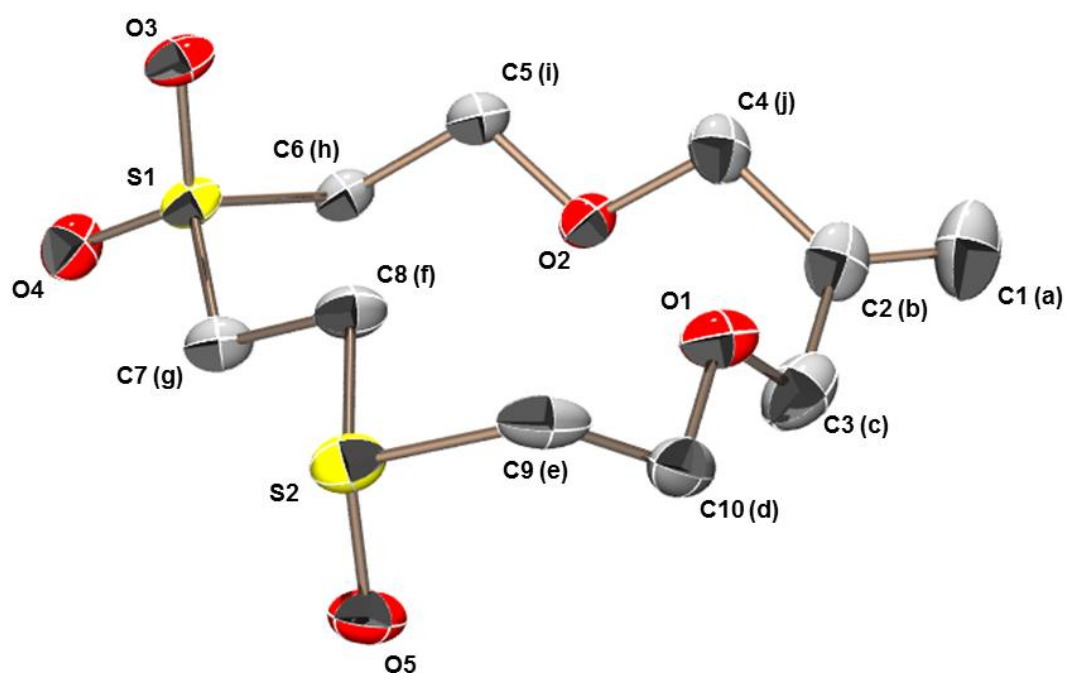


Figure 13 - Structure moléculaire du composé sulfone-sulfoxyde 15

Les longueurs des liaisons C-C, C-O et C-S sont comparables à celles observées dans les composés disulfoxyde **14** et disulfone **16**. Les groupes sulfinyle et sulfonyle sont également similaires à ceux observés précédemment.

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
S(1)-O(3)	1.4482(16)	O(3)-S(1)-O(4)	118.29(12)	C(6)-S(1)-C(7)-C(8)	65.57
S(1)-O(4)	1.4349(19)	O(3)-S(1)-C(6)	107.67(12)	C(7)-C(8)-S(2)-C(9)	170.21
S(1)-C(6)	1.778(3)	O(4)-S(1)-C(6)	106.74(12)	C(5)-C(6)-S(1)-C(7)	-77.79
S(1)-C(7)	1.766(3)	O(3)-S(1)-C(7)	107.20(12)	C(8)-S(2)-C(9)-C(10)	-71.57
S(2)-O(5)	1.4967(19)	O(4)-S(1)-C(7)	107.60(13)	C(2)-C(4)-O(2)-C(5)	178.95
S(2)-C(8)	1.807(3)	C(6)-S(1)-C(7)	109.11(13)	C(4)-O(2)-C(5)-C(6)	178.15
S(2)-C(9)	1.808(3)	O(5)-S(2)-C(8)	106.58(12)	C(9)-C(10)-O(1)-C(3)	-160.72
C(7)-C(8)	1.520(4)	O(5)-S(2)-C(9)	106.08(12)	C(10)-O(1)-C(3)-C(2)	-177.98
C(1)-C(2)	1.325(4)	C(8)-S(2)-C(9)	99.06(13)	S(1)-C(7)-C(8)-S(2)	170.86
C(2)-C(3)	1.486(4)	S(1)-C(7)-C(8)	114.19(19)	O(2)-C(5)-C(6)-S(1)	106.41
C(2)-C(4)	1.489(4)	C(7)-C(8)-S(2)	108.02(18)	S(2)-C(9)-C(10)-O(1)	89.69
S(1)-S(2)	4.343	C(3)-C(2)-C(4)	117.3(3)	C(1)-C(2)-C(4)-O(2)	128.19
-	-	O(1)-C(3)-C(2)	109.6(2)	C(1)-C(2)-C(4)-O(1)	135.92
-	-	O(2)-C(4)-C(2)	109.8(2)	-	-

Tableau 16 - Paramètres géométriques sélectionnés pour le composé sulfone-sulfoxyde 15

Comme dans la disulfone **16**, trois des liaisons C-S sont plutôt en conformation *gauche* tandis que la quatrième est proche de la conformation *anti*. L'enchaînement S-C-C-S est proche de la conformation *anti* (170.86°), ce qui est confirmé par la distance S(1)-S(2) de 4.3 \AA^{26} et montre que la répulsion stérique entre les groupes sulfinyle et sulfone n'est pas négligeable. Par contre, comme dans le disulfoxyde **14**, toutes les liaisons C-O sont en conformation quasi-*anti* et la double liaison est parallèle au plan moyen du cycle, avec des angles de torsions voisins de 130° .

Cette structure présente donc une combinaison des caractéristiques des deux composés difonctionnalisés qui semble correspondre à une conformation respectant les contraintes stériques liés aux chaînons éther-oxyde et celles dues à la double liaison.

L'observation des structures tridimensionnelles des trois composés **14**, **15** et **16** permet de faire l'hypothèse que, dans celle du composé **1**, le chaînon S-C-C-S serait encore davantage contraint que dans le disulfoxyde **14**, avec une distance S-S inférieure à 3.5 \AA . De la même

manière que pour le disulfoxyde **14**, une telle conformation du dithioéther **1** pourrait favoriser la coordination bidentate d'un cation par ses deux atomes de soufre.²⁵

- Spectroscopie de masse

Le pic moléculaire $[M^+]$ a été observé lors de l'étude par spectrométrie de masse du composé sulfone-sulfoxyde **15**.

Sa masse moléculaire a été confirmée par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectroscopie infra-rouge

En spectroscopie IR du composé sulfone-sulfoxyde **15** la superposition avec les bandes des éthers-oxydes reste gênante. La bande d'absorption à 1319 cm^{-1} pourrait néanmoins être attribuée à l'allongement asymétrique de S=O dans la fonction sulfone, et celle à 1057 cm^{-1} à l'allongement de S=O dans la fonction sulfoxyde.

III.4 Produits d'oxydation hydroxylés (18, 19)

III.4.1 Synthèse des produits d'oxydation hydroxylés (18, 19)

Lors de la synthèse des disulfoxydes **14** et disulfone **15**, l'oxydation par l'Oxone[®] des atomes de soufre a laissé intacte la double liaison. Nous avons voulu vérifier la sélectivité de cette réaction en oxydant les atomes de soufre de l'oxathioéther hydroxylé **17** (Schéma 71). Celui-ci a été synthétisé à partir de l'oxathioéther insaturé **1**, comme expliqué dans le prochain chapitre (IV.1.1).

Les conditions opératoires choisies sont celles permettant la synthèse du disulfoxyde (Schéma 71).

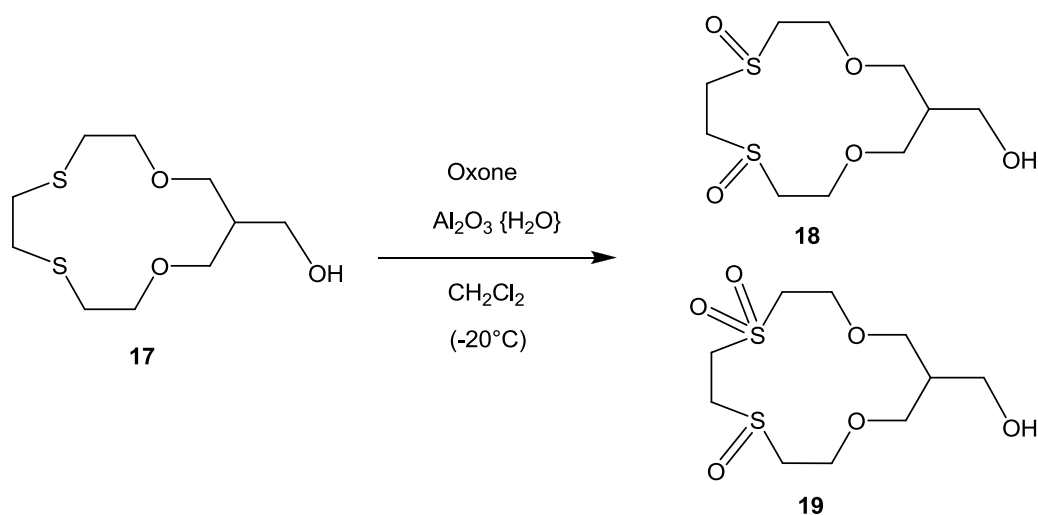


Schéma 71 - Synthèse des composés S-oxydés hydroxylés 18 et 19

Après séparation sur colonne, deux fractions sont isolées : l'une d'entre elle contient le disulfoxyde hydroxylé **18** et l'autre le composé mixte sulfone-sulfoxyde hydroxylé **19**, avec 14% de rendement pour chacun des produits. Environ 40% du produit de départ **17** n'ont pas été convertis.

III.4.2 Caractérisation des produits d'oxydation hydroxylés (18, 19)

Le disulfoxyde hydroxylé **18** comporte deux atomes de soufre asymétriques dont la présence rend stéréogène le carbone tertiaire auquel est lié le groupe hydroxyméthyle en fonction de leur stéréochimie relative. Il se présente donc sous la forme d'un système de trois composés diastéréoisomères (Schéma 72).

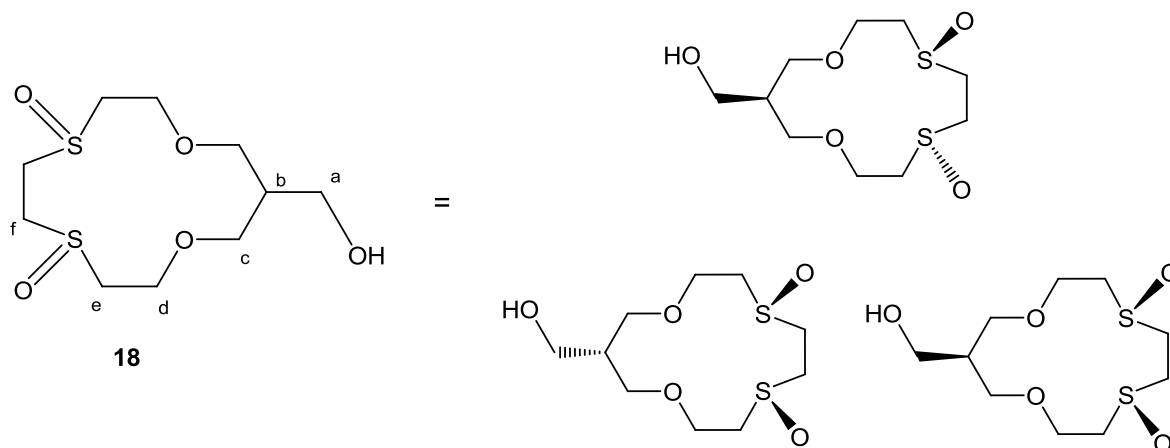


Schéma 72 - Conventions de notation en RMN et isomères du disulfoxyde 18

Le composé sulfone-sulfoxyde hydroxylé **19** comporte deux centres stéréogènes (un atome de soufre et un atome de carbone), ce qui conduit à un système de deux diastéréoisomères *cis* et *trans*-**19** (Schéma 73).

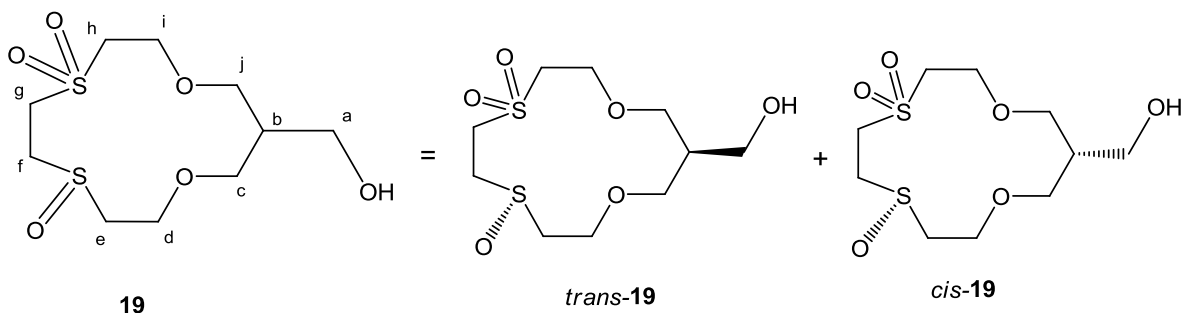


Schéma 73 - Conventions de notation en RMN et isomères du composé 19

- Spectroscopie RMN du proton (^1H)

- Disulfoxyde hydroxylé **18** :

Les signaux du disulfoxyde **18** sont complexes en raison de la présence des trois diastéréoisomères, mais par analogie avec les signaux observés pour **14** les massifs de signaux peuvent néanmoins être attribués aux différents protons (Figure 14).

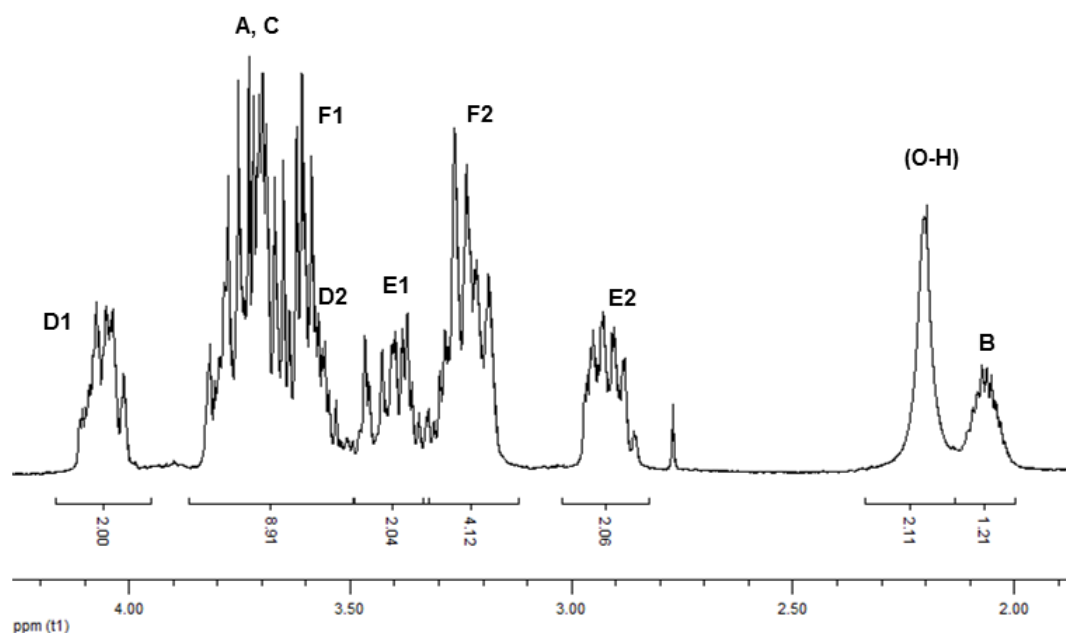


Figure 14 - Signaux RMN ^1H du disulfoxyde **18**

Les différents types de systèmes de spin observés dans le disulfoxyde insaturé **14** pour les protons H_c (AB), H_d et H_e (AGMX), et H_f (AXA'X') - semblent se retrouver dans le disulfoxyde hydroxylé, ce qui est en accord avec les similitudes observées en RMN ^{13}C .

- Sulfone-sulfoxyde hydroxylé **19** :

Les signaux du composé sulfone-sulfoxyde hydroxylé **19** sont trop superposés et ont des multiplicités trop complexes pour permettre une attribution, à l'exception du multiplet du proton H_b .

- Spectroscopie RMN du carbone (^{13}C)

Pour ces deux composés, des séries de signaux voisins d'intensités différentes et correspondant aux différents diastéréoisomères ont été révélées. Les groupes de signaux ont pu être attribués aux différents carbones de la molécule (Tableau 17).

	Dithioéther (17)	Disulfoxydes (18)		Sulfones-sulfoxydes (19)	
	δ (ppm)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($_{17\rightarrow 18}$)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($_{17\rightarrow 18}$)
C(a)	63.6	62.4, 62.3, 62.2, 62.0, 61.9, 61.5, 61.4	-1.7	61.9, 61.8, 61.7, 61.6	-1.8
C(d)	74.1		-12.2		-12.4
C(b)	41.8	42.1, 42.0, 41.8, 41.6, 41.4, 40.9, 40.8	-0.4	42.0, 41.9	0.2
C(f)	33.5		8.0	43.1, 43.0	9.6
C(c)	69.5	71.4, 70.8, 70.1, 69.9	1.0	71.3, 71.1, 71.0, 70.9	1.6
C(j)					
C(e)	31.3	49.5, 49.0	18.0	49.3, 49.2	18.0
C(g)	33.5	-	-	46.8	13.3
C(h)	31.3	-	-	54.2	22.9
C(i)	74.1	-	-	65.3	-8.8

Tableau 17 - Déplacements chimiques en RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) des composés 17, 18 et 19

Il n'a pas été possible d'attribuer de façon certaine chaque série de signaux à l'un des isomères.

- Disulfoxyde hydroxylé **18 :**

Les variations de déplacement chimique sont similaires à celles observées pour le disulfoxyde insaturé **14** : les carbones C_a , C_b et C_c sont très modérément affectés, C_d est blindé et C_e et C_f sont déblindés. Ici aussi la variation est plus faible pour les carbones C_f situés entre les deux atomes de soufre que pour les carbones C_e . En raison de leurs déplacements chimiques trop proches, les couples de carbones C_a/C_d et C_b/C_f n'ont pas pu être distingués.

- Sulfone-sulfoxyde hydroxylé **19 :**

Tout comme pour le disulfoxyde **18**, les évolutions observées dans le cas du composé sulfoxyde-sulfone non-hydroxylé **15** sont reproduites pour le macrocycle hydroxylé, avec des variations de déplacements chimiques plus marqués dans la moitié "sulfone" de la molécule que dans la partie "sulfoxyde".

- Spectrométrie de masse

Lors de l'analyse en spectrométrie de masse du disulfoxyde **18** deux fragments caractéristiques correspondants à la perte d'un pont méthylène et d'un enchaînement sulfoxyde-méthylène ont été identifiés, en plus du pic moléculaire $[M]^+$.

La spectrométrie de masse du composé sulfone-sulfoxyde hydroxylé **19** a révélé, outre le pic moléculaire $[M]^+$ les fragments caractérisant la perte de l'hydroxyle et la rupture au niveau des oxygènes des éthers-oxydes.

La masse moléculaire des deux composés **18** et **19** a aussi été confirmée par spectroscopie de masse haute résolution.

Conclusion

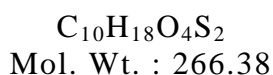
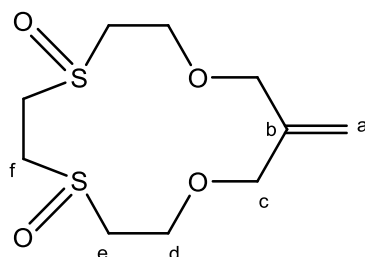
Nous avons montré que le système Oxone® / Alumine²² est adapté à la synthèse de composés S-oxydés macrocycliques. Il est également compatible avec certaines fonctions chimiques réactives (alcène, alcool). La réaction peut être orientée vers les produits d'oxydation désirés grâce au contrôle de la stœchiométrie en agent d'oxydation et de la température de réaction.

Plusieurs nouveaux composés ont été synthétisés à partir du macrocycle dithioéther **1**. Les fonctions sulfoxydes ont donné accès à de nouveaux composés chiraux tels que les disulfoxydes **14** *cis* et *trans*, qui ont été caractérisés en détail par RMN du proton et du carbone ainsi que par diffraction des rayons X. Des composés comportant une ou deux fonction sulfones **15** et **16** ont également été isolés et caractérisés. Enfin, la synthèse de deux composés hydroxylés **18** et **19** donne accès à des systèmes chiraux plus complexes, comportant plusieurs stéréoisomères.

Les structures des produits d'oxydation insaturés témoignent de l'existence d'une répulsion électronique significative entre les groupements sulfinyles et/ou sulfones en position 1,4. Elles pourraient aussi permettre d'imaginer que le dithioéther **1** serait contraint par la présence de la double liaison, ce qui contribuerait à rapprocher les atomes de soufre dans une orientation *gauche* de l'enchaînement S-C-C-S. Une telle conformation pourrait favoriser la complexation bidentate de cations métalliques par les atomes de soufre.²⁵

Partie expérimentale

12-methylene-1,10-dioxa-4,7-dioxo-4,7-dithiacyclotridecane (**14**)



Alkene macrocycle **1** (210 mg, 0.9 mmol) was added at -40°C to a suspension of Oxone[®] (312 mg, 1.0 mmol) and wet alumina (1g; prepared from 1 g of vigorously stirred alumina and 0.2 g of distilled water) in dichloromethane (25 mL). After 5 days of stirring at -20°C , the mixture was filtered then dichloromethane was removed under reduced pressure. The crude pale yellow oil was purified by column chromatography (dichloromethane/ethanol, 95:5) to obtain pure product **14** as a white crystalline solid ($R_f = 0.10$; 120 mg, 50% yield). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by evaporation of a **14** dichloromethane solution.

^1H NMR (CD_3CN , 500 MHz): [Isomer 1 – 70%]: δ 5.20 (s, 2H, H_a), 4.03 (d, $^2J = 10.2$ Hz, 2H, H_{c1}), 3.99 (d, $^2J = 10.2$ Hz, 2H, H_{c2}), 3.97 (ddd, $^2J = 11.9$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 2H, H_{d1}), 3.69 (ddd, $^2J = 11.9$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H_{d2}), 3.26-3.21 (m, 2H, H_{f1}), 3.21-3.16 (m, 2H, H_{f2}), 3.20-3.13 (m, 2H, H_{e1}), 2.94 (ddd, $^2J = 15$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 2H, H_{e2}). [Isomer 2 – 30%]: δ 5.19 (s, 2H, H_a), 4.06 (d, $^2J = 10.6$ Hz, 2H, H_{c1}), 3.96 (d, $^2J = 10.6$ Hz, 2H, H_{c2}), 3.91 (ddd, $^2J = 11.9$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H_{d1}), 3.70 (ddd, $^2J = 11.9$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H_{d2}), 3.38-3.30 (m, 2H, H_{f1}), 3.17-3.09 (m, 2H, H_{f2}), 3.16-3.09 (m, 2H, H_{e1}), 2.94 (ddd, $^2J = 14.6$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 2H, H_{e2}).

^{13}C NMR (CD_3CN , 125 MHz): [Isomer 1 – maj]: δ 142.6 (C_b), 118.0 (C_a), 72.8 (C_c), 61.7 (C_d), 49.8 (C_e), 42.2 (C_f). [Isomer 2 – min]: 142.7 (C_b), 117.6 (C_a), 72.6 (C_c), 61.5 (C_d), 49.1 (C_e), 40.0 (C_f).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): [Isomer 1 – 70%]: δ 5.24 (s, 2H, H_a), [Isomer 2 – 30%]: δ 5.22 (s, 2H, H_a), [Isomers 1 & 2]: 4.15-3.98 (m, 6H, $\text{H}_{c,d1}$), 3.79-3.72 (m, 2H, H_{d2}), 3.46-3.19 (m, 6H, H_{e1} , H_f), 2.98-2.91 (m, 2H, H_{e2}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz): [Isomer 1 – maj]: δ 141.0 (C_b), 119.7 (C_a), 73.9 (C_c), 61.8 (C_d), 50.2 (C_e), 42.2 (C_f). [Isomer 2 – min]: 141.3 (C_b), 118.9 (C_a), 73.3 (C_c), 60.9 (C_d), 49.5 (C_e), 41.4 (C_f).

IR : ν (cm^{-1}) 2963, 2924 (C-H stretch, CH_2O); 1262 (C-O-C asymmetric stretch); 1100, 1019 (C-O-C symmetric stretch); 872 (C-H wag, $\text{C}=\text{CH}_2$) 696 (C-S stretch).

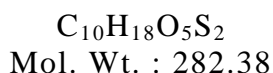
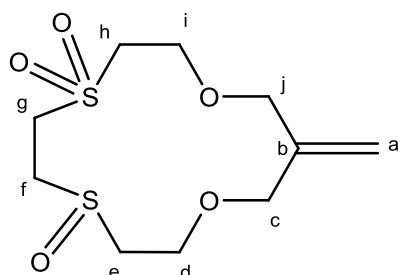
MS (EI : 70 eV in CHCl_3): m/z $[\text{M}]^+ = 266$ (3%)

High resolution MS (CI/CH_4): $[\text{M}+1]$ Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{S}_2$: 267.0725. Found: 267.0723.

Crystallographic data and structure refinement for **14** :

Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$		0.0720]
Formula weight	266.36	Data completeness	0.991
Temperature [K]	193(2)	Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Wavelength [\AA]	0.71073	Max. and min. transmission	0.9918 and 0.9676
Crystal system	monoclinic	Refinement method	full-matrix least-squares on F^2
Space group	P2(1)/c	Data/restraints/parameters	2793/33/164
a [\AA]	5.2201(6)	Goodness-of-fit on F^2	1.053
b [\AA]	26.629(3)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0509$, $wR_2 = 0.0977$
c [\AA]	9.1814(12)	R indices (all data)	$R_1 = 0.0786$, $wR_2 = 0.1063$
α [$^\circ$]	90	Largest diff. peak and hole [$\text{e.}\text{\AA}^{-3}$]	0.718 and -0.337
β [$^\circ$]	92.957(5)		
γ [$^\circ$]	90		
Volume [\AA^3]	1274.6(3)		
Z	4		
Density (calculated) [Mg.m^{-3}]	1.388		
Absorption coefficient [mm^{-1}]	0.414		
F(000)	568		
Crystal size [mm^{-1}]	0.08 x 0.03 x 0.02		
Theta range for data collection [$^\circ$]	5.10 to 27.10		
Index ranges	$-6 \leq h \leq 6$		
	$-34 \leq k \leq 33$		
	$-11 \leq l \leq 11$		
Reflections collected	24801		
Independent reflections	2793 [R(int) =		

12-methylene-1,10-dioxa-4,4,7-trioxo-4,7-dithiacyclotridecane (15)



Alkene macrocycle **1** (111 mg, 0.5 mmol) was added to a suspension of Oxone® (680 mg, 2.2 mmol) and hydrated alumina (1g; prepared from 1 g of vigorously stirred alumina and 0.2 g of distilled water) in dichloromethane (5 mL). After 2 days at refluxing, the mixture was filtered then dichloromethane was removed under reduced pressure. The crude pale yellow oil was purified by column chromatography (dichloromethane/ethanol, 95:5) to obtain pur product as a white crystalline solid ($R_f = 0.40$, 60 mg, 45% yield). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by slow evaporation of a **15** dichloromethane solution.

Mp = 104 °C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.25 (s, 2H, H_a), 4.11 (d, $^2J = 10.6$ Hz, 1H, H_{c1}), 4.12-4.00 (m, 1H, H_{d1}), 4.08 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, H_j), 4.01 (d, $^2J = 10.6$ Hz, 1H, H_{c2}), 3.93-3.89 (m, 2H, H_i), 3.73 (ddd, $^2J = 11.3$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 1.8$ Hz, 1H, H_{d2}), 3.67-3.50 (m, 2H, H_g), 3.53-3.43 (m, 1H, H_{f1}), 3.45-3.37 (m, 1H, H_{f2}), 3.33-3.24 (m, 2H, H_h), 3.21 (ddd, $^2J = 15.1$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 1.8$ Hz, 1H, H_{e1}), 2.94 (ddd, $^2J = 15.1$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 1.7$ Hz, 1H, H_{e2}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 140.7 (C_b), 120.0 (C_a), 74.1 (C_j), 73.9 (C_c), 64.7 (C_i), 61.2 (C_d), 54.6 (C_h), 49.8 (C_e), 47.0 (C_g), 43.2 (C_f).

IR : ν (cm^{-1}) 2964, 2933, 2894 (C-H stretch, CH_2O); 1319 (S=O asymmetric stretch, sulfone); 1284, 1262 (C-O-C asymmetric stretch); 1128, 1105, 1090, 1024 (C-O-C symmetric stretch); 1057 (S=O stretch, sulfoxide), 938 (C-H wag, $\text{C}=\text{CH}_2$), 706 (C-S stretch).

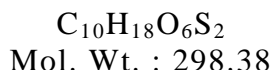
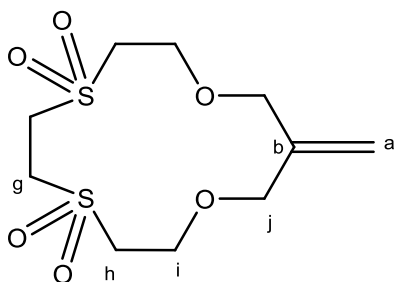
MS (EI : 70 eV in CHCl_3): m/z $[\text{M} + 1]^+ = 283$ (10%)

High resolution MS (CI/ CH_4): $[\text{M}+1]$ Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{S}_2$: 283.0674. Found: 283.0664.

Crystallographic data and structure refinement for **15** :

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ O ₅ S ₂
Formula weight	282.36
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [Å]	4.9926(5)
<i>b</i> [Å]	16.0810(17)
<i>c</i> [Å]	16.2886(18)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1307.7(2)
<i>Z</i>	4
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.434
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.414
F(000)	600
Crystal size [mm ⁻¹]	0.20 x 0.02 x 0.02
Theta range for data collection [°]	5.16 to 26.01
Index ranges	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	21980
Independent reflections	2543 [R(int) = 0.0776]
Data completeness	0.984
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9918 and 0.9218
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2543/0/155
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0658
R indices (all data)	R ₁ = 0.0531, wR ₂ = 0.0714
Absolute structure parameter	0.0(6)
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.258 and -0.236

12-methylene-1,10-dioxo-4,4,7,7-tetraoxo-4,7-dithiacyclotridecane (**16**)



Alkene macrocycle **1** (117 mg, 0.5 mmol) was added to a suspension of Oxone[®] (922 mg, 3.0 mmol) and hydrated alumina (1g; prepared from 1 g of vigorously stirred alumina and 0.2 g of distilled water) in chloroform (5 mL). After 3 days at refluxing, the mixture was filtered then chloroform was removed under reduced pressure to afford pure product as a white crystalline solid (128 mg, 86% yield). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by slow evaporation of a **16** dichloromethane solution.

Mp = 124 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.27 (s, 2H, H_a), 4.09 (s, 4H, H_j), 3.90 (m, ²J = 4 Hz, ³J = 8 Hz, ³J = 2 Hz, 4H, H_i), 3.68 (s, 4H, H_g), 3.26 (m, ²J = 9.0 Hz, ³J = 8.1 Hz, ³J = 2.1 Hz, 4H, H_h).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 140.3 (C_b), 120.6 (C_a), 74.3 (C_j), 64.5 (C_i), 54.6 (C_h), 48.8 (C_g).

IR : ν (cm⁻¹) 2963 (C-H stretch, CH₂O); 13121 (S=O asymmetric stretch, sulfone); 1293, 1262 (C-O-C asymmetric stretch); 1090, 1021 (C-O-C symmetric stretch); 873 (C-H wag, C=CH₂) 703 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CHCl₃): *m/z* [M + 1]⁺ = 299 (1%).

High resolution MS (CI/CH₄): [M+1] Calcd for C₁₀H₁₉O₆S₂: 299.0623. Found: 299.0618.

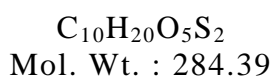
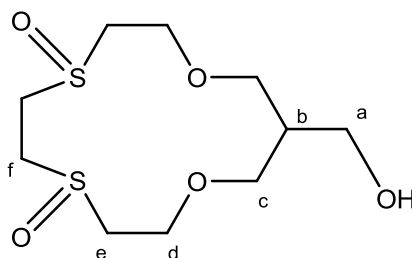
Crystallographic data and structure refinement for **16** :

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ O ₆ S ₂
Formula weight	298.36
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
<i>a</i> [Å]	8.3033(8)
<i>b</i> [Å]	8.6388(8)
<i>c</i> [Å]	10.6764(9)
α [°]	89.774(5)
β [°]	88.988(5)
γ [°]	61.949(5)
Volume [Å ³]	675.75(11)
Z	2
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.466
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.410
F(000)	316
Crystal size [mm ⁻¹]	0.16 x 0.06 x 0.04
Theta range for data collection [°]	5.11 to 30.03
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	16232
Independent reflections	3906 [R(int) = 0.0366]
Data completeness	0.986
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9838 and 0.9373
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3906/0/163
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0917
R indices (all data)	R ₁ = 0.0571, wR ₂ = 0.0986
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.514 and -0.358

Procedure for the synthesis of compounds 18 and 19

Alcohol macrocycle **17** (130 mg, 0.5 mmol) was added to a suspension of Oxone[®] (307 mg, 1.0 mmol) and hydrated alumina (1g; prepared from 1 g of vigorously stirred alumina and 0.2 g of distilled water) in dichloromethane (5 mL) at -40°C. After stirring 4 days at -20°C, the mixture was filtered then dichloromethane was removed under reduced pressure. The crude pale yellow oil was purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate 1:1 then dichloromethane/ethanol, 90:10) to afford pure product **18** as a mixture of three diastereoisomers as an uncolored thick oil ($R_f = 0.08$, 14% yield) and product **19** as a mixture of two diastereoisomers as an uncoloured thick oil ($R_f = 0.29-0.37$, 14% yield).

(1,10-dioxa-4,7-dioxo-4,7-dithiacyclotridecan-12-yl)methanol (18**)**



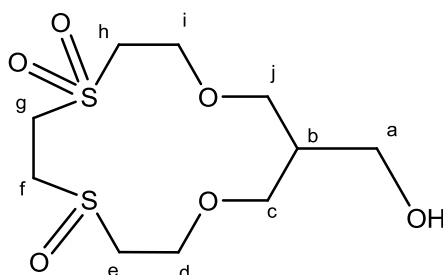
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 4.13-3.99 (m, 2H, H_{d1}), 3.85-3.45 (m, 12H, $\text{H}_{a,c,d2,f1}$), 3.45-3.30 (m, 2H, H_{e2}), 3.30-3.15 (m, 2H, H_{f2}), 3.00-2.83 (m, 2H, H_{e2}), 2.20 (bs, 1H, OH), 2.11-2.02 (m, 1H, H_b).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 71.1, 70.8, 70.1, 69.9 (C_c), 62.4, 62.3, 62.2, 62.0, 61.9, 61.5, 61.4 (C_a, C_d), 49.6, 49.5, 49.1, 49.0 (C_e), 42.1, 42.0, 41.8, 41.6, 41.4, 40.9, 40.8 (C_b, C_f).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M}]^+ = 284$ (17%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2)]^+ = 256$ (7%); $[\text{M} - (\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2) + 1] = 209$ (13%).

High resolution MS (CI/ CH_4): $[\text{M}+1]$ Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{S}_2$: 284.0752. Found: 284.0738.

(1,10-dioxa-4,4,7-trioxo-4,7-dithiacyclotridecan-12-yl)methanol (19)



$C_{10}H_{20}O_6S_2$
Mol. Wt. : 300.39

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 4.07-2.93 (m, 18H, H_{a-j}), 2.20 (bs, 1H, OH), 2.13-1.98 (m, 1H, H_b).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 71.3, 71.1, 71.0, 70.9 (C_c, C_j), 65.3 (C_i), 61.9, 61.8, 61.7, 61.6 (C_a, C_d), 54.2, 54.2 (C_h), 49.3, 49.2 (C_e), 46.8 (C_g), 43.1, 43.0 (C_f), 42.0, 41.9 (C_b).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[M + 1]^+ = 301$ (3%); $[M - OH]^+ = 283$ (6%); $[M - (CH_2)_2CHCH_2OH + 1]^+ = 229$ (5%).

High resolution MS (CI/ CH_4): $[M+1]$ Calcd for $C_{10}H_{21}O_6S_2$: 301.0780. Found: 301.0782.

Chapitre IV

Oxathioéthers couronnes hydroxylés :

Synthèse et réactivité

Introduction

La fonctionnalisation des éthers couronnes et de leurs analogues permet d'associer leur comportement coordonnant avec les propriétés physiques ou chimiques désirées, notamment de conférer aux molécules une réactivité compensant la relative inertie chimique des chaînons éthers et thioéthers (cf Chap I.2.1).

La fonction hydroxyle a fait l'objet d'un intérêt particulier, en raison de sa réactivité très riche : l'alcool peut être converti en nouvelles fonctions chimiques (cétone, chlorure, ester),¹ tandis que l'alcoolate permet d'intégrer facilement un substituant au macrocycle via des réactions de substitution nucléophile.² Elle permet également de greffer les molécules sur des supports (polymères, etc.)³ et de synthétiser des molécules associant plusieurs macrocycles.⁴ La présence d'un hydroxyle influence également les propriétés physiques de la molécule en augmentant son affinité pour les solvants polaires protiques, ce qui est appréciable pour certaines applications comme l'extraction de cations en milieu aqueux.^{5,6}

Plusieurs méthodes d'oxydation spécifiques permettent d'obtenir des alcools primaires, secondaires et tertiaires à partir d'une double liaison.⁷ Nous avons choisi l'hydroboration-oxydation qui conduit à des cycles comportant un substituant hydroxyméthyle, alcool primaire moins encombré et donc plus adapté pour des réactions ultérieures.

Après avoir présenté la synthèse et la caractérisation des oxathioéthers couronnes hydroxylés de différentes tailles, nous décrirons les oxathioéthers fonctionnalisés et des molécules bicycliques.

¹ Rakhmanov, E. V.; Tulyakova, E. V.; Lukovskya, E. V.; Fedorova, O. A.; Abramov, A. A.; Khoroshutin, A. V.; Bobyleva, A. A.; Anisimov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, *42*, 206-215.

² Collie, L.; Denness, J. E.; Parker, D.; O'Carroll, F.; Tachon, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 1747-1758.

³ Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Tarbet, B. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 347-349.

⁴ Babb, D. A.; Czech, B. P.; Bartsch, R. A. *ARKIVOC* **2003**, 164-177.

⁵ Meagher, N. E.; Juntunen, K. L.; Heeg, M. J.; Salhi, C. A.; Dunn, B. C.; Ochrymowycz, L. A.; Rorabacher, D. B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 670-679.

⁶ Ikeda, I.; Emura, H.; Okahara, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1612-1616.

⁷ Tomoi, M.; Abe, O.; Ikeda, M.; Kihara, K.; Kakiuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *33*, 3031-3034.

IV.1 Oxathioéthers couronnes hydroxylés

IV.1.1 Synthèse des macrocycles hydroxylés (17, 20, 21)

L'hydroboration-oxydation est une réaction en deux étapes : préparation de l'organoborane, puis oxydation de ce dernier par le peroxyde d'hydrogène (Schéma 74).⁸ Cette méthode présente de nombreux avantages - rapidité de réaction, rendements élevés, réactifs commerciaux - et avait été utilisée pour la synthèse d'éthers couronnes hydroxylés avec un bon rendement (88%).⁷ Plusieurs combinaisons de sources de bore associées à un acide inorganique étaient possibles, nous avons sélectionné le système borohydride de lithium - acide chlorhydrique qui paraissait donner les meilleurs résultats.

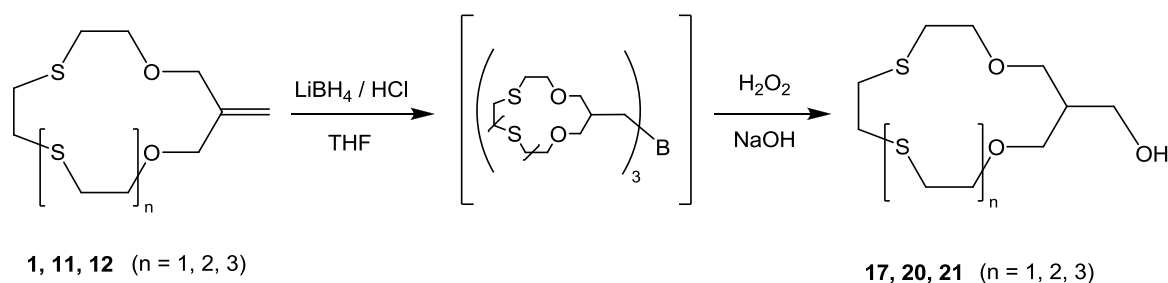


Schéma 74 - Synthèse des oxathioéthers hydroxylés 17, 20 et 21

En conditions stœchiométriques, la réaction est incomplète et le rendement de la réaction est faible. L'utilisation d'un excès de réactifs lors des deux étapes de la réaction a permis une conversion totale et la préparation des cycles **17**, **20** et **21** avec des rendements modérés.

Ces macrocycles ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane/acétate d'éthyle, 1:1). L'oxathioéther à treize chaîons (**17**, 67%) est obtenu avec un rendement plus élevé que les cycles à seize et dix-neuf chaîons (**20** et **21**, 45 et 37% respectivement).

⁸ Zweifel, G.; Brown, H. C. Hydratation of olefins, dienes, and acetylenes via hydroboration. In *Organic Reactions*; Cope, A.C. Ed.; John Wiley & Sons Ltd: New York, 1963, Vol. 13; p 1.

IV.1.2 Caractérisation des macrocycles hydroxylés (17, 20, 21)

- Spectroscopie RMN du proton (^1H)

Les signaux en RMN ^1H des trois oxathioéthers hydroxylés **17**, **20** et **21** ont été attribués aux différents protons de la molécule à l'aide d'expériences bidimensionnelles proton-proton et proton-carbone (Schéma 75, Tableau 18).

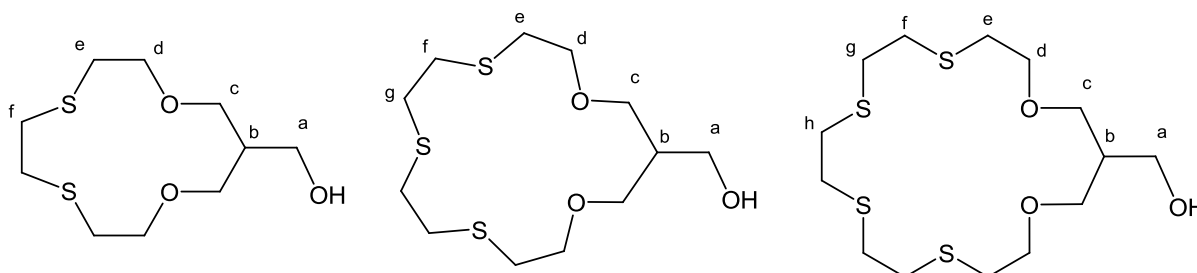


Schéma 75 - Conventions de notation en RMN pour les composés hydroxylés 17, 20 et 21

	17		20	21
	δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($1 \rightarrow 17$)	δ (ppm)	δ (ppm)
H(a)	3.76	-	3.74	3.78
H(b)	2.07-1.96	-	2.10-2.03	2.14-2.07
H(c1)	3.74	-0.32	3.72-3.60	3.72-3.60
H(c2)	3.68	-0.38		
H(d)	3.83	0.07	3.67	3.68
H(e)	2.77-2.71	0.01	2.75	2.76
H(f)	2.96	0.03	2.91-2.74	2.90-2.75
H(g)	-	-		
H(h)	-	-		

Tableau 18 - Déplacements chimiques en RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) des composés hydroxylés 17, 20 et 21

Le groupement hydroxyméthyle présente un signal caractéristique à 3.76 ppm sous forme d'un doublet en raison du couplage avec le proton H_b .

Les déplacements chimiques des protons H_c sont légèrement déplacés vers les champs forts et sont inéquivalents en raison de la présence du carbone tertiaire C_b : les deux protons H_c - situés de part et d'autre du plan du macrocycle - ont maintenant deux environnements

chimiques différents selon la présence ou l'absence du groupement hydroxyméthyle à proximité. La présence du proton H_b induisant également des couplages en ³J, les signaux de H_b et H_c apparaissent comme un système ABX.

Dans la molécule **17**, les protons H_d et H_e apparaissent sous forme de pseudo-triplets qui correspondent à un système complexe de protons magnétiquement inéquivalents (ABXY), également généré par la présence du groupe hydroxyméthyle qui différencie chaque face du macrocycle. Ce phénomène est moins marqué dans les oxathioéthers à cinq et six chaînons **20** et **21**, dans lesquels les protons H_d et H_e sortent sous forme de triplets (système A₂X₂).

Dans ces deux macrocycles **20** et **21**, le remplacement de la double liaison par une liaison simple transforme également les signaux des protons des thioéthers H_f et H_g : les multiplets sont davantage superposés dans les macrocycles hydroxylés.

- Spectroscopie RMN du carbone (¹³C)

Les signaux en RMN du carbone des composés **17**, **20** et **21** ont été attribués, au besoin en utilisant des expériences bidimensionnelles proton-proton et proton-carbone. Les signaux C_e, C_h, C_g et C_f dans **21** ont été attribués par analogie avec les signaux des composés **17** et **20**.

	17		20	21
	δ (ppm)	Δδ (1→17)	δ (ppm)	δ (ppm)
C(a)	63.6	-	63.6	63.8
C(b)	41.8	-	41.6	41.5
C(c)	69.5	-2.8	69.9	70.5
C(d)	74.1	1.7	71.6	71.7
C(e)	31.3	0.1	31.4	32.0
C(f)	33.5	0.7	32.7	33.0
C(g)	-	-	31.9	32.8, 32.7
C(h)	-	-	-	

Tableau 19 - Déplacements chimiques en RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) des composés hydroxylés 17, 20 et 21

Les déplacements chimiques quasiment identiques (Δδ < 0.5 ppm) entre les molécules **20** et **21** confirment la forte similarité structurale entre ces deux macrocycles.

- Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a confirmé la masse moléculaire des oxathioéthers hydroxylés **17**, **20** et **21**, avec une fragmentation caractéristique correspondant à la perte d'un ou plusieurs chaînons thioéthers $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$.

- Spectrométrie IR

Outre les bandes correspondant aux fonctions éther et thioéther, les analyses en spectroscopie IR de ces trois macrocycles montrent une large bande caractéristique de la liaison O-H ($3450\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) et une bande d'allongement C-OH vers 1030 cm^{-1} . La bande d'allongement de la liaison C=C vers 1655 cm^{-1} a bien disparu.

- Analyse élémentaire

Les microanalyses de **17**, **20** et **21** concernant les éléments C, H, O et S (pour **17** uniquement) ont confirmé la nature et la pureté des produits obtenus.

IV.2 Réactivité de la fonction hydroxyle

A partir de l'oxathiaéther hydroxylé **17**, nous avons étudié la réactivité de la fonction hydroxyle sur différents substrats bromés.

IV.2.1 Greffe d'une chaîne polyéther

IV.2.1.1 Synthèse du macrocycle polyétheré (**22**)

Les thioéthers sont généralement peu solubles dans les solvants polaires, il est donc intéressant de pouvoir fixer sur le macrocycle une chaîne polyéther dont la forte hydrophilie compenserait l'hydrophobie des chaînons thioéthers.⁶ La synthèse d'un éther couronne lipophile par substitution sur une chaîne alkyle bromée,⁹ et d'un éther couronne hydrophile par réaction sur une chaîne polyéther tosylée² ont déjà été décrites dans la littérature. Par contre il n'existe pas d'oxathioéther de ce type.

L'addition de l'alcoolate de sodium du composé **17** sur l'éther méthylique du 2-bromoéthyltriéthylène glycol dans le tétrahydrofur conduit à la formation du composé **22** (Schéma 76).

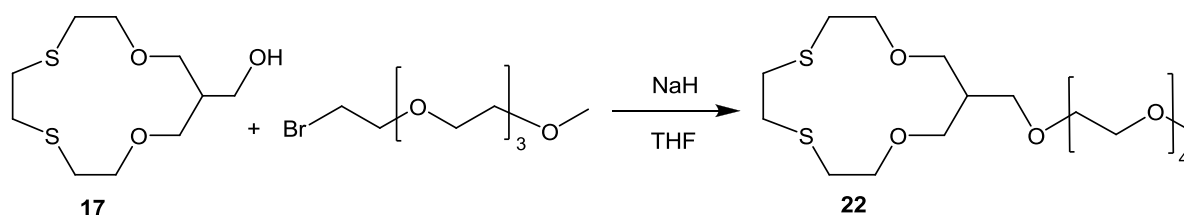


Schéma 76 - Synthèse de l'oxathioéther **22**

Après purification sur colonne de silice (dichlorométhane / acétate d'éthyle 1:1), le produit **22** a été isolé sous forme d'une huile avec un rendement de 23%.

⁹ Kitazawa, S.; Kimura, K.; Yano, H.; Shono, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6978-6983.

IV.2.1.2 Caractérisation du macrocycle polyétheré (22)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Les signaux caractéristiques du proton et du carbone du macrocycle et de la chaîne polyéther se retrouvent dans l'analyse en RMN du produit **22** (Schéma 77 et Tableau 20).

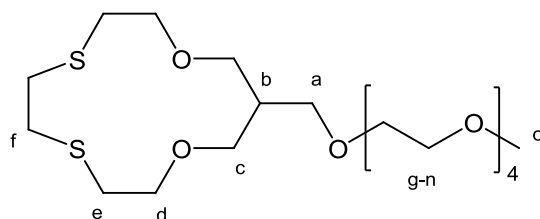


Schéma 77 - Conventions de notation en RMN pour le composé 22

22 (¹ H)			22 (¹³ C)	
δ (ppm)	Δδ (17→22)		δ (ppm)	Δδ (17→22)
3.70-3.44	/	(a)	71.9	8.3
2.22-2.11	0.15	(b)	40.4	-1.4
3.70-3.44	/	(c)	69.3	-0.2
3.82-3.70	-0.07	(d)	74.2	0.1
2.73-2.65	-0.05	(e)	31.2	-0.1
2.94	-0.02	(f)	33.4	-0.1
3.70-3.44	-	(g-n)	70.6-70.4	-
3.37	-	(o)	59.0	-

Tableau 20 - Déplacements chimiques en RMN ¹H et ¹³C (CDCl₃) pour le composé 22

Les systèmes de spin en RMN du proton présentent la même complexité dans le cycle substitué **22** que dans le cycle hydroxylé **17**. Les signaux correspondant aux protons H_a et H_c sont superposés avec ceux de la chaîne polyéther.

En RMN du carbone on n'observe pas de variations notables de déplacements chimiques par rapport au macrocycle hydroxylé **17** : il n'y a donc guère de différence de structure entre le macrocycle hydroxylé et son analogue substitué. Le léger déplacement de C_b vers les champs forts s'explique par la présence de la chaîne polyéther. Contrairement à la RMN ¹H,

les signaux de C_g à C_n forment un groupe bien distinct des signaux de C_c, C_d et C_a. Une expérience ¹³C j-mod a permis de distinguer les carbones primaire (C_o) et tertiaire (C_b).

Contrairement à l'oxathioéther de départ **17**, l'oxathioéther **23** est hydrosoluble. Son analyse en RMN ¹H dans D₂O a été réalisée et présente des signaux similaires à ceux observés dans CDCl₃.

- Spectrométrie de masse

Outre le pic moléculaire [M]⁺, la spectrométrie de masse de l'oxathioéther **22** montre plusieurs fragments caractéristiques de la coupure de la chaîne polyéther.

La composition chimique de **22** a aussi été confirmée par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectrométrie IR

Le spectre d'absorption en IR du composé **22** ne comporte plus de bande de vibration O-H vers 3500 cm⁻¹; et les signaux correspondant aux vibrations CH₂-O et C-O - vers 2900 et 1100 cm⁻¹ respectivement - sont particulièrement intenses.

IV.2.2 Greffe d'un cycle aromatique

IV.2.2.1 Synthèse du macrocycle benzylé (23)

La présence d'un groupement aromatique dans une molécule présente un grand intérêt pour les analyses spectroscopiques en raison de son caractère chromophore, ce qui pourrait permettre le suivi des réactions de complexation.

Des macrocycles analogues des éthers couronnes incluant un ou plusieurs phényles à la place des chaînons méthylène ont été synthétisés (cf Chap. I.1); néanmoins la rigidité induite par les noyaux aromatiques transforme la structure spatiale du macrocycle, ce qui modifie aussi ses propriétés de coordination.¹⁰

La greffe extracyclique d'un halogénure de benzyle sur un cycle hydroxylé par une substitution nucléophile permet de conserver les propriétés du macrocycle tout en y ajoutant celles du groupement aromatique. Récemment, un oxathioéther benzylé à cinq chaînons a été synthétisé par réaction avec le chlorure de benzyle en présence de l'hydruure de sodium dans le diméthylformamide, avec un rendement modéré (37%).¹ Des éthers couronne de lariat dans lesquels le groupe aryle porte une fonction chimique coordonnante ont été synthétisés à partir de composés aromatiques β -bromé, avec de bons rendements (70-90%).¹¹ Nous avons réalisé la synthèse du composé **23** par réaction de substitution nucléophile du bromobenzyle par l'alcoolate du macrocycle **17** (Schéma 78).

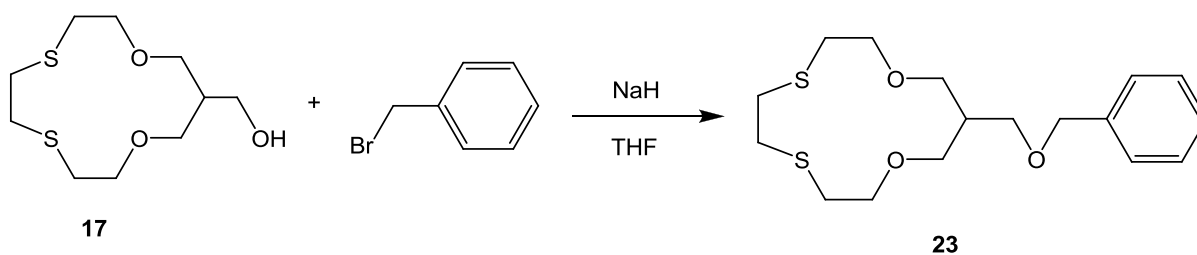


Schéma 78 - Synthèse de l'oxathioéther 23

L'oxathioéther substitué **23** a été isolé avec un bon rendement (85%).

¹⁰ Lee, J.-E.; Kim, H. J.; Lee, S. Y.; Lee, J. Y.; Jin, Y.; Lee, S. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2041-2044.

¹¹ Torun, L.; Robison, T. W.; Krzykawski, J.; Purkiss, D. W.; Bartsch, R. A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8345-8350.

IV.2.2.2 Caractérisation du macrocycle benzylé (23)

- Spectroscopie RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C)

Les signaux en RMN du proton et du carbone correspondant au macrocycle et au groupement benzyle se retrouvent dans ceux du macrocycle **23** (Schéma 79, Tableau 21).

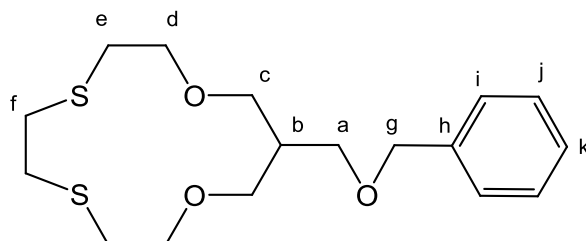


Schéma 79 - Conventions de notation en RMN pour le composé 23

23 (^1H)			23 (^{13}C)	
δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($_{17\rightarrow 23}$)		δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($_{17\rightarrow 23}$)
3.50	-0.26	(a)	69.4	5.8
2.28-2.20	0.22	(b)	40.6	-1.2
3.67	-0.07	(c1)	69.4	-0.1
3.55	-0.12	(c2)		
3.87-3.71	-0.04	(d)	74.3	0.2
2.76-2.69	-0.02	(e)	31.2	-0.1
3.03-2.93	0.02	(f)	33.4	-0.1
4.53	-	(g)	73.2	-
7.45-7.25	-	(h)	138.3	-
		(i)	127.6	
		(j)	128.4	
		(k)	127.7	

Tableau 21 - Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C (CDCl_3) du composé 23

La présence du groupement benzyloxy conduit à des multiplicités complexes pour les signaux correspondants aux systèmes de protons H_b et H_c (ABX) ainsi qu'au système de

protons H_d et H_e (ABXY), de manière analogue à ce qui a été observé précédemment pour les macrocycles **17** et **22**.

Le déplacement chimique de H_g est quasiment identique à celui des protons équivalents dans l'alcool benzylique (4.51 ppm) et légèrement inférieur à celui des mêmes protons dans le produit de départ (4.44 ppm).¹²

Comme dans le composé **22**, les variations de déplacements chimiques des signaux des carbones C_f, C_e, C_d et C_c par rapport à ceux du composé hydroxylé **17** sont très faibles, ce qui confirme que la présence du substituant ne change pas la structure de la partie macrocyclique. La présence du groupement benzyle affecte essentiellement les carbones C_a et C_b, qui sont respectivement déblindés et blindés. Le déplacement chimique de C_g est cohérent avec celui du carbone correspondant dans l'alcool benzylique (64.7 ppm), de même que ceux des carbones de l'aryle.¹²

- Spectrométrie de masse

L'oxathioéther **23** a été analysé par spectrométrie de masse. En plus du pic moléculaire, deux fragments caractéristiques sont observés : la perte d'un chaînon thioéther (CH₂CH₂S) et la perte subséquente d'un fragment benzyloxy (OCH₂Ph).

L'oxathioéther **23** a été également caractérisé par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectrométrie IR

Comme pour le composé précédent, les bandes correspondant à l'hydroxyle (3430 cm⁻¹) ne sont plus visibles en IR pour le composé **23**. Des harmoniques caractéristiques des groupements aryles sont présentes vers 3100-3000 cm⁻¹.

¹² AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi (accessed Oct 19, 2012).

IV.2.3 Bicycles aromatiques

IV.2.3.1 Synthèse des bicycles aromatiques 1,2 (24) et 1,3 (25)

Les éthers couronnes peuvent former des complexes d'inclusion 2:1 type "sandwich", lorsque le cation à coordonner est nettement plus grand que la cavité du macrocycle. Dans le but de favoriser ce type de complexes, de nombreuses molécules dans lesquelles deux macrocycles - ou plus - sont reliés entre eux ont été synthétisées.¹³ Les capacités de coordination supérieures de ces molécules ont été démontrées et appliquées à l'extraction de cations en solution.⁴

A partir du mode opératoire développé précédemment avec le bromure de benzyle (IV.2.2.1) nous avons réalisé la synthèse des composés bicycliques **24** et **25** (Schéma 80) avec des *ortho*- et *mé*ta- dibromoxylènes.

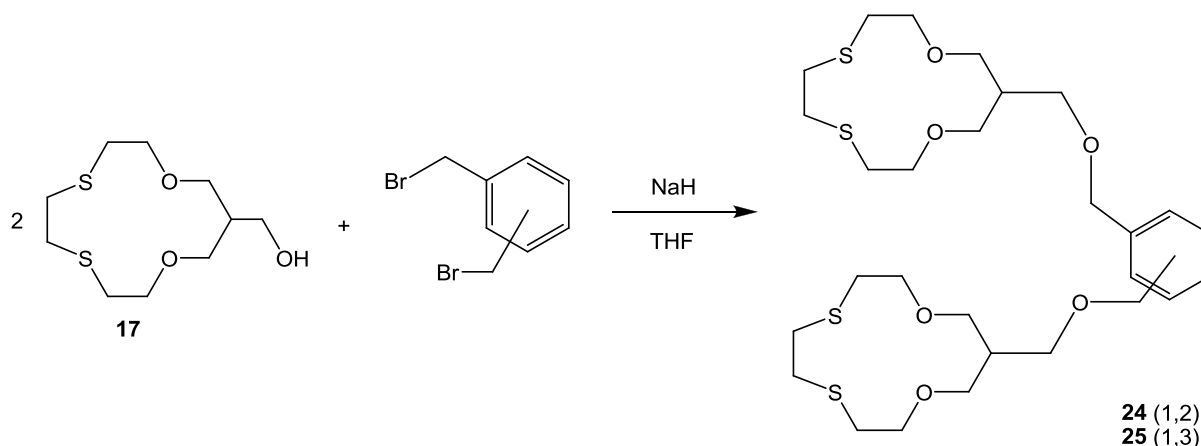


Schéma 80 - Synthèse des composés bicycliques 24 et 25

Après purification sur colonne de silice (dichlorométhane / éthanol 96:4) ces deux bicycles ont été isolés sous forme d'huiles jaunes avec de bons rendements (72%).

¹³ An, H.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M.; Yan, Z. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 939-991.

IV.2.3.2 Caractérisation des bicycles aromatiques 1,2 (24) et 1,3 (25)

- Spectroscopie RMN

Les deux molécules bicycliques **24** et **25** ont été caractérisées par RMN du proton et du carbone (Schéma 77, Tableau 22)

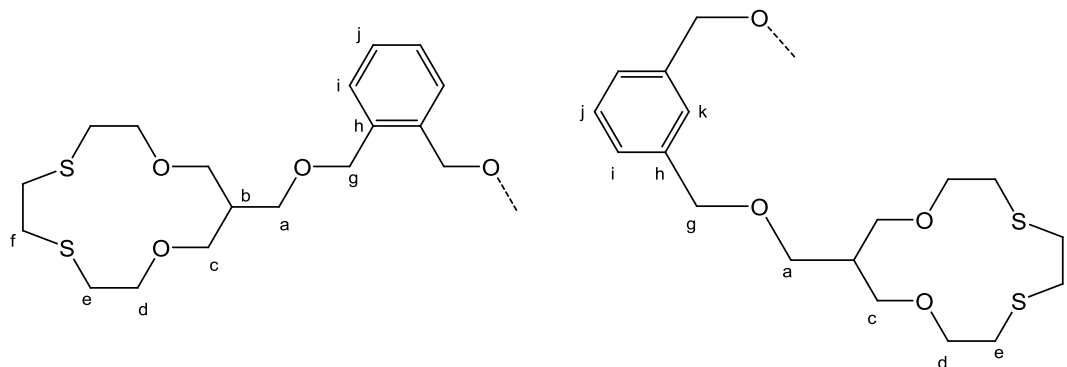


Schéma 81 - Conventions de notation en RMN pour les bicycles 24 et 25

24 (¹ H)	25 (¹ H)		24 (¹³ C)	25 (¹³ C)
δ (ppm)	δ (ppm)		δ (ppm)	δ (ppm)
3.50	3.51	(a)	69.6	69.5
2.26-2.20	2.28-2.20	(b)	40.6	40.6
3.66	3.67	(c1)	69.3	69.3
3.54	3.55	(c2)		
3.85-3.72	3.84-3.73	(d)	74.2	74.2
2.74-2.71	2.75-2.71	(e)	31.2	31.2
2.97	2.98	(f)	33.4	33.4
4.57	4.53	(g)	70.8	73.1
-	-	(h)	136.3	138.5
7.33-7.30	7.40-7.27	(i)	128.6	126.9
7.40-7.38		(j)	127.8	128.6
-		(k)	-	126.7

Tableau 22 - Déplacements chimiques en RMN ¹H et ¹³C (CDCl₃) de 24 et 25

Les écarts de déplacements chimiques au niveau des signaux des macrocycles entre les bicycles **24** / **25** et le composé monocyclique **17** sont faibles, comme dans les composés fonctionnalisés précédents **22** et **23**.

Les déplacements chimiques des signaux correspondant à H_g et C_g sont quasi-identiques dans les composés 1,3-bicyclique **25** et monocyclique **23**, tandis que la proximité des deux substituants dans le composé 1,2-bicyclique **24** induit de légers changements ($\Delta\delta(H_g) = 0.03$, $\Delta\delta(C_g) = -2.4$).

Les cycles aromatiques présentent des déplacements chimiques conformes aux données expérimentales de composés similaires¹³ et aux déplacements chimiques théoriques pour ce type de xylènes 1,2 et 1,3.

- Spectrométrie de masse

Les spectres de masse des bicycles **24** et **25** sont similaires et comportent le fragment caractéristique correspondant à la perte de l'un des macrocycles.

Les masses moléculaires des molécules **24** et **25** ont également été confirmées par spectrométrie de masse haute résolution.

- Spectroscopie IR

Les spectres IR des deux bicycles **24** et **25** sont très similaires. La disparition des bandes caractéristiques de la fonction alcool confirme la conversion du produit de départ **17**. Des bandes peu intenses vers $3050-3000\text{ cm}^{-1}$ correspondent au groupe aromatique.

Conclusion

En appliquant une réaction d'hydroboration-oxydation aux macrocycles comportant une fonction alcène précédemment préparés (**1**, **11**, **12**), nous avons synthétisé avec des rendements de 40 à 70% une nouvelle famille d'oxathioéthers hydroxylés, dans lesquels la fonction alcool est placée entre les chaînons éther-oxyde.

Nous avons ensuite étudié la réactivité de l'alcoolate à treize chaînons vis-à-vis de composés bromés, et réalisé des substitutions nucléophiles sur différents substrats. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les dérivés bromés aromatiques (70-85%).

Ces réactions ont conduit à des oxathioéthers couronnes comportant une fonctionnalité nouvelle. L'ajout d'une chaîne polyéther transforme les propriétés physico-chimiques du macrocycle, l'introduction d'un groupe aromatique ouvrant en plus la voie à des méthodes de suivi spectroscopique de la complexation d'un cation par la partie macrocyclique.

A partir de deux équivalents de macrocycle hydroxylé et d'un xylène dibromé, nous avons synthétisé des molécules bicycliques "pinces" avec deux positions de substitutions différentes (*ortho* et *méta*). D'après la littérature, de tels composés pourraient présenter de meilleures propriétés de coordination que les macrocycles indépendants pour la formation de complexes 1:2 (cation / macrocycle).

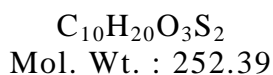
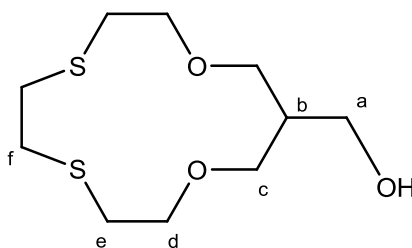
Lors des études en chimie de coordination (Chap. V), nous avons pu comparer le comportement complexant des oxathioéthers hydroxylé (**17**) et benzylé (**23**) à celui du macrocycle insaturé (**1**).

Partie expérimentale

General procedure for hydroboration-oxidation reactions

Lithium borohydride (4 M soln. in THF, 0.35 mL, 1.4 mmol) then hydrogen chloride (2 M soln. in diethyl ether, 1.0 mL, 2 mmol) were added to as solution of alkene macrocycle (1 mmol) in tetrahydrofuran (4 mL). The mixture was stirred for 1 h and water (0.4 mL) then sodium hydroxide (10 mol/L soln. in water, 16 mmol) were slowly added. Hydrogen peroxide (30% w/w in water, 0.8 mL, 7 mmol) was added and the mixture was stirred for 1 h. The mixture was diluted by addition of THF (10 mL) and a sodium chloride solution (150 g/L, 10 mL) was added. The organic layer was separated by decantation, washed by saturated sodium chloride solution (5 mL) and dried on sodium sulphate. Solvents were removed in *vacuo*. Crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate, 1:1) to obtain the corresponding alcohol.

(1,10-dioxa-4,7-dithiacyclotridecan-12-yl)methanol (17)



White solid gum ($R_f = 0.40$ [dichloromethane/ethyl acetate, 1:1], 67% yield).

Mp = 50°C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 3.83 (pseudo-t, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_d), 3.76 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, H_a), 3.74 (dd, 2H, $^2J = 9.3$ Hz, $^3J = 4.1$ Hz, H_{c1}), 3.68 (dd, 2H, $^2J = 9.3$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, H_{c2}), 2.96 (s, 4H, H_f), 2.77-2.71 (pseudo-t, $J = 4.7$ Hz, 4H, H_e), 2.22 (bs, 1H, OH), 2.07-1.96 (m, 1H, H_b).

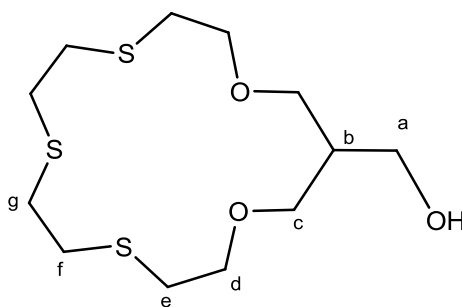
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 74.1 (C_d), 69.5 (C_c), 63.6 (C_a), 41.8 (C_b), 33.5 (C_f), 31.3 (C_e).

IR : ν (cm^{-1}) 3430 (O-H stretch), 2911, 2860 (C-H stretch, CH_2O); 1479, 1405 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1368 (C-O bend), 1276 (C-O-C asymmetric stretch); 1115 (C-O-C symmetric stretch); 1031 (C-O stretch, C-OH); 715 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CHCl₃): m/z [M]⁺ = 252 (10%); [M - CH₂CH₂S]⁺ = 193 (25%); [M - (CH₂CH₂S)₂]⁺ = 133 (11%).

Anal. Calcd for C₁₀H₂₀O₃S₂: C, 47.59; H, 7.99; O, 19.02; S, 25.41. Found: C, 47.22; H, 6.16; O, 20.30; S, 25.13.

(1,13-dioxa-4,7,10-trithiacyclohexadecan-15-yl)methanol (20)



C₁₂H₂₄O₃S₃
Mol. Wt. : 312.51

Thick uncolored oil (R_f = 0.45 [dichloromethane/ethyl acetate, 1:1], 45% yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 3.74 (d, ³ J = 5.1 Hz, 2H, H_a), 3.76 (pseudo-t, 4H, ³ J = 6.4 Hz, H_d), 3.72-3.60 (m, 4H, H_c), 2.91-2.74 (m, 8H, H_f, H_g), 2.75 (t, ³ J = 6.4 Hz, 4H, H_e), 2.46 (br s, 1H, OH), 2.10-2.03 (m, 1H, H_b).

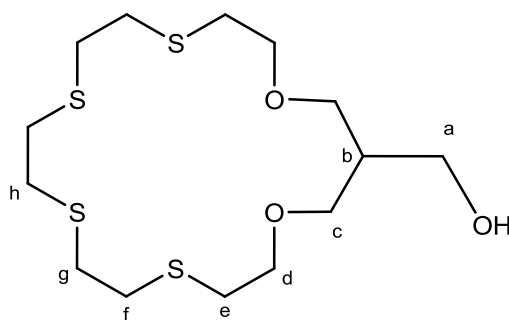
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 71.6 (C_d), 69.9 (C_c), 63.6 (C_a), 41.6 (C_b), 32.7 (C_f), 31.9 (C_g), 31.4 (C_e).

IR : ν (cm⁻¹) 3440 (O-H stretch), 2916, 2865 (C-H stretch, CH₂O); 1462, 1423 (C-C bend, CH₂-CH₂); 1364 (C-O bend), 1261 (C-O-C asymmetric stretch); 1094 (C-O-C symmetric stretch); 1032 (C-O stretch, C-OH); 698 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CH₂Cl₂): m/z [M]⁺ = 312 (1%); [M - (CH₂CH₂S)]⁺ = 253 (3%); [M - (CH₂CH₂S)₂]⁺ = 193 (3%).

Anal. Calcd for C₁₂H₂₄O₃S₃: C, 46.12; H, 7.74; O, 15.36; S, 30.78. Found: C, 45.80; H, 7.84; O, 15.55.

(1,16-dioxa-4,7,10,13-tetrathiacyclononadecan-18-yl)methanol (21)



$C_{14}H_{28}O_3S_4$
Mol. Wt. : 372.63

Thick uncolored oil ($R_f = 0.52$ [dichloromethane/ethyl acetate, 1:1], 37% yield).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 3.78 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, H_a), 3.68 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, H_d), 3.72-3.60 (m, 4H, H_c), 2.90-2.75 (m, 12H, $H_{f,g,h}$), 2.76 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, H_e), 2.52 (s, 1H, OH), 2.14-2.07 (m, 1H, H_b).

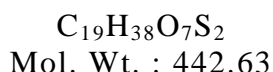
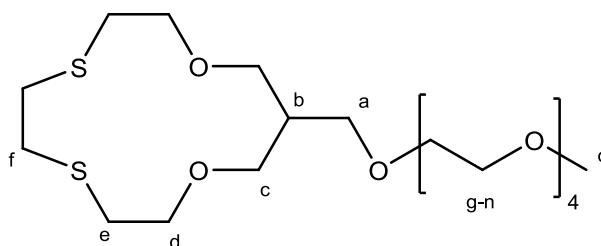
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 71.7 (C_d), 70.5 (C_c), 63.8 (C_a), 41.5 (C_b), 33.0 (C_f), 32.8, 32.7 (C_g, C_h), 32.0 (C_e).

IR : ν (cm^{-1}) 3450 (O-H stretch), 2914, 2863 (C-H stretch, CH_2O); 1459, 1423 (C-C bend, CH_2-CH_2); 1365 (C-O bend), 1264 (C-O-C asymmetric stretch); 1105 (C-O-C symmetric stretch); 1036 (C-O stretch, C-OH); 715 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[M]^+ = 372$ (0.3%); $[M - (CH_2CH_2S)] = 313$ (2%); $[M - (CH_2CH_2S)_2]^+ = 252$ (3%); $[M - (CH_2CH_2S)_3]^+ = 193$ (5%).

Anal. Calcd for $C_{14}H_{28}O_3S_4$: C, 45.13; H, 7.57; O, 12.88; S, 34.42. Found: C, 45.72; H, 7.54; O, 13.13.

12-(2,5,8,11,14-pentaoxapentadecyl)-1,10-dioxa-4,7-dithiacyclotridecane (22)



Sodium hydride (60% w/w in mineral oil, 40 mg, 1.0 mmol) washed by pentane (3 x 10 ml) was suspended at 0°C in tetrahydrofuran (3 mL), then alcohol **17** (127 mg, 0.5 mmol) in tetrahydrofuran (2 mL) was slowly added. The suspension was slowly warmed at r.t. and stirred for 1 hour, then triethylene glycol 2-bromoethyl methyl ether (160 μL , 0.8 mmol) was added. After 1 hour at r.t. the mixture was stirred at 50°C for 48 h. Water (2.5 mL) was slowly added then saturated sodium chloride solution (2.5 mL) was added and tetrahydrofuran phase was recovered by decantation. Aqueous phase was extracted by dichloromethane (3 x 5 mL) then organic phases were combined and dried on sodium sulfate. Solvents were removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate 1:1) to afford pure product as pale yellow oil ($R_f = 0.14$, 50 mg, 23% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 3.82-3.70 (m, 4H, H_d), 3.70-3.44 (m, 22H, H_a , H_c , H_{g-n}), 3.37 (s, 3H, H_o), 2.94 (br s, 4H, H_f), 2.73-2.65 (m, 4H, H_e), 2.22-2.11 (m, 1H, H_b).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 74.2 (C_d), 71.9 (C_a), 70.7, 70.6, 70.5, 70.4, 70.3 (C_{g-n}), 69.3 (C_c), 59.0 (C_o), 40.4 (C_b), 33.4 (C_f), 31.2 (C_e).

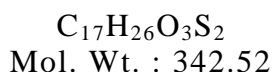
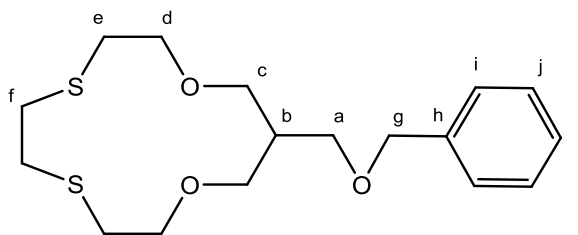
^1H NMR (D_2O , 300 MHz): 3.83-3.63 (m, 4H, H_d), 3.68-3.43 (m, 22H, H_a , H_c , H_{g-n}), 3.31 (s, 3H, H_o), 2.88 (s, 4H, H_f), 2.78-2.71 (m, 4H, H_e), 2.23-2.09 (m, 1H, H_b).

IR : ν (cm^{-1}) 2908, 2866 (C-H stretch, CH_2O); 1455, 1405 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1290, 1259 (C-O-C asymmetric stretch); 1353 (C-O bend), 1107, 1036 (C-O-C symmetric stretch); 715 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CHCl_3): m/z [M] $^+$ = 443 (0.1%); [$\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$] $^+$ = 383 (3%); [$\text{M} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$] $^+$ = 323 (1%).

High resolution MS (CI/ CH_4): Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{S}_2$: 443.2137. Found: 443.2142.

12-(benzyloxymethyl)-1,10-dioxa-4,7-dithiacyclotridecane (23)



Sodium hydride (60% w/w in mineral oil, 40 mg, 1.0 mmol) washed by pentane (3 x 10 ml) was suspended at 0°C in tetrahydrofuran (3 mL), then alcohol **17** (130 mg, 0.5 mmol) in tetrahydrofurane (2 mL) was slowly added. The suspension was slowly warmed at r.t. and stirred for 1 hour, then benzyl bromide (90 μL , 0.8 mmol) was added. After 1 hour at r.t. the mixture was stirred at 50°C until TLC (dichloromethane/ethyl acetate, 1:1) had showed full disappearance of reactant **17**. Water (2.5 mL) was slowly added then saturated sodium chloride solution (2.5 mL) was added and tetrahydrofuran phase was recovered by decantation. Aqueous phase was extracted by dichloromethane (3 x 5 mL) then organic phases were combined and dried on sodium sulfate. Solvents were removed under reduced pressure to afford pure product as pale yellow oil (146 mg, 85% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.45-7.25 (m, 5H, $\text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k$), 4.53 (s, 2H, H_g), 3.87-3.71 (m, 4H, H_d), 3.67 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 2H, H_{c1}), 3.55 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, H_{c2}), 3.50 (d, $^2J = 6.7$ Hz, 2H, H_a), 3.03-2.93 (m, 4H, H_f), 2.76-2.69 (m, 4H, H_e), 2.28-2.20 (m, 1H, H_b).

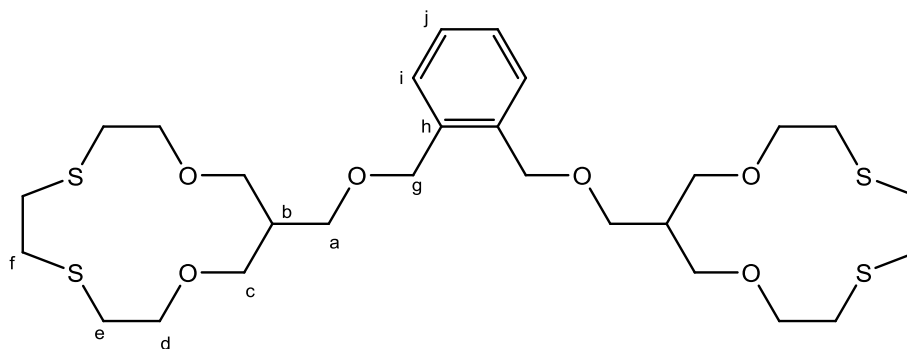
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 138.3 (C_h), 128.4 (C_j), 127.7 (C_k), 127.6 (C_i), 74.3 (C_d), 73.2 (C_g), 69.4 (C_a, C_c), 40.6 (C_b), 33.4 (C_f), 31.2 (C_e).

IR : ν (cm^{-1}) 3300-3000 (C-H stretch, Ar), 2912, 2856 (C-H stretch, CH_2O); 1453, 1404 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1366 (C-O bend), 1263, 1204 (C-O-C asymmetric stretch); 1094 (C-O-C symmetric stretch); 850 (C-H wag, $\text{C}=\text{CH}_2$), 698 (C-S stretch).

MS (EI : 70 eV in CHCl_3): m/z $[\text{M}]^+ = 342$ (1%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})]^+ = 283$ (1%); $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}) - \text{OBn}]^+ = 176$ (3%).

High resolution MS (CI/ CH_4): Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{S}_2$: 343.1402. Found: 343.1400.

1,2-bis[(((1,10-dioxa-4,7-dithiacyclotridecan-12-yl)methoxy)methyl]benzene (24)



$C_{28}H_{46}O_6S_4$
Mol. Wt. : 606.9

Sodium hydride (60% w/w in mineral oil, 46 mg, 1.2 mmol) washed by pentane (3 x 10 ml) was suspended at 0°C in tetrahydrofuran (2 mL), then alcohol **17** (128 mg, 0.5 mmol) in tetrahydrofurane (2 mL) was slowly added. The suspension was slowly warmed at r.t. and stirred for 1 hour, then α,α' -dibromo-*o*-xylene (66 mg, 0.25 mmol) in tetrahydrofuran (1mL) was added. The mixture was stirred at 50°C until TLC (dichloromethane/ethyl acetate, 1:1) had showed full disappearance of reactant **17** (16 hours). Water (2.5 mL) then saturated sodium chloride solution (2.5 mL) were added and tetrahydrofuran phase was recovered by decantation. Aqueous phase was extracted by dichloromethane (3 x 5 mL) then organic phases were combined and dried on sodium sulfate. Solvents were removed and the orange solid was purified by column chromatography (dichloromethane/ethanol 96:4) to afford pure product as yellow oil ($R_f = 0.48$, 110 mg, 72% yield).

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.40-7.38 (m, 2H, H_j), 7.33-7.30 (m, 2H, H_i), 4.57 (s, 4H, H_g), 3.85-3.72 (m, 8H, H_d), 3.66 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 4H, H_{c1}), 3.54 (dd, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, H_{c2}), 3.50 (d, $^2J = 6.7$ Hz, 4H, H_a), 2.97 (s, 8H, H_f), 2.74-2.71 (m, 8H, H_e), 2.26-2.20 (m, 2H, H_b).

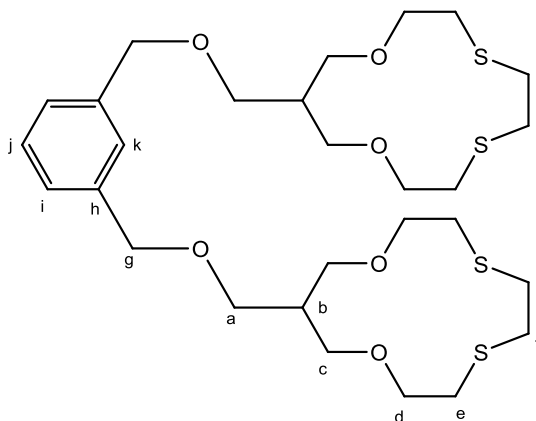
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 136.3 (C_h), 128.6 (C_i), 127.8 (C_j), 74.2 (C_d), 70.8 (C_g), 69.6 (C_a), 69.3 (C_c), 40.6 (C_b), 33.4 (C_f), 31.2 (C_e).

IR : ν (cm^{-1}) 3040 (C-H stretch, Ar), 2913, 2859 (C-H stretch, CH_2O); 1455, 1404 (C-C bend, CH_2-CH_2); 1367 (C-O bend), 1268, 1205 (C-O-C asymmetric stretch); 1116, 1189, 1044 (C-O-C symmetric stretch).

MS (EI : 70 eV in $CHCl_3$): m/z $[M]^+ = 606$ (0.1%); $[M - (CH_2CH_2S)_2]^+ = 487$ (0.5%); $[M - (17)]^+ = 354$ (6%).

High resolution MS (CI/CH₄): Calcd for C₂₈H₄₇O₆S₄: 607.2256. Found: 607.2280.

1,3-bis[[(1,10-dioxa-4,7-dithiacyclotridecan-12-yl)methoxy)methyl]benzene (25)



C₂₈H₄₆O₆S₄
Mol. Wt. : 606.92

Sodium hydride (60% w/w in mineral oil, 45 mg, 1.1 mmol) washed by pentane (3 x 10 ml) was suspended at 0°C in tetrahydrofuran (2 mL), then alcohol **17** (132 mg, 0.5 mmol) in tetrahydrofuran (2 mL) was slowly added. The suspension was slowly warmed at r.t. and stirred for 1 hour, then α,α' -dibromo-*m*-xylene (67 mg, 0.25 mmol) in tetrahydrofuran (1mL) was added. The mixture was stirred at 50°C for 48 hours. Water (2.5 mL) was slowly added then saturated sodium chloride solution (2.5 mL) was added and tetrahydrofuran phase was recovered by decantation. Aqueous phase was extracted by dichloromethane (3 x 5 mL) then organic phases were combined and dried on sodium sulfate. Solvents were removed under reduced pressure then the yellow solid was purified by column chromatography (dichloromethane/ethanol 96:4) to afford pure product as yellow oil ($R_f = 0.60$, 109 mg, 72% yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.40-7.27 (m, 5H, H_i, H_j, H_k), 4.53 (s, 4H, H_g), 3.84-3.73 (m, 8H, H_d), 3.67 (dd, ²*J* = 9.0 Hz, ³*J* = 3.6 Hz, 4H, H_{c1}), 3.55 (dd, ²*J* = 9.0 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, 4H, H_{c2}), 3.51 (d, ²*J* = 6.7 Hz, 4H, H_a), 2.98 (s, 8H, H_f), 2.75-2.71 (m, 8H, H_e), 2.28-2.20 (m, 2H, H_b).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 138.5 (C_h), 128.6 (C_j), 126.9 (C_i), 126.7 (C_k), 74.2 (C_d), 73.1 (C_g), 69.5 (C_a), 69.3 (C_c), 40.6 (C_b), 33.4 (C_f), 31.2 (C_e).

IR : ν (cm^{-1}) 3026 (C-H stretch, Ar), 2913, 2857 (C-H stretch, CH_2O); 1457, 1404 (C-C bend, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1366 (C-O bend), 1274, 1204 (C-O-C asymmetric stretch); 1100-1092, 1041 (C-O-C symmetric stretch).

MS (EI : 70 eV in CH_2Cl_2): m/z $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^+ = 487$ (0.5%); $[\text{M} - (\mathbf{17})]^+ = 354$ (15%).

High resolution MS (CI/ CH_4): Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{O}_6\text{S}_4$: 607.2256. Found: 607.2269.

Chapitre V

Complexes organométalliques d'oxathioéthers couronnes

Introduction

L'affinité des éthers et thioéthers couronnes vis-à-vis de cations métalliques est à l'origine de la plupart de leurs applications et a été largement décrite : les éthers couronnes sont généralement de bons complexants des cations acides de Lewis "durs", tels que les alcalins et alcalino-terreux, tandis que les thioéthers couronnes ont montré leur capacité à coordonner de nombreux cations de métaux de transition, la plupart du temps de type acide de Lewis "mou".^{1,2,3} Il est également bien établi que le remplacement dans un éther couronne d'atomes d'oxygène par des atomes de soufre conduit à une diminution de l'affinité du cycle pour les cations les plus durs (alcalins, etc.) et à une meilleure complexation des métaux de transition les plus mous.⁴

Comme nous l'avons décrit dans la section bibliographique de ce mémoire (I.2), les macrocycles oxathioéthers - comportant à la fois des atomes de soufre et d'oxygène - présentent des comportements coordonnants divers, souvent originaux par rapport aux cycles comportant un seul type d'hétéroatome.

Dans le cadre de notre projet, les oxathioéthers synthétisés devaient pouvoir participer à l'extraction de cations de type acide de Lewis mou (Cd^{2+} , Hg^{2+}) ou intermédiaires (Cs^+ , Pb^{2+}) avec une coordination attendue au niveau des atomes de soufre. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier leurs capacité à former des complexes avec le palladium (II), cation mou dont la complexation - via les atomes de soufre - par les thioéthers^{5,6} et par les oxathioéthers^{7,8,9} est bien connue. Nous avons utilisé plusieurs tailles de macrocycle, ce qui dans nos molécules est directement lié au nombre d'atomes de soufre. L'influence de la fonction chimique accrochée au macrocycle (hydroxyle, benzyloxy) a été également évaluée.

¹ Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 338-345.

² Sutton, L. R.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **2000**, 563-564.

³ Kuz'mina, L. G.; Vedernikov, A. I.; Dmitrieva, S. N.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1003-1012.

⁴ Blake, A. J.; Gould, R. O.; Radek, C.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 985-986.

⁵ Comba, P.; Fath, A.; Kühner, A.; Nuber, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1889-1898.

⁶ Blake, A. J.; Gilby, L. M.; Gould, R. O.; Lippolis, V.; Parson, S.; Schröder, M. *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 295-298.

⁷ Metz, B.; Moras, D.; Weiss, R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 785-790.

⁸ Blake, A. J.; Gould, R. O.; Radek, C.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4045-4052.

⁹ Lee, Y.; Park, S.; Lee, S. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11335-11341.

Des complexes de ruthénium (II) - cation de dureté intermédiaire, plutôt mou - ont été obtenus avec des thioéthers^{10,11} et oxathioéthers.^{12,13} Nous avons étudié le comportement de ce métal en présence de l'oxathioéther **1**.

Les thioéthers et oxathioéthers peuvent également former des réseaux polymériques organométalliques via des liaisons exodentates entre des atomes de soufre et des cations mous. Ceci a été fréquemment observé avec le cuivre (I).^{14,15,16,17} La capacité des oxathioéthers **1** et **2** à générer ce type de réseau à partir d'un halogénure de cuivre a été étudiée.

¹⁰ Blake, A. J.; Reid, G.; Schröder, M. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2501-2506.

¹¹ Alcock, N. W.; Cannadine, J. C.; Clark, G. R.; Hill, A. F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1131-1135.

¹² Bell, M. N.; Blake, A. J.; Gould, R. O.; Parson, S.; Radek, C.; Schröder, M. *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 600-614.

¹³ de Groot, B.; Jenkins, H. A.; Loeb, S. J.; Murphy, S. L. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1102-1110.

¹⁴ Rogers, R. D.; Nunez, L. *J. Coord. Chem.* **1990**, *21*, 111-118.

¹⁵ Brooks, N. R.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Proserpio, D. M.; Wilson, C.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 456-465.

¹⁶ Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 271-279.

¹⁷ Park, I.-H.; Lee, S. S. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6520-6525.

V.1 Complexes de palladium (II)

V.1.1 Coordination par l'oxathioéther insaturé (1)

V.1.1.1 Synthèse du complexe [Pd(1)Cl₂] (26)

Comme nous l'avons indiqué au cours de notre recherche bibliographique (Chap. I 2.2.1), la réaction d'oxathioéthers couronnes de quinze et dix-huit chaînons avec des sels de palladium(II) a généralement conduit à la formation de complexes bidentates dans lesquels le métal est coordonné à l'extérieur du macrocycle par les atomes de soufre.^{8,9}

Nous avons utilisé les conditions expérimentales proposées par Blake *et al.* pour la préparation de complexes avec les oxathioéthers, lesquelles sont adaptables à plusieurs métaux en changeant le complexe de départ utilisé.¹⁸ Nous avons fait réagir l'oxathioéther insaturé à quatre chaînons **1** sur le chlorure de palladium(II) dans un mélange 1:1 eau-méthanol, à faible concentration (6 mmol/L) et à reflux afin de favoriser la solubilité de l'halogénure métallique (Schéma 82).

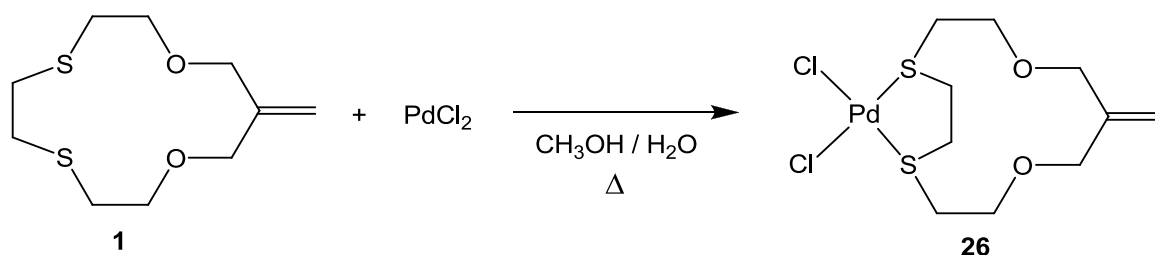


Schéma 82 - Synthèse du complexe [Pd(1)Cl₂] (26)

Un précipité orange se forme lentement, et l'évaporation des solvants a permis d'isoler le complexe [Pd(1)Cl₂] sous forme de cristaux oranges avec un rendement quantitatif.

La réaction de deux équivalents d'oxathioéther **1** avec PdCl₂ dans les mêmes conditions conduit au même complexe 1:1, montrant l'impossibilité de préparer des complexes 1:2 sans remplacer préalablement les chlorures par un anion moins coordonnant (chlorate, etc.) comme cela avait déjà été observé dans la littérature.¹⁸

¹⁸ Blake, A. J.; Reid, G.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3849-3856.

V.1.1.2 Caractérisation du complexe $[Pd(I)Cl_2]$ (**26**)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Les signaux correspondant à tous les protons et carbones du macrocycle **1** dans le complexe **26** ont été attribués à l'aide d'analyses bidimensionnelles (proton-proton COSY et NOESY, proton-carbone HSQC) et une expérience à champ fort (1H 800 MHz) (Schéma 83, Tableau 23).

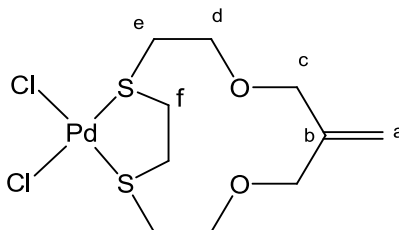


Schéma 83 - Conventions de notation en RMN pour le complexe **26**

1H (26)				^{13}C (26)	
δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($1 \rightarrow 26$)	Système de spin		δ (ppm)	$\Delta\delta$ ($1 \rightarrow 26$)
5.41	0.18	AA	(a)	121.3	5.2
-	-	-	(b)	141.2	-2.9
4.32	0.26	AB	(c1)	74.6	3.2
4.10	0.04		(c2)		
4.48	0.71	AGMX	(d1)	70.3	-1.6
3.86	0.13		(d2)		
3.43	0.68		(e1)	37.1	6.4
2.96	0.21		(e2)		
3.77-3.72	0.85	AXA'X'	(f1)	39.0	6.4
3.04-2.99	0.12		(f2)		

Tableau 23 - Signaux en RMN 1H et ^{13}C (CD_3CN) du complexe **26**

En raison de l'effet électroattracteur du palladium et des changements structuraux induits dans le macrocycle par la coordination du métal, des transformations importantes des signaux en RMN 1H et ^{13}C sont observées. Les signaux correspondants aux atomes voisins

des soufres H_e et C_e et H_f et C_f sont ainsi fortement déplacés vers les champs faibles, comme cela a déjà pu être observé dans des complexes similaires.¹⁹ Les variations de déplacement chimique des protons et carbones (a), (b) et (c) montrent que cet effet est perceptible sur l'ensemble de la molécule.

En RMN 1H une démultiplication des signaux traduit l'apparition de plusieurs couples de protons géminés magnétiquement inéquivalents (Figure 15). Les écarts importants de déplacement chimique entre chaque couple de protons H_d , H_e et H_f ($\Delta\delta \geq 0.5$ ppm) indiquent une différenciation forte entre les deux faces du macrocycle. Quoique plus éloignés des atomes de soufre, les deux types de protons H_c présentent également un écart de déplacement chimique notable ($\Delta\delta = 0.2$ ppm).

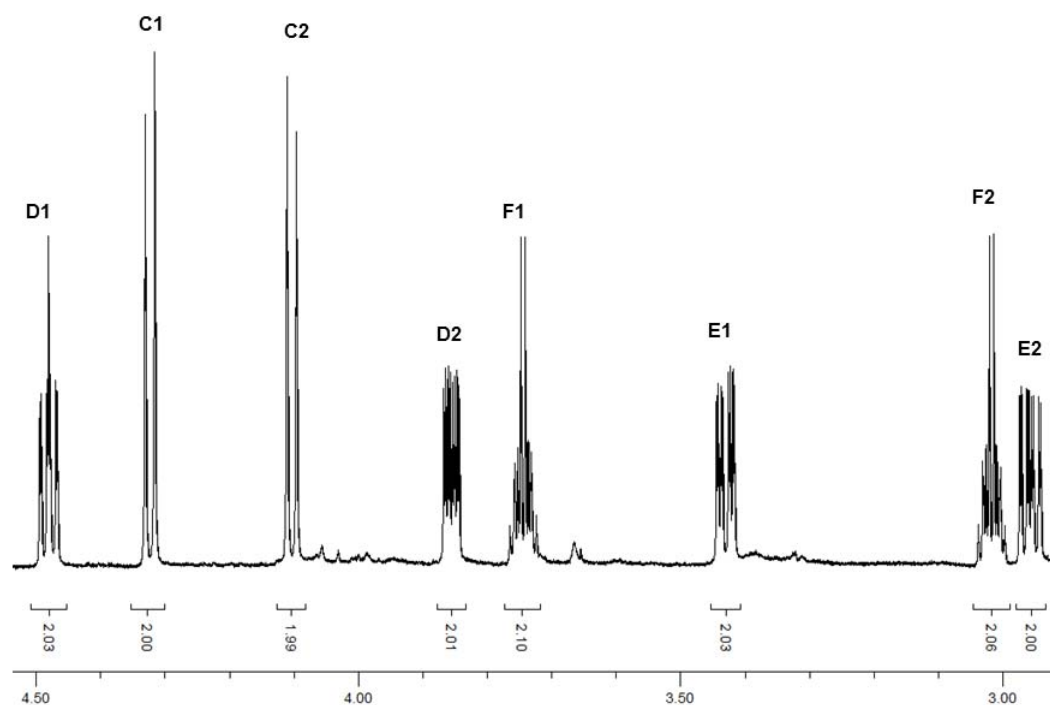


Figure 15 - Signaux en RMN 1H (CD_3CN , 800 MHz) des protons H_c à H_f dans le complexe 26

Plusieurs systèmes de spin analogues à ceux observés dans le composé disulfoxyde **14** (cf III.1.2) ont été identifiés : système AB pour les protons H_c , système AGMX pour les protons H_d et H_e et des multiplets complexes dont la forme pourrait correspondre à un système AXA'X' pour les protons H_f (Figure 15).

¹⁹ Dmitrieva, S. N.; Sidorenko, N. I.; Kurchavov, N. A.; Vedernikov, A. I.; Freidzon, A. Y.; Kuz'mina, L. G.; Buryak, A. K.; Buslaeva, T. M.; Bagatur'yants, A. A.; Strelenko, Y. A.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7500-7510.

- Diffraction des rayons X

Des cristaux jaunes de complexe **26** [Pd(1)Cl₂] ont pu être isolés et analysés par diffraction des rayons X, permettant de déterminer la structure tridimensionnelle du complexe (Figure 16). Une sélection de paramètres géométriques est rassemblée dans le Tableau 24.

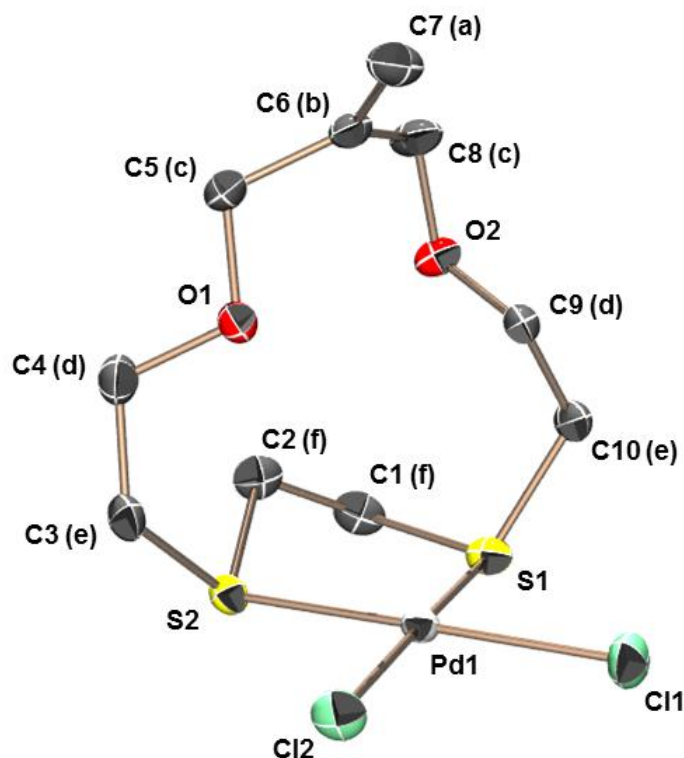


Figure 16 - Structure moléculaire du complexe [Pd(1)Cl₂] (26)

Le palladium est coordonné à l'extérieur du macrocycle de manière bidentate par les deux atomes de soufre. Les deux chlorures en configuration *cis* viennent compléter l'environnement plan carré du métal. Les distances Pd-S et P-Cl sont dans les gammes de valeurs relevées pour des complexes analogues (2.25 à 2.28 Å et 2.31 à 2.33 Å respectivement).^{8,20,21}

Les longueurs des liaisons C-C, C-O et C-S sont comparables aux valeurs moyennes relevées pour des oxathioéthers (C-C : 1.498 Å, C-O : 1.418 Å, C-S : 1.808 Å)²² ainsi qu'aux

²⁰ Blake, A. J.; Freeman, G.; Schröder, M.; Yellowlees, L. J. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 167-168.

²¹ Lucas, C. R.; Liang, W.; Miller, D. O.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4508-4513.

²² Dalley, N. K.; Larson, S. B.; Smith, J. S.; Matheson, K. L.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 463-467.

valeurs observées dans les structures des dérivés *S*-oxydés de **1** que nous avons synthétisés (Chap. III). La symétrie du ligand libre **1** n'est pas conservée. Deux liaisons C-S sur quatre présentent des angles de torsion *gauche* et trois liaisons C-O sur quatre sont en conformation *anti*, ce qui traduit une contrainte sur l'ensemble du cycle, particulièrement sur les chaînons thioéthers.²³

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
Pd(1)-S(1)	2.2660(9)	S(1)-Pd(1)-S(2)	88.21(3)	C(9)-C(10)-S(1)-C(1)	65.73
Pd(1)-S(2)	2.2602(9)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	87.88(4)	C(10)-S(1)-C(1)-C(2)	-86.67
Pd(1)-Cl(1)	2.3214(9)	S(2)-Pd(1)-Cl(2)	90.53(4)	C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	163.11
Pd(1)-Cl(2)	2.3172(9)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	93.25(4)	C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	-14.12
S(1)-C(1)	1.804(4)	C(1)-S(1)-C(10)	106.83(18)	C(3)-C(4)-O(1)-C(5)	177.93
S(1)-C(10)	1.808(4)	C(2)-S(2)-C(3)	103.77(17)	C(4)-O(1)-C(5)-C(6)	-170.73
S(2)-C(2)	1.851(4)	S(1)-C(1)-C(2)	113.6(2)	C(6)-C(8)-O(2)-C(9)	-66.64
S(2)-C(3)	1.837(4)	C(1)-C(2)-S(2)	108.8(3)	C(8)-O(2)-C(9)-C(10)	-158.60
O(1)-C(4)	1.431(4)	S(2)-C(3)-C(4)	117.0(3)	S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	-50.10
O(2)-C(9)	1.414(4)	C(4)-O(1)-C(5)	108.8(3)	S(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-81.22
C(1)-C(2)	1.480(5)	C(3)-C(4)-O(1)	110.8(3)	S(1)-C(10)-C(9)-O(2)	-62.43
C(6)-C(7)	1.312(5)	O(1)-C(5)-C(6)	110.6(3)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	131.85
C(5)-C(6)	1.486(5)	C(5)-C(6)-C(8)	117.5(3)	O(2)-C(8)-C(6)-C(7)	126.70
C(6)-C(8)	1.494(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120.2(4)	-	-
S(1)-S(2)	3.150	C(7)-C(6)-C(8)	122.1(4)	-	-
O(1)-O(2)	3.113	-	-	-	-

Tableau 24 - Paramètres géométriques sélectionnés dans la structure du complexe 26

Le macrocycle présente une structure très repliée autour des atomes coordonnants, avec un angle de torsion de 50.10° pour S(1)-C(1)-C(2)-S(2). Les distances S(1)-S(2) (3.150 Å) et O(1)-O(2) (3.113 Å) sont très voisines, ce qui est surprenant compte tenu des différences de taille et de rigidité entre les enchaînements C(1)-C(2) et C(5)-C(6)-C(8). Ce résultat est la conséquence d'un rapprochement particulier des atomes de soufre afin de réaliser la coordination. La distance S(1)-S(2) de 3.150 Å est du même ordre que celles généralement

²³ Wolf, R. E. Jr.; Hartman, J. R.; Storey, J. M. E.; Foxman, B. M.; Cooper, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4328-4335.

relevées dans des complexes analogues (3.17-3.22 Å).^{20,21} La double liaison qui n'est plus dans le plan moyen du macrocycle (angle d'environ 50°) est aussi une conséquence de cette déformation.

- Spectrométrie de masse

En spectrométrie de masse FAB du complexe **26**, les cations [Pd(**1**)]Cl⁺ (377) et [Pd(**1**)]²⁺ (340) sont détectés. La distribution isotopique du palladium a été observée.

- Spectroscopie infra-rouge

Le spectre IR du complexe **26** montre les bandes caractéristiques des fonctions de l'oxathioéther **1**.

Les bandes d'élongation caractéristiques des liaisons Pd-Cl en conformation *cis*¹⁸ sont attendues vers 340 et 320 cm⁻¹ et se trouvent en dehors du spectre expérimental mesurable sur le spectromètre utilisé.

- Analyse élémentaire

La pureté du complexe **26** a été confirmée par une analyse élémentaire complète (C, Cl, O, Pd, S).

V.1.2 Coordination par les oxathioéthers à cinq (11) et six chaînons (12)

V.1.2.1 Synthèse des complexes $[Pd(11)Cl_2]$ (27) et $[Pd(12)Cl_2]$ (28)

Nous avons d'abord reproduit les conditions qui avaient conduit à la synthèse du complexe **26** (Schéma 84).

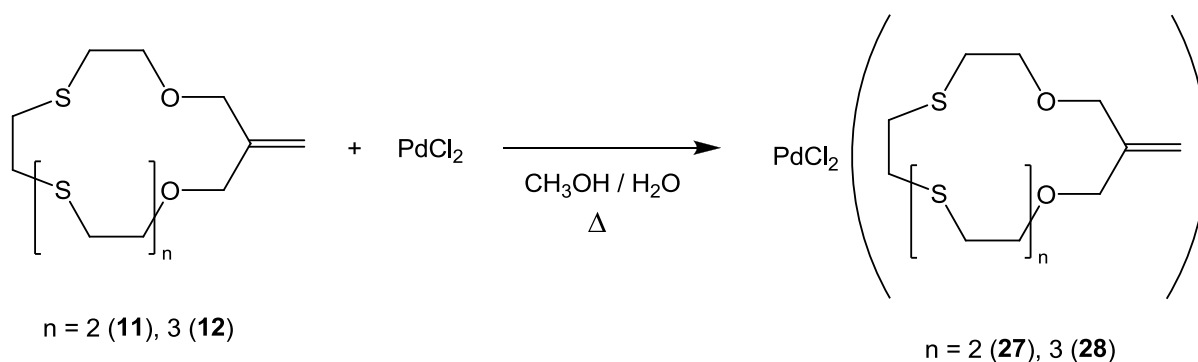


Schéma 84 - Synthèse des complexes 27 et 28 en conditions monophasiques

Après évaporation du solvant, les deux produits se présentaient sous forme de résines orange foncé. Cet aspect a déjà été observé pour un complexe où le palladium est coordonné par deux atomes de soufre d'un ligand en comportant trois au total.⁸

La spectroscopie RMN révèle la disparition complète des produits de départ **11** et **12**. Le rendement en complexe **27** est quantitatif. Par contre, l'analyse du complexe **28** est plus difficile en raison de sa faible solubilité dans les solvants deutérés usuels (chloroforme, acétonitrile, méthanol). La spectrométrie de masse FAB a montré la présence des deux complexes 1:1 $[Pd(11)Cl_2]$ (**27**) et $[Pd(12)Cl_2]$ (**28**).

Les recristallisations n'ayant pas permis d'obtenir des monocristaux, nous avons réalisé une nouvelle synthèse du complexe **27** à partir du protocole expérimental proposé par Yoon *et al.* (Schéma 85). Ce système diphasique avait permis d'obtenir des complexes de palladium sous forme cristalline au niveau de l'interface.⁹

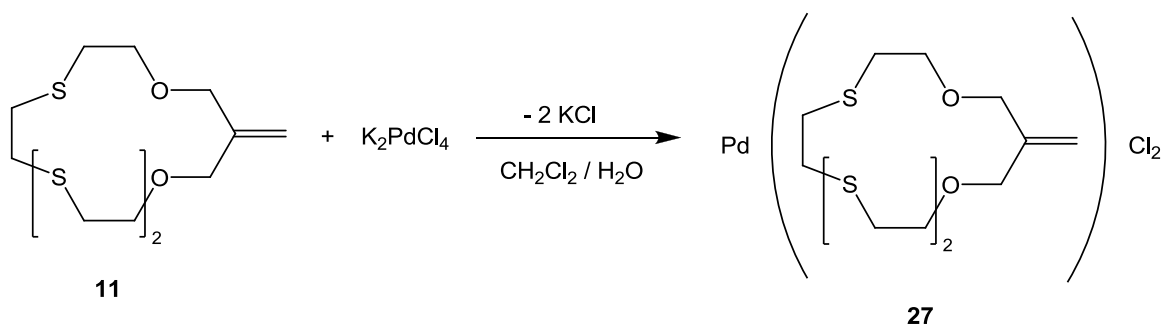


Schéma 85 - Synthèse du complexe 27 en conditions diphasiques

Une coloration progressive de la phase dichlorométhane concomitante avec la formation d'un solide pâle (non-cristallin) entre les phases a effectivement été observée. Le complexe **27** a été obtenu après évaporation de la phase aqueuse dans un mélange avec le chlorure de potassium. L'évaporation lente d'une solution de chloroforme a permis l'obtention de monocristaux pour lesquels l'analyse par diffraction des rayons X a confirmé la coordination du macrocycle sur le palladium.

V.1.2.2 Caractérisation des complexes $[Pd(11)Cl_2]$ (27) et $[Pd(12)Cl_2]$ (28)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Les déplacements chimiques en RMN 1H et ^{13}C du complexe **27** sont donnés ci-dessous (Schéma 86, Tableau 26).

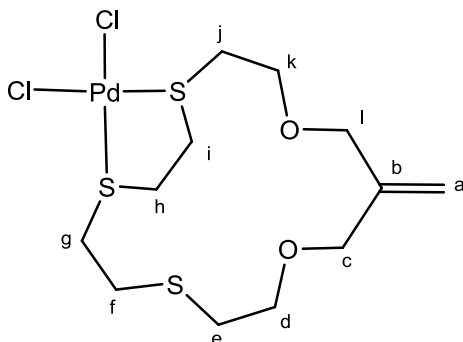


Schéma 86 - Conventions de notation en RMN pour le complexe 27

1H (27)			^{13}C (27)	
δ (ppm)	$\Delta\delta$ (11 \rightarrow 27)		δ (ppm)	$\Delta\delta$ (11 \rightarrow 27)
5.28	0.06	(a1)	117.6	1.6
5.23	0.00	(a2)		
-	-	(b)	141.5	-1.4
4.70-2.60	-	(c, l)	72.0, 71.9	0.5
		(d, k)	72.9, 72.3	1.7, 2.3
		(e, f)	32.0, 31.1	0.5, -0.4
		(g, h, i, j)	38.8, 37.8, 37.3, 37.2	6.0- 4.6

Tableau 25 - Signaux en RMN 1H et ^{13}C ($CDCl_3$) du complexe 27

Il faut noter que dans ce cas les protons H_{a1} et H_{a2} ont chacun un déplacement chimique différent selon leur position relative par rapport au palladium.

En RMN ^{13}C la dissymétrie de la molécule est confirmée par le dédoublement de tous les signaux. Ceux qui correspondent aux carbones les plus éloignés du palladium (C_a à C_f) sont bien visibles et présentent des déplacements chimiques légèrement différents de ceux du macrocycle de départ **11**, tandis que les signaux des carbones les plus proches du métal (C_g à C_j) sont moins bien résolus et plus déblindés.

- Diffraction des rayons X

La structure du complexe **27** a été confirmée par une étude cristallographique et les paramètres géométriques caractéristiques sont donnés dans le Tableau 26. L'unité asymétrique contient deux formes cristallographiques très voisines, l'une d'entre elle est représentée, sans les molécules de solvant (Figure 17).

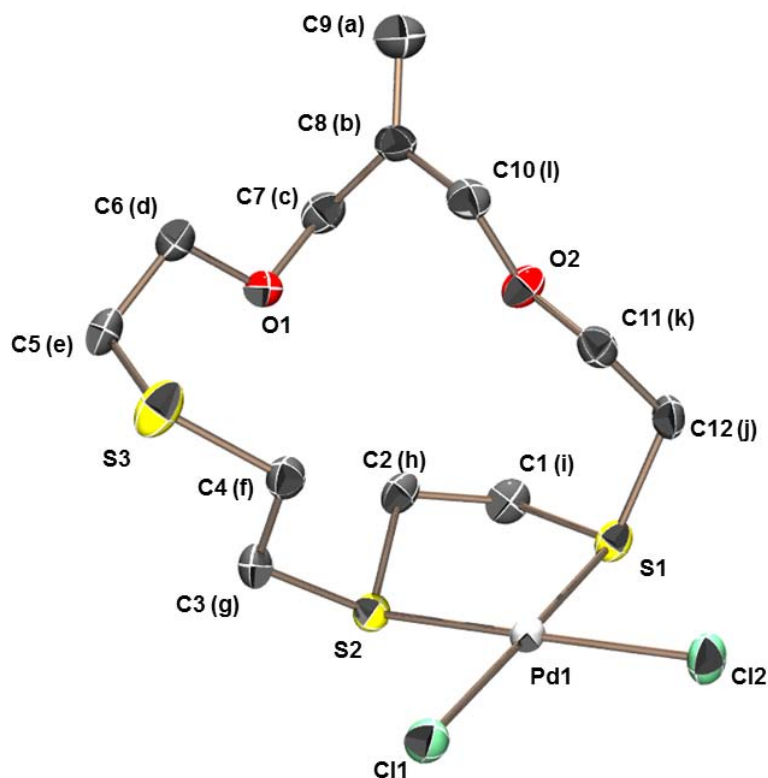


Figure 17 - Structure moléculaire du complexe 27

Le palladium est coordonné par deux atomes de soufre et deux atomes de chlore en conformation *cis* dans un environnement plan carré très similaire à celui du complexe [Pd(1)Cl₂] **26** (V.1.1.2).

Les longueurs des liaisons C-C, C-O et C-S dans la molécule organique sont conformes à ce qui a été observé pour un oxathioéther.²² La structure du macrocycle est dissymétrique, avec une partie repliée autour des deux atomes de soufre voisins pour permettre la coordination exodentate du palladium et une autre partie un peu moins contrainte contenant l'atome de soufre non-coordonnant.

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
Pd(1)-S(1)	2.2642(8)	S(1)-Pd(1)-S(2)	88.59(3)	C(11)-C(12)-S(1)-C(1)	66.93
Pd(1)-S(2)	2.2594(8)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	86.66(3)	C(12)-S(1)-C(1)-C(2)	-89.36
Pd(1)-Cl(1)	2.3203(8)	S(2)-Pd(1)-Cl(2)	89.65(3)	C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	161.43
Pd(1)-Cl(2)	2.3281(8)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	95.07(3)	C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	-69.06
S(1)-C(1)	1.823(3)	C(1)-S(1)-C(12)	106.09(15)	C(3)-C(4)-S(3)-C(5)	-68.30
S(1)-C(12)	1.815(3)	C(2)-S(2)-C(3)	100.67(14)	C(4)-S(3)-C(5)-C(6)	-65.70
O(1)-C(7)	1.432(3)	C(4)-S(3)-C(5)	103.92(5)	C(5)-C(6)-O(1)-C(7)	173.40
O(1)-C(6)	1.418(4)	S(1)-C(1)-C(2)	109.07(2)	C(6)-O(1)-C(7)-C(8)	71.89
C(1)-C(2)	1.508(4)	C(1)-C(2)-S(2)	113.7(2)	C(8)-C(10)-O(2)-C(11)	179.71
C(3)-C(4)	1.518(4)	S(3)-C(5)-C(6)	116.9(2)	C(10)-O(2)-C(11)-C(12)	-167.12
C(8)-C(9)	1.324(5)	C(6)-O(1)-C(7)	113.0(2)	S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	-47.09
C(7)-C(8)	1.483(5)	C(5)-C(6)-O(1)	108.3(2)	S(2)-C(3)-C(4)-S(3)	169.38
C(8)-C(9)	1.495(5)	O(1)-C(7)-C(8)	113.8(3)	S(3)-C(5)-C(6)-O(1)	76.44
S(1)-S(2)	3.159	C(7)-C(8)-C(9)	122.07(3)	O(2)-C(11)-C(12)-S(1)	-80.13
S(2)-S(3)	4.439	C(7)-C(8)-C(10)	116.5(3)	O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-132.23
-	-	S(2)-C(8)-C(9)	174.66	O(2)-C(10)-C(8)-C(9)	128.75

Tableau 26 - Paramètres géométriques sélectionnés pour le complexe 27

La coordination bidentate par les deux atomes de soufre oriente l'enchaînement S(1)-C(1)-C(2)-S(2) selon un angle (47.09°) similaire à celui observé dans le complexe **26** (49.64°). Par contre la conformation des chaînons thioéthers sur l'ensemble du macrocycle est moins contrainte, avec cinq liaisons C-S sur six en conformation *gauche* - contre deux sur quatre dans **26** - et un angle de torsion *anti* de 169.38° pour S(2)-C(3)-C(4)-S(3). L'axe de la double liaison passe par l'atome S(2) comme le montre l'angle S(2)-C(8)-C(9) de 174.66° . En raison de sa plus grande taille qui réduit les tensions de cycle, le macrocycle **11** semble donc adopter une conformation plus proche de la conformation idéale pour les enchaînements thioéthers.

La coordination par les deux atomes de soufre les plus éloignés S(1) et S(3) n'a pas été observée, elle est probablement défavorisée par les contraintes stériques du macrocycle.

Ce type de coordination exodentate par deux atomes de soufre voisins par un macrocycle comportant davantage d'atomes de soufre a été décrit également dans le cas des thioéthers couronnes.²⁰ La structure du complexe **27** peut-être rapprochée de celle d'un complexe décrit précédemment, dans lequel le ligand comporte deux groupement aryles.²⁴ Le chlorure de palladium(II) rend difficilement envisageable la coordination par un ou plusieurs atomes de soufre supplémentaires sans un clivage préalable des liaisons Pd-Cl.^{8,24,25}

- Spectrométrie de masse

L'analyse en spectrométrie de masse FAB des complexes **27** et **28** présente les fragments caractéristiques $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}]^+$ (**27** : 437; **28** : 497) et $[\text{Pd}(\text{L})]^{2+}$ (**27** : 400; **28** : 460), ainsi que la distribution isotopique du palladium.

- Spectrométrie infra-rouge

Les bandes caractéristiques du macrocycle **11** se retrouvent lors de l'analyse du complexe **27** par IR.

- Analyse élémentaire

Le complexe **27** a été caractérisé par analyse élémentaire (C,H).

²⁴ Yoon, I; Seo, J.; Lee, J-E.; Park, K.-M.; Kim, J. S.; Lah, M. S.; Lee, S. S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3487-3489.

²⁵ Blake, A. J.; Gould, R. O.; Lavery, A. J.; Schröder, M. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 282-823.

V.1.3 Coordination par les oxathioéthers hydroxylés (17) et benzylé (23)

V.1.3.1 Synthèse des complexes $[Pd(17)Cl_2]$ (29) et $[Pd(23)Cl_2]$ (30)

Nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que précédemment pour le complexe **26** (V.1.1).

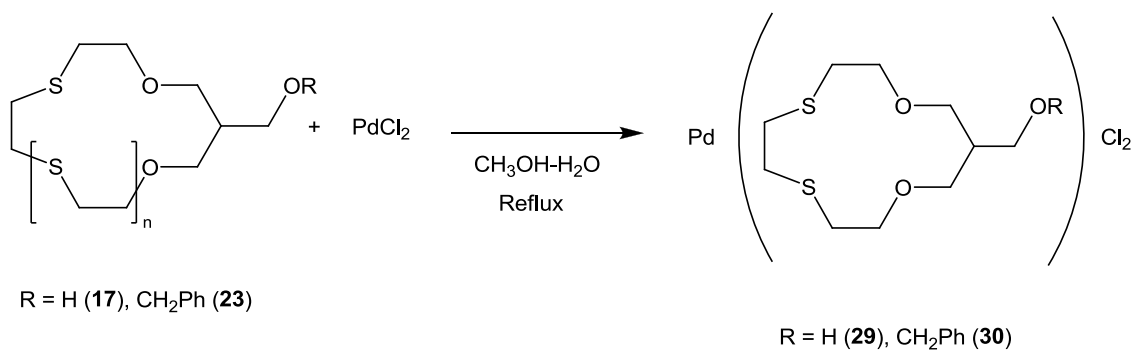


Schéma 87 - Synthèse des complexes 29 et 30

Dans les deux cas, des solides jaune-orange ont été obtenus après évaporation des solvants, avec un bon rendement pour le complexe $[Pd(17)Cl_2]$ **29** (80%) et un rendement plus modéré pour $[Pd(23)Cl_2]$ **30** (36%).

V.1.3.2 Caractérisation des complexes $[Pd(17)Cl_2]$ (29) et $[Pd(23)Cl_2]$ (30)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Les complexes **29** et **30** présentent de nombreuses similitudes avec le complexe **26**, néanmoins la présence d'un carbone tertiaire (C_b) génère deux isomères selon la position du métal par rapport au proton H_b (Schéma 88).

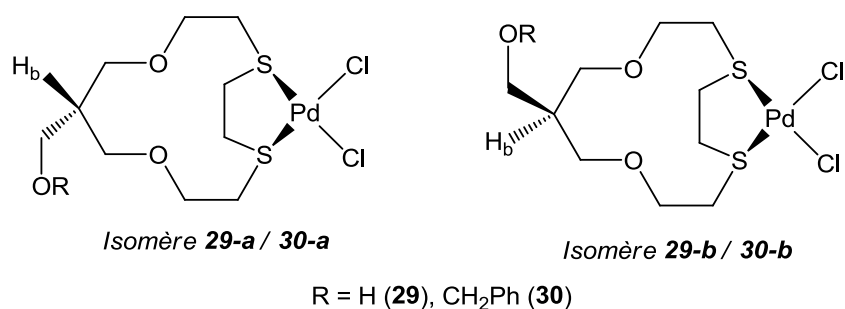


Schéma 88 - Formes stéréoisomères des complexes 29 et 30

Les signaux correspondant aux protons et carbones des complexes **29** et **30** ont été attribués (Schéma 89, Tableau 27) à l'aide d'analyses bidimensionnelles (COSY, HSQC).

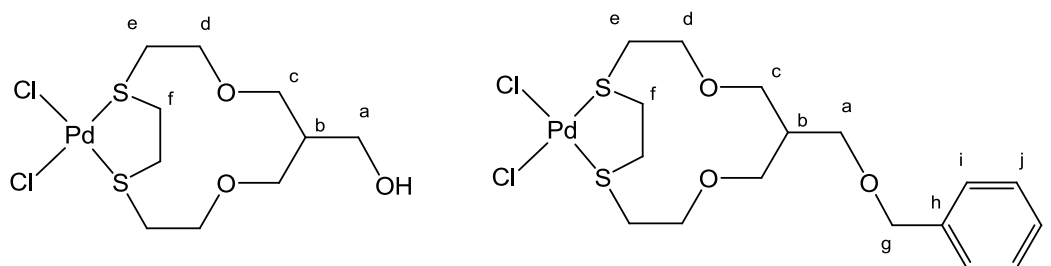


Schéma 89 - Conventions de notation en RMN pour les complexes **29** et **30**

^1H (29)		^1H (30)			^{13}C (29)		^{13}C (30)	
δ maj. (ppm)	δ min. (ppm)	δ maj. (ppm)	δ min. (ppm)		δ maj. (ppm)	δ min. (ppm)	δ maj. (ppm)	δ min. (ppm)
3.53	3.48	3.51	3.40	(a)	60.6	60.9	68.2	69.3
~ 2.2	~ 2.2	2.40-2.20	2.30-2.20	(b)	40.3	42.8	38.4	41.4
3.75	3.85-3.75	4.00-3.50	4.00-3.50	(c1)	72.6	73.0	73.8	75.2
	3.70-3.50			(c2)				
4.47	4.39	4.70-4.64	4.70-4.64	(d1)	69.9	70.2	71.7	72.0
3.83	3.92	4.00-3.50	4.00-3.50	(d2)				
3.42	3.38	4.00-3.50	4.00-3.50	(e1)	36.9	37.0	38.0	38.1
2.90-2.73	2.90-2.73	2.82-2.72	2.82-2.72	(e2)				
3.85-3.60	3.85-3.60	4.00-3.50	4.00-3.50	(f1)	38.9	39.2	39.6	40.0
3.07-2.90	3.07-2.90	3.10-2.95	3.10-2.95	(f2)				
-	-	4.54	4.51	(g)	-	-	73.2	73.4
-	-	-	-	(h)	-	-	137.9	138.8
-	-	7.44-7.30	7.44-7.30	(i, j, k)	-	-	128.4-127.6	128.5-127.7

Tableau 27 - Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C des complexes **29** (CD_3CN) et **30** (CDCl_3)

L'intégration des signaux en RMN du proton indique que les proportions des deux structures isomères sont voisines, de l'ordre de 55/45.

En raison de la présence de ces deux composés dont les déplacements chimiques sont légèrement différents, les systèmes de protons sont difficiles à élucider complètement.

En particulier, le groupe de protons entre 4.00 et 3.50 ppm ($H_{c, d2, e1, f1}$) n'a pas été séparé dans l'analyse du complexe **30**. Néanmoins, les variations de déplacement chimique et multiplicités observées dans le complexe **26** se retrouvent (systèmes AB pour H_c , AGMY pour H_d et H_e , etc.), traduisant l'influence de la coordination du palladium.

Les variations de déplacement chimique en RMN du carbone sont cohérentes avec les observations réalisées sur le complexe **26** : les carbones C_e et C_f voisins des sulfures coordonnants sont fortement déblindés ($\Delta\delta > 6$ ppm), tandis que la partie de la molécule plus éloignée subit des changements plus modérés ($\Delta\delta < 5$ ppm).

En RMN du proton et du carbone, les similitudes entre les signaux des deux parties macrocycliques sont très nettes, ce qui indique un mode de coordination très analogue. La partie fonctionnalisée (hydroxyle ou benzyloxy) n'est pas affectée par la coordination dans les deux complexes, ce qui indique une absence de participation à la coordination du métal.

- Diffraction des rayons X

L'évaporation lente d'une solution de **30** dans le chloroforme a conduit à des monocristaux jaunes en forme de plaques pour lesquels l'analyse par diffraction des rayons X a révélé la structure tridimensionnelle du complexe sous deux formes isomériques **30-a** et **30-b** (Figure 18, Figure 19). Les paramètres géométriques caractéristiques ont été déterminés (Tableau 28).

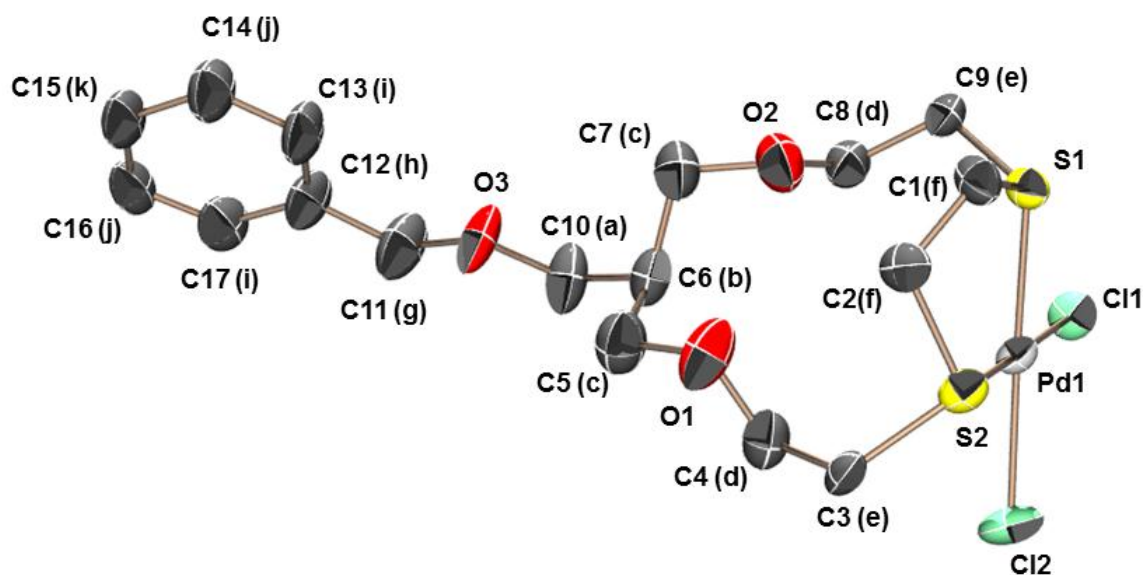


Figure 18 - Structure moléculaire du complexe 30-a

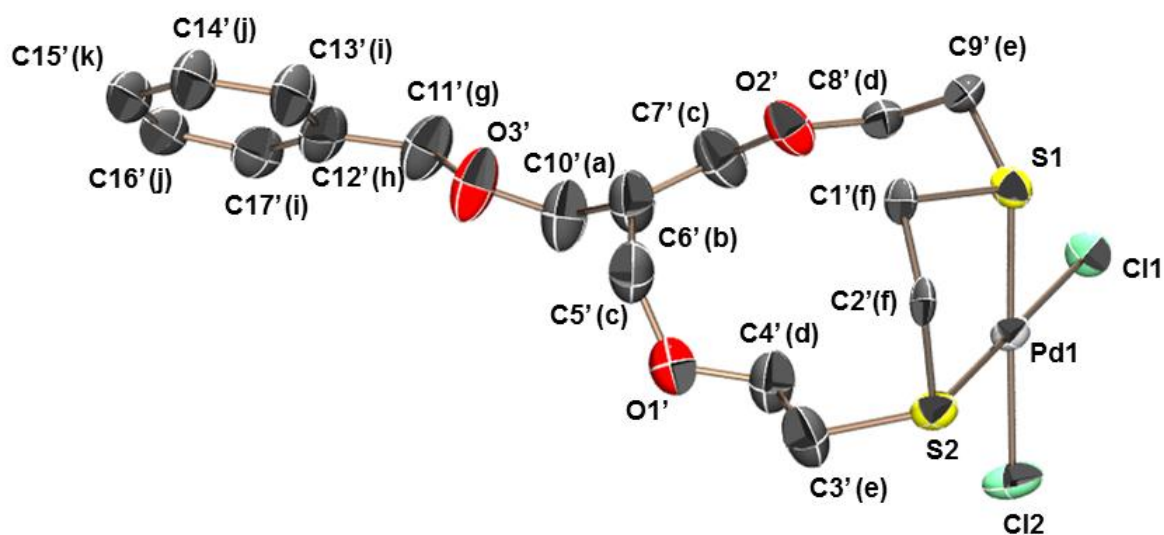


Figure 19 - Structure moléculaire du complexe 30-b

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
Pd(1)-S(1)	2.2582(9)	S(1)-Pd(1)-S(2)	88.67(4)	C(1)-S(1)-C(9)-C(8)	-78.97
Pd(1)-S(2)	2.2733(11)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.25(4)	C(2)-C(1)-S(1)-C(9)	94.01
Pd(1)-Cl(1)	2.3303(11)	S(2)-Pd(1)-Cl(2)	89.20(4)	C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	157.43
Pd(1)-Cl(2)	2.3149(10)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	92.82(4)	C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	61.64
S(1)-C(1)	1.835(7)	C(1)-S(1)-C(9)	108.1(4)	C(3)-C(4)-O(1)-C(5)	-168.19
S(1)-C(9)	1.798(9)	C(2)-S(2)-C(3)	100.8(3)	C(4)-O(1)-C(5)-C(6)	-89.25
S(2)-C(2)	1.802(6)	C(2)-C(1)-S(1)	115.0(5)	C(6)-C(7)-O(2)-C(8)	75.65
S(2)-C(3)	1.832(7)	C(1)-C(2)-S(2)	109.6(5)	C(7)-O(2)-C(8)-C(9)	157.61
O(1)-C(4)	1.412(9)	C(4)-O(1)-C(5)	107.6(8)	S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	47.78
O(1)-C(5)	1.485(9)	O(1)-C(4)-C(3)	111.1(7)	S(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-75.00
O(2)-C(7)	1.429(9)	O(1)-C(5)-C(6)	111.4(7)	S(1)-C(9)-C(8)-O(2)	74.03
O(2)-C(8)	1.406(9)	C(5)-C(6)-C(7)	110.9(7)	C(5)-C(6)-C(7)-O(2)	83.59
C(1)-C(2)	1.481(9)	C(5)-C(6)-C(10)	107.9(7)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-89.25
C(3)-C(4)	1.506(9)	C(7)-C(6)-C(10)	112.5(7)	O(2)-C(7)-C(8)-C(10)	-155.45
C(8)-C(9)	1.522(10)	C(1')-S(1)-C(9')	100.7(6)	O(1)-C(5)-C(8)-C(10)	174.88
S(1)-S(2)	3.167	C(2')-S(2)-C(3')	103.2(6)	S(1)-C(1')-C(2')-S(2)	-60.72
O(1)-O(2)	2.951	C(5')-C(6')-C(7')	122.3(10)	S(2)-C(3')-C(4')-O(1)	-151.60
C(1')-C(2')	1.523(11)	C(5')-C(6')-C(10')	119.1(12)	O(2)-C(8')-C(9')-S(1)	-41.93
O(1')-O(2')	3.627	C(7')-C(6')-C(10')	108.6(10)	O(1)-C(5')-C(8')-C(10')	73.16

Tableau 28 - Paramètres géométriques sélectionnés pour la structure des complexe 30-a et 30-b

Le palladium est coordonné par les deux atomes de soufre dans un environnement plan carré complété par deux atomes de chlore en conformation *cis*. Cette structure est très voisine de celles observées dans les complexe **26** et **27** ainsi que dans la littérature (V.1.1.2 et V.1.2.2).

Les longueurs de liaisons C-S, C-O et C-C ainsi que les angles correspondent à la nature du macrocycle.²² L'enchaînement S(1)-C(1)-C(2)-S(2) présente un angle de 47.78° ou de 60.72°, soit la conformation *gauche* généralement adoptée dans ces complexes bidentates. Les quatre hétéroatomes du macrocycle sont coplanaires.

A l'état solide, le complexe **30** se présente sous deux formes cristallographiques correspondants aux deux isomères de configuration **30-a** et **30-b** précédemment distingués en

solution par spectroscopie RMN (Schéma 88). Ces deux structures sont présentes en proportions à peu près équivalentes dans le cristal analysé. Excepté la configuration relative du carbone C(6)/C(6') par rapport à l'atome de palladium, elles diffèrent essentiellement dans les détails de la structure spatiale du macrocycle **23** : **30-a** présente une conformation de type "chaise" assez repliée tandis que **30-b** est dans une conformation assez plane dans laquelle la cavité macrocyclique est davantage ouverte. Ceci est visible notamment au niveau des distances O(1)-O(2) (2.951 Å) et O(1')-O(2') (3.627 Å), des angles C(5)-C(6)-C(7) (107.9°) et C(5')-C(6')-C(7') (122.3°) ainsi que des angles de torsion de S(1)-C(1)-C(2)-S(2) (47.78°) et S(1)-C(1')-C(2')-S(2) (60.72°). La proximité entre le métal et le groupement benzyloxy est relativement plus grande dans l'isomère **30-b** que dans **30-a** et la répulsion stérique qui en découle explique peut-être la conformation plus déployée du macrocycle dans cette structure, qui se traduit aussi par une distance Pd(1)-C(6') (5.5 Å) supérieure à Pd(1)-C(6) (5.0 Å).

- Spectrométrie de masse

En spectroscopie de masse FAB, des fragments caractéristiques [(Pd(L))Cl]⁺ (**29** : 395; **30** : 485) et [(Pd(L))]²⁺ (**29** : 358; **30** : 448) ont été observés. Les pics présentent la répartition isotopique du palladium.

- Spectroscopie infra-rouge

Les bandes caractéristiques de la structure des macrocycle **17** et **23** se retrouvent lors de l'analyse des complexes **29** et **30** par spectroscopie IR.

- Analyse élémentaire

La pureté du complexe **30** a été confirmée par analyse élémentaire (C, H).

V.2 Complexes de ruthénium (II)

V.2.1 Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\mathbf{1})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (**31**)

Le ruthénium a été fréquemment coordonné par des thioéthers couronnés via des liaisons endo ou exocycliques.^{10,11} En présence d'oxathioéthers couronnés à quinze ou dix-huit chaîons disoufrés, seule la coordination bidentate par les atomes de soufre avait été observée.^{12,18,26} Néanmoins, la complexation par un atome d'oxygène a été exceptionnellement rapportée dans le cas d'un cycle de petite taille à onze chaîons comportant un groupement aromatique (Schéma 90).¹³

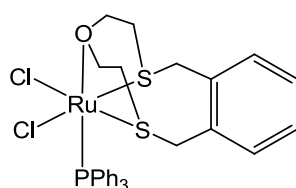


Schéma 90 - Complexe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{ODT}[9]\text{OC})]$

Nous avons réalisé la synthèse du complexe **31** par réaction de l'oxathioéther **1** sur le tris-(triphénylphosphine)-dichlororuthénium (II) en utilisant les conditions opératoires décrites par Bell *et al.* (Schéma 91).¹²

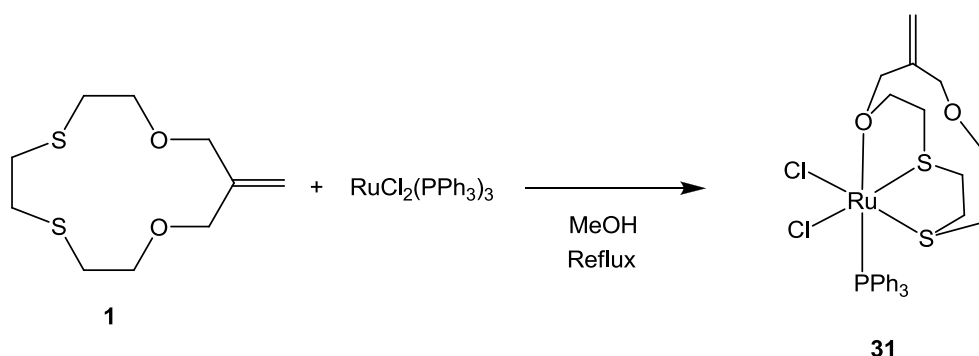


Schéma 91 - Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\mathbf{1})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (**31**)

Le complexe se présente sous la forme d'une poudre jaune et a été isolé avec un bon rendement (82%). L'utilisation du mélange méthanol-eau 1/1 comme solvant a conduit au même composé avec une conversion similaire, mais le produit obtenu contenait des traces de complexe de départ $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

²⁶ Blake, A. J.; Radek, C.; Schröder, M. *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 1401-1403.

V.2.2 Caractérisation du complexe [Ru(1)(PPh₃)Cl₂] (31)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Les déplacements chimiques des protons et carbones dans le complexe **31** ont été attribués à l'aide d'expériences bidimensionnelles (COSY, HSQC).

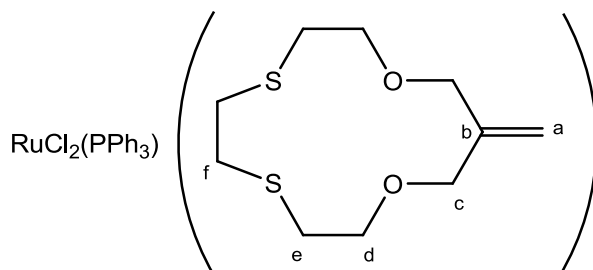


Schéma 92 - Conventions de notation en RMN pour le complexe 31

¹ H (26)			¹³ C (26)	
δ (ppm)	Δδ (1→31)		δ (ppm)	Δδ (1→31)
5.19	-0.04	(a)	120.0	2.2
-	-	(b)	141.9	-1.0
5.31-5.14	1.17	(c1)	73.9	1.6
4.11	0.05	(c2)		
4.40-4.20	0.54	(d1)	68.7	-3.7
3.89-3.80	0.09	(d2)		
3.47-3.32	0.65	(e1)	33.6	2.4
3.53-2.37	-0.30	(e2)		
2.70-2.51	-0.33	(f1)	35.9	3.1
1.99-1.78	-1.05	(f2)		
7.31-7.33	-	PPh₃	135.8, 133.8, 129.2, 127.5	-
7.99-7.92				

Tableau 29- Déplacements chimiques en RMN ¹H et ¹³C (CDCl₃) du complexe 31

Les déplacements chimiques des protons sont fortement perturbés par la coordination du ruthénium, et la plupart des signaux apparaissent sous forme de multiplets (Figure 20).

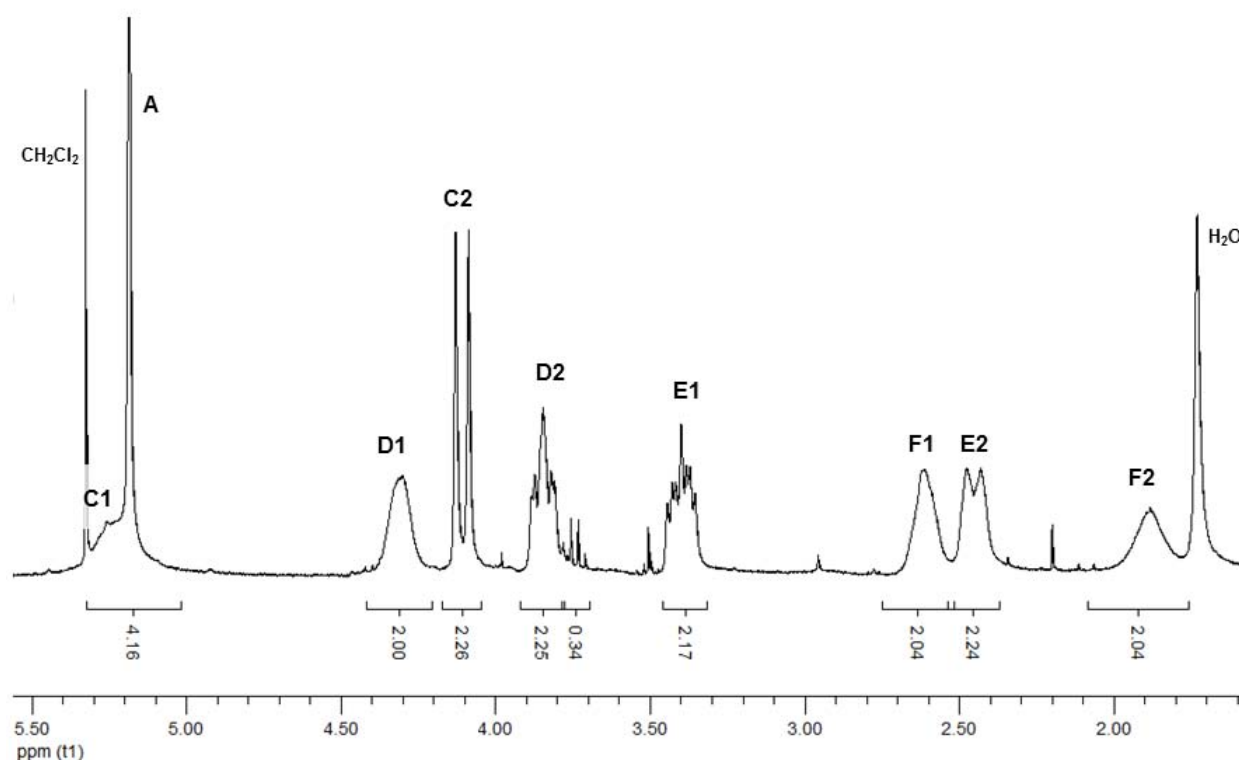


Figure 20 - Sélection de signaux en RMN ^1H (CDCl_3) du complexe 31

Les protons H_d , H_e et H_f deviennent inéquivalents deux à deux et apparaissent comme deux multiplets de déplacements chimiques très différents. Le fait le plus marquant est la présence de deux signaux pour les protons H_c dont l'un est fortement déblindé (5.31-5.14 ppm) et l'autre apparaît comme un doublet, ce qui paraît incompatible avec les variations de déplacements chimiques observés pour une simple coordination bidentate par les atomes de soufre,¹² ou avec ce que nous avons constaté lors de la coordination du palladium (V.1). D'autre part, l'intégration des protons aromatiques indique que la triphénylphosphine et le ligand **1** sont présents en proportions 1:1, ce qui serait en accord avec une coordination supplémentaire par un atome d'oxygène.

En spectroscopie RMN du carbone des variations de déplacement chimique sont observées par rapport à l'oxathioéther **1**, mais celles-ci sont relativement modérées ($\Delta\delta < 5$ ppm). Ce phénomène a déjà été observé lors de la synthèse de complexes bidentates de ruthénium¹² et doit donc s'expliquer par le comportement électronique du métal, modérément électroattracteur à cet état d'oxydation et dans cet environnement. Pour le

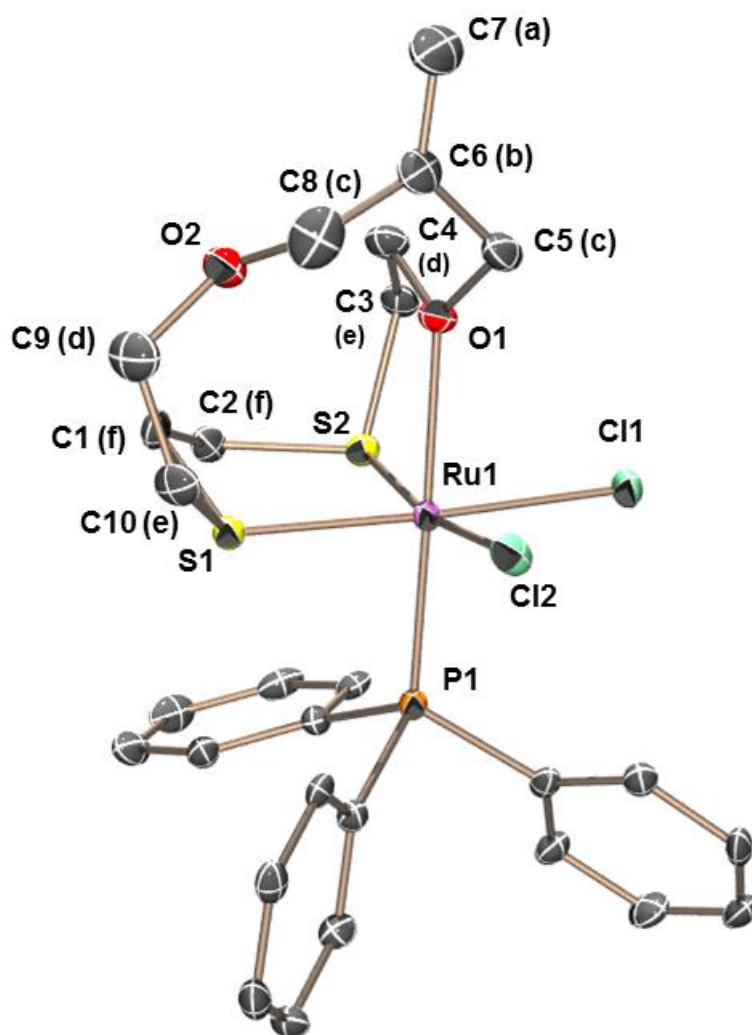


Figure 21 - Structure moléculaire du complexe 31

Le ruthénium est coordonné par les deux atomes de soufre S(1) et S(2) et un atome d'oxygène O(1). Les deux chlores et le phosphore viennent compléter un environnement octaédrique légèrement déformé. Cette coordination est dite *faciale* puisque les trois atomes du même ligand **1** occupent une même face de l'octaèdre. L'atome d'oxygène liant O(1) est placé sur l'un des sommets de l'octaèdre, tandis que S(1) et S(2) occupent deux positions équatoriales.

Les distances Ru-Cl, Ru-S et Ru-O(1) et les angles autour de l'atome de ruthénium sont peu différents de ceux observés dans le complexe analogue (Schéma 90).¹³ La longue distance Ru(1)-O(2) de 4.056 Å confirme qu'un seul des deux atomes d'oxygène est en interaction avec le métal.

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
Ru(1)-S(1)	2.3050(12)	S(1)-Ru(1)-S(2)	86.10(4)	C(9)-C(10)-S(1)-C(1)	-22.85
Ru(1)-S(2)	2.2982(12)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	86.81(5)	C(10)-S(1)-C(1)-C(2)	168.85
Ru(1)-Cl(1)	2.4381(12)	S(1)-Ru(1)-O(1)	95.19(8)	C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	-81.48
Ru(1)-Cl(2)	2.4232(12)	S(2)-Ru(1)-O(1)	80.28(8)	C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	74.24
Ru(1)-O(1)	2.281(3)	S(1)-Ru(1)-P(1)	85.18(4)	C(3)-C(4)-O(1)-C(5)	142.30
Ru(1)-P(1)	2.2474(13)	S(2)-Ru(1)-P(1)	94.65(5)	C(4)-O(1)-C(5)-C(6)	65.00
Ru(1)-O(2)	4.056	O(1)-Ru(1)-P(1)	174.87(9)	C(6)-C(8)-O(2)-C(9)	165.10
S(1)-C(1)	1.823(5)	C(1)-S(1)-C(10)	103.1(2)	C(8)-O(1)-C(9)-C(10)	-79.89
S(1)-C(10)	1.835(5)	C(2)-S(2)-C(3)	101.6(2)	S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	-46.11
O(1)-C(4)	1.439(5)	C(4)-O(1)-C(5)	113.8(3)	S(2)-C(3)-C(4)-O(1)	44.92
O(1)-C(5)	1.438(6)	C(8)-O(2)-C(9)	116.0(4)	S(1)-C(10)-C(9)-O(2)	-58.61
C(1)-C(2)	1.528(6)	S(1)-C(1)-C(2)	108.6(3)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-122.08
C(9)-C(10)	1.477(7)	C(1)-C(2)-S(2)	114.0(3)	O(2)-C(8)-C(6)-C(7)	104.48
C(6)-C(7)	1.319(7)	C(5)-C(6)-C(7)	122.3(6)	-	-
C(5)-C(6)	1.492(7)	C(7)-C(6)-C(8)	122.2(6)	-	-
S(1)-S(2)	3.142	C(5)-C(6)-C(8)	115.4(5)	-	-

Tableau 30 - Paramètres géométriques sélectionnés pour le complexe **31**

Les longueurs de liaisons C-S, C-O et C-C et leurs angles sont dans la moyenne de ce qui a été décrit pour ce type de macrocycle.²² Le macrocycle **1** présente une conformation doublement repliée, au niveau des enchaînements S(1)-C(1)-C(2)-S(2) et C(4)-O(1)-C(5)-C(6). L'angle de torsion *gauche* de S(1)-C(1)-C(2)-S(2) (46.11°) est nettement plus faible que celui relevé dans les complexes bidentates (57-58°).^{12,26} Ceci est dû au repliement autour de l'atome O(1) nécessaire pour coordonner le métal, lequel se traduit aussi par un angle de torsion faible autour de S(2)-C(3)-C(4)-O(1) (44.92°). La double liaison est parallèle à l'axe P(1)-Ru(1)-O(1).

- Spectrométrie de masse

En spectroscopie de masse FAB, un cation caractéristique du complexe **31** est observé : $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\mathbf{1})]^+ = 633$. Il présente la répartition isotopique caractéristique du ruthénium.

- Spectrométrie infra-rouge

Les bandes caractéristiques des fonctions éther et alcène du macrocycle de départ **1** ainsi que de la triphénylphosphine (3050, 1571, 1292, 538 cm^{-1}) sont visibles lors de l'analyse par IR du complexe **31**.

Les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Ru-Cl¹¹ sont attendues vers à 270 et 250 cm^{-1} , en dehors de la gamme de mesure du spectromètre.

- Analyse élémentaire

La pureté du complexe **31** a été confirmée par analyse élémentaire (C, H).

V.3 Complexes de cuivre (I)

V.3.1 Synthèse de réseaux polymériques organométalliques (32, 33)

Les rappels bibliographiques détaillés dans le premier chapitre (I.2.2.2) ont montré que les liaisons exodentates entre le cuivre (I) et les atomes de soufre permettent d'envisager la construction de réseaux polymériques organométalliques de une à trois dimensions.^{14,17,27,28} De tels réseaux peuvent servir d'hôte pour d'autres cations via la complexation endocyclique dans le macrocycle^{29,30} et présentent un intérêt pour les nanosciences et la chimie supramoléculaire.¹⁷ Les oxathioéthers disoufrés sont souvent utilisés puisqu'ils permettent la construction de polymères avec un bon contrôle, ces macrocycles ne pouvant normalement former que deux liaisons exodentates.

A partir de l'oxathioéther disoufré (**L**, Schéma 94), les conditions de synthèse proposées par Lee *et al.* avaient permis d'obtenir soit des complexes 2:2, soit une chaîne polymérique selon le choix du contre-anion (bromure ou iodure).⁹

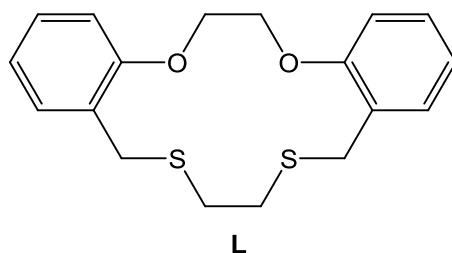


Schéma 94 - Formule développée du ligand **L**

Dans un premier temps, nous cherchions à caractériser le comportement coordonnant de l'oxathioéther **1** vis-à-vis du cuivre (I) dans un complexe discret, nous avons donc réalisé la réaction de ce composé avec le bromure cuivreux dans un mélange acétonitrile / dichlorométhane à basse température (Schéma 95).

²⁷ Heller, M.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1869-1874.

²⁸ Jo, M.; Seo, J.; Lindoy, L. F.; Lee, S. S. *Dalton Trans.* **2009**, 6096-6098.

²⁹ Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1305-1310.

³⁰ Heller, M.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1589-1595.

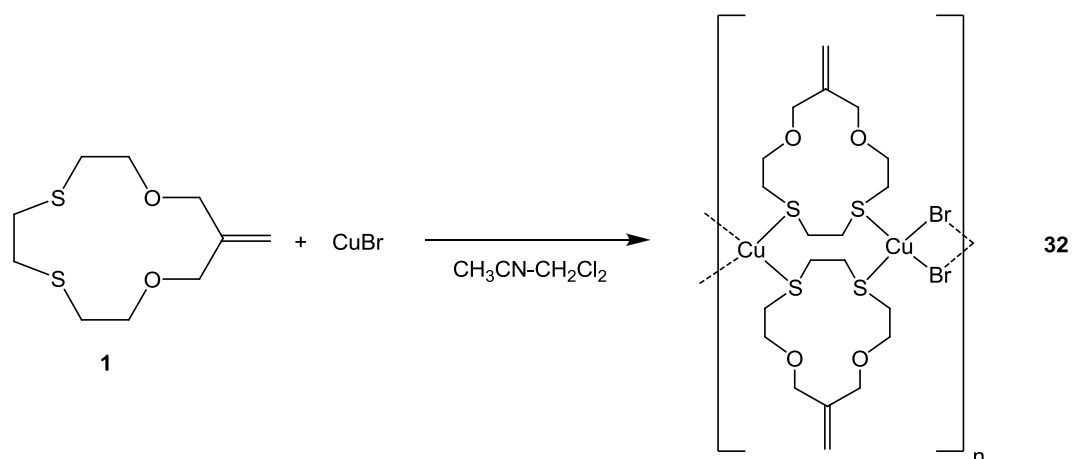


Schéma 95 - Synthèse du polymère 32

Après évaporation lente des solvants à température ambiante, des cristaux incolores de polymère monodimensionnel **32** ont été obtenus avec un rendement quantitatif. L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation d'une chaîne polymérique double brin (Figure 22). Aucun complexe discret n'a été observé. L'encombrement stérique latéral important des groupes aryles dans l'oxathioéther utilisé par Lee *et al.* (**L**, Schéma 94) est absent de notre composé **1**, ce qui peut expliquer que la formation du polymère soit favorisée.

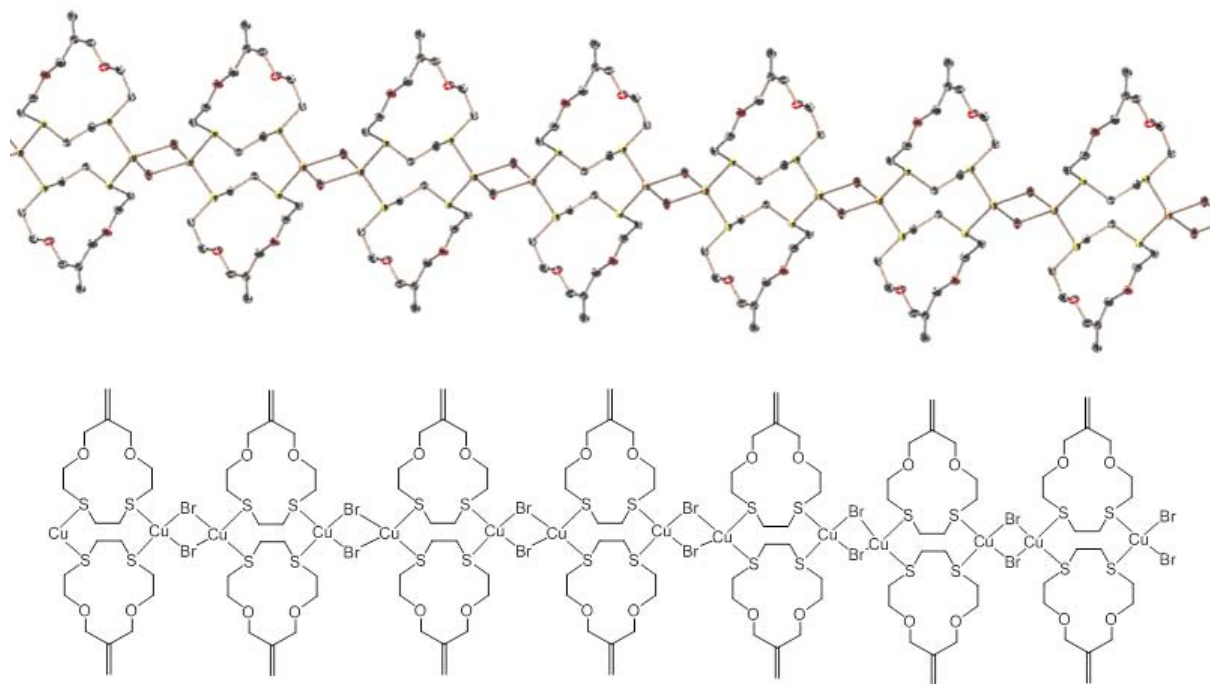


Figure 22 - Structure polymérique et représentation schématique du complexe 32

La plupart des réseaux polymériques cuivreux de ce type ont été obtenus à partir de l'iodure de cuivre ou de thiocyanates, plus rarement à partir du bromure de cuivre (I). Un polymère analogue a été préparé récemment avec le chlorure de cuivre (I).²⁸

Les macrocycles sont aussi intéressants pour la construction de ce type de réseaux en tant qu'espaceur ("spacer") liants dans le polymère.²⁷ Nous avons décidé de faire réagir l'oxathioéther à huit chaînons **2** sur le bromure cuivreux (Schéma 96), la présence de deux motifs S-C-C-S de part et d'autre du cycle permettant dans ce cas d'envisager la formation d'un réseau bidimensionnel.

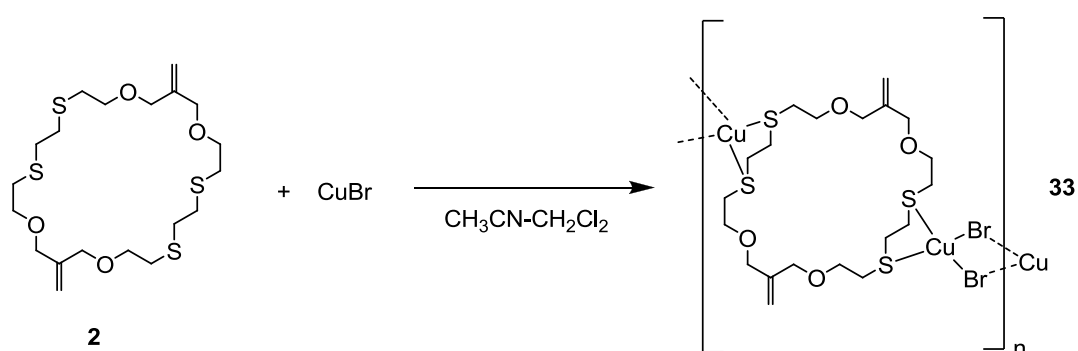


Schéma 96 - Synthèse du polymère 33

La réaction de l'oxathioéther **2** avec deux équivalents de bromure cuivreux n'a pas permis de caractériser un polymère 2:1, lequel aurait pu adopter le même mode de coordination que **32**. Par contre, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (1 équivalent de CuBr / mole de ligand **2**), des cristaux incolores de polymère **33** ont été isolés avec un rendement quantitatif. Peut-être en raison du défaut de métal, mais aussi de l'encombrement stérique du macrocycle, un mode de coordination différent est observé dans le polymère **32** : chaque atome de cuivre est coordonné simultanément par les deux soufres voisins, les ponts Cu-Br assurant l'extension du polymère entre les macrocycles (Figure 23).

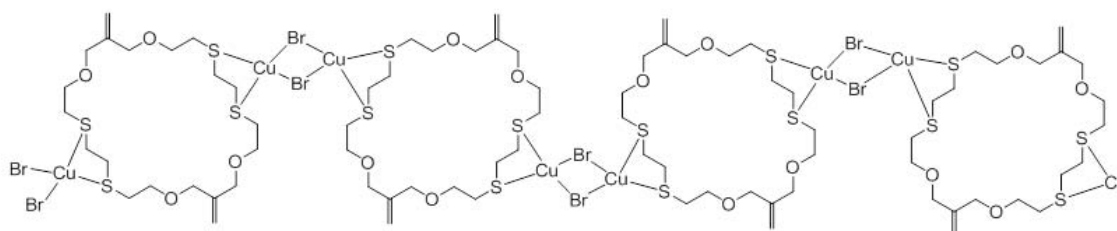
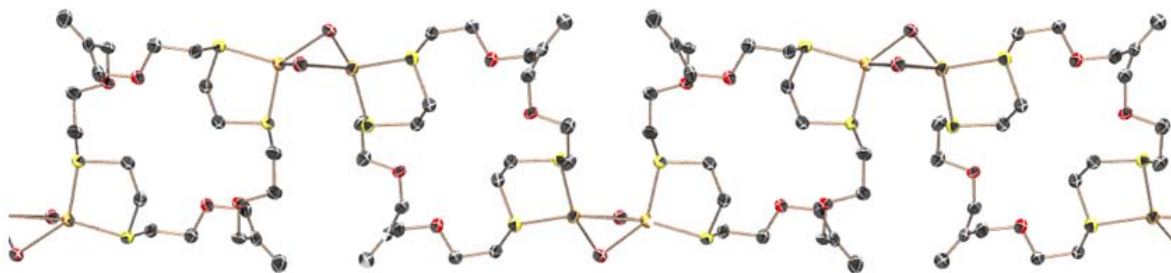


Figure 23 - Structure et représentation schématique du complexe 33

Cette double coordination du cuivre (I) avait déjà été observée,^{14,21} mais à notre connaissance ce type de structure polymérique générée par un oxathioéther "doublement bidentate" n'avait jamais été décrite.

V.3.2 Caractérisation des réseaux polymériques (31, 32)

- Diffraction des rayons X

L'analyse des cristaux des polymères **32** et **33** a permis de déterminer leurs structures et d'établir une sélection de paramètres géométriques (**32** : Figure 24, Tableau 31; **33** : Figure 25, Tableau 32). Le polymère **33** cristallise avec une demi-molécule d'eau qui n'a pas été représentée.

Dans les deux polymères, les angles et longueurs de liaisons entre les atomes de carbone, d'oxygène et de soufre ont des valeurs cohérentes avec ce qui a été décrit pour ce type de macrocycle.²² Les liaisons Cu-Br présentent également les longueurs attendues,⁹ de même que les longueurs Cu-S sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans d'autres polymères de coordination (CuI, etc.).^{9,30}

- Polymère 32 :

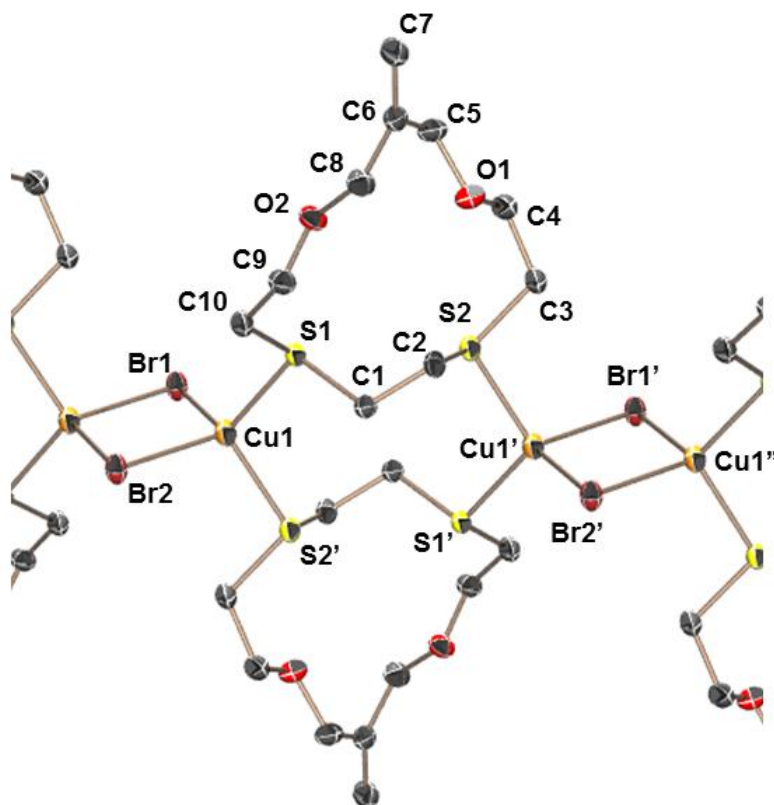


Figure 24 - Structure moléculaire du complexe 32

Le polymère organométallique "double brin" **32** est constitué par l'association de motifs dimériques comportant deux macrocycles **1** coordonnant chacun les deux mêmes atomes de

cuiivre via des liaisons Cu-S exodentates. Ces motifs sont reliés entre eux par des liaisons Cu-Br organisées en unités Cu₂Br₂ sous forme de parallélogrammes.

Tous les atomes de cuiivre sont dans un même plan dans lequel les segments Cu-Cu' se succèdent en forme de "zigzag" avec un angle de 18°. Les liaisons Cu-Br sont coplanaires également, dans un plan légèrement décalé (7°) par rapport à celui contenant les atomes de cuiivre.

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
Cu(1)-S(1)	2.3004(4)	S(1)-Cu(1)-S(2')	109.368(14)	C(9)-C(10)-S(1)-C(1)	-81.76
Cu(1)-S(2)	2.2877(4)	Br(1)-Cu(1)-Br(2)	101.155(7)	C(10)-S(1)-C(1)-C(2)	165.60
Cu(1)-Br(1)	2.4718(2)	S(1)-Cu(1)-Br(1)	107.471(12)	C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	-98.49
Cu(1)-Br(2)	2.5135(2)	S(1)-Cu(1)-Br(2)	109.678(12)	C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	55.57
S(1)-C(1)	1.8196(15)	S(2)-Cu(1')-Br(1')	114.254(12)	C(3)-C(4)-O(1)-C(5)	171.40
S(1)-C(10)	1.8088(15)	S(2)-Cu(1')-Br(2')	114.475(12)	C(4)-O(1)-C(5)-C(6)	176.94
S(2)-C(2)	1.8211(14)	Cu(1')-Br(1')-Cu(1'')	78.846(7)	C(6)-C(8)-O(2)-C(9)	-179.04
S(2)-C(3)	1.8153(15)	C(1)-S(1)-C(10)	102.96(7)	C(8)-O(1)-C(9)-C(10)	-173.24
O(1)-C(4)	1.4166(17)	C(2)-S(2)-C(3)	102.46(7)	S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	-67.78
O(1)-C(5)	1.4289(18)	S(1)-C(1)-C(2)	109.02(10)	S(1)-C(10)-C(9)-O(2)	74.63
C(1)-C(2)	1.5227(19)	S(2)-C(2)-C(1)	112.29(9)	S(2)-C(3)-C(4)-O(1)	61.38
C(3)-C(4)	1.512(2)	S(2)-C(3)-C(4)	116.09(10)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	127.76
C(5)-C(6)	1.499(2)	C(4)-O(1)-C(5)	110.60(12)	O(2)-C(8)-C(6)-C(7)	140.33
C(6)-C(7)	1.328(2)	O(1)-C(4)-C(3)	110.45(13)	-	-
S(1)-S(2)	3.389	O(1)-C(5)-C(6)	110.22(13)	-	-
O(1)-O(2)	3.131	C(5)-C(6)-C(7)	121.74(16)	-	-
-	-	Cu(1)-Cu(1')-Cu(1'')	162.37	-	-

Tableau 31 - Paramètres géométriques sélectionnés pour le polymère 32

L'oxathioéther **1** présente dans le polymère **32** une conformation relativement moins contrainte que dans les complexes discrets bidentates précédents : toutes les liaisons C-O sont en conformation *anti*, trois des angles de torsion autour des liaisons C-S sont inférieurs à 100° et la liaison C=C est parallèle au plan moyen du macrocycle. Néanmoins, l'angle de torsion de S(1)-C(1)-C(2)-S(2) de 67.78° reste éloigné de l'angle idéal de 180°. ²³ Le mode de coordination monodentate dans ce complexe polymérique n'implique pas de rapprochement

des deux atomes de soufre d'un même macrocycle, il semble donc que l'oxathioéther **1** soit naturellement contraint entre les deux atomes de soufre, avec une distance S(1)-S(2) très courte de 3.4 Å, ainsi que nous en faisons l'hypothèse après observation de ses dérivés de S-oxydation (Chap. III, III.3.2).

Contrairement à ce qui avait été observé pour les complexes bidentates de palladium (V.1), le chaînon méthylène n'est pas replié profondément vers l'intérieur de la cavité macrocyclique, ce qui permet d'envisager la coordination endodentate d'un deuxième cation par ce polymère de cuivre (Chap. I, I.2.3).^{29,30,31}

- Polymère 33 :

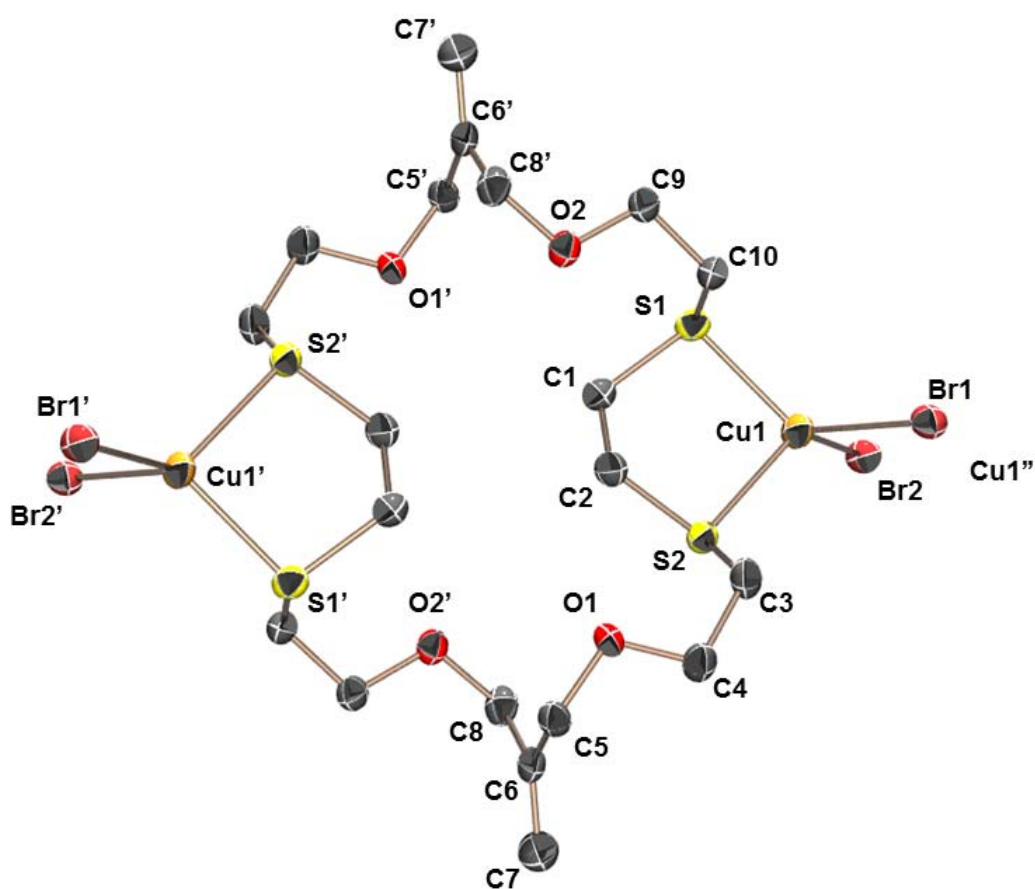


Figure 25 - Structure moléculaire du polymère 33

Le polymère organométallique **33** se présente sous forme d'une chaîne "simple brin" formée par l'association des macrocycles **2** coordonnant de part et d'autre du cycle un atome de cuivre avec deux atomes de soufre voisins. A la différence de **32**, les motifs Cu₂Br₂ qui assurent la liaison entre les cycles via des liaisons Cu-Br ne sont pas des parallélogrammes,

³¹ Röttgers, T.; Sheldrick, W. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1976-1982.

mais forment deux triangles isocèles non-coplanaires donc la base est le segment Cu-Cu' et dont les atomes de brome sont les sommets.

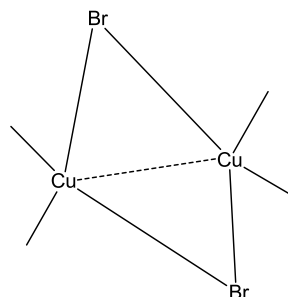


Schéma 97 - Unité Cu_2Cbr_2 dans le polymère 33

Le monomère (Figure 24) est constitué de deux unités cristallographiques équivalentes en dehors du sens de rotation des angles de torsion. Les deux doubles liaisons se trouvent sur une même droite qui partage le macrocycle en deux moitiés identiques.

Longueurs (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
Cu(1)-S(1)	2.3493(9)	S(1)-Cu(1)-S(2)	92.10(3)	C(9)-C(10)-S(1)-C(1)	-71.06
Cu(1)-S(2)	2.3215(9)	Br(1)-Cu(1)-Br(2)	101.395(19)	C(10)-S(1)-C(1)-C(2)	-63.94
Cu(1)-Br(1)	2.4704(6)	S(1)-Cu(1)-Br(1)	108.85(3)	C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	147.45
Cu(1)-Br(2)	2.4764(5)	S(1)-Cu(1)-Br(2)	118.09(3)	C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	86.45
S(1)-C(1)	1.821(3)	S(2)-Cu(1)-Br(1)	118.45(3)	C(3)-C(4)-O(1)-C(5)	170.99
S(1)-C(10)	1.815(3)	S(2)-Cu(1)-Br(2)	118.54(3)	C(4)-O(1)-C(5)-C(6)	-74.90
S(2)-C(2)	1.821(3)	Cu(1)-Br(1)-Cu(1'')	68.163(19)	C(6')-C(8')-O(2)-C(9)	66.0
S(2)-C(3)	1.818(3)	C(1)-S(1)-C(10)	101.86(15)	C(8')-O(1)-C(9)-C(10)	-177.99
O(1)-C(4)	1.429(3)	C(2)-S(2)-C(3)	104.53(15)	S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	-56.68
O(1)-C(5)	1.436(3)	S(1)-C(1)-C(2)	111.4(2)	S(1)-C(10)-C(9)-O(2)	76.82
C(1)-C(2)	1.548(4)	S(2)-C(2)-C(1)	115.4(2)	S(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-67.99
C(3)-C(4)	1.507(4)	S(2)-C(3)-C(4)	114.4(2)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	134.29
C(5)-C(6)	1.500(4)	C(4)-O(1)-C(5)	111.7(2)	O(2')-C(8)-C(6)-C(7)	129.50
C(6)-C(7)	1.314(4)	O(1)-C(4)-C(3)	109.0(2)	-	-
S(1)-S(2)	3.363	O(1)-C(5)-C(6)	112.8(2)	-	-
O(1)-O(2)	5.899	C(5)-C(6)-C(7)	122.1(3)	-	-
O(1)-O(2')	3.231	-	-	-	-

Tableau 32 - Paramètres géométriques sélectionnés pour le polymère 33

Le macrocycle **2** présente une structure repliée originale, en forme de "S" lorsqu'elle est observée suivant un axe passant par les doubles liaisons (Figure 26).

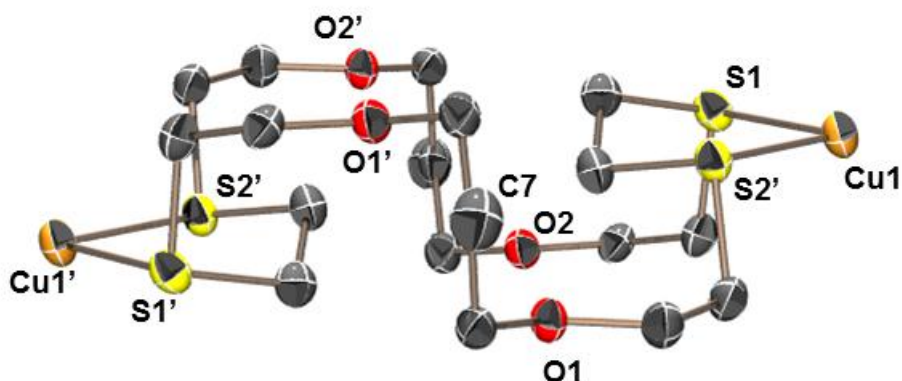


Figure 26 - Vue latérale de la structure du macrocycle 2 dans le polymère 33

Cette conformation est relativement éloignée de la conformation idéale pour les chaînons éther et thioéther: ²³ si trois liaisons C-S ont des angles de torsion assez proches de 60°, seules deux liaisons C-O sont en conformation *anti* et toutes les liaisons C-C sont proches de la conformation *gauche*. Le repliement important de l'enchaînement S(1)-C(1)-C(2)-S(2) (56.68°) est cohérent avec la coordination bidentate d'un cuivre par les deux atomes de soufre.

Les dimensions de la cavité macrocyclique ($\varnothing \approx 6 \text{ \AA}$) rendent improbable la complexation d'un cation métallique par les quatre atomes d'oxygène, mais la proximité des deux hétéroatomes situés de part et d'autre de la double liaison (3.2 \AA) permet d'envisager une coordination endodentate.

- Spectroscopie RMN

Le cuivre (I) est paramagnétique (spin = 3/2) et sa présence à proximité des noyaux perturbe fortement la caractérisation en spectroscopie RMN des deux polymères **32** et **33** : la plupart des signaux apparaissent sous forme de singulets très larges. Seuls les signaux des protons éthyléniques vers 5 ppm sont bien résolus.

- Analyse élémentaire

Le polymère **32** a été caractérisé par analyse élémentaire (C, H).

Conclusion

Divers complexes ont été préparés à partir des oxathioéthers couronnes synthétisés. La majorité d'entre eux a été caractérisée structurellement grâce à l'analyse par diffraction des rayons X.

En présence de palladium(II), tous les macrocycles ont facilement complexé le métal via des liaisons avec deux atomes de soufre. Cette coordination bidentate se produit aussi lorsque l'oxathioéther comporte plus de deux atomes de soufre ou porte une fonctionnalité. L'affinité du chaînon des atomes de soufre vis-à-vis des cations mous est donc confirmée.

Le complexe de ruthénium(II) préparé avec un oxathioéther comportant deux atomes de soufre et deux atomes d'oxygène présente une coordination mixte oxygène-soufre originale où l'un des chaînons éther-oxyde participe à la complexation du métal. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle structure est obtenue à partir d'un oxathioéther comportant plus de trois hétéroatomes. Cette preuve de la disponibilité des atomes d'oxygène confirme un intérêt des macrocycles synthétisés pour la coordination de cations de dureté intermédiaire.

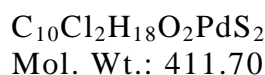
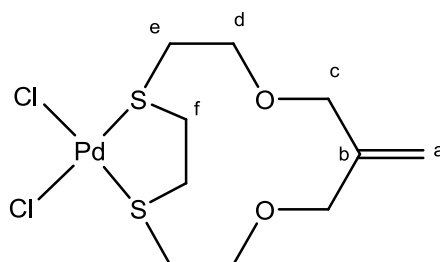
Deux polymères organométalliques présentant des structures originales simple ou double brin ont été synthétisés avec le bromure cuivreux. Des propriétés spécifiques en chimie de coordination sont attendues.

Ces résultats sont cohérents avec la littérature existante sur le sujet, ce qui nous confirme l'intérêt des macrocycles synthétisés, en regard de la richesse applicative des composés analogues présentant le même genre de propriétés de coordination.

Les cations que nous avons étudiés sont une fraction représentative mais néanmoins limitée des métaux pouvant former des liaisons de coordination avec les oxathioéthers synthétisés. Des essais préliminaires ont ainsi montré des potentialités d'interaction avec l'argent (I) et le mercure (II) qui restent à confirmer.

Partie expérimentale

[Pd(1)Cl₂] (26)



Compound **1** (47 mg, 0.2 mmol) was added to a suspension of palladium(II) dichloride (39 mg, 0.2 mmol) in a 1:1 methanol-water mixture (30 mL) and heated to reflux for 2 hours. The removal of solvents afforded compound **26** as orange crystals (100% yield) suitable for X-ray analysis.

Mp: 71 °C.

¹H NMR (CD₃CN, 800 MHz): δ 5.41 (s, 2H, H_a), 4.48 (ddd, ²J = 11.2 Hz, ³J = 8.8 Hz, ³J = 2.1 Hz, 2H, H_{d1}), 4.32 (d, ²J = 11.6 Hz, 2H, H_{c1}), 4.10 (d, ²J = 11.6 Hz, 2H, H_{c2}), 3.86 (ddd, ²J = 11.0 Hz, ³J = 5.4 Hz, ³J = 2.5 Hz, 2H, H_{d2}), 3.77-3.72 (m, 2H, H_{f1}), 3.43 (ddd, ²J = 15.0 Hz, ³J = 5.4 Hz, ³J = 2.1 Hz, 2H, H_{e1}), 3.04-2.99 (m, 2H, H_{f2}), 2.96 (ddd, ²J = 15.0 Hz, ³J = 8.8 Hz, ³J = 2.5 Hz, 2H, H_{e2}).

¹³C NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ 141.2 (C_b), 121.3 (C_a), 74.6 (C_c), 70.3 (C_d), 39.0 (C_f), 37.1 (C_e).

IR : ν (cm⁻¹) 3013 (C-H stretch, C=CH₂); 2921, 2885, 2857 (C-H stretch, CH₂O); 1645 (C=C stretch); 1408 (C-C bend, CH₂-CH₂); 1284 (C-O-C asymmetric stretch); 1103, 1052, 1012 (C-O-C symmetric stretch); 853 (C-H wag, C=CH₂).

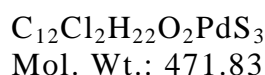
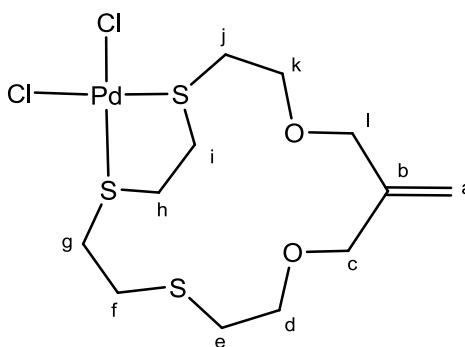
FAB-MS (noba): [C₁₀ClH₁₈O₂PdS₂]⁺ = 377 (15%); [C₁₀H₁₈O₂PdS₂]²⁺ = 340 (13%).

Calcd for C₁₀Cl₂H₁₈O₂PdS₂: C, 29.17; Cl, 17.22; H, 4.41; Pd, 25.85; S, 15.58. Found: C, 28.38; Cl, 16.47; H, 4.49; Pd, 24.38; S, 15.46.

Crystallographic data and structure refinement for **26** :

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ O ₂ PdS ₂
Formula weight	411.66
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/n
<i>a</i> [Å]	6.17970(10)
<i>b</i> [Å]	17.0715(4)
<i>c</i> [Å]	14.0871(3)
α [°]	90
β [°]	92.9370(10)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1484.19(5)
<i>Z</i>	4
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.842
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.879
F(000)	824
Crystal size [mm ⁻¹]	0.30 x 0.20 x 0.02
Theta range for data collection [°]	2.39 to 28.28
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	19338
Independent reflections	3679 [R(int) = 0.0413]
Data completeness	0.999
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9634 and 0.6026
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3679/0/154
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0643
R indices (all data)	R ₁ = 0.0553, wR ₂ = 0.0709
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.737 and -0.446

[Pd(11)Cl₂] (27)



Method 1 : Compound **11** (56 mg, 0.2 mmol) was added to a suspension of palladium(II) dichloride (36 mg, 0.2 mmol) in a 1:1 methanol-water mixture (30 mL) and heated to reflux for 2 hours. The orange solution was then filtered and the removal of solvents afforded compound **27** as an orange gum (quantitative yield).

Method 2 : A solution of potassium tetrachloropalladate(II) (43 mg, 0.13 mmol) in water (5 mL) was slowly added on a solution of compound **11** (39 mg, 0.13 mmol) in dichloromethane (5 mL). After two weeks at room temperature the phases were separated and the slow evaporation of aqueous phase at r.t. afforded **27** mixed with potassium chloride as an orange crystalline solid (75% yield). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a chloroform solution.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.28 (s, 1H, H_{a1}), 5.23 (s, 1H, H_{a2}), 4.70-2.60 (m, 20H, H_{c-g}).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 141.5 (C_b), 117.6 (C_a), 72.9, 72.3 (C_{d,k}), 72.0, 71.9 (C_{c,l}), 38.8, 37.8, 37.3, 37.2 (C_{g-j}), 32.0, 31.1 (C_e, C_f).

IR : ν (cm⁻¹) 2919, 2854 (C-H stretch, CH₂O); 1647 (C=C stretch); 1412 (C-C bend, CH₂-CH₂); 1290 (C-O-C asymmetric stretch); 1094, 1046 (C-O-C symmetric stretch); 849 (C-H wag, C=CH₂).

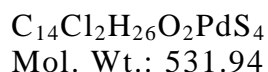
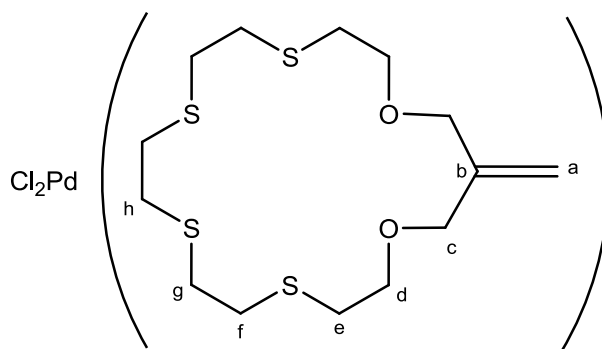
FAB-MS (noba): [C₁₂ClH₂₂O₂PdS₃]⁺ = 437 (100%); [C₁₂H₂₂O₂PdS₃]²⁺ = 400 (26%).

Calcd for C₁₂Cl₂H₂₂O₂PdS₃: C, 30.55; H, 4.70. Found: C, 30.35; H, 4.25.

Crystallographic data and structure refinement for **27** :

Empirical formula	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ O ₂ PdS ₃
Formula weight	471.78
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [Å]	12.7686(7)
<i>b</i> [Å]	14.3691(8)
<i>c</i> [Å]	19.4199(11)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3563.0(3)
<i>Z</i>	8
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.759
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.690
F(000)	1904
Crystal size [mm ⁻¹]	0.28 x 0.08 x 0.08
Theta range for data collection [°]	5.10 to 28.28
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	59202
Independent reflections	8778 [R(int) = 0.0624]
Data completeness	0.991
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8766 and 0.6490
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	8778/0/362
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0481
R indices (all data)	R ₁ = 0.0374, wR ₂ = 0.0512
Absolute structure parameter	0(4)
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.329 and -0.555

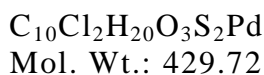
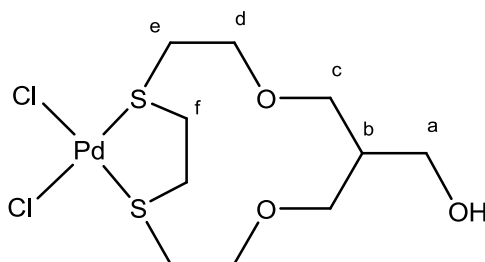
[Pd(12)Cl₂] (28)



Compound **12** (55 mg, 0.16 mmol) was added to a suspension of palladium(II) dichloride (28 mg, 0.16 mmol) in a 1:1 methanol-water mixture (30 mL) and heated to reflux for 2 hours. The orange solution was then evaporated to dryness and the resulting solid was washed by diethyl ether (3 x 5 mL) to afford complex **28** as an orange gum.

FAB-MS (noba): $[C_{14}ClH_{26}O_2PdS_4]^+ = 497$ (80%); $[C_{14}H_{26}O_2PdS_4]^{2+} = 460$ (41%), $[C_{14}H_{26}O_2S_4 + 1]^+ = 355$ (18%).

[Pd(17)Cl₂] (29)



Compound **17** (50 mg, 0.2 mmol) was added to a suspension of palladium(II) dichloride (38 mg, 0.2 mmol) in a 1:1 methanol-water mixture (30 mL) and heated to reflux for 2 hours. After evaporation of the solvents the resulting green solid was extracted by ethanol (40 mL then 25 mL) and after filtration the removal of ethanol afforded compound **29** as yellow crystals (70 mg, 81% yield).

Mp: 87 °C.

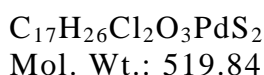
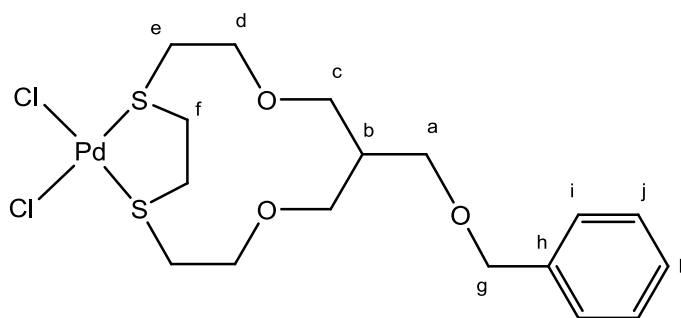
¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ [Isomer 1, 55%] 4.47 (ddd, ²J = 11.3 Hz, ³J = 8.9 Hz, ³J = 2.3 Hz, 2H, H_{d1}), 3.83 (ddd, ²J = 11.3 Hz, ³J = 5.1 Hz, ³J = 2.5 Hz, 2H, H_{d2}), 3.85-3.60 (m, 2H, H_{f1}), 3.75 (d, ³J = 4.6 Hz, 4H, H_c) 3.53 (d, ³J = 6.2 Hz, 2H, H_a), 3.42 (ddd, ²J = 14.9 Hz, ³J = 8.9 Hz, ³J = 2.5 Hz, 2H, H_{e1}), 3.07-2.90 (m, 2H, H_{f2}), 2.90-2.73 (m, 2H, H_{e2}). [Isomer 2, 45%] 4.39 (ddd, ²J = 11.3 Hz, ³J = 8.7 Hz, ³J = 2.3 Hz, 2H, H_{d1}), 3.92 (ddd, ²J = 11.3 Hz, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.0 Hz, 2H, H_{d2}), 3.85-3.75 (m, 2H, H_{c1}), 3.85-3.60 (m, 2H, H_{f1}), 3.70-3.50 (m, 2H, H_{c2}), 3.48 (d, ³J = 6.2 Hz, 2H, H_a), 3.38 (ddd, ²J = 14.9 Hz, ³J = 8.7 Hz, ³J = 2.4 Hz, 2H, H_{e1}), 3.07-2.90 (m, 2H, H_{f2}), 2.90-2.73 (m, 2H, H_{e2}). Due to overlap with solvent pic at 2.2 ppm, H_b chemical shifts have not been determined.

¹³C NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ [Isomer 1, maj.] 72.6 (C_c), 69.9 (C_d), 60.6 (C_a), 40.3 (C_b), 38.9 (C_f), 36.9 (C_e). [Isomer 2, min.] 73.0 (C_c), 70.2 (C_d), 60.9 (C_a), 42.8 (C_b), 39.2 (C_f), 37.0 (C_e).

IR : ν (cm⁻¹) 3480 (O-H stretch), 2923, 2854 (C-H stretch, CH₂O); 1465 (C-C bend, CH₂-CH₂); 1261 (C-O-C asymmetric stretch); 1126, 1097, 1029 (C-O-C symmetric stretch).

FAB-MS (noba): [C₁₀ClH₂₀O₃PdS₂]⁺ = 395 (73%); [C₁₀H₂₀O₃PdS₂]²⁺ = 358 (100%).

[Pd(23)Cl₂] (30):



Compound **23** (70 mg, 0.2 mmol) was added to a suspension of palladium(II) dichloride (36 mg, 0.2 mmol) in a 1:1 methanol-water mixture (30 mL) and heated to reflux for 2 hours. After evaporation of the solvents, the resulting orange solid was extracted by ethanol (50 then 2 x 20 mL) at 60°C then ethanol was removed under vacuum. The residue was washed by diethyl ether (25 mL) and compound **30** was obtained as an orange powder (38 mg, 36% yield). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of a chloroform solution of **30** in a capillary tube (Ø 5 mm).

Mp: 72 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [Isomer 1, 55%] 7.44-7.30 (m, 5H, H_i, H_j, H_k), 4.70-4.64 (m, 2H, H_{d1}), 4.54 (s, 2H, H_g), 4.00-3.50 (m, 10H, H_c, H_{d2}, H_{e1}, H_{f1}), 3.51 (d, ²J = 6.9 Hz, 2H, H_a), 2.95-2.82 (m, 2H, H_{f2}), 2.82-2.72 (m, 2H, H_{e2}), 2.40-2.20 (m, 1H, H_b). [Isomer 2, 45%] 7.44-7.30 (m, 5H, H_i, H_j, H_k), 4.70-4.64 (m, 2H, H_{d1}), 4.51 (s, 2H, H_g), 4.00-3.50 (m, 10H, H_c, H_{d2}, H_{e1}, H_{f1}), 3.40 (d, ²J = 6.0 Hz, 2H, H_a), 3.10-2.95 (m, 2H, H_{f2}), 2.82-2.72 (m, 2H, H_{e2}), 2.30-2.20 (m, 1H, H_b).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ [Isomer 1, maj.] 137.9 (C_h), 128.4 (C_j), 127.9, 127.6 (C_i, C_k), 73.8 (C_c), 73.2 (C_g), 71.7 (C_d), 68.2 (C_a), 38.4 (C_b), 39.6 (C_f), 38.0 (C_e). [Isomer 2, min.] 138.3 (C_h), 128.5 (C_j), 127.8, 127.7 (C_i, C_k), 75.2 (C_c), 73.4 (C_g), 72.0 (C_d), 69.3 (C_a), 41.4 (C_b), 40.0 (C_f), 38.1 (C_e).

IR : ν (cm⁻¹) 3019 (C-H stretch, Ar), 2926, 2857 (C-H stretch, CH₂O); 1452, 1419 (C-C bend, CH₂-CH₂); 1389 (C-O bend), 1255, 1206 (C-O-C asymmetric stretch); 1152, 1117 (C-O-C symmetric stretch); 849 (C-H wag, C=CH₂), 701 (C-S stretch).

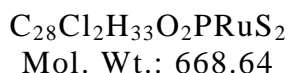
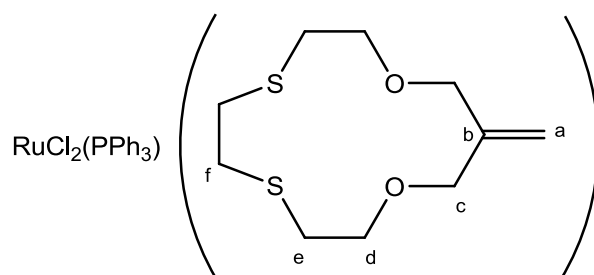
FAB-MS (noba): [C₁₇H₂₆ClO₃PdS₂]⁺ = 485 (100%); [C₁₇H₂₆O₃PdS₂]²⁺ = 448 (66%).

Calcd for C₁₇H₂₆Cl₂O₃PdS₂: C, 39.28; H, 5.04 Found: C, 38.40; H, 4.61.

Crystallographic data and structure refinement for **30** :

Empirical formula	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ O ₃ PdS ₂
Formula weight	519.80
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	18.7150(14)
<i>b</i> [Å]	8.2160(6)
<i>c</i> [Å]	13.8185(9)
α [°]	90
β [°]	103.951(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2062.1(3)
<i>Z</i>	4
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.674
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.375
F(000)	1056
Crystal size [mm ⁻¹]	0.15 x 0.10 x 0.02
Theta range for data collection [°]	5.13 to 27.88
Index ranges	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24
	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	25866
Independent reflections	4880 [R(int) = 0.0519]
Data completeness	0.993
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9730 and 0.8203
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	4880/655/407
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0664
R indices (all data)	R ₁ = 0.0882, wR ₂ = 0.0811
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.619 and -0.486

[Ru(1)(PPh₃)Cl₂] (31)



Ruthenium(II) tris(triphenylphosphine) dichloride (190 mg, 0.2 mmol) and compound **1** (47 mg, 0.2 mmol) in degassed methanol (30 mL) were refluxed for two hours. The resulting orange solution was cooled. After filtration the solvent was removed under reduced pressure giving complex **31** as a yellow solid (110 mg, 82% yield). Bright yellow crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from slow evaporation of a chloroform solution in a capillary tube (Ø 5 mm).

Mp = 73 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.99-7.92, 7.31-7.33 (m, 15H, PPh₃), 5.31-5.14 (m, 2H, H_{c1}), 5.19 (s, 2H, H_a), 4.40-4.20 (m, 2H, H_{d1}), 4.11 (d, ²J = 12.6 Hz, 2H, H_{c2}), 3.89-3.80 (m, 2H, H_{d2}), 3.47-3.32 (m, 2H, H_{e1}), 2.70-2.51 (m, 2H, H_{f1}), 2.53-2.37 (m, 2H, H_{e2}), 1.99-1.78 (m, 2H, H_{f2}).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 141.9 (C_b), 135.8 (¹J_{C-P} = 50.3 Hz, PPh₃, C_{ipso}), 133.8 (²J_{C-P} = 9.2 Hz, PPh₃, C_{ortho}), 129.2 (⁴J_{C-P} = 2.2 Hz, PPh₃, C_{para}), 127.5 (³J_{C-P} = 9.9 Hz, PPh₃, C_{meta}), 120.0 (C_a), 73.9 (C_c), 68.7 (C_d), 35.9 (C_f), 33.6 (C_e).

³¹P NMR (CDCl₃, 120 MHz): δ 61.1.

FAB-MS (noba): [C₂₈ClH₃₃O₂PRuS₂]⁺ = 633 (57%).

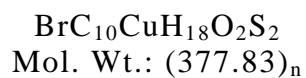
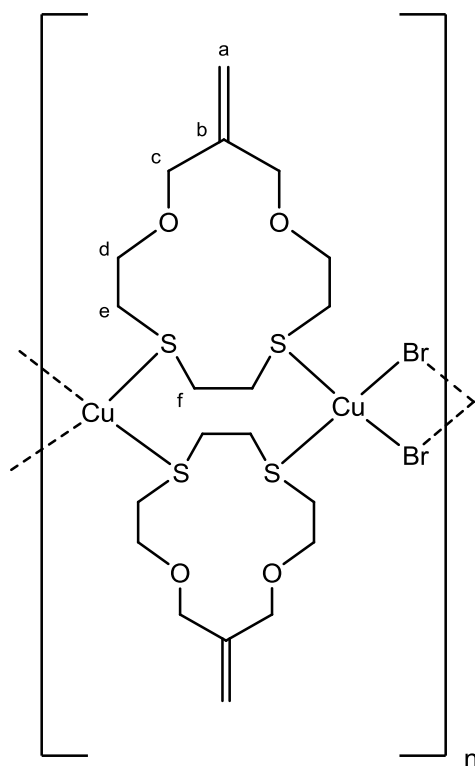
Calcd for C₂₈Cl₂H₃₃O₂PRuS₂: C, 50.30; H, 4.97. Found: C, 48.66; H, 5.21.

IR : ν (cm⁻¹) 3050 (C-H stretch, PPh₃); 2923, 2854 (C-H stretch, CH₂O); 1700-1600 (C=C stretch); 1571 (C=C stretch, PPh₃), 1293 (PPh₃), 1261 (C-O-C asymmetric stretch); 1099, 1064 (C-O-C symmetric stretch); 538 (PPh₃).

Crystallographic data and structure refinement for **31** :

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₅ C ₁₈ O ₂ PRuS ₂
Formula weight	907.34
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/n
<i>a</i> [Å]	20.9620(9)
<i>b</i> [Å]	15.0243(8)
<i>c</i> [Å]	25.5292(15)
α [°]	90
β [°]	112.014(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	7454.0(7)
<i>Z</i>	8
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.617
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.177
F(000)	3664
Crystal size [mm ⁻¹]	0.12 x 0.10 x 0.02
Theta range for data collection [°]	5.10 to 26.37
Index ranges	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 26
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected	68985
Independent reflections	15116 [R(int) = 0.0977]
Data completeness	0.992
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9768 and 0.8716
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	15116/60/830
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0491, wR ₂ = 0.0843
R indices (all data)	R ₁ = 0.1142, wR ₂ = 0.1051
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.747 and -0.756

[Cu(1)Br]_n (32)



Compound **1** (12 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane (2 mL) was slowly added on a solution of copper(I) bromide (7.2 mg, 0.05 mmol) in acetonitrile (2 mL) at -60°C . The orange solution resulting from complete diffusion was slowly evaporated at r.t. to afford compound **32** (quantitative yield) as colourless crystals suitable for X-ray diffraction analysis.

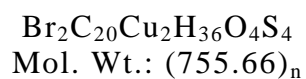
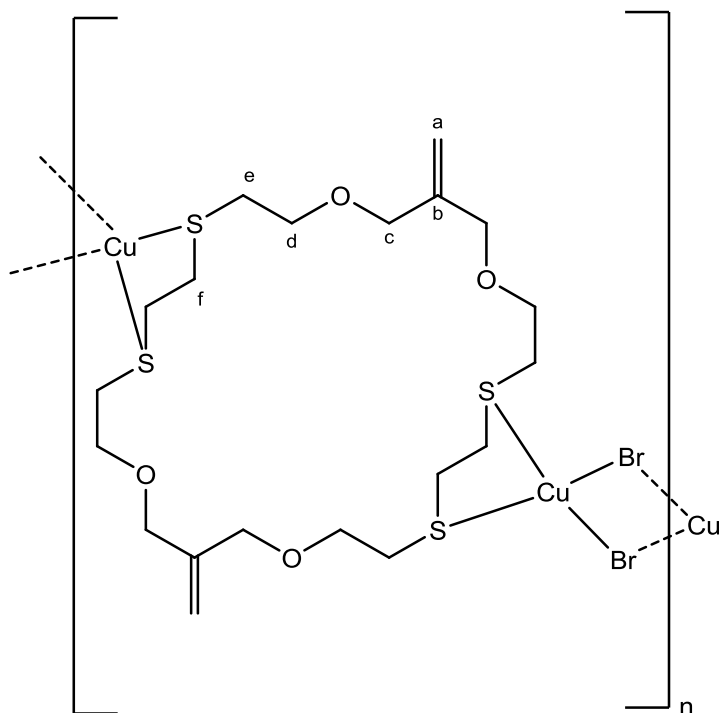
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.30-5.20 (m, 2H, H_a), 4.60-2.20 (m, 16H, H_{c-f}).

Calcd for $\text{BrC}_{10}\text{CuH}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 31.79; H, 4.80 Found: C, 31.49; H, 4.52.

Crystallographic data and structure refinement for **32** :

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₈ BrCuO ₂ S ₂
Formula weight	377.81
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
<i>a</i> [Å]	8.6677(2)
<i>b</i> [Å]	8.6797(2)
<i>c</i> [Å]	10.3846(4)
α [°]	91.6400(10)
β [°]	93.7960(10)
γ [°]	117.8520(10)
Volume [Å ³]	687.67(3)
<i>Z</i>	2
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.825
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.780
F(000)	380
Crystal size [mm ⁻¹]	0.58 x 0.36 x 0.22
Theta range for data collection [°]	2.66 to 29.13
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	17141
Independent reflections	3691 [R(int) = 0.0234]
Data completeness	0.998
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4194 and 0.1681
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3691/0/145
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0202, wR ₂ = 0.0507
R indices (all data)	R ₁ = 0.0220, wR ₂ = 0.0516
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.484 and -0.614

[Cu₂(2)Br₂]_n (33)



Compound **2** (23 mg, 0.05 mmol) in dichloromethane (2 mL) was slowly added on a solution of copper(I) bromide (7.2 mg, 0.05 mmol) in acetonitrile (2 mL) at -60°C . The orange-red solution resulting from complete diffusion was slowly evaporated at r.t. to afford compound **33** (quantitative yield) as colourless crystals suitable for X-ray diffraction analysis.

Mp = 93°C

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.21 (s, 4H, H_a), 4.30-3.95 (m, 8H, H_c), 4.00-2.35 (m, 24H, H_{c-f})

Crystallographic data and structure refinement for **33** :

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₇ Br ₂ Cu ₂ O _{4.50} S ₄
Formula weight	764.64
Temperature [K]	193(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
<i>a</i> [Å]	12.3557(9)
<i>b</i> [Å]	22.795(3)
<i>c</i> [Å]	11.6972(14)
α [°]	90
β [°]	119.571(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2865.3(5)
Z	4
Density (calculated) [Mg.m ⁻³]	1.773
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.591
F(000)	1540
Crystal size [mm ⁻¹]	0.26 x 0.04 x 0.02
Theta range for data collection [°]	5.17 to 26.37
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	26680
Independent reflections	2900 [R(int) = 0.0688]
Data completeness	0.988
Absorption correction	semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9138 and 0.3815
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2900/1/154
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0298, wR ₂ = 0.0511
R indices (all data)	R ₁ = 0.0548, wR ₂ = 0.0572
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.365 and -0.456

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux macrocycles oxathioéthers couronnes fonctionnalisés, à leur réactivité et à leurs propriétés de coordination.

Dans le premier chapitre nous avons rappelé les principales voies de synthèses utilisées dans la littérature. Au-delà de la variété des méthodes disponibles, certains paramètres fondamentaux pour l'optimisation des réactions de cyclisation ont été mis en valeur comme la stœchiométrie des réactifs, la concentration du milieu réactionnel et le contrôle de la vitesse d'addition. A travers la bibliographie nous avons également montré l'intérêt de ces molécules pour la synthèse de complexes, avec des structures discrètes classiques 1:1 mais aussi des modes de coordination originaux (dimères, polymères, etc.).

Dans le deuxième chapitre nous avons mis au point des réactions de cyclisation et avons pu ainsi accéder à une nouvelle famille d'oxathioéthers couronnes comportant de deux à quatre atomes de soufre ainsi qu'une fonction alcène placée entre deux éthers-oxydes. L'étude de la réactivité de ces macrocycles a ensuite été développée dans les chapitres suivants.

Le troisième chapitre a porté sur les réactions d'oxydation d'un oxathioéther comportant deux atomes de soufre. Nous avons montré que le contrôle des conditions expérimentales permettait d'orienter la réaction vers le produit d'oxydation désiré et ainsi préparé une série de nouveaux composés sulfoxydes et sulfones cycliques.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié la réactivité des oxathioéthers. Une réaction d'hydroboration-oxydation a conduit à l'obtention d'une nouvelle famille d'oxathioéthers hydroxylés (alcools primaires). La fonction hydroxyle a été utilisée dans des réactions de substitution nucléophile pour fixer de nouveaux groupements fonctionnels au macrocycle (chaîne polyéther, benzyle) et pour préparer de nouvelles molécules bicycliques de type "pince".

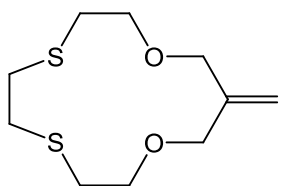
Dans le cinquième chapitre, nous avons préparé des complexes par réaction de différents sels métalliques sur les oxathioéthers synthétisés. Des complexes de palladium(II) présentant une coordination exo-bidentate avec cinq ligands différents ont caractérisés. Un complexe tridentate de ruthénium(II) présentant une coordination originale par un atome d'oxygène a été obtenu. Enfin, les structures de deux nouveaux polymères organométalliques

de cuivre(I) formés par des liaisons exodentates des atomes de soufre de thioéthers ont été décrites.

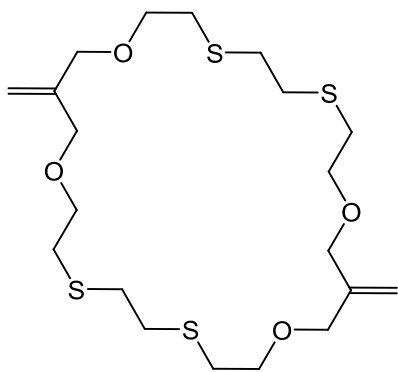
Au cours de ce travail nous avons synthétisé de nouveaux macrocycles et montré leur intérêt en chimie de coordination. En modifiant le diol au départ de la réaction, cette méthode de cyclisation pourrait permettre la préparation d'autres oxathioéthers couronnes, par exemple avec une proportion plus importante d'atomes d'oxygène. Nous avons essentiellement développé la chimie autour de l'oxathioéther à treize atomes **1**, mais les macrocycles de taille supérieure ont des potentialités spécifiques (coordination endodentate, etc.) qui pourraient être explorées dans de futurs travaux. Enfin, de nombreux autres métaux de transition sont susceptibles de présenter une affinité pour ces oxathioéthers (argent, mercure, plomb, etc.). Les perspectives sont donc multiples autour de ces travaux, qui s'inscrivent dans un domaine immense dont les limites n'ont pas été atteintes après un demi-siècle de recherche.

Liste des produits

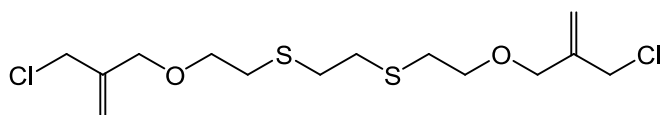
1



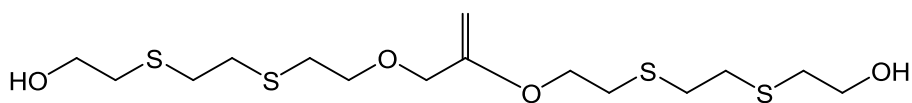
2



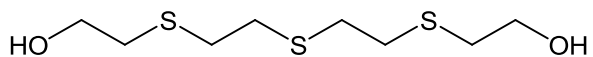
3



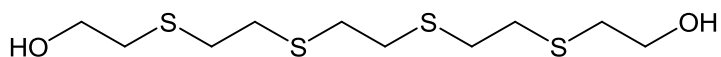
4



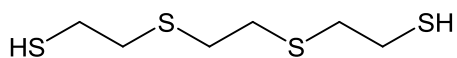
5



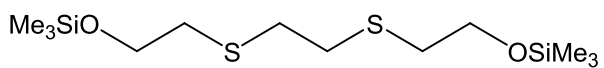
6



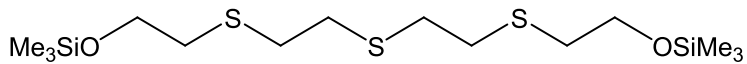
7



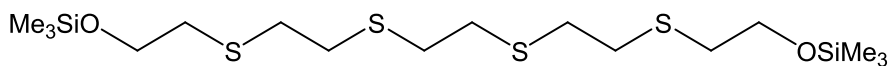
8



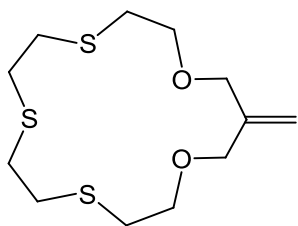
9



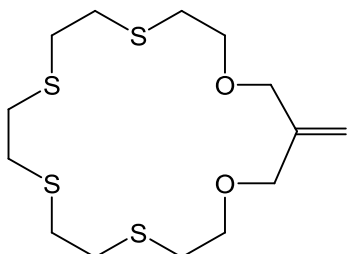
10



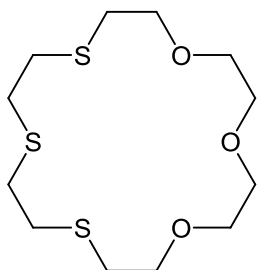
11



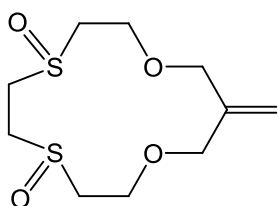
12



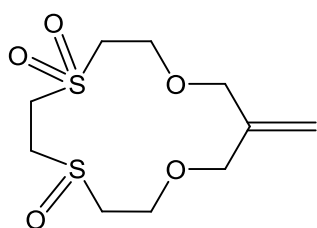
13



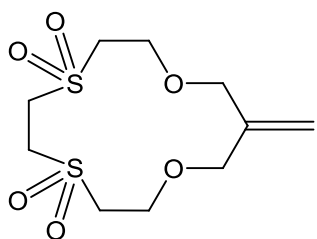
14



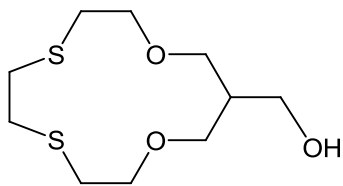
15



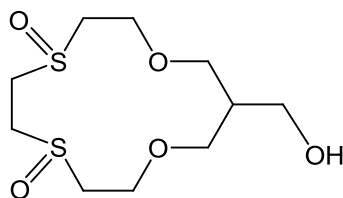
16



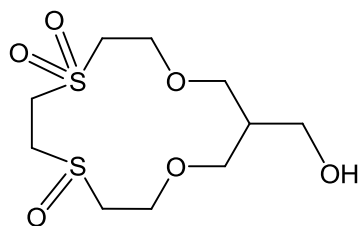
17



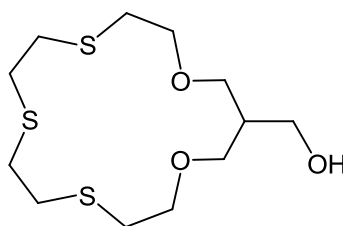
18



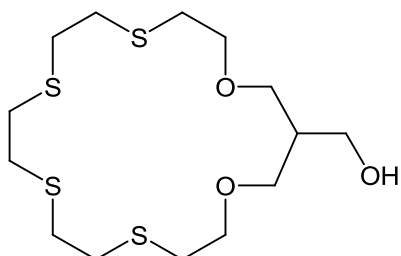
19



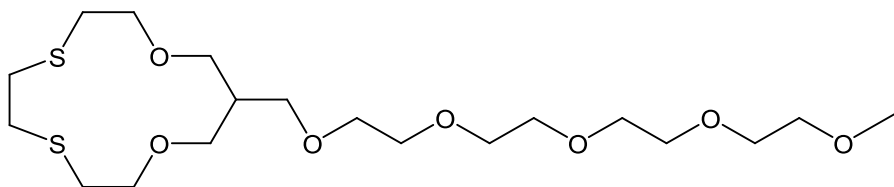
20



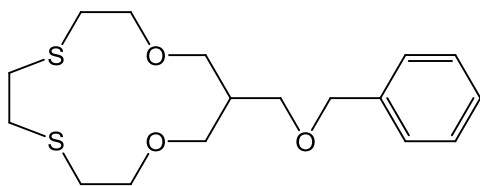
21



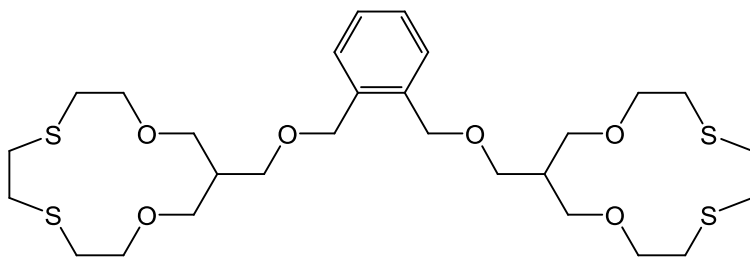
22



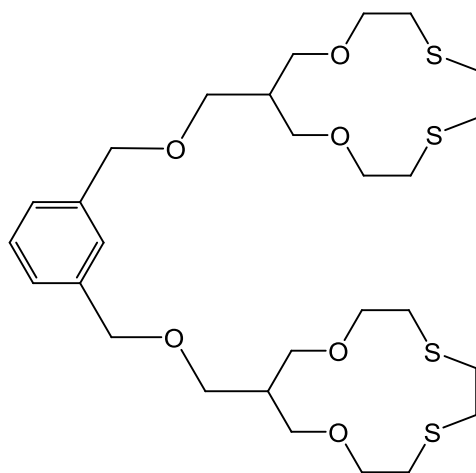
23



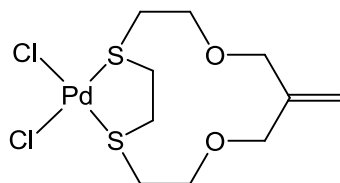
24



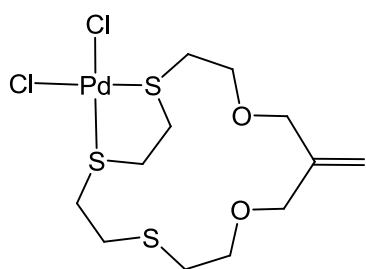
25



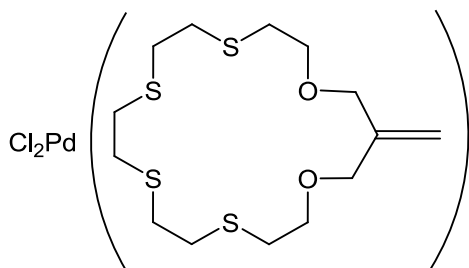
26



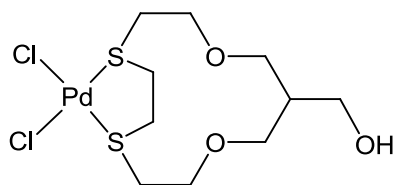
27



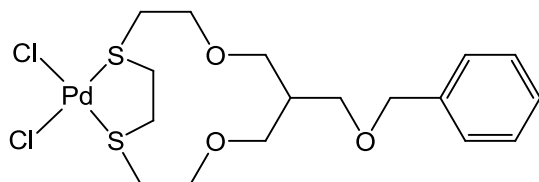
28



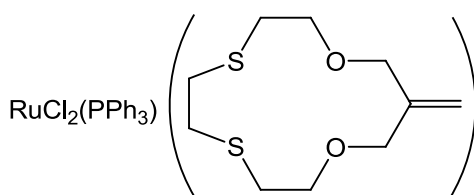
29



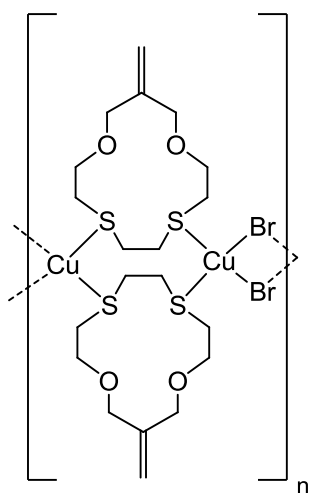
30



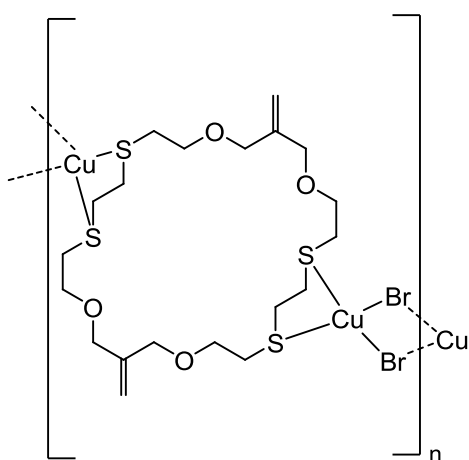
31



32



33



Résumé

Résumé de la thèse

Ce travail porte sur la synthèse de nouveaux oxathioéthers couronnes - composés mixtes oxygène-soufre - fonctionnalisés et sur l'étude de leurs propriétés de coordination vis-à-vis de plusieurs métaux.

Une série de macrocycles mixtes de treize à dix-neuf atomes avec deux atomes d'oxygène et de deux à quatre atomes de soufre comportant une double liaison exocyclique a été synthétisée et caractérisée. Ils ont été transformés en macrocycles hydroxylés par réaction d'hydroboration-oxydation. La réactivité de la fonction hydroxyle a ensuite été exploitée pour l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels (chaîne polyéther, benzyle) et l'accès à des molécules bicycliques de type "pince". Des réactions d'oxydation sélective des atomes de soufre ont permis également d'isoler les sulfoxydes chiraux correspondants ainsi que des sulfones.

Ces macrocycles se coordonnent facilement avec des métaux de transition « mou » comme le palladium, le ruthénium et le cuivre. Dans tous les cas, une coordination exocyclique par les atomes de soufre a été observée avec formation de complexes de type 1:1 sous plusieurs formes : complexes discrets de palladium(II) avec des macrocycles de plusieurs tailles et comportant différentes fonctions, complexe de ruthénium(II) présentant une coordination supplémentaire par un atome d'oxygène, et polymères organométalliques de cuivre(I). Les structures de ces complexes ont été déterminées par diffraction des rayons X.

Mots-clefs : éther couronne, thioéther, macrocycle, sulfoxyde, sulfone, complexe, coordination, palladium, ruthénium, cuivre.

PhD thesis summary

This work consists in the synthesis of new functionalized oxathiacrown ethers - oxygen-sulfur mixed compounds - and the study of their coordination properties on many metals.

A library of macrocycles from thirteen to nineteen atoms with two oxygen and two to four sulfur atoms including an exocyclic double bound has been synthesized and characterized. They were transformed to hydroxyl-macrocycles by hydroboration-oxidation reaction. The reactivity of the hydroxyl function has been used to introduce new functional groups (polyether chain, benzyl) and for access to bicyclic "pincer-like" molecules. Selective oxidation reactions on sulfur atoms also allowed the isolation of corresponding chiral sulfoxides and sulfones.

These macrocycles easily coordinate "soft" transition metals such as palladium, ruthenium and copper. In all cases, an exocyclic coordination by sulfur atoms has been observed with formation of 1:1 complexes with various structures : discrete palladium(II) complexes with macrocycles of different sizes and supporting different functions, ruthenium(II) complex showing an additional coordination by an oxygen atom, and organometallic copper(I) polymers. The structures of these complexes have been determined by X-ray crystal diffraction.

Keywords : crown ether, thioether, macrocycle, sulfoxide, sulfone, complex, coordination, palladium, ruthenium, copper.

Nouveaux macrocycles mixtes oxygène-soufre : des outils originaux pour la coordination de cations métalliques

Ce travail porte sur la synthèse de nouveaux oxathioéthers couronnes - composés mixtes oxygène-soufre - fonctionnalisés et sur l'étude de leurs propriétés de coordination vis-à-vis de plusieurs métaux.

Une série de macrocycles mixtes de treize à dix-neuf atomes avec deux atomes d'oxygène et de deux à quatre atomes de soufre comportant une double liaison exocyclique a été synthétisée et caractérisée. Ils ont été transformés en macrocycles hydroxylés par réaction d'hydroboration-oxydation. La réactivité de la fonction hydroxyle a ensuite été exploitée pour l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels (chaîne polyéther, benzyle) et l'accès à des molécules bicycliques de type "pince". Des réactions d'oxydation sélective des atomes de soufre ont permis également d'isoler les sulfoxydes chiraux correspondants ainsi que des sulfones.

Ces macrocycles se coordonnent facilement avec des métaux de transition « mou » comme le palladium, le ruthénium et le cuivre. Dans tous les cas, une coordination exocyclique par les atomes de soufre a été observée avec formation de complexes de type 1:1 sous plusieurs formes : complexes discrets de palladium(II) avec des macrocycles de plusieurs tailles et comportant différentes fonctions, complexe de ruthénium(II) présentant une coordination supplémentaire par un atome d'oxygène, et polymères organométalliques de cuivre(I). Les structures de ces complexes ont été déterminées par diffraction des rayons X.

Mots-clefs : éther couronne, thioéther, macrocycle, sulfoxyde, sulfone, complexe, coordination, palladium, ruthénium, cuivre.

New oxygen-sulfur mixed macrocycles : unusuals tools for metal cations coordination

This work consists in the synthesis of new functionalized oxathiacrown ethers - oxygen-sulfur mixed compounds - and the study of their coordination properties on many metals.

A library of macrocycles from thirteen to nineteen atoms with two oxygen and two to four sulfur atoms including an exocyclic double bound has been synthesized and characterized. They were transformed to hydroxyl-macrocycles by hydroboration-oxidation reaction. The reactivity of the hydroxyl function has been used to introduce new functional groups (polyether chain, benzyl) and for access to bicyclic "pincer-like" molecules. Selective oxidation reactions on sulfur atoms also allowed the isolation of corresponding chiral sulfoxides and sulfones.

These macrocycles easily coordinate "soft" transition metals such as palladium, ruthenium and copper. In all cases, an exocyclic coordination by sulfur atoms has been observed with formation of 1:1 complexes with various structures : discrete palladium(II) complexes with macrocycles of different sizes and supporting different functions, ruthenium(II) complex showing an additional coordination by an oxygen atom, and organometallic copper(I) polymers. The structures of these complexes have been determined by X-ray crystal diffraction.

Keywords : crown ether, thioether, macrocycle, sulfoxide, sulfone, complex, coordination, palladium, ruthenium, copper.