

Université de Montréal

**Complexes mono-oxo de rhénium(V) avec des ligands dérivés de la quinoline  
et de la cystéine**

Par

Marc Palardy

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

En vue de l'obtention du grade de

**Maîtrise es science (M.Sc.)**

En chimie

Janvier 2007

© Marc Palardy, 2007



QD

3

U54

2007

v. 026

## AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

## NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :  
**Synthèse de complexes mono-oxo de rhénium(V) avec des ligands dérivés de  
la quinoline et de la cystéine**

présenté par  
Marc Palardy

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. André L. Beauchamp

Directeur de recherche

Dr. Davit Zargarian

Président de jury

Dr. Garry Hanan

Membre du jury

## Sommaire

Dans le but de préciser les facteurs qui influent sur l'écart HOMO-LUMO et les propriétés spectroscopiques des complexes oxo de rhénium(V), nous avons poursuivi une étude en cours sur les complexes de 8-hydroxyquinolines différemment substituées. Le complexe anionique  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(5\text{-SO}_3\text{-qn})]$  a été obtenu par réaction de l'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique ( $5\text{-SO}_3\text{qnH}_2$ ) avec  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ . Toutefois, comme le spectre UV-vis indique qu'une charge sur le ligand n'affecte pas significativement l'écart HOMO-LUMO de ces complexes, nous nous sommes donc tournés vers une modification plus marquée en utilisant la 8-mercaptoquinoline (MqnH) qui modifie, par son groupe SH, la sphère de coordination du rhénium. Ce ligand a conduit à quatre complexes dont  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$  qui a été synthétisé à l'aide du précurseur  $\text{MeReO}_3$ . Le spectre UV-vis du composé  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$ , qui contient les isomères *cis*-S,S et *trans*-S,S, présente une seule bande qui ne fournit pas de renseignements sur les écarts HOMO-LUMO. À partir des précurseurs  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  et  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{ReOCl}_4]$ , trois autres complexes ont été préparés. Le produit majoritaire de la réaction entre  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  et la MqnH est le complexe trinuécléaire  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^-$ , pour lequel la diffraction des rayons X a montré la présence d'une chaîne principale  $\text{O}=\text{Re}-\text{O}=\text{Re}=\text{O}-\text{Re}=\text{O}$  peu commune. Finalement, en faisant réagir deux équivalents de MqnH avec le précurseur  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{ReOCl}_4]$ , le composé  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$  a été synthétisé. Ce complexe diffère de l'analogue méthylé, car il se présente sous la forme d'un seul isomère et que les deux ligands 8-mercaptoquinoline sont dans le plan équatorial.

Par ailleurs, suite aux études en cours sur les complexes avec certains acides aminés en vue de développer des composés de rhénium radioactif pour l'application éventuelle en radiopharmacie, nous avons synthétisé une série de complexes avec la cystéine S-alkylée. Quatre complexes de type  $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-}$

L-cystéinate) ont été préparés à partir de  $\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  et d'un équivalent de ligand. Contrairement aux complexes de la méthionine, les spectres RMN  $^1\text{H}$  montrent qu'il n'y a qu'un isomère en solution et l'étude cristallographique a permis de montrer que c'est celui où le groupement alkyle est en position *anti* à l'oxo. En faisant cette réaction dans l'acétone, le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate-acétonimine})$  a été synthétisé par la réaction d'une molécule de solvant sur l'azote du ligand. D'autres part, certains essais de réactivité entre  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  et la 3,5-lutidine ont montré que notre complexe réagissait de la même façon que ceux de la méthionine. Lors de l'ajout d'un équivalent de 3,5-lutidine, le ligand est complètement expulsé du rhénium et la structure cristallographique du produit final montre qu'il s'agit du complexe dinucléaire  $\{\text{OReCl}_2(3,5\text{-lutidine})_2\}_2\text{O}$ .

Mots-clés : rhénium, transition de spin, mono-oxo, 8-hydroxyquinoline, 8-mercaptoquinoline, S-alkyl-L-cystéine, diffraction des rayons X

## Summary

In an attempt to identify the factors which influence the HOMO-LUMO variations and the spectroscopic properties of rhenium(V)-oxo complexes, we continued a study on complexes of substituted 8-hydroxyquinolines. An anionic complex  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(5\text{-SO}_3\text{-qn})]$  was obtained by reaction of the 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid ( $5\text{-SO}_3\text{qnH}_2$ ) with  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ . Since the UV-vis spectrum indicates that a charge on the ligand does not significantly affect the HOMO-LUMO separation in these complexes, we introduced a more important modification by using 8-mercaptoquinoline (MqnH), whose SH group changes the coordination sphere. This ligand led to four complexes. Using the  $\text{MeReO}_3$  precursor, the  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$  complex was synthesized and the UV-vis spectrum of the mixture of *cis*-S,S and *trans*-S,S isomers presents only one band, which does not provide any information on HOMO-LUMO gaps. Starting from the precursors  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  and  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{ReOCl}_4]$ , three other complexes were prepared. The major product of the reaction between  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  and MqnH was the trinuclear complex  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^-$ , for which X-ray diffraction showed the presence of a very uncommon chain  $\text{O}=\text{Re}-\text{O}=\text{Re}=\text{O}-\text{Re}=\text{O}$ . Finally, the reaction of two equivalents of MqnH with the  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{ReOCl}_4]$  precursor produced the  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$  compound. This complex differs from the methyl analogue because it appears as only one isomer and both 8-mercaptoquinoline ligands are in the equatorial plan.

On the other hand, in order to develop radioactive rhenium compounds with amino acids for possible applications in radiopharmacy, we synthesized a series of complexes with S-alkylated cysteine. Four complexes of the type  $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate})$  were prepared from  $\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  and one equivalent of ligand. Contrary to the complexes of methionine, the  $^1\text{H}$  NMR spectra demonstrate that there is only one isomer in solution and the crystallographic study proves that

it is the one whose alkyl group is in *anti* position with respect to the oxo ligand. By running this reaction in acetone, the complex  $\text{ReOCl}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate-acétonimine})$  was synthesized by the reaction of a solvent molecule on the coordinated nitrogen of the ligand. Reactivity tests between  $\text{ReOCl}_2(\text{S-methyl-L-cystéinate})$  and 3,5-lutidine showed that our complex reacts in the same way as those of methionine. Upon addition of one equivalent of 3,5-lutidine, the ligand is completely expelled from the coordination sphere of rhenium and the crystallographic structure of the end product shows that it is the dinuclear complex  $\{\text{OReCl}_2(3,5\text{-lutidine})_2\}_2 \text{O}$ .

Key words : rhenium, spin transition, mono-oxo, 8-hydroxyquinoline, 8-mercaptoquinoline, S-alkyl-L-cysteine, X-ray diffraction.



## TABLE DES MATIÈRES

Table des matières .....	i
Liste des tableaux .....	iii
Liste des figures.....	vii
Liste des abréviations .....	xi
Remerciements .....	xiv
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 La chimie du rhénium.....	1
1.2 La transition de spin .....	5
1.3 Le rhénium en médecine nucléaire.....	7
1.4 Stratégie de synthèse d'agents radiothérapeutiques .....	8
1.5 Objectifs du projet .....	11
1.5.1 Synthèse de composés rhénium(V)-oxo avec un dérivé S-alkylé-L-cystéine .....	11
1.5.2 Transition de spin des complexes oxo de rhénium(V) .....	12
1.6 Contenu du mémoire .....	15
<b>CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>16</b>
2.1 Réactifs.....	16
2.2 Méthodes physiques.....	16
2.3 Synthèses.....	17
2.4 Diffraction des rayons X.....	25
2.4.1 Instrumentation.....	25
2.4.2 Résolution de la structure des sels de $[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6]^+$ .....	27
2.4.3 Résolution de la structure du complexe $\text{ReOCl}(8\text{-thioquinolate})_2$ .....	31
2.4.4 Résolution de la structure des composés obtenus à partir du ligand S-méthyl-L-cystéine .....	33
2.4.5 Résolution de la structure du complexe $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .....	35

## CHAPITRE 3 : COMPLEXES DE RHÉNIUM(V) AVEC DES LIGANDS OXINES.....37

3.1 Composés du 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate.....	38
3.1.1 Propriétés du ligand libre.....	38
3.1.2 Préparation et caractérisation du complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$ .....	44
3.1.3 Spectre UV-vis du complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$ .....	47
3.2 Composés de la 8-mercatoquinoline.....	49
3.2.1 Propriétés du ligand libre.....	49
3.2.2 Préparation et caractérisation des complexes de la 8-mercatoquinoline.....	56
3.2.2.1 Le complexe $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$ .....	56
3.2.2.2 Réactions avec $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ et $[\text{ReOCl}_4]^-$ .....	59
3.3 Structures cristallographiques.....	67
3.3.1 Sels du complexe trinucéaire $\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6^+$ .....	67
3.3.2 Composé $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .....	76
3.4 Conclusion.....	80

## CHAPITRE 4 : COMPLEXES DE RHÉNIUM(V) AVEC UN LIGAND TRIDENTATE S-N-O.....81

4.1 Préparation et caractérisation des complexes $\text{ReOX}_2(\text{RS-L-cystéinate})$ .....	81
4.1.1 Caractérisation des complexes $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ ... ..	81
4.1.2 Caractérisation des complexes $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$ .....	87
4.2 Préparation et caractérisation du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .....	92
4.3 Isomérisation des complexes étudiés.....	96
4.4 Réactivité envers les pyridines.....	98
4.5 Structures cristallographiques.....	99
4.5.1 Composés S-méthylés.....	99
4.5.2 Composé dinucléaire $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .....	106
4.6 Conclusion.....	110

## CHAPITRE 5 : CONCLUSION.....111

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1 :</b> Isotopes radioactifs du technétium et du rhénium employés en médecine nucléaire .....	7
<b>Tableau 2.1 :</b> Données cristallographiques pour les sels de l'ion complexes $[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6]^+$ .....	30
<b>Tableau 2.2 :</b> Données cristallographiques pour le complexe $\text{ReOCl}_2(8\text{-thioquinolate})_2$ .....	32
<b>Tableau 2.3 :</b> Données cristallographiques pour les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$ et $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine-acétonimine})$ .....	34
<b>Tableau 2.4 :</b> Données cristallographiques pour le complexe $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .....	36
<b>Tableau 3.1 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ pour les trois formes du ligand acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique dans $\text{DMSO-d}_6$ .....	42
<b>Tableau 3.2 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ pour les trois formes de la 8-hydroxyquinoline (qnH) dans $\text{DMSO-d}_6$ .....	42
<b>Tableau 3.3 :</b> Différences de déplacement chimiques $\Delta\delta$ en ppm entre les trois formes des deux ligands .....	43
<b>Tableau 3.4 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour le complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$ et l'ion $5\text{-SO}_3^-\text{-qnH}$ (dans $\text{DMSO-d}_6$ ) ...	45
<b>Tableau 3.5 :</b> Comparaison des énergies des transitions HOMO-LUMO ( $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) observées pour les complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ ( $[\epsilon] (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ ) ..	49
<b>Tableau 3.6 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ pour les formes $\text{MqnH}$ et $\text{MqnH}_2^+$ de la 8-mercaptoquinoline et de la forme qnH de la 8-hydroxyquinoline. ....	53
<b>Tableau 3.7 :</b> Différences de déplacement chimiques $\Delta\delta$ en ppm entre les deux formes protonées pour les deux ligands. ....	55

<b>Tableau 3.8 :</b> Déplacements chimiques en spectroscopie RMN $^1\text{H}$ pour le complexe $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ et son ligand (dans $\text{CDCl}_3$ ) et pour le ligand équatorial de $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$ et son ligand (dans $\text{DMSO-d}_6$ à 400 MHz). .....	65
<b>Tableau 3.9 :</b> Distances (Å) dans les structures des complexes trinucéaire $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^+$ .....	72
<b>Tableau 3.10 :</b> Angles (deg) dans les structures des complexes trinucéaire $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^+$ .....	73
<b>Tableau 3.11 :</b> Distances (Å) et angles (deg) dans la molécule $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ ....	78
<b>Tableau 4.1 :</b> Fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) principales en spectroscopie IR pour les complexes $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .....	82
<b>Tableau 4.2 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-cystéinate})$ dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$ à 300 MHz .....	83
<b>Tableau 4.3 :</b> Fréquences de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) principales en spectroscopie IR pour les complexes $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$ .....	88
<b>Tableau 4.4 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-cystéinate})$ à 300 MHz .....	89
<b>Tableau 4.5 :</b> Fréquence de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) principales en spectroscopie IR pour le complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .....	93
<b>Tableau 4.6 :</b> Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$ pour le complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-cystéinate-acétonimine})$ dans l'acétone- $\text{d}_6$ à 400 MHz .....	94
<b>Tableau 4.7 :</b> Distances (Å) et angles (deg) dans les structures du type $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .....	102
<b>Tableau 4.8 :</b> Distances (Å) et angles (deg) dans la structure $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .....	108
<b>Tableau A.1-1 :</b> Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements isotropes équivalents pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .....	123
<b>Tableau A.1-2 :</b> Coordonnées des hydrogènes et paramètres de déplacement isotropes pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .....	125
<b>Tableau A.1-3 :</b> Paramètres anisotropes pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .....	126

<b>Tableau A.1-4</b> : Distances [Å] et angles [°] pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ . .....	128
<b>Tableau A.1-5</b> : Angles de torsion [°] pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ . .....	131
<b>Tableau A.2-1</b> : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements isotropes équivalents pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ . .....	134
<b>Tableau A.2-2</b> : Coordonnées des hydrogènes et paramètres de déplacement isotropes pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ . .....	136
<b>Tableau A.2-3</b> : Paramètres anisotropes pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ . .....	137
<b>Tableau A.2-4</b> : Distances [Å] et angles [°] pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ . .....	138
<b>Tableau A.2-5</b> : Angles de torsion [°] pour $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ . .....	141
<b>Tableau A.3-1</b> : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements isotropes équivalents pour $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . .....	144
<b>Tableau A.3-2</b> : Coordonnées des hydrogènes et paramètres de déplacement isotropes pour $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . .....	145
<b>Tableau A.3-3</b> : Paramètres anisotropes pour $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . .....	146
<b>Tableau A.3-4</b> : Distances [Å] et angles [°] pour $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . .....	147
<b>Tableau A.3-5</b> : Angles de torsion [°] pour $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . .....	148
<b>Tableau A.4-1</b> : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements isotropes équivalents pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ . .....	149
<b>Tableau A.4-2</b> : Coordonnées des hydrogènes et paramètres de déplacement isotropes pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ . .....	150
<b>Tableau A.4-3</b> : Paramètres anisotropes pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ . .....	151
<b>Tableau A.4-4</b> : Distances [Å] et angles [°] pour $\text{ReOCl}(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ . .....	152
<b>Tableau A.4-5</b> : Angles de torsion [°] pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ . ...	153
<b>Tableau A.5-1</b> : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements isotropes équivalents pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ . .....	154
<b>Tableau A.5-2</b> : Coordonnées des hydrogènes et paramètres de déplacement isotropes pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ . .....	155

<b>Tableau A.5-3</b> : Paramètres anisotropes pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ . .....	156
<b>Tableau A.5-4</b> : Distances [ $\text{Å}$ ] et angles [ $^\circ$ ] pour $\text{ReOCl}(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ . .....	157
<b>Tableau A.5-5</b> : Angles de torsion [ $^\circ$ ] pour $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ . .....	158
<b>Tableau A.6-1</b> : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements isotropes équivalents pour $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . .....	159
<b>Tableau A.6-2</b> : Coordonnées des hydrogènes et paramètres de déplacement isotropes pour $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . .....	160
<b>Tableau A.6-3</b> : Paramètres anisotropes pour $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . .....	161
<b>Tableau A.6-4</b> : Distances [ $\text{Å}$ ] et angles [ $^\circ$ ] pour $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . .....	162
<b>Tableau A.6-5</b> : Angles de torsion [ $^\circ$ ] pour $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . .....	164

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1 :</b> Diagramme d'orbitales moléculaires pour un groupe $[\text{Re}=\text{O}]^{3+}$ isolé dans un environnement de symétrie $C_{4v}$ .....	4
<b>Figure 1.2 :</b> Configuration électronique de l'état fondamental singulet (S) et de l'état triplet de plus basse énergie (T) .....	7
<b>Figure 1.3 :</b> Neurolite, médicament communément utilisé en imagerie du cerveau.....	9
<b>Figure 1.4 :</b> Schématisation de l'approche bifonctionnelle.....	9
<b>Figure 1.5 :</b> Approche intégrée utilisée pour la progestérone.....	10
<b>Figure 1.6 :</b> Ressemblance structurelle entre les complexes tridentates de l'acide aminé méthionine et ceux des dérivés alkylés de la cystéine.....	12
<b>Figure 1.7 :</b> Complexe de rhénium possédant un faible écart HOMO-LUMO ...	13
<b>Figure 1.8 :</b> Schéma illustrant la géométrie des complexes $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ et $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$ .....	13
<b>Figure 1.9 :</b> Schéma des complexes oxo-rhénium(V) mono- et bisubstitués avec le ligand 8-hydroxyquinoline et ses dérivés .....	14
<b>Figure 3.1 :</b> Numérotation utilisée pour les protons du ligand $5\text{-SO}_3\text{-qnH}_2$ .....	38
<b>Figure 3.2 :</b> Effet mésomère du cycle pyridine de la Hqn .....	39
<b>Figure 3.3 :</b> Comparaison des spectres de la Hqn (A) et de l'ion $5\text{-SO}_3\text{-qnH}$ (B) dans $\text{DMSO-d}_6$ à 400 MHz.....	40
<b>Figure 3.4 :</b> Spectres des trois formes du ligand libre dans $\text{DMSO-d}_6$ à 400 MHz : (A) forme zwitterionique $5\text{-SO}_3\text{-qnH}_2^+$ , (B) la forme anionique $5\text{-SO}_3\text{-qnH}$ et (C) la forme dianionique $5\text{-SO}_3\text{-qn}^-$ .....	41
<b>Figure 3.5 :</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$ $\text{DMSO-d}_6$ à 400 MHz.....	46

<b>Figure 3.6 :</b> Configurations électroniques de l'état fondamental (S), du premier (T*) et du second (T**) état excité triplet, ainsi que du premier (S*) et du second (S**) état excité singulet.....	47
<b>Figure 3.7 :</b> Spectre UV-vis-NIR du complexe Na[ReOCl <sub>2</sub> (5-SO <sub>3</sub> -qn)(PPh <sub>3</sub> )]....	48
<b>Figure 3.8 :</b> Diagramme des différentes formes du ligand 8-mercaptoquinoline.....	50
<b>Figure 3.9 :</b> Numérotation utilisée pour les protons de la 8-mercaptoquinoline ..	51
<b>Figure 3.10 :</b> Comparaison des spectres de Hqn (A), de MqnH (B) et de MqnH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (C) pris dans le CDCl <sub>3</sub> à 400 MHz. ....	52
<b>Figure 3.11 :</b> Origine du pseudo triplet observé pour le proton H <sub>6</sub> de la MqnH ..	53
<b>Figure 3.12 :</b> Effet mésomère du cycle phénol de la Hqn.....	54
<b>Figure 3.13 :</b> Effet mésomère du cycle mercaptophényl de la MqnH .....	54
<b>Figure 3.14 :</b> Isomères observés pour le complexe ReO(CH <sub>3</sub> )(Mqn) <sub>2</sub> .....	56
<b>Figure 3.15 :</b> Région aromatique du spectre RMN <sup>1</sup> H de ReO(CH <sub>3</sub> )(Mqn) <sub>2</sub> (dans DMSO-d <sub>6</sub> à 400 MHz).....	58
<b>Figure 3.16 :</b> Spectre UV-vis du complexe ReO(CH <sub>3</sub> )(Mqn) <sub>2</sub> dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ...	59
<b>Figure 3.17 :</b> Spectre de masse du complexe ReO(Mqn) <sub>3</sub> .....	62
<b>Figure 3.18 :</b> Illustration de la structure proposée du complexe ReO(Mqn) <sub>3</sub> .....	62
<b>Figure 3.19 :</b> Comparaison des spectres du complexe ReOCl(Mqn) <sub>2</sub> (B) et le ligand libre MqnH (A) dans le CDCl <sub>3</sub> à 400 MHz.....	64
<b>Figure 3.20 :</b> Dessin ORTEP du complexe [Re <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Mqn) <sub>6</sub> ]Cl .....	68
<b>Figure 3.21 :</b> Dessin ORTEP du complexe [Re <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Mqn) <sub>6</sub> ]ReO <sub>4</sub> .....	68
<b>Figure 3.22 :</b> Comparaison entre les distances Re-O (Å) dans le squelette linéaire O-Re-O-Re-O-Re-O pour les espèces trinucloaires de (a) Mqn, (b) les base de Schiff de Banbery et al. et (c) de Bélanger .....	69
<b>Figure 3.23 :</b> Projection de la maille du complexe [Re <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Mqn) <sub>6</sub> ]Cl selon l'axe a .....	75
<b>Figure 3.24 :</b> Projection de la maille du complexe [Re <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Mqn) <sub>6</sub> ]ReO <sub>4</sub> selon l'axe a .....	75



<b>Figure 3.25</b> : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .....	77
<b>Figure 3.26</b> : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ selon l'axe a ..	79
<b>Figure 4.1</b> : Schéma de numérotation des protons de $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .....	83
<b>Figure 4.2</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de la S-méthyl-L-cystéine dans le $\text{D}_2\text{O}$ à 300 MHz.....	84
<b>Figure 4.3</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$ à 300 MHz.....	85
<b>Figure 4.4</b> : Schéma de numérotation des protons de $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$ .....	88
<b>Figure 4.5</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ du ligand S-éthyl-L-cystéine dans le MeOD à 300 MHz.....	90
<b>Figure 4.6</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de $\text{ReOCl}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$ dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$ à 300 MHz. ....	91
<b>Figure 4.7</b> : Schéma de numérotation des protons de $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .....	94
<b>Figure 4.8</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ dans l'acétone- $\text{d}_6$ à 400 MHz .....	95
<b>Figure 4.9</b> : Deux isomères du complexe $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate})$ .....	96
<b>Figure 4.10</b> : Schéma du complexe avec le ligand méthionine synthétisé par Tessier. ....	97
<b>Figure 4.11</b> : Réactivité du complexe tridentate avec la 3,5-lutidine .....	99
<b>Figure 4.12</b> : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ ...	101
<b>Figure 4.13</b> : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .....	101
<b>Figure 4.14</b> : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ selon l'axe a .....	104
<b>Figure 4.15</b> : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ selon l'axe a .....	104

<b>Figure 4.16 :</b> Représentation de l'orientation des deux molécules de $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .	106
<b>Figure 4.17 :</b> Dessin ORTEP du complexe $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$	109
<b>Figure 4.18 :</b> Projection de la maille du complexe $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ selon l'axe c.	109
<b>Figure 5.1 :</b> Ligands tétradentates commercialement disponibles susceptibles de permettre une meilleure compréhension des interactions métal-ligand.	113
<b>Figure 5.2 :</b> Structure proposée lors de la réaction du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$ et de la 1-phényl-éthanone.	114
<b>Figure B.1 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$	166
<b>Figure B.2 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$	167
<b>Figure B.3 :</b> Spectre infrarouge du complexe $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$	168
<b>Figure B.4 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$	169
<b>Figure B.5 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$	170
<b>Figure B.6 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReOBr}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$	171
<b>Figure B.7 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$	172
<b>Figure B.8 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReOBr}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$	173
<b>Figure B.9 :</b> Spectre infrarouge du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$	174

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

5-Cl-Hqn	5-chloro-8-hydroxyquinoline
5-SO <sub>3</sub> H-qnH	acide 8-hydroxy-5-sulfonique
biimH <sub>2</sub>	2,2'-biimidazole
Bu <sub>4</sub> N	tétrabutylammonium
CD <sub>3</sub> CN	acétonitrile deutéré
CuK $\alpha$	longueur d'onde K $\alpha$ du cuivre (rayons X)
Cys	cystéine
$\Delta$	chaleur
$\delta$	déplacement chimique
D <sub>2</sub> O	eau deutéré
$d_{\text{calc}}$	densité calculée
deg	degré
Dims	dimensions du cristal
DMSO-d <sub>6</sub>	diméthylsulfoxyde deutéré
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
$\epsilon$	coefficient d'extinction molaire
ESI	<i>electro spray ionisation</i>
Et <sub>3</sub> N	triéthylamine
EtOH	éthanol
F	bande à intensité forte (IR)
f	bande à intensité faible (IR)
HL	ligand protoné
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Hqn	8-hydroxyquinoline
IR	infrarouge
LBF	ligand bifonctionnel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	bande à intensité moyenne (IR)

MBA	molécule biologiquement active
Mqn <sup>-</sup>	8-mercaptoquinolate ou 8-thioquinolate
MqnH	8-mercaptoquinoline ou 8-thioquinoline
MTO	méthyltrioxorhénium
v <sub>a</sub>	élongation asymétrique
v <sub>s</sub>	élongation symétrique
ppm	partie par million (RMN)
Qn <sup>-</sup>	8-hydroxyquinolate
Rfls	réflexions
RMN	résonance magnétique nucléaire
THF	tétrahydrofurane
UV-vis-NIR	ultraviolet, visible et proche infrarouge

*« Si le problème a une solution,  
il ne sert à rien de s'inquiéter. Mais s'il n'en a pas,  
alors s'inquiéter ne change rien »*

-Proverbe tibétain

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je veux remercier la personne sans qui tout ça n'aurait pas pu avoir lieu, c'est à dire mon directeur de recherche. Merci du fond du cœur, M. Beauchamp, pour avoir accepté de me prendre au sein de votre groupe, pour avoir été aussi patient avec moi et pour m'avoir motivé tout au long des quatre dernières années. Votre façon de faire avec moi, m'a beaucoup aidé à progresser. Ça a été long, mais sans me pousser vous m'avez permis d'acquérir l'autonomie nécessaire pour mener à bien mon travail et tout autre que vous n'aurait pas été aussi patient. Merci !

J'aimerais aussi remercier tous mes anciens et actuels collègues de l'aile A-600 pour nos belles discussions et pour l'ambiance que vous avez mise dans mes journées. J'aimerais en particulier remercier les deux personnes qui ont partagé mon bureau. Premièrement, Olivier, dont la motivation et la façon de travailler était exemplaire, même si je sais qu'il dénierait, j'ai toujours trouvé qu'il était un modèle à suivre. Deuxièmement, Jason, pour m'avoir tenu compagnie durant les deux dernières années et pour ces obstinations amicales sans logiques... hehehe finalement j'aurai eu le dernier mot.

Je voudrais également remercier Francine Bélanger-Gariépy et Michel Simard pour leur assistance en cristallographie, ainsi que Huguette Diné pour les analyses élémentaires. J'aimerais aussi dire un grand merci à Hamed Al-Bachari, mon étudiant d'été, qui m'a beaucoup aidé.

Je me devais de remercier une personne en particulier. Alors, Lyne voici ton petit paragraphe. Merci, pour avoir égayé mes journées durant les quatre dernières années, j'ai beaucoup apprécié nos nombreuses discussions. Merci, pour

m'avoir motivé et aidé quand j'en avais besoin. Merci pour notre belle amitié et bonne chance avec ton Marc. On est les meilleurs !

Merci aussi à tous mes amis qui m'ont changé les idées durant ces années. On a beau travailler, mais il n'y a pas juste ça le travail dans la vie, il faut décrocher une fois de temps en temps et vous avez été parfait. J'espère que quand je relirai ces lignes, dans environ 23 ans, vous serez toujours à mes côtés. A bientôt les potes, j'ai fini, maintenant on va pouvoir fêter.

J'aimerais aussi dire un gros merci à toute ma famille qui m'a supporté tout au long de mes études, en fait depuis que je suis tout petit. Je vous aime tous ! Merci, maman et papa, pour m'avoir poussé toutes ces années... ça a finalement donné quelques chose. C'est très facile de cheminer dans la vie quand on sait qu'on peut compter sur vous. Je ne le dirai jamais assez... Merci et je vous aime !

Finalement, j'aimerais remercier la personne la plus importante dans ma vie. Celle qui en plus de me supporter, le fait dans les deux sens du terme et ce à tous les jours. Merci Patricia ! Pour toute la motivation que tu m'as donnée et pour avoir toujours cru en moi. Sans toi je crois que, non seulement, je ne serais même pas en chimie, mais je n'aurais sûrement pas encore fini mon mémoire. Je t'aime Habibi !

## **Chapitre 1 : Introduction**

Les travaux décrits dans le présent mémoire comportent deux volets, qui se situent dans le prolongement d'études effectuées récemment sur des composés oxo de rhénium(V) par deux chercheurs de notre laboratoire. Dans le but de préciser les facteurs qui influent sur l'écart HOMO-LUMO et les propriétés spectroscopiques, Sigouin a préparé des complexes avec plusieurs séries de ligands,<sup>1</sup> notamment des 8-hydroxyquinolines différemment substituées. Cette étude est étendue ici à un dérivé sulfonate, ainsi qu'à l'analogue soufré, la 8-mercaptoquinoline. Par ailleurs, en vue de développer des composés de rhénium radioactif pour l'application éventuelle en radiopharmacie, Tessier a synthétisé des complexes avec certains acides aminés, en particulier la méthionine.<sup>2</sup> Comme ces complexes présentaient une certaine fragilité, attribuée au cycle chélate à six atomes formé par la chaîne soufrée, nous avons examiné les réactions de dérivés S-alkylés de la cystéine, ligands apparentés susceptibles de former des chélates à cinq atomes.

Avant de présenter en détail le contexte de chacune de ces deux études, un bref survol de la chimie du rhénium sera effectué, afin de situer le rhénium(V) par rapport aux autres degrés d'oxydation de cet élément.

### **1.1 La chimie du rhénium**

Le rhénium se situe au milieu de la troisième série des éléments de transition. Ces dix dernières années, sa chimie a suscité de plus en plus d'intérêt dans les groupes de recherche à travers le monde,<sup>3</sup> pour une bonne part, parce que cet élément est situé juste au-dessous du technétium dans le tableau périodique. Ce



dernier élément, dont l'isotope  $^{99m}\text{Tc}$  est le noyau radioactif le plus utilisé dans les hôpitaux pour des diagnostics effectués par imagerie nucléaire,<sup>4</sup> ne possède aucun isotope stable. Pour cette raison, le développement de sa chimie s'est surtout réalisé en étudiant celle du rhénium et en misant sur la grande similitude à l'intérieur d'un même groupe entre les éléments de la deuxième et de la troisième série de transition. Toutefois, ces dernières années, le rhénium provoque un intérêt marqué dans le contexte de la radiopharmacie. En effet, certains de ses composés préparés à partir des isotopes artificiels  $^{186}\text{Re}$  et  $^{188}\text{Re}$ , en plus de posséder comme les analogues de  $^{99m}\text{Tc}$  des propriétés intéressantes pour l'imagerie nucléaire, présentent un potentiel pour le traitement de tumeurs par radiothérapie *in situ*.

Le rhénium a aussi été utilisé, dernièrement, pour certaines applications dans le domaine de la catalyse et des matériaux. Par exemple, certains complexes de rhénium à haut degré d'oxydation peuvent catalyser le transfert d'oxygène,<sup>5,6,7,8</sup> tandis que certains carbonyles de rhénium permettent le clivage catalytique de liaisons C-S.<sup>9</sup> Additionné à certains alliages, le métal conduit à des matériaux présentant d'autres propriétés catalytiques intéressantes.<sup>10</sup>

Quoique l'on retrouve le rhénium à tous les degrés d'oxydation compris entre -III à +VII, les principaux sont le  $\text{Re}^{\text{III}}$  et le  $\text{Re}^{\text{V}}$ . Les complexes de degrés d'oxydation  $\leq 0$  sont plutôt rares. Ils contiennent des ligands fortement accepteurs d'électrons comme CO et  $\text{P}(\text{OR})_3$ , afin de stabiliser la densité électronique sur le métal. Le cas du complexe anionique  $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$  est un bon exemple de complexe de rhénium de degré d'oxydation -III. Il est obtenu par réduction de  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  au moyen de sodium métallique.<sup>11</sup> Ce dernier composé de rhénium(-I)<sup>12,13</sup> est obtenu par réduction du composé  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , de degré d'oxydation 0. Le degré d'oxydation I est majoritairement représenté par des composés octaédriques ayant un arrangement facial  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ . La grande stabilisation des liaisons métal-

ligands carbonyles est due à la rétrodonation  $M \rightarrow CO$ , qui confère aux composés un état diamagnétique ( $d^6$ , spin bas) stabilisé par le champ des ligands.<sup>14,15</sup>

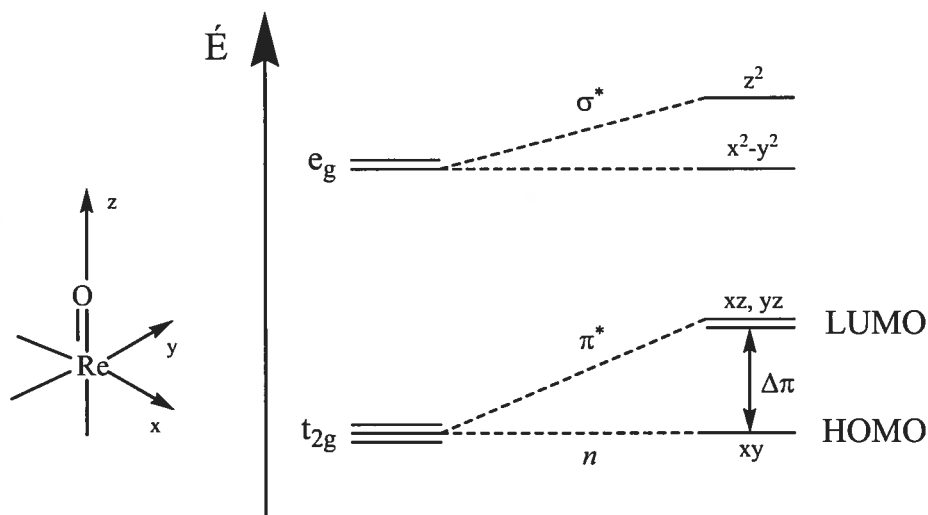
Dans les degrés d'oxydation II ou III, le rhénium a tendance à former des liaisons métal-métal. Ces ensembles  $Re_2^{4+}$ ,  $Re_2^{6+}$  et  $Re_3^{9+}$  sont stabilisés par la formation de liaisons métal-métal multiples, quadruples dans  $Re_2^{6+}$ .<sup>16</sup> Même s'il sont plus rares et moins étudiés, on retrouve plusieurs complexes de Re(III) monomères jouant le rôle d'intermédiaires dans la réduction du Re(V) par transfert d'oxygène.<sup>17,18,19,20</sup> Les complexes mononucléaires sont surtout du type  $[ReX_2L_4]^+$  et  $ReX_3L_3$  ( $X = \text{halogénure}$ ).<sup>21,22,23,24</sup> Les composés de type  $[ReL_2X_4]^-$  sont plus rares et sont trouvés avec des ligands isocyanures ou nitriles.<sup>25</sup> Le précurseur *mer-trans*- $ReCl_3(CH_3CN)(PPh_3)_2$  souvent utilisé en chimie du rhénium(III) est obtenu par réduction de  $ReOCl_3(PPh_3)_2$  dans l'acétonitrile à reflux.<sup>26</sup> La chimie des composés analogues, que ce soit au niveau des ligands nitrile ou phosphine, est riche et variée. Plusieurs composés du rhénium(III) sont préparés à partir de degrés d'oxydation supérieurs, comme c'est le cas pour les composés du type  $[ReX_2(PPh_3)_2(biimH_2)_2]X^{27}$  qui ont été précédemment préparés dans notre laboratoire.

Le rhénium(IV) a tendance à former des complexes contenant beaucoup de ligands halogénures comme  $ReX_4L_2$ ,<sup>28</sup>  $[ReX_5L]^-$ <sup>29</sup> ou  $[ReX_6]^{2-}$ .<sup>30</sup> En général, ces composés sont plus rares et peu étudiés. Mentionnons toutefois les différentes réactions de couplages d'oximes sur l'acétonitrile coordonné,<sup>31</sup> ainsi que les propriétés magnétiques intéressantes de certains de ces complexes.<sup>32</sup>

Les complexes de rhénium(VI) sont instables et peu nombreux. Au degré d'oxydation VII, le plus élevé, le rhénium possède habituellement plusieurs liaisons métal-ligand multiples. L'espèce principale est l'ion perrhénate  $[ReO_4]^-$ , analogue du permanganate mieux connu. Les composés de rhénium(VII) sont

reconnus pour leur pouvoir oxydant.<sup>33</sup> Par exemple, le méthyltrioxorhénium(VII), un précurseur que nous avons utilisé, peut l'être aussi comme agent oxydant dans certaines réactions organométalliques.<sup>34</sup>

Au cours du présent travail, le rhénium utilisé se trouve au degré d'oxydation V, correspondant à une configuration électronique  $d^2$ . Les complexes de ce métal, à ce degré d'oxydation, sont caractérisés par la présence de liaisons multiples avec des ligands oxo ( $O^{2-}$ ), imido ( $RN^{2-}$ ) ou nitruro ( $N^{3-}$ ). Cette liaison multiple permet au métal de recevoir de la densité électronique du ligand, ce qui satisfait son électrophilicité. On observe donc souvent les motifs  $[Re=O]^{3+}$ , *trans*- $[O=Re=O]^+$ ,  $[Re=NR]^{3+}$  et  $[Re\equiv N]^{2+}$ , généralement incorporés à des espèces pseudo-octaédriques.<sup>35</sup> Ces complexes sont diamagnétiques, car la levée de dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  permet aux deux électrons d'être paillés dans l'orbitale de plus basse énergie, comme le montre la figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Diagramme d'orbitales moléculaires pour un groupe  $[Re=O]^{3+}$  isolé dans un environnement de symétrie  $C_{4v}$ .

Le diagramme représenté correspond à un groupe  $[Re=O]^{3+}$  isolé, mais il serait tout aussi valable pour  $[Re=NR]^{3+}$  et  $[Re\equiv N]^{2+}$ . La liaison métal-oxo est

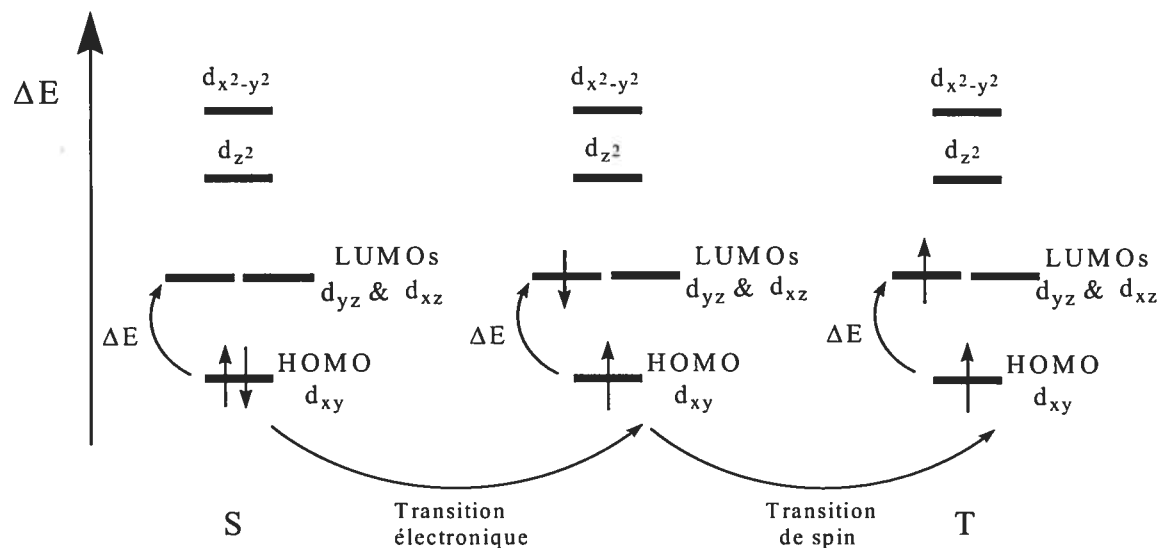
orientée selon l'axe  $z$  et les ligands additionnels sont placés sur les axes de coordonnées  $x$  et  $y$ . On suppose que le métal possède un environnement de symétrie  $C_{4v}$ . Une liaison  $\sigma$  est établie par recouvrement des orbitales  $p_z$  (ou hybrides  $sp$ ) de l'oxygène et  $d_{z^2}$  du rhénium. Cette dernière voit son énergie augmenter et acquiert un caractère antiliant  $\sigma^*$ . Par ailleurs, les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  de l'oxo sont orientées convenablement pour faire des recouvrement, respectivement, avec les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du métal. Comme l'oxo est un bon donneur  $\pi$ , il en résulte deux liaisons  $\pi$ . Les orbitales du métal impliquées dans cette interaction auront donc un caractère antiliant  $\pi^*$  et se retrouvent plus élevées en énergie que l'orbitale non-liante  $d_{xy}$ . L'indice de liaison pour le groupe isolé est donc considéré comme étant de 3, mais la présence d'un ligand en position *trans* peut faire en sorte que cet indice soit diminué jusqu'à 2, comme dans le cas des systèmes *trans* dioxo  $[O=Re=O]^+$ . Cette variation de l'indice de liaison est bien mise en évidence par la spectroscopie infrarouge, la fréquence de l'élongation rhénium-oxygène passant de  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  pour les motifs mono-oxo à  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  pour les motifs *trans*-dioxo.<sup>36</sup> L'étude cristallographique permet aussi de suivre ce paramètre, la longueur de la liaison rhénium-oxygène s'allongeant d'environ  $0,1\text{ \AA}$  en passant d'un motif mono-oxo à un motif *trans*-dioxo.<sup>35</sup>

## 1.2 La transition de spin

Plusieurs façons différentes de disposer les électrons  $d$  du métal dans les orbitales de la figure 1.1 sont possibles. Cependant, l'écart  $\Delta\pi$  entre les orbitales HOMO et LUMO pour les composés connus de  $Re(V)$  est relativement élevé, faisant en sorte que les deux électrons  $d$  sont paillés dans l'orbitale  $d_{xy}$ , ce qui confère un caractère diamagnétique à ces complexes. La réduction de cet écart pourrait donner à ces systèmes des propriétés intéressantes, car si  $\Delta\pi$  devenait semblable à l'énergie de paillage, l'un des électrons  $d$  pourrait occuper une orbitale

$d_{xz}/d_{yz}$  et conduire à une configuration triplet. Lorsqu'un complexe change de spin alors qu'il passe de l'état fondamental à l'état excité, tout en conservant son intégrité, il se produit ce qu'on appelle une «transition de spin», laquelle présente un intérêt marqué dans les domaines des matériaux intelligents et du stockage d'information. En effet, l'avènement des technologies liées à l'informatique dans la vie de tous les jours engendre un besoin toujours croissant d'espace pour l'enregistrement d'informations, et ce, à des échelles de plus en plus petites. On envisage présentement la possibilité d'emmagasiner des données à l'échelle moléculaire ou supramoléculaire, afin de multiplier les capacités des dispositifs de stockage actuellement en place. Une telle technologie passe par la mise au point de matériaux présentant des propriétés particulières, comme la transition de spin, dans le but d'effectuer, de façon réversible, l'adressage et la lecture d'information à très petite échelle.

Pour les complexes étudiés dans le présent travail, la configuration électronique du métal est  $d^2$ . Si le complexe était parfaitement octaédrique, aucune transition de spin ne pourrait être observée. Cependant, la distorsion introduite dans l'octaèdre par la liaison  $Re=O$  abaisse la symétrie. La dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  est levée et il devient possible d'obtenir une transition de spin par le passage d'un électron de l'orbitale  $d_{xy}$  vers l'orbitale  $d_{xz}$  (ou  $d_{yz}$ ), qui sont respectivement les orbitales HOMO et LUMO (figure 1.2).



**Figure 1.2 :** Configuration électronique de l'état fondamental singlet (S) et de l'état triplet de plus basse énergie (T).

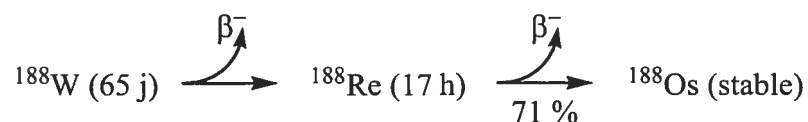
### 1.3 Le rhénium en médecine nucléaire

Le grand intérêt pour l'utilisation du technétium et du rhénium en radiopharmacie vient principalement des propriétés radioactives attrayantes de certains isotopes de ces éléments, comme le montre le tableau 1.1.

**Tableau 1.1 :** Isotopes radioactifs du technétium et du rhénium employés en médecine nucléaire.

Isotope	Radiation	Énergie	Demi-vie	Utilisation
$^{99}\text{Tc}$	$\beta$	292 keV	214 000 ans	chimie
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	$\gamma$	141 keV	6 h	imagerie
$^{186}\text{Re}$	$\beta$	1,1 MeV	90 h	radiothérapie (5 mm)
$^{188}\text{Re}$	$\beta$	2,1 MeV	17 h	radiothérapie (11 mm)

Le technétium-99m est l'isotope de choix pour l'imagerie médicale. Sa demi-vie (6 h) est assez longue pour permettre la synthèse des agents radiopharmaceutiques, leur purification, l'injection et l'imagerie, tout en minimisant la dose de radiation au patient. Par contre, cette énergie est trop faible pour qu'il puisse être utilisable en radiothérapie, d'où l'utilité de deux isotopes radioactifs du rhénium, soient les isotopes 186 et 188. L'isotope  $^{188}\text{Re}$  (demi-vie de 17 h) libère une particule  $\beta^-$  dont l'énergie de 2,1 MeV permettrait de traiter les tumeurs de grandes tailles, car il a une portée assez grande pour pénétrer jusqu'à 11 mm de tissu cellulaire. Le rhénium-188 est produit de la même façon que le technétium-99m à partir du générateur au tungstène-188, selon le schéma suivant :

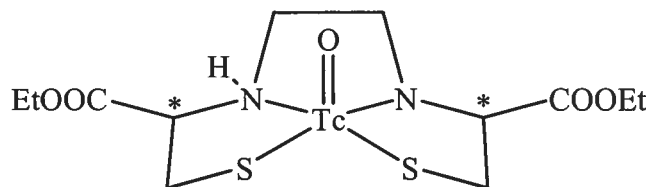


L'isotope  $^{186}\text{Re}$  (demi-vie de 90 h) détient une portée moins importante (5 mm), utilisable pour les tumeurs de plus petites tailles.

#### 1.4 Stratégie de synthèse d'agents radiothérapeutiques

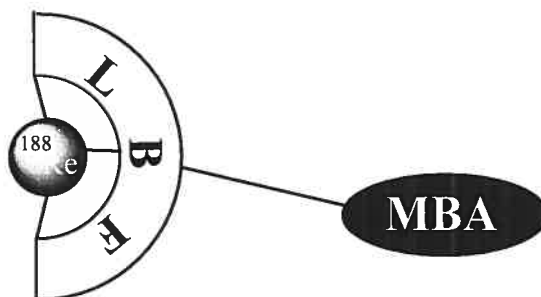
Pour synthétiser des molécules contenant un noyau radioactif de Tc ou de Re qui pourront cibler un organe ou une région particulière du corps humain, trois stratégies sont employées. La première, à laquelle le nom de « technetium essentials » est donné, est une stratégie qui est utilisée principalement avec le Tc pour l'imagerie.<sup>37</sup> Elle consiste à coordonner sur le radionoyau des ligands appropriés qui ne sont pas nécessairement biologiques. Une fois injectés dans le corps du patient, ces complexes ciblent un organe ou une région du corps avec une sélectivité qui dépend seulement de leurs propriétés physiques ou chimiques. Ainsi, il est présentement possible de faire l'imagerie de plusieurs organes tels le

cerveau (figure 1.3), le cœur, le foie et les reins. Par contre, si cette approche était utilisée pour le traitement des tumeurs, les conséquences seraient désastreuses, car le ciblage n'est pas assez précis et un trop grand nombre de cellules saines seraient détruites en même temps que les cellules cancéreuses.



**Figure 1.3 :** Neurolite, médicament communément utilisé en imagerie du cerveau.

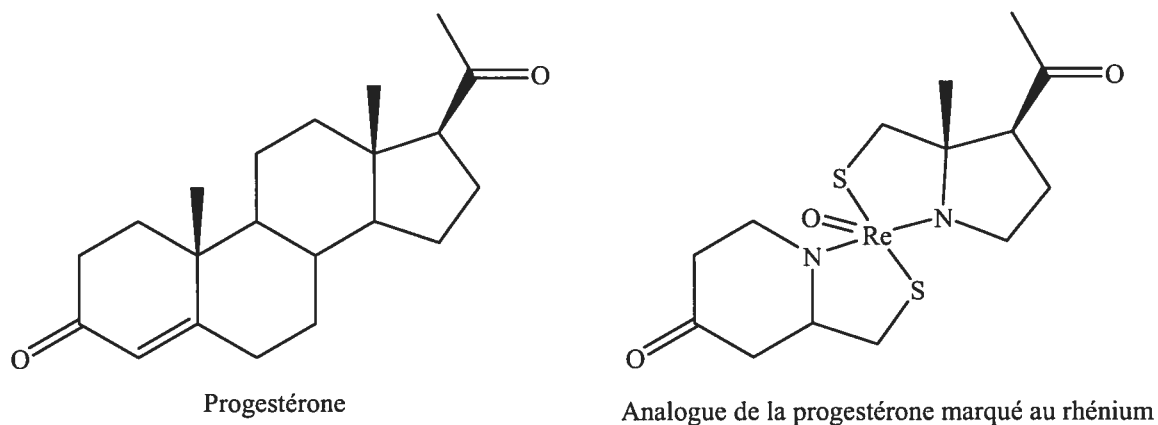
L'importance d'un ciblage plus spécifique a ouvert la porte à la recherche sur l'utilisation de molécules biologiquement actives (MBA).<sup>38</sup> Ces molécules sont souvent des chaînes peptidiques plus ou moins longues, qui sont attachées à un radionoyau à l'aide d'un ligand bifonctionnel (LBF), lequel est coordonné au métal radioactif tel que le rhénium et également lié de façon covalente à la molécule biologiquement active (figure 1.4). Ainsi, le métal étant attaché à seulement une extrémité de la longue chaîne peptidique, il ne joue pas de rôle particulier dans la biodistribution du complexe. Ceci permet donc un ciblage très précis, guidé par la protéine liée au métal, de sorte que le traitement d'une tumeur est possible sans détruire une grande quantité de cellules saines.



**Figure 1.4 :** Schématisation de l'approche bifonctionnelle.



La troisième approche, l'approche intégrée,<sup>39</sup> comme son nom le suggère, consiste à incorporer le radionoyau au sein d'une molécule biologiquement active. Cette technique est utilisée pour marquer des molécules de petites masses moléculaires, pour lesquelles l'approche bifonctionnelle changerait trop les propriétés. Dans l'exemple de la figure 1.5, le noyau radioactif  $^{188}\text{Re}$  est intégré à un squelette chimique qui se rapproche de la progestérone<sup>40</sup> et peut réagir avec les récepteurs hormonaux de façon similaire à l'hormone elle-même. Cette approche pose de grands défis. Toutefois, le marquage intégré de peptides semblables au tétradécapeptide somatostatine avec le  $^{188}\text{Re}$  montre des résultats prometteurs pour la guérison du cancer du sein.<sup>41</sup>



**Figure 1.5 :** Approche intégrée utilisée pour la progestérone.

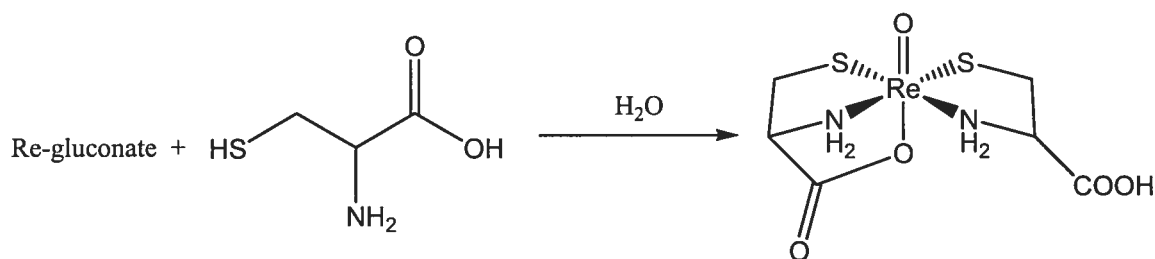
La recherche actuelle est principalement axée sur le développement d'agents radiopharmaceutiques de type bifonctionnel.

## 1.5 Objectifs du projet

### 1.5.1 Synthèse de composés rhénium(V)-oxo avec un dérivé S-alkyl-L-cystéine.

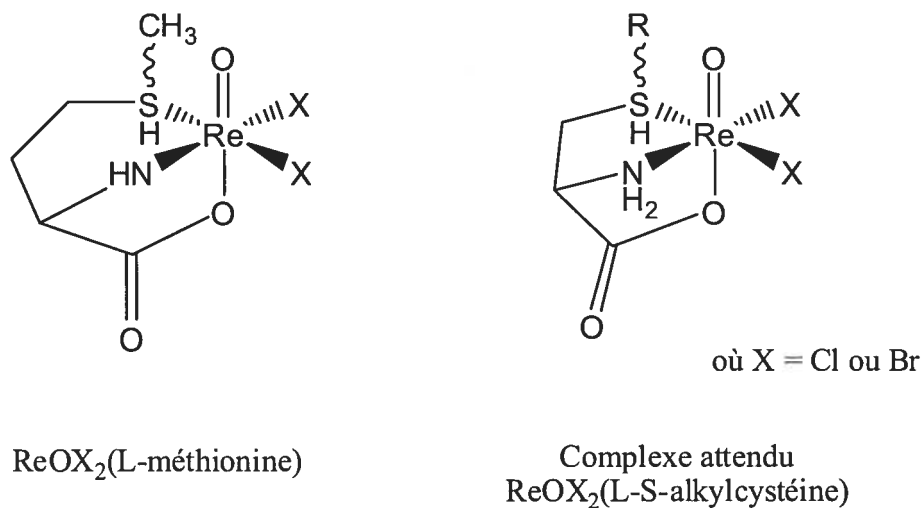
Le premier but de ce projet est la synthèse et la caractérisation de composés oxo du rhénium(V) où un dérivé S-alkylé de l'acide aminé cystéine est lié de façon tridentate au métal. Les molécules de ce type sont considérées comme des ligands bifonctionnels, parce qu'ils peuvent éventuellement se lier facilement à une molécule biologiquement active. En plus de la synthèse de ces complexes tridentates, nous analyserons leur comportement dans des conditions s'apparentant aux milieux biologiques simples, ce qui donnera une idée préliminaire sur la labilité des atomes donneurs des ligands.

Aucun complexe de rhénium avec des dérivés S-alkylés de la cystéine n'a été rapporté. Par contre, le groupe de Johansen a étudié la réactivité de la cystéine elle-même avec le précurseur Re-gluconate en milieu aqueux.<sup>42,43</sup> Ces études ont démontré que deux équivalents de l'acide aminé se lient à l'atome de rhénium, l'un de façon tridentate-S,N,O et l'autre de façon bidentate S,N.



La cystéine peut aussi se coordonner de façon monodentate au rhénium.<sup>44</sup> La réaction de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  avec deux équivalents de l'acide aminé conduit au composé  $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{cystéine})_2$ , où l'azote de la cystéine s'est coordonné.

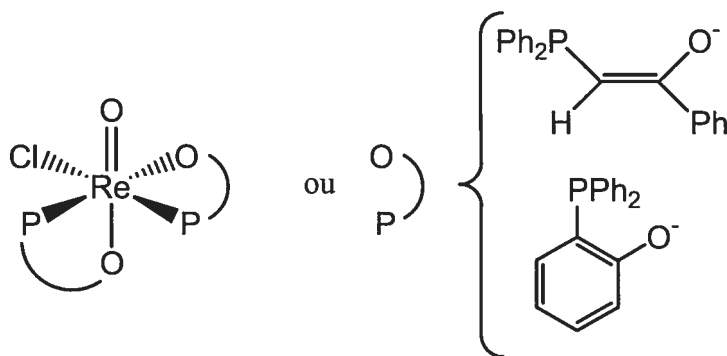
Les complexes  $\text{ReOX}_2(\text{L-méthionine})$  (figure 1.6) préparés récemment au sein de notre groupe de recherche par Tessier<sup>39</sup> s'apparentent aux complexes tridentates des dérivés alkylés de la cystéine. Un comportement similaire est attendu.



**Figure 1.6 :** Ressemblance structurelle entre les complexes tridentates de l'acide aminé méthionine et ceux des dérivés alkylés de la cystéine.

### 1.5.2 Transition de spin des complexes oxo de rhénium(V)

Les composés oxo-rhénium(V) sont des candidats prometteurs pour le développement de systèmes présentant des transitions de spin, car ils possèdent une grande stabilité et que la présence de deux électrons d seulement confère à ce système une grande simplicité. Pour atteindre la transition de spin, l'écart  $\Delta\pi$  entre les orbitales HOMO et LUMO doit être réduit. Une étude précédente<sup>45</sup> avec les composés  $\text{ReOCl}(\text{O}\sim\text{P})_2$  a montré que l'écart HOMO-LUMO est relativement faible pour ces composés de rhénium comportant des ligands bidentates  $\text{P}\sim\text{O}^-$  (figure 1.7).



**Figure 1.7 :** Complexe de rhénium possédant un faible écart HOMO-LUMO.

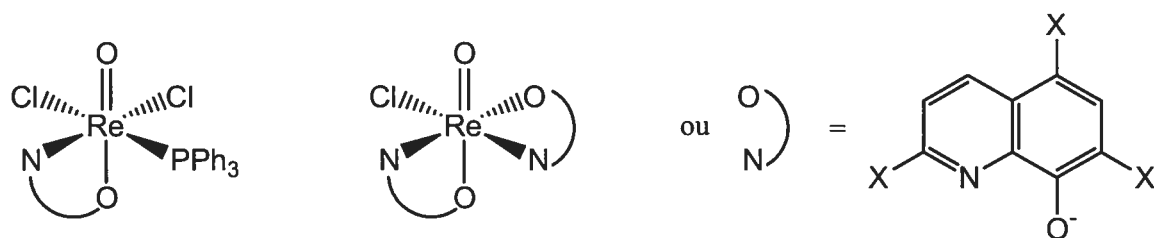
Au sein de notre groupe de recherche, différentes tentatives ont été faites afin d'identifier les facteurs conditionnant l'écart HOMO-LUMO. Ainsi, différents composés  $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$  et  $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$  ont été synthétisés, dans lesquels la sphère de coordination est similaire à celle des espèces mentionnées plus haut et dont l'arrangement équatorial *cis*-P,P est assuré par le ligand 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe).<sup>46</sup> Cette étude a démontré que la présence du ligand OR, en position *trans* de l'oxo, augmentait l'écart  $\Delta\pi$  entre les orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$  par rapport à celui du complexe  $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ , où le site *trans* est occupé par un halogène (figure 1.8).



**Figure 1.8 :** Schéma illustrant la géométrie des complexes  $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$  et  $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$ .

Toujours au sein de notre groupe de recherche, Sigouin<sup>1</sup> a synthétisé trois séries de complexes dans le but d'évaluer l'influence de leurs interactions  $\pi$  sur l'écart HOMO-LUMO. Trois types de ligands avaient été choisis parce qu'ils

pouvaient conduire à différentes interactions  $\pi$  et déplacer différemment les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  impliquées dans la transition de spin. Ainsi, des ligands dioxygénés comme les catécholates, des ligands diphosphines et diarsine, et des ligands 8-hydroxyquinoline ont été utilisés lors de cette étude. Ces derniers, pour lesquels deux séries de complexes ont été synthétisés, sont présentés à la figure 1.9.



**Figure 1.9 :** Schéma des complexes oxo-rhénium(V) avec le ligand 8-hydroxyquinoline et ses dérivés.

Une partie du présent travail est, en quelque sorte, le prolongement de ces travaux sur ce ligand. L'étude que Sigouin a réalisée sur ce ligand avait pour but de déterminer dans quelle mesure la substitution sur le ligand affectait l'écart HOMO-LUMO. La spectroscopie UV-visible ayant démontré que cet effet est peu significatif, quelques avenues supplémentaires ont été explorées afin d'introduire des modifications plus marquées sur le ligand. Une charge a d'abord été introduite sur le complexe, à l'aide de la 8-hydroxyquinoline ayant un groupe sulfonate ( $5\text{-SO}_3\text{-qnH}_2$ ). Dans un deuxième temps, le groupe OH du ligand a été remplacé par un groupe SH avec la 8-mercaptoquinoline.

## 1.6 Contenu du mémoire

Le présent travail décrit la synthèse, la caractérisation et l'étude spectroscopique de différents complexes mono-oxo de rhénium(V) avec des ligands 8-hydroxyquinolines permettant de vérifier l'influence de l'interaction  $\pi$  entre le métal et le ligand sur l'écart HOMO-LUMO. Le chapitre 2 fait état des résultats expérimentaux de nos travaux. La préparation et la caractérisation des complexes réalisés avec les ligands 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate et 8-mercaptoquinoline, ainsi que l'effet des différents ligands sur l'écart HOMO-LUMO, seront présentés au chapitre 3. Le chapitre 4 réunit les synthèses et caractérisations des complexes  $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate})$ . Finalement, le chapitre 5 présentera une conclusion des travaux effectués.

## Chapitre 2 : Partie expérimentale

### 2.1 Réactifs

KReO<sub>4</sub>, MeReO<sub>3</sub>, les autres réactifs utilisés ainsi que les solvants deutérés provenaient tous d'Aldrich et ont été utilisés tels que reçus. Pour leur part, les solvants provenaient de Fisher Scientific et VWR International, et ont été utilisés tels quels. Les précurseurs ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>47</sup> ReOCl<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)(Me<sub>2</sub>S),<sup>26</sup> ReOBr<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)(Me<sub>2</sub>S)<sup>26</sup> et Bu<sub>4</sub>N[ReOCl<sub>4</sub>]<sup>48</sup> ont été synthétisés selon les procédures données dans la littérature.

### 2.2 Méthodes physiques

Les spectres infrarouges ont été enregistrés, de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>, avec des pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle Spectrum One contrôlé par le logiciel Spectrum v.3.01.00.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ont été effectués à l'aide des spectromètres Bruker AV-300, AV-400, AMX-300 et ARX-400. Les signaux résiduels des solvants deutérés (CD<sub>3</sub>CN, 1,94; acétone-d<sub>6</sub>, 2,05; DMSO-d<sub>6</sub>, 2,50; D<sub>2</sub>O, 4,79; CDCl<sub>3</sub>, 7,26 ppm) ont été utilisés comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS (SiMe<sub>4</sub>) pour les spectres <sup>1</sup>H et par rapport au H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour les spectres <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

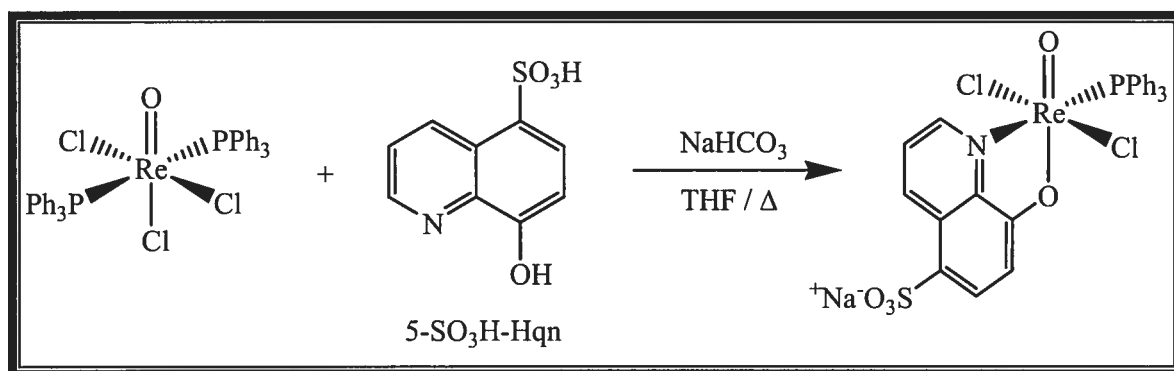
Les spectres UV-vis-NIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary 5E en utilisant des cellules au quartz transparentes dans la fenêtre spectrale étudiée et dont le chemin optique est de 1 cm. Les solvants DMSO, CDCl<sub>3</sub>,

acétone, CD<sub>3</sub>CN et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres, selon la solubilité des complexes

Les spectres de masse ont été enregistrés au Centre de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal, à l'aide d'un analyseur de masse de type TOF MS et d'une source d'ionisation Electro Spray (ESI). Les microanalyses ont été effectuées par le Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal.

## 2.3 Synthèses

Les résultats spectroscopiques obtenus pour les produits décrits ci-après seront donnés et discutés dans les chapitres 3 à 5.



Cette réaction a été exécutée en s'inspirant des travaux de Sigouin.<sup>1</sup> Dans le prolongement de ses travaux sur les complexes mono- et bis-quinolines de rhénium(V), le ligand 5-SO<sub>3</sub>H-Hqn a été testé.

Le ligand 5-SO<sub>3</sub>H-Hqn (54 mg; 0,24 mmol) est mis en suspension dans 40 mL de THF et la base NaHCO<sub>3</sub> (40 mg; 0,48 mmol) y est ajoutée afin de le

\* L'abréviation 5-SO<sub>3</sub>H-Hqn sera utilisé pour parler du ligand acide 8-hydroxy-5-sulfonique et l'abréviation 5-SO<sub>3</sub>-qn pour parler de la forme complètement déprotonée.

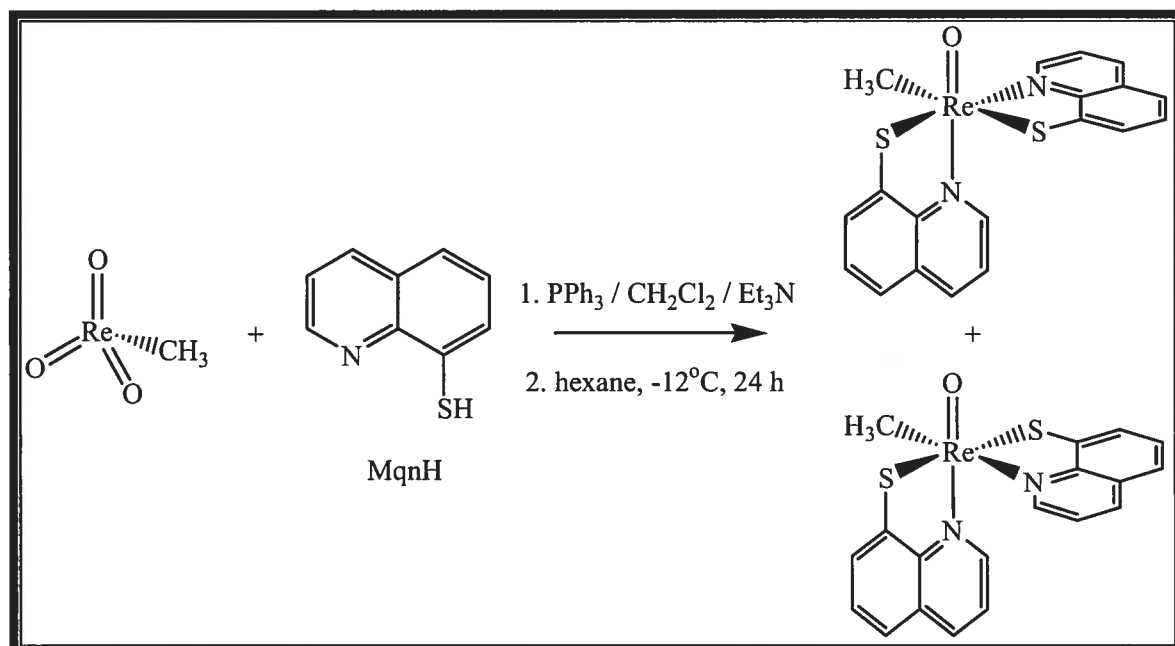


déprotoner et le dissoudre. Cette solution est portée à reflux et  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (200 mg; 0,24 mmol) est ajouté. Pendant la réaction de 24 heures, la solution passe du vert pâle au vert foncé. Cette solution est mise au réfrigérateur pour une nuit et un précipité jaune-vert en est filtré à l'aide d'un filtre en verre poreux. Ce précipité s'avère être le précurseur n'ayant pas réagi. Le filtrat est rotavapé et séché sous vide dynamique, afin de donner un solide vert pâle, qui est le complexe recherché.

Rendement : 43%

Selon les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , l'échantillon renferme 1/4 de  $\text{OPPh}_3$  libre par formule  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$ . Comme ce composé était préparé en vue de l'enregistrement du spectre électronique et que  $\text{OPPh}_3$  n'absorbe pas dans la région examinée, il n'a pas fait l'objet d'une purification poussée.

### $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2^*$



\* L'abréviation  $\text{MqnH}$  désigne le ligand 8-mercaptoquinoline ou quinoline-8-thiol, tandis que  $\text{Mqn}^-$  se rapporte à la forme déprotonée.

Ce mélange de complexes est préparé selon la méthode utilisée par Espenson et al,<sup>49</sup> mais la base Et<sub>3</sub>N est ajoutée afin d'améliorer le rendement.

À une solution de MqnH (80 mg; 0,40 mmol), de Et<sub>3</sub>N (0,06 mL; 0,40 mmol) et de triphénylphosphine (53 mg; 0,20 mmol) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le précurseur méthyltrioxorhénium (50 mg; 0,20 mmol) est ajouté. La solution, initialement incolore, devient instantanément brun foncé lors de l'ajout du précurseur. Après 24 heures, la réaction est arrêtée et aucun précipité n'est visible. Une portion de 20 mL d'hexane est alors ajoutée et la solution est mise au réfrigérateur pour la nuit. Par la suite, un précipité brun est recueilli par filtration sur verre poreux et lavé avec de l'hexane.

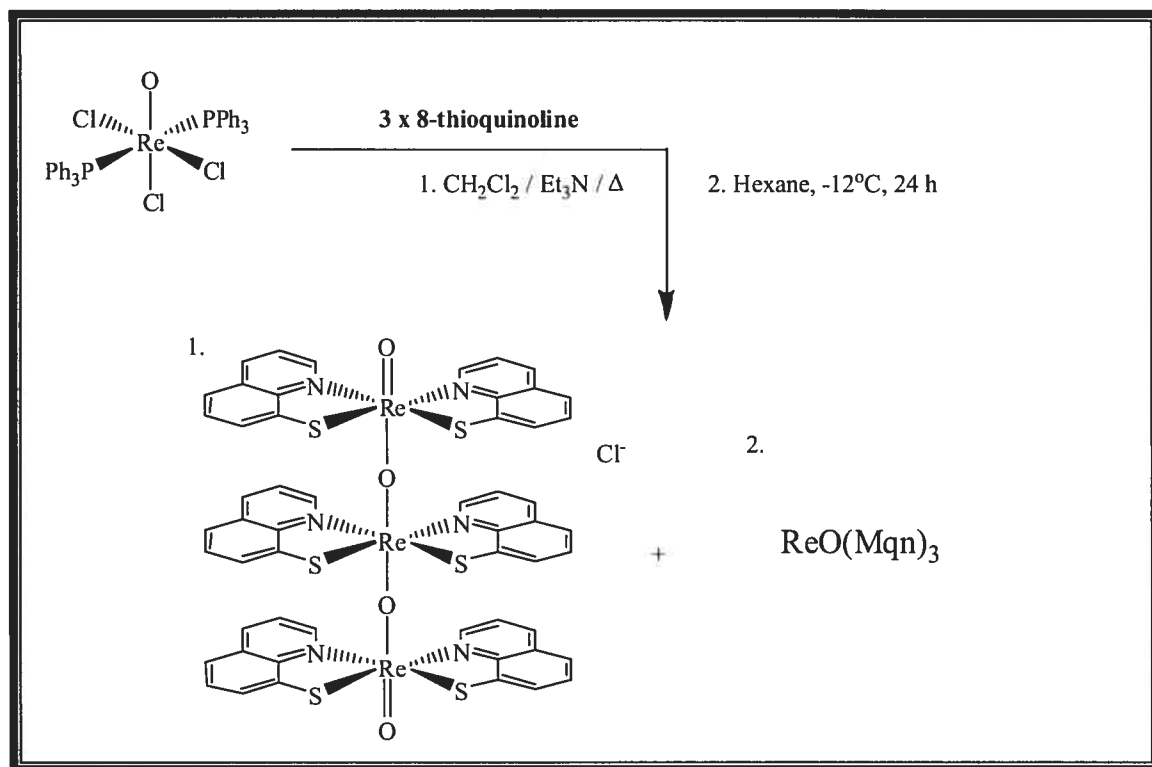
La diffusion lente du pentane dans une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contenant le complexe a donné des cristaux bruns. La détermination de la maille élémentaire a montré que les cristaux obtenus sont les mêmes que ceux d'Espenson et al.

Rendement : 74 %

Analyse élémentaire (% calculé, expérimental) pour C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OReS<sub>2</sub> :

C (42,44; 42,12) H (2,81; 2,76) N (5,13; 5,14) S (11,93; 11,41)

**ReO(8-thioquinolate)<sub>3</sub> et [Re<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(8-thioquinolate)<sub>6</sub>]Cl**



Le ligand MqnH (107 mg; 0,54 mmol) et Et<sub>3</sub>N (0,15 mL; 1,08 mmol) sont mis en suspension dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et on porte à reflux. Lorsque le ligand est dissous, le précurseur est ajouté (150 mg; 0,18 mmol) et la solution passe instantanément d'incolore au brun foncé. Après 24 heures de réaction, la couleur est toujours la même et un précipité brun-rouge s'est formé. Ce précipité est filtré sur verre poreux et lavé au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et à l'éther. Ensuite, il est séché au dessiccateur pour la nuit, ce qui donne le composé trinucéaire [Re<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(8-thioquinolate)<sub>6</sub>]Cl. Malheureusement, sa très faible solubilité dans tous les solvants deutérés ne permet pas d'en obtenir un spectre RMN.

Le filtrat brun foncé, auquel sont ajoutés 20 mL d'hexane, est conservé au réfrigérateur pour une semaine et un précipité noir est recueilli. Celui-ci est filtré sur verre poreux et lavé à l'acétone, à l'eau et à l'éther avant d'être séché sous vide pour la nuit. L'analyse élémentaire montre qu'il s'agit d'un produit de composition ReO(Mqn)<sub>3</sub>.

**ReO(8-thioquinolate)<sub>3</sub>**

Rendement : 17%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OReS<sub>3</sub>

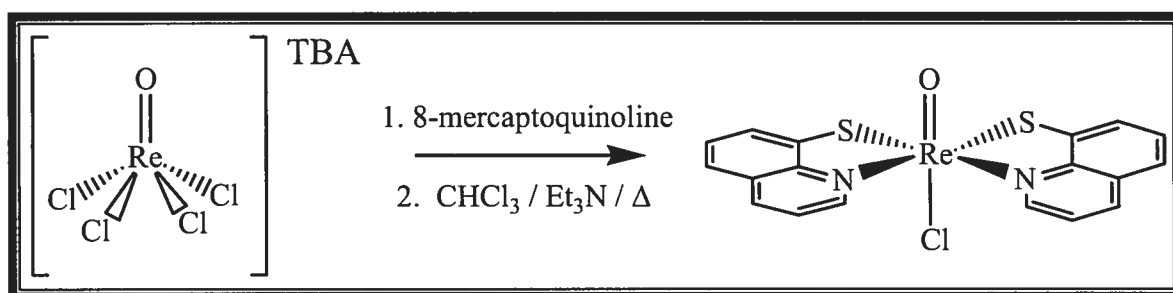
C (47,49; 47,46) H (2,66; 2,41) N (6,15; 6,16)

**[Re<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(8-thioquinolate)<sub>6</sub>]Cl**

Rendement : 62%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Re<sub>3</sub>S<sub>6</sub>Cl

C (40,05; 39,66) H (2,24; 2,13) N (5,19; 5,08)

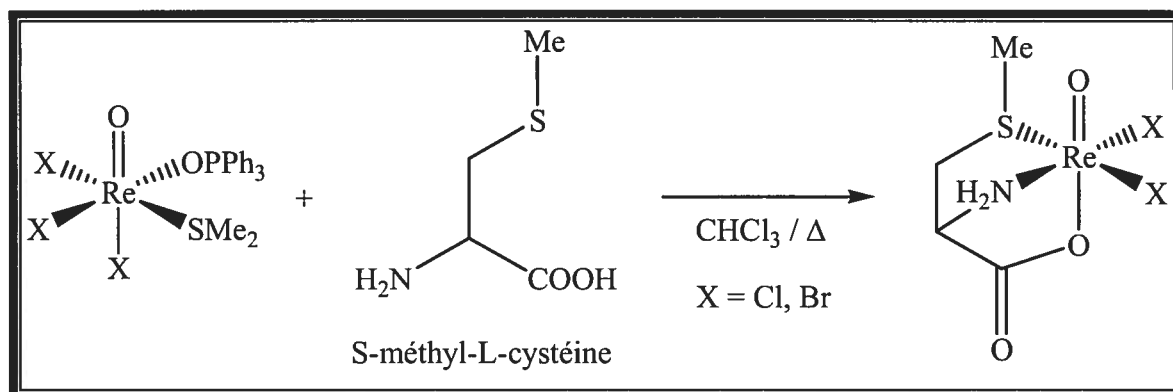
**ReOCl(8-thioquinolate)<sub>2</sub>**

Le ligand MqnH (134 mg; 0,68 mmol) ainsi que la base Et<sub>3</sub>N (0,19 mL; 1,36 mmol) sont mis en suspension dans CHCl<sub>3</sub> et la solution est portée à reflux. Le précurseur est ajouté (200 mg; 0,34 mmol) et la solution passe instantanément d'incolore au brun foncé. Après 48 heures de réaction, un précipité brun foncé s'est déposé dans une solution brune. Ce précipité est filtré sur verre poreux et lavé au CHCl<sub>3</sub>. Ensuite, il est séché au dessiccateur pour la nuit. Les échantillons obtenus comportaient tous une certaine quantité du composé trinocléaire

Rendement : 77%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OReS<sub>2</sub>Cl + 0.1[C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>4</sub>S<sub>6</sub>]

C (37,90; 38,18) H (2,12; 2,04) N (4,91; 4,80)

**ReOX<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate)**

Le précurseur  $\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  (X = Cl : 800 mg; 1,23 mmol ; X = Br : 800 mg; 1,02 mmol) est mis en suspension dans 20 mL de chloroforme. À cette suspension, est ajouté 1 équivalent de S-méthyl-L-cystéine (X = Cl : 172 mg; 1,23 mmol ; X = Br : 138 mg; 1,02 mmol). Le tout est porté à reflux pour une période de 2 et 5 jours respectivement pour les précurseurs chlorés et bromés. Le solide (X = Cl : bleu pâle ; X = Br : bleu-vert) est filtré sur fritté de sa solution vert pâle et lavé avec 250 mL de chloroforme. Le solide est dissous dans un minimum d'acétone préalablement séchée par distillation et déposé sur tamis moléculaire de type 4A. Cette solution est aussitôt filtrée et le filtrat est évaporé sous vide dynamique à l'aide d'une pompe. Il y a ainsi reprécipitation d'un solide bleu dans le cas du complexe chloré et formation d'une huile verte pour l'analogue bromé.

**ReOCl<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate)**

Rendement : 92%

Analyse élémentaire : (% calculé; expérimental) pour  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{ReS}$

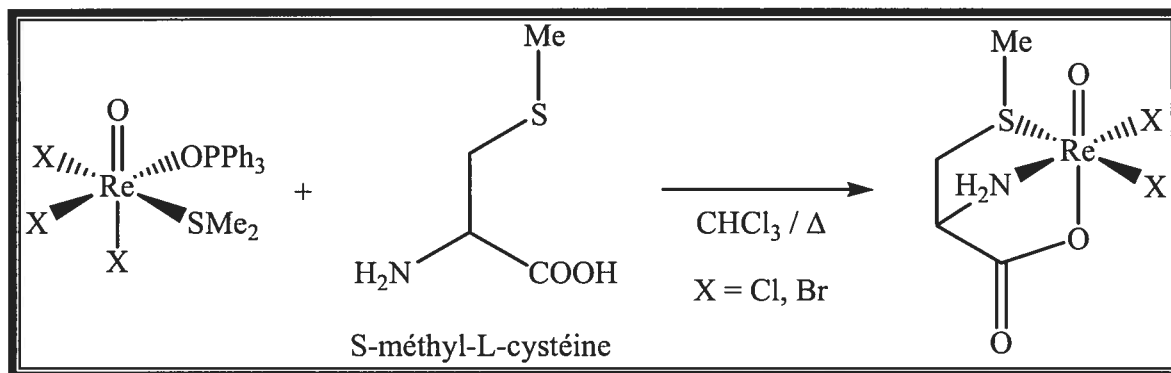
C (11,80; 12,12) H (1,98; 1,86) N (3,44; 3,45)

**ReOBr<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate)**

Rendement : 72%

Analyse élémentaire : (% calculé; expérimental) pour  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{NO}_3\text{ReS}\cdot\text{HBr}$

C (8,32; 8,30) H (1,57; 1,23) N (2,43; 2,34) S (5,56; 4,82)

**ReOX<sub>2</sub>(S-éthyl-L-cystéinate)**

Le précurseur  $\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  : 800 mg; 1,23 mmol ;  $\text{X} = \text{Br}$  : 800 mg; 1,02 mmol) est mis en suspension dans 20 mL de chloroforme. Un équivalent de ligand S-éthyl-L-cystéine ( $\text{X} = \text{Cl}$  : 183 mg; 1,23 mmol ;  $\text{X} = \text{Br}$  : 152 mg; 1,02 mmol) est ajouté et cette solution est portée à reflux pour 2 jours pour le produit chloré et 5 jours pour l'analogue bromé. Il y a formation d'un solide ( $\text{X} = \text{Cl}$  : bleu ;  $\text{X} = \text{Br}$  : bleu-vert) dans une solution noire. Le solide est filtré sur fritté et lavé avec 250 mL de chloroforme. Ensuite, ce solide est dissous dans un minimum d'acétone sec, filtré et séché sous vide dynamique afin d'obtenir une huile verte.

**ReOCl<sub>2</sub>(S-éthyl-L-cystéinate)**

Rendement : 58%

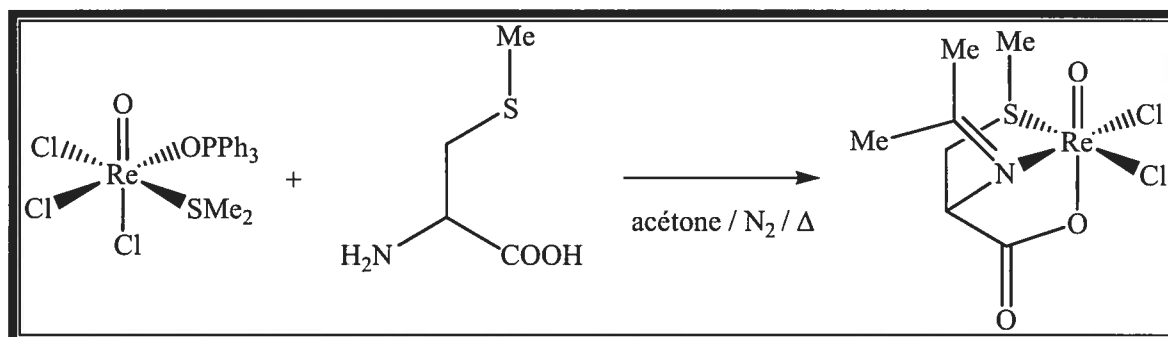
Pureté de ce produit vérifiée par RMN <sup>1</sup>H

**ReOBr<sub>2</sub>(S-éthyl-L-cystéinate)**

Rendement : 44%

Pureté de ce produit vérifiée par RMN <sup>1</sup>H

**ReOCl<sub>2</sub>(S-méthyl-cystéinate-acétonimine)<sup>1</sup>**



Cette synthèse se voulait un essai pour raccourcir la durée de la réaction précédente, mais elle s'est avérée donner un tout nouveau produit dans lequel l'acétone se lie à l'azote du ligand complexé.

Le précurseur  $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  (500 mg; 0,77 mmol) et 1 équivalent de S-méthyl-L-cystéine (104 mg; 0,77 mmol) sont mis en suspension dans l'acétone préalablement distillée. Cette solution est mise à reflux sous atmosphère d'azote et durant la réaction, qui dure 2 jours, la couleur passe du vert au bleu foncé. La solution est séchée sous vide dynamique à l'aide d'une pompe afin de donner un solide bleu. Ce solide est recristallisé par diffusion lente de l'hexane dans une solution d'acétone distillée.

Rendement : 84%

Basé sur la formule déduite de l'étude cristallographique.

<sup>1</sup> Nom systématique du ligand: Isopropylidene-methylsulfanyl-acétate

## 2.4 Diffraction des rayons X

### 2.4.1 Instrumentation

Les mesures nécessaires à la résolution des structures ont été réalisées à l'aide de deux appareils. Le diffractomètre Bruker équipé d'un détecteur Smart 2K CCD est situé au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal. L'expérience a été effectuée en utilisant la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  et un monochromateur de graphite. Le contrôle de l'expérience est effectué grâce au logiciel SMART.<sup>50</sup> Des ensembles de 30 clichés d'oscillation de  $0,3^\circ$  couvrant un intervalle de  $9^\circ$  sont enregistrés dans 4 régions de la sphère réciproque. La maille réduite est ensuite définie à partir des positions des taches repérées sur ces plans et affinée selon une procédure d'ajustement par moindres carrés. Pour la mesure des intensités diffractées, des plans sont enregistrés à différentes orientations du cristal et du détecteur, de manière à couvrir au moins 95% de la sphère réciproque. À la fin de l'enregistrement, les 101 premiers plans sont enregistrés à nouveau, afin d'évaluer le degré de décomposition du cristal au cours de l'enregistrement. Les plans sont analysés au moyen du logiciel SAINT,<sup>51</sup> qui détermine l'intensité de chacune des taches ainsi que leur position. Une maille plus précise est alors définie par moindres carrés à partir de la position des taches déterminées sur l'ensemble des plans enregistrés. Ces données brutes sont corrigées pour l'absorption et autres effets, soit par une méthode empirique au moyen du logiciel SADABS,<sup>52</sup> soit en utilisant la méthode du logiciel XPREP<sup>53</sup> faisant partie du système SHELXTL,<sup>54</sup> qui est basée sur la description des faces et des dimensions du cristal.

Le deuxième appareil utilisé est un diffractomètre Bruker équipé d'un détecteur Smart 6K CCD, situé, lui aussi, au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal. Le rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  est produit par une anode



tournante et un monochromateur à miroirs optiques Montel 200. La procédure est la même que celle décrite ci-dessus.

L'interprétation des données est faite au moyen du système SHELXTL de Bruker AXS (version 5.1).<sup>54</sup> L'analyse des intensités diffractées pour en tirer la symétrie de Laue, les extinctions systématiques et le groupe spatial, est effectuée par la procédure XPREP.<sup>53</sup> La structure est résolue soit par les méthodes directes, soit par la méthode de l'atome lourd, à l'aide du logiciel SHELXS,<sup>55</sup> qui permet de localiser les atomes lourds et un nombre variable d'atomes additionnels. Les autres atomes sont ensuite localisés selon la méthode habituelle consistant à calculer les facteurs de structure et des cartes de différence de Fourier au moyen de SHELXL.<sup>56</sup> L'affinement par moindres carrés est effectué sur  $F^2$ . En général, tous les atomes, sauf les hydrogènes, sont affinés en mode anisotrope. Les atomes d'hydrogène sont d'abord placés à des positions idéalisées, en utilisant les distances (C,N,O)-H par défaut de SHELXL.<sup>56</sup> Ils sont replacés au cours de l'affinement de manière à suivre le mouvement des atomes qu'ils chevauchent. Leurs facteurs de température isotropes  $U_{iso}$  sont fixés à une valeur qui dépend de celle du facteur de température équivalent  $U_{eq}$  de l'atome porteur selon la relation  $U_{iso} = k \times U_{eq}$ , où  $k = 1,5$  (méthyle) ou  $1,2$  (autres). Les dessins sont effectués au moyen de la procédure XP dans le système SHELXTL<sup>54</sup> en utilisant des ellipsoïdes représentant 30% de la probabilité de présence.

### 2.4.2 Résolution de la structure des sels de $[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6]^+$

Les structures du chlorure et du perrhénate de cet ion complexe ont été déterminées. Les données cristallographiques sont présentées au tableau 2.1.

Le chlorure  $[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6]\text{Cl}$  obtenu de la réaction entre  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  et la quinoline-8-thiol a été recristallisé par diffusion d'éthanol dans une solution du composé dans  $\text{CHCl}_3$ . Après avoir testé sans succès plusieurs échantillons, une série de mesures satisfaisantes a pu être enregistrée au moyen de l'appareil CCD 6K sur un fragment petit et de qualité passable. Une légère perte d'intensité de 2,2% a été notée au cours de l'enregistrement. Une correction d'absorption du type multi-scan a été appliquée sur les données au moyen du logiciel SADABS. Le groupe spatial  $\text{P}2_1/\text{c}$  était déterminé sans ambiguïté d'après la symétrie de Laue monoclinique et les extinctions systématiques ( $h0l: l \neq 2n$ ;  $0k0: k \neq 2n$ ).

Les positions atomiques des trois atomes de rhénium ont été déterminées par méthodes directes, puis les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre du cation complexe ont été trouvés par synthèse de Fourier. Dans la carte de Fourier phasée sur ce cation, un pic isolé avait la hauteur adéquate pour correspondre au contre-ion chlorure. La carte comportait plusieurs autres pics de hauteur variable provenant de molécules des solvants utilisés, soit le chloroforme et l'éthanol. Les pics résiduels les plus forts appartenaient à un chloroforme non désordonné, impliqué dans une interaction  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}^-$  avec l'ion chlorure. Trois pics plus faibles définissaient une molécule d'éthanol formant une liaison hydrogène  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  avec un oxygène terminal du cation trinuécléaire. Des contraintes sur les distances interatomiques ont été appliquées pour stabiliser l'affinement de la molécule d'éthanol. Finalement, deux séries de trois pics autour d'un carbone commun ont été attribuées à deux orientations de population égale pour une seconde molécule de chloroforme. Dans ce cas-ci, des contraintes ont été

appliquées au cours de l'affinement, de manière à maintenir dans chacune des deux orientations une structure voisine de celle du chloroforme non désordonné. Compte tenu du désordre et la piètre qualité du cristal qu'il a fallu utiliser, le facteur d'accord final de 0,072 est très satisfaisant.

Lors d'une tentative de recristallisation du chlorure ci-dessus, il s'est formé quelques cristaux de très mauvaise qualité d'un matériau dont la maille élémentaire était différente. L'étude cristallographique a révélé qu'il s'agit du perrhéate du même cation complexe trinuécléaire. Il arrive que lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène de l'air, les composés de Re(V) s'oxydent en  $\text{ReO}_4^-$ , que l'on peut retrouver comme contre-anion.

Les données ont été enregistrées au moyen du diffractomètre CCD 6K et il ne s'est produit aucune décomposition au cours de l'enregistrement. Les intensités ont été corrigées pour l'absorption au moyen du logiciel SADABS. Le groupe spatial  $P2_1/n$  était déterminé sans ambiguïté à partir de la symétrie de Laue monoclinique et des extinctions systématiques ( $h0l: h+l \neq 2n; 0k0: k \neq 2n$ ).

Les positions atomiques dans le cation complexes ont été déterminées comme pour le chlorure. Dans la carte de Fourier, il y avait un pic très fort entouré d'un tétraèdre de pics plus faibles, ce qui a permis d'identifier l'ion  $\text{ReO}_4^-$ , dont le facteur d'occupation fut initialement fixé à l'unité. La carte de Fourier subséquente révéla toutefois la présence d'un pic correspondant à  $\sim 15 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , trop près du premier ion  $\text{ReO}_4^-$  pour pouvoir exister simultanément. On a supposé que ce pic était dû à une autre position occupée par l'ion  $\text{ReO}_4^-$ , qui serait ainsi désordonné sur deux sites de population inégale. Un facteur d'agitation thermique commun a été affiné pour les deux atomes de rhénium partiels et les facteurs d'occupation ont été affinis, en imposante une contrainte pour que leur somme soit égale à l'unité. Les valeurs de 0,75 et 0,25 ainsi obtenues ont été fixées pour le

reste de l'affinement. Les atomes d'oxygène de l'anion le plus abondant (facteur d'occupation de 0,75) ont été affinés en mode isotrope. Autour du rhénium le moins abondant, il restait plusieurs pics faibles probablement dus à des oxygènes très désordonnés. Comme il s'est avéré impossible d'assembler ces oxygènes fractionnaires pour définir des ensembles tétraédriques, on a supposé que cet ion  $\text{ReO}_4^-$  minoritaire était désordonné selon plusieurs orientations et ses oxygènes ont été négligés.

L'affinement anisotrope de tous les atomes, sauf les hydrogènes et les oxygènes du perrhéate désordonné, a conduit à un facteur d'accord de 0,15. Il s'agirait d'une valeur élevée pour un cas de routine, mais compte tenu du désordre et de la piètre qualité du cristal, c'est un résultat tout à fait satisfaisant, qui permet d'établir sans équivoque la nature du cation complexe.

**Tableau 2.1 :** Données cristallographiques pour les sels de l'ion complexes  $[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6]^+$ .

Nom	$[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6]\text{Cl} \cdot 2 \text{CHCl}_3 \cdot \text{EtOH}$	$[\text{Re}_3\text{O}_4(8\text{-thioquinolate})_6](\text{ReO}_4)$
Formule	$\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{Cl}_7\text{N}_6\text{O}_5\text{Re}_3\text{S}_6$	$\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_8\text{Re}_4\text{S}_6$
Masse moléculaire (g/mol)	1904,10	1834,05
T(K)	100(2)	100(2)
diffractomètre	Bruker CCD 6K	Bruker CCD 6K
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
a (Å)	18,215(2)	14,5672(13)
b (Å)	17,656(2)	8,8668(8)
c (Å)	20,719(2)	41,333(4)
$\alpha$ (deg)	90	90
$\beta$ (deg)	96,620(4)	92,326(5)
$\gamma$ (deg)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	6619,2(10)	5334,4(8)
Z	4	4
$d_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,911	2,284
Rfls, params de maille	14813	11920
Dims du cristal (mm)	0,40 x 0,04 x 0,04	0,38 x 0,12 x 0,06
Radiation	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	15,28	20,02
Rfls mesurées	77475	45903
Rfls indépendantes	11129( $R_{\text{int}} = 0,052$ )	8990( $R_{\text{int}} = 0,129$ )
Rfls observées ( $I > 2\sigma$ )	6963	6879
Facteur d'accord $R^*$	0,0720	0,1505
wR2 *	0,2545	0,3786
S *	1,065	1,033

\*  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ ,  $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{paramètres}})\}^{1/2}$

### 2.4.3 Résolution de la structure du complexe $\text{ReOCl}(\text{8-thioquinolate})_2$

La structure cristallographique du complexe  $\text{ReOCl}(\text{8-thioquinoline})_2$  a été déterminée. Les données cristallographiques sont données dans le tableau 2.2. Ce complexe, obtenu lors de la réaction de  $\text{TBA}[\text{ReOCl}_4]$  et de la 8-mercaptoquinoline, a recristallisé par diffusion d'éthanol dans une solution du composé dans  $\text{CHCl}_3$  afin de donner des plaquettes orange foncé.

Les mesures ont été enregistrées au moyen de l'appareil CCD 2K sur un petit fragment de bonne qualité. Au cours de la collection de données, il a été noté que le cristal s'était déplacé, de sorte que les 8 dernières mesures n'ont pas été utilisées. Une correction d'absorption du type multi-scan a été appliquée sur les données au moyen du logiciel SADABS. Le groupe spatial  $P2_1/n$  était déterminé sans ambiguïté d'après la symétrie de Laue monoclinique et des extinctions systématiques ( $h0l: h+1 \neq 2n; 0k0 : k \neq 2n$ ). Finalement, la résolution de la structure dans ce groupe spatial s'est déroulée normalement et a donné un facteur d'accord acceptable. La présence de grands ellipsoïdes pour certains atomes suggère l'existence d'un certain désordre dans les cycles de l'un des ligand. Il est à noter qu'une molécule de  $\text{CHCl}_3$  se retrouve dans la structure.

**Tableau 2.2 :** Données cristallographiques pour le complexe  $\text{ReOCl}(\text{8-thioquinolate})_2$

Nom	$\text{ReOCl}(\text{8-thioquinolate})_2 \cdot \text{CHCl}_3$
Formule	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{OReS}_2$
Masse moléculaire (g/mol)	677,43
T(K)	220(2)
diffractomètre	Bruker CCD 2K
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	11,842(2)
b (Å)	11,244(2)
c (Å)	16,300(3)
$\alpha$ (deg)	90
$\beta$ (deg)	93,768(8)
$\gamma$ (deg)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2165,7(6)
Z	4
$d_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,078
Rfls, params de maille	4859
Dims du cristal (mm)	0,32 x 0,04 x 0,02
Radiation	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1,54178\text{Å}$ )
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	17,448
Rfls mesurées	24117
Rfls indépendantes	4071 ( $R_{\text{int}} = 0,052$ )
Rfls observées ( $I > 2\sigma$ )	2828
$R^*$	0,0722
wR2 *	0,2890
S *	1,148

\*  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ,  $wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}$ ,  $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{paramètres}})} \right\}^{1/2}$

#### 2.4.4 Résolution de la structure des composés obtenus à partir du ligand S-méthyl-L-cystéine

Les structures cristallographiques des complexes  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$  et  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine-acétonimine})$  ont été déterminées. Les données cristallographiques sont données dans le tableau 2.3.

Des plaquettes cristallines bleues ont été obtenues suite à la diffusion lente de pentane dans une solution d'acétone contenant le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$ . Il est à noter qu'une molécule d'acétone se retrouve dans la structure. Les mesures ont été effectuées sur l'appareil CCD 6K et aucune décomposition du cristal n'a été notée au cours de la collection de données. Une correction d'absorption du type multi-scan a été appliquée sur les données par le logiciel SADABS. Le groupe spatial  $P2_12_12_1$  était défini sans ambiguïté par la symétrie de Laue orthorhombique et les extinctions systématiques ( $h00 : h \neq 2n$ ;  $0k0 : k \neq 2n$ ;  $00l : l \neq 2n$ ). La résolution de la structure dans ce groupe spatial s'est déroulée normalement et a donné un facteur d'accord satisfaisant.

Des plaquettes cristallines bleues ont été obtenues suite à la diffusion lente de l'hexane dans une solution d'acétone contenant le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine-acétonimine})$ . Aucune décomposition du cristal ne s'est produite au cours de la collection de donnée qui a été effectuée sur l'appareil CCD 6K. Aucune correction d'absorption n'a été appliquée. Le groupe spatial  $P2_12_12_1$  était défini sans équivoque par la symétrie de Laue orthorhombique et les extinctions systématiques ( $h00 : h \neq 2n$ ;  $0k0 : k \neq 2n$ ;  $00l : l \neq 2n$ ). Aucun problème particulier ne s'est présenté au cours de la résolution de cette structure.



**Tableau 2.3 :** Données cristallographiques pour les complexes  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$  et  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine-acétonimine})$ .

Nom	$\text{ReOCl}_2(\text{S-Me-cys})$	$\text{ReOCl}_2(\text{S-Me-cys-acétonimine})$
Formule	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{ReS}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{ReS}$
Masse moléculaire (g/mol)	465,35	447,34
T(K)	100(2)	200(2)
diffractomètre	Bruker CCD 6K	Bruker CCD 6K
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$\text{P}2_12_12_1$	$\text{P}2_12_12_1$
a (Å)	7,3222(1)	6,2727(1)
b (Å)	10,2264(2)	13,7121(3)
c (Å)	18,1040(3)	14,3932(3)
$\alpha$ (deg)	90	90
$\beta$ (deg)	90	90
$\gamma$ (deg)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1355,62(4)	1237,99(4)
Z	4	4
$d_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,280	2,400
Rfls, params de maille	5358	10162
Dims du cristal (mm)	0,35 x 0,30 x 0,08	0,10 x 0,08 x 0,06
Radiation	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1,54178\text{Å}$ )	$\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda = 1,54178\text{Å}$ )
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	22,625	24,676
Rfls mesurées	10988	16796
Rfls indépendantes	2670( $R_{\text{int}} = 0,071$ )	2281( $R_{\text{int}} = 0,031$ )
Rfls observées ( $I > 2\sigma$ )	2649	2168
$R^*$	0,0480	0,0334
wR2 *	0,1293	0,0620
S *	1,084	1,147

\*  $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$ ,  $wR2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ ,  $S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{paramètres}})\}^{1/2}$

### 2.4.5 Résolution de la structure du complexe $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$

Le complexe  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$  a été produit lors d'un essai de réactivité entre le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  et la 3,5-lutidine. Ce mélange a été laissé dans l'acétonitrile deutéré et de grands cristaux hexagonaux vert foncé ont été recueillis après une période de cinq mois. Le tableau 2.4 présente les données cristallographiques de ce complexe.

Les mesures ont été enregistrées au moyen de l'appareil CCD 2K sur un grand cristal qui semblait être de bonne qualité. La collection de données s'est déroulé sans problème. Une correction d'absorption du type multi-scan a été appliquée sur les données au moyen du logiciel SADABS. Le groupe spatial I-42d a été déterminé d'après la symétrie de Laue tétragonale et les extinctions systématiques ( $hkl : h + k + l \neq 2n$ ;  $hhl : 2h + l \neq 4n$ ). Finalement, la résolution de la structure dans ce groupe spatial s'est déroulée normalement, mais a donné un facteur d'accord un peu élevé. Ceci est certainement dû à la grosseur du cristal et à un possible maclage. Malheureusement, les cristaux étant tous de la même grosseur et impossible à couper en plus petit fragment, nous avons dû nous contenter de ces résultats.

**Tableau 2.4 :** Données cristallographiques pour le complexe  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

Nom	$\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$
Formule	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}_2$
Masse moléculaire (g/mol)	990,81
T(K)	220(2)
diffractomètre	Bruker CCD 2K
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	I-42d
a (Å)	22,1816(3)
b (Å)	22,1816(3)
c (Å)	27,6136(8)
$\alpha$ (deg)	90
$\beta$ (deg)	90
$\gamma$ (deg)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	13586,5(5)
Z	16
$d_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,938
Rfls, params de maille	36957
Dims du cristal (mm)	0,50 x 0,50 x 0,050
Radiation	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1,54178\text{Å}$ )
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	16,900
Rfls mesurées	81343
Rfls indépendantes	6695( $R_{\text{int}} = 0,170$ )
Rfls observées ( $I > 2\sigma$ )	6486
R*	0,0974
wR2 *	0,2397
S *	1,215

\*  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ,  $wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}$ ,  $S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{paramètres}})} \right\}^{1/2}$

### **Chapitre 3 : Complexes de rhénium(V) avec des ligands oxine**

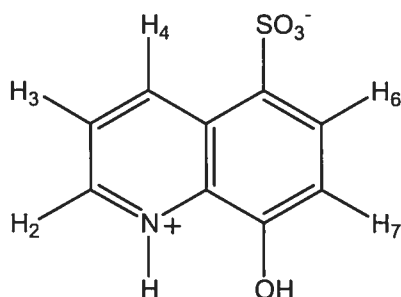
Les travaux décrits dans ce chapitre se situent dans le prolongement de ceux de Sigouin sur des complexes de plusieurs dérivés substitués de la 8-hydroxyquinoline (Hqn).<sup>57</sup> Par réaction avec  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ , il a préparé des composés  $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{qn})$  et  $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$ , qu'il a caractérisés principalement par RMN  $^1\text{H}$  et par diffraction des rayons X. Au moyen de ces séries de complexes analogues, il cherchait à déterminer dans quelle mesure la substitution sur le ligand influait sur l'écart énergétique HOMO-LUMO. La spectroscopie UV-visible a toutefois montré que cet effet est peu important.

Afin d'introduire sur le ligand des modifications plus marquées, nous avons exploré deux avenues. Nous avons d'abord introduit une charge sur les complexes en utilisant la 8-hydroxyquinoline portant un groupe sulfonate ( $5\text{-SO}_3\text{-qnH}_2$ ). Nous avons constaté que ce ligand présente une réactivité semblable à celle des ligands neutres. Comme la présence de charge affectait peu les spectres UV-visible, cette étude n'a pas été poussée plus loin. Les résultats sont décrits dans la première moitié du présent chapitre. Par ailleurs, le groupe  $\text{-OH}$  du ligand a été remplacé par un groupe  $\text{-SH}$  dans la 8-mercaptoquinoline. Ce ligand a conduit à une chimie assez différente, qui est présentée dans la deuxième moitié du présent chapitre.

### 3.1 Composés du 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate.

#### 3.1.1 Propriétés du ligand libre

L'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique existe à l'état solide sous la forme du zwitterion représenté ci-dessous.<sup>58</sup>

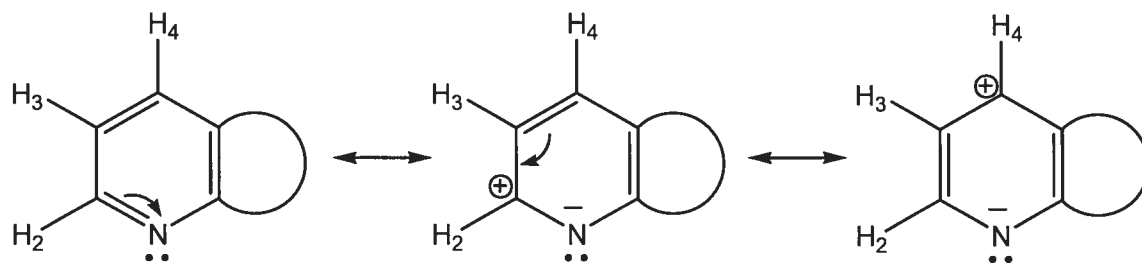


**Figure 3.1 :** Numérotation utilisée pour les protons du ligand 5-SO<sub>3</sub>-qnH<sub>2</sub>.

C'est un diacide légèrement plus fort que la 8-hydroxyquinoline, les pK<sub>a</sub> étant de 3,93 et 8,42.<sup>59</sup> Tel qu'attendu, le proton N-H est le plus acide, comme le montre la structure du sel de sodium.<sup>60</sup>

Cinq signaux de déplacements chimiques différents sont donc attendus pour les protons C-H dans le spectre RMN <sup>1</sup>H de ce ligand, car chaque proton possède un environnement chimique différent. Les protons H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> devraient générer un doublet de doublet, dont la constante de couplage <sup>4</sup>J entre les protons H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub> devrait être de 1-2 Hz, tandis que la valeur de couplage <sup>3</sup>J avec le proton H<sub>3</sub> devrait se situer entre 5 et 9 Hz.<sup>61</sup> Les protons H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub> sont représentés par des doublets. De plus, il est attendu que les signaux attribués aux protons situés sur le cycle pyridine apparaissent à plus bas champ que ceux des protons situés sur le cycle phénolique à cause de la présence de l'azote endocyclique. Les effets mésomères présents sur ce cycle permettent de prédire le déplacement chimique de certains protons par rapport aux autres sur le même cycle.

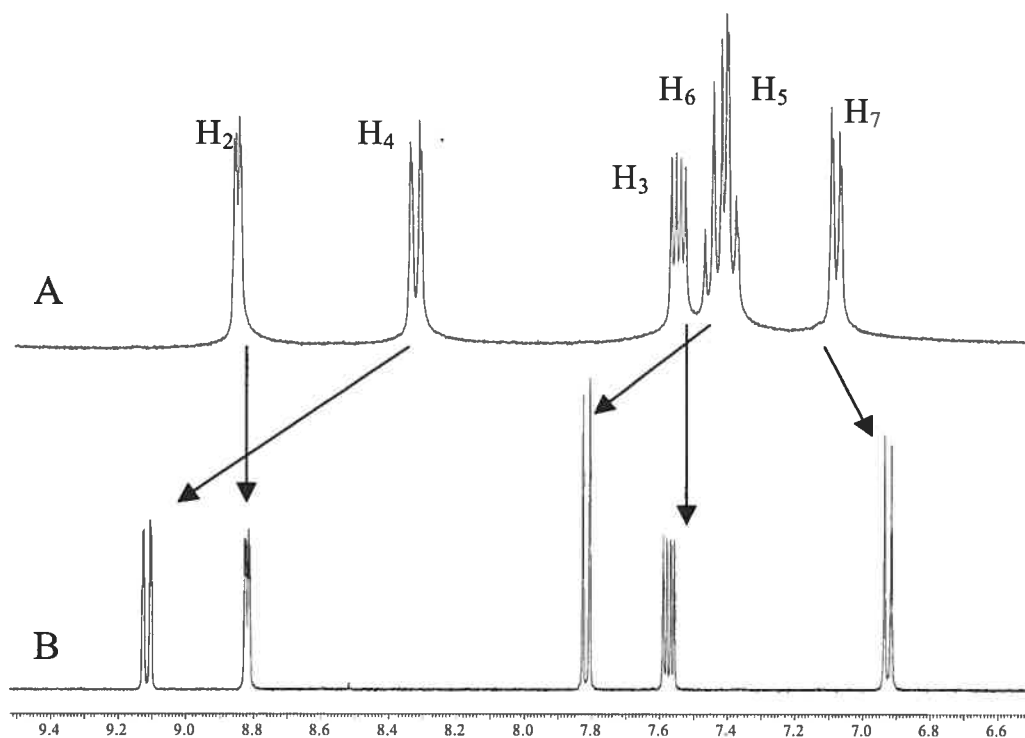
La figure 3.2 présente cet effet sur les protons de la pyridine. On prévoit que les protons H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub> apparaîtront à plus bas champ que le proton H<sub>3</sub> à cause de la présence de la charge partielle positive sur les carbones C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub>, déblindant ainsi les protons. La proximité du proton H<sub>2</sub> avec l'azote fait en sorte que son signal est plus déblindé que celui du proton H<sub>4</sub> dans la Hqn.<sup>61</sup>



**Figure 3.2** Effet mésomère du cycle pyridine de la Hqn.

En s'appuyant sur l'attribution des protons de la Hqn que Sigouin<sup>1</sup> a réalisée, il devient assez aisé de faire l'attribution des protons de l'ion 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Hqn. La figure 3.3 présente l'attribution des protons de la Hqn que Sigouin a faite. Cette même figure fait état des similitudes et différences entre les deux ligands. Les protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> sont peu affecté par la substitution, ils apparaissent donc sensiblement au même endroit et présentent la même allure. Ainsi, les doublets dédoublés du proton H<sub>2</sub> apparaissent à 8,81 et 8,83 ppm et ceux du proton H<sub>3</sub> vers 7,57 et 7,54 ppm dans les cas respectifs de l'ion 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Hqn et la Hqn. Ensuite, le proton H<sub>5</sub> est évidemment absent, à cause de sa substitution et les protons H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub> ont perdu leur dédoublement caractéristique d'un couplage secondaire. Le proton H<sub>7</sub> se retrouve un peu plus blindé dans le ligand substitué, son doublet se trouve à 6,92 ppm dans la 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Hqn, ce qui est près de son homologue de la Hqn, que l'on retrouve à 7,07 ppm. Pour ce qui est du doublet du proton H<sub>6</sub>, il se trouve à 7,81 ppm dans 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Hqn, ce qui est plus déblindé que dans la Hqn, où le doublet dédoublé apparaît vers 7,44 ppm. Ce phénomène est expliqué par la substitution en position 5 d'un groupement électroattracteur qui déblindé le proton H<sub>6</sub>. Sigouin a,

lui aussi, perçu ce changement avec le ligand 5-Cl-Hqn. Finalement, le proton  $H_4$ , tout en gardant la même apparence, est celui qui est le plus déplacé. Il passe de 8,32 ppm dans la Hqn à 9,11 ppm dans 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Hqn, ce qui va à l'encontre de l'effet mésomère, expliqué plus haut, qui le placerait à plus haut champ que le proton  $H_2$ . Ce déplacement est expliqué par un effet anisotrope induit par le groupement SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ce phénomène a déjà été rapporté avec des molécules semblables à la nôtre : par exemple, le proton voisin du groupement SO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'acide naphthalène-1-sulfonique est déplacé de façon similaire par rapport à celui du naphthalène.<sup>62</sup>

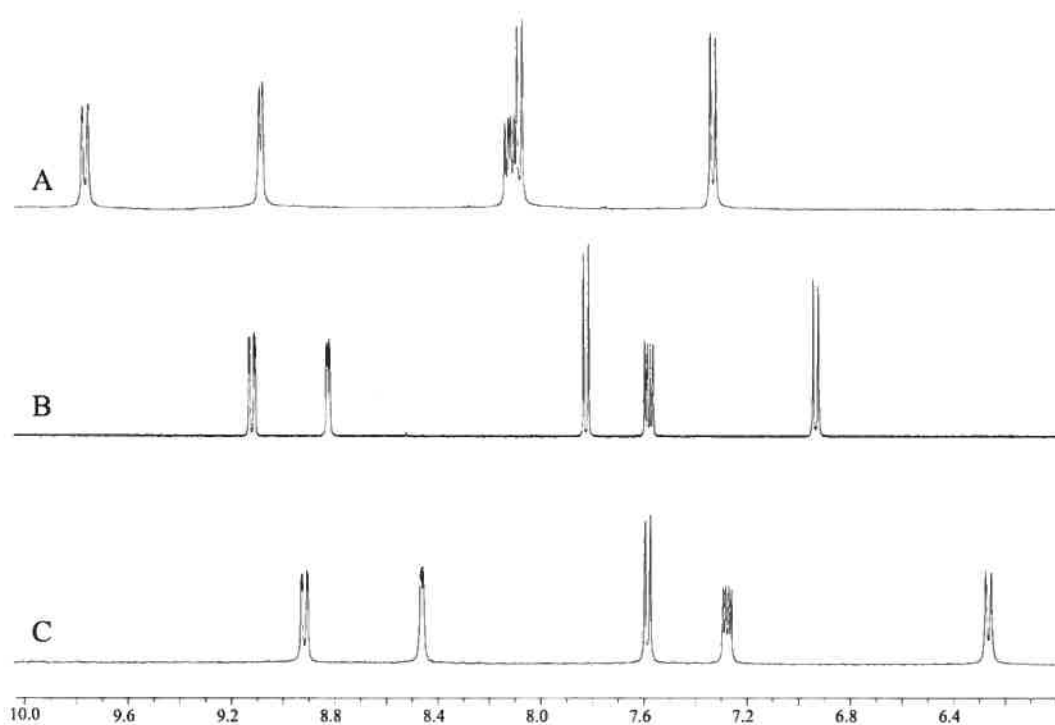


**Figure 3.3 :** Comparaison des spectres de la Hqn (A) et de l'ion 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-qnH (B) dans DMSO-d<sub>6</sub> à 400 MHz.

De plus, les couplages ne laissent planer aucun doute sur l'attribution des signaux. Les couplages entre les protons  $H_2$  et  $H_3$  (4-5 Hz) ainsi qu'entre  $H_3$  et  $H_4$

(8-9 Hz) confirment leur proximité. Un couplage faible (1-2 Hz) est également observé entre H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub>. Les protons H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub>, présentant un seul couplage de 8 Hz, ne peuvent pas être confondus avec les trois autres protons.

La figure 3.4 présente les trois formes du ligand et le tableau 3.1 décrit l'ensemble des déplacements chimiques.



**Figure 3.4 :** Spectres des trois formes du ligand libre dans DMSO-d<sub>6</sub> à 400 MHz : (A) forme zwitterionique 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-qnH<sub>2</sub><sup>+</sup>, (B) la forme anionique 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-qnH et (C) la forme dianionique 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-qn<sup>-</sup>.



**Tableau 3.1 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  pour les trois formes du ligand acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique dans DMSO- $d_6$  à 400 MHz.

	$5\text{-SO}_3^- \text{-qnH}_2^+$ (A)	$5\text{-SO}_3^- \text{-qnH}$ (B)	$5\text{-SO}_3^- \text{-qn}^-$ (C)
H <sub>2</sub>	9,08 (dd, 1H) $^3J = 5,0 \text{ Hz}^*$ $^4J = 1,0 \text{ Hz}$	8,82 (dd, 1H) $^3J = 4,0 \text{ Hz}$ $^4J = 1,5 \text{ Hz}$	8,45 (dd, 1H) $^3J = 4,0 \text{ Hz}$ $^4J = 1,5 \text{ Hz}$
H <sub>3</sub>	8,12 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^3J = 5,0 \text{ Hz}$	7,57 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^3J = 4,0 \text{ Hz}$	7,27 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^3J = 4,0 \text{ Hz}$
H <sub>4</sub>	9,76 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^4J = 1,0 \text{ Hz}$	9,11 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^4J = 1,5 \text{ Hz}$	8,91 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^4J = 1,5 \text{ Hz}$
H <sub>6</sub>	8,08 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$	7,82 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$	7,58 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$
H <sub>7</sub>	7,33 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$	6,93 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$	6,26 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$

Le tableau 3.2 renferme les résultats pour les trois formes analogues de la 8-hydroxyquinoline, obtenus par Baker et Sawyer.<sup>63</sup>

**Tableau 3.2 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  pour les trois formes de la 8-hydroxyquinoline (qnH) dans DMSO- $d_6$ .

	qnH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	qnH	qn <sup>-</sup>
H <sub>2</sub>	9,09	8,83	8,47
H <sub>3</sub>	8,10	7,51	7,24
H <sub>4</sub>	9,16	8,28	8,00
H <sub>5</sub>	7,72	7,38	6,56
H <sub>6</sub>	7,72	7,44	7,17
H <sub>7</sub>	7,58	7,14	6,55

\* Les constantes de couplages des tableaux de déplacements chimiques sont arrondies à l'entier et à la demie.

On remarque que pour toutes les formes, les déplacements chimiques des protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> sont vraiment similaires dans les deux ligands, ce qui est normal étant donnée la faible influence qu'a le groupement SO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur ces protons. Les protons H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub> montrent une certaine différence, car ils sont influencés par le groupement SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mais ils ne peuvent pas être confondus entre eux, étant donné que le proton H<sub>7</sub> demeure toujours plus blindé. De plus, pour les deux ligands, l'ensemble du spectre suit la même tendance, à savoir que tous les signaux sont déplacés vers les champs forts lorsque le ligand subit une première, puis une deuxième déprotonation. Le tableau 3.3 qui suit permet même de voir que les tendances sont respectées pour chaque proton.

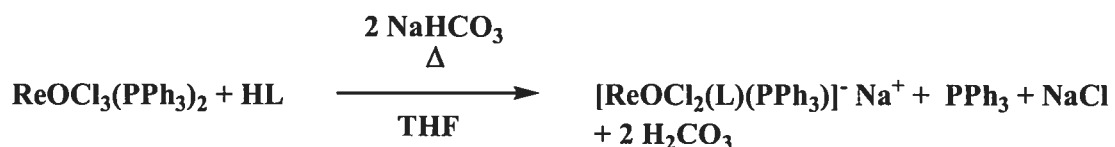
**Tableau 3.3 :** Différences de déplacement chimiques  $\Delta\delta$  en ppm entre les trois formes des deux ligands.

	Première déprotonation		Deuxième déprotonation	
	5-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (qnH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - qnH)	qnH <sub>2</sub> <sup>+</sup> - qnH	5-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (qnH - qn <sup>-</sup> )	qnH - qn <sup>-</sup>
H <sub>2</sub>	0,26	0,26	0,36	0,37
H <sub>3</sub>	0,54	0,59	0,30	0,27
H <sub>4</sub>	0,65	0,88	0,21	0,28
H <sub>6</sub>	0,26	0,34	0,24	0,27
H <sub>7</sub>	0,40	0,44	0,67	0,59

Lors de la première déprotonation, les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> sont influencés de façon similaire pour les deux ligands. Étant donné que la première déprotonation se produit sur l'azote, il est normal que se soit les protons du cycle pyridine qui soit les plus influencés. Par contre, lors de la deuxième déprotonation, c'est le proton H<sub>7</sub> qui est le plus déplacé dans les deux cas. On peut conclure que les protons acides occupent des positions semblables pour les deux ligands, ce qui confirme le caractère zwitterionique de l'espèce 5-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-qnH<sub>2</sub><sup>+</sup> dans DMSO.

### 3.1.2 Préparation et caractérisation du complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(\text{5-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$

Ce composé a été obtenu en effectuant la substitution d'un ligand chloro et d'une triphénylphosphine du précurseur  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ . Cette méthode était inspirée de celle proposée par Mazzi et al.<sup>64</sup> La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a cependant permis de constater qu'en utilisant THF au lieu du benzène comme solvant, un produit de plus grande qualité est obtenu. De plus, afin de déplacer la réaction nettement du côté des produits, la base  $\text{NaHCO}_3$  a été ajoutée.



Le spectre IR de ce composé, que l'on peut voir à la figure B.1 de l'annexe B, possède la forte bande d'élongation  $\text{Re}=\text{O}$  à  $979 \text{ cm}^{-1}$ .

La caractérisation par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de ce complexe a permis de démontrer sa coordination au métal. Une liste des signaux observés est présentée au tableau 3.4.

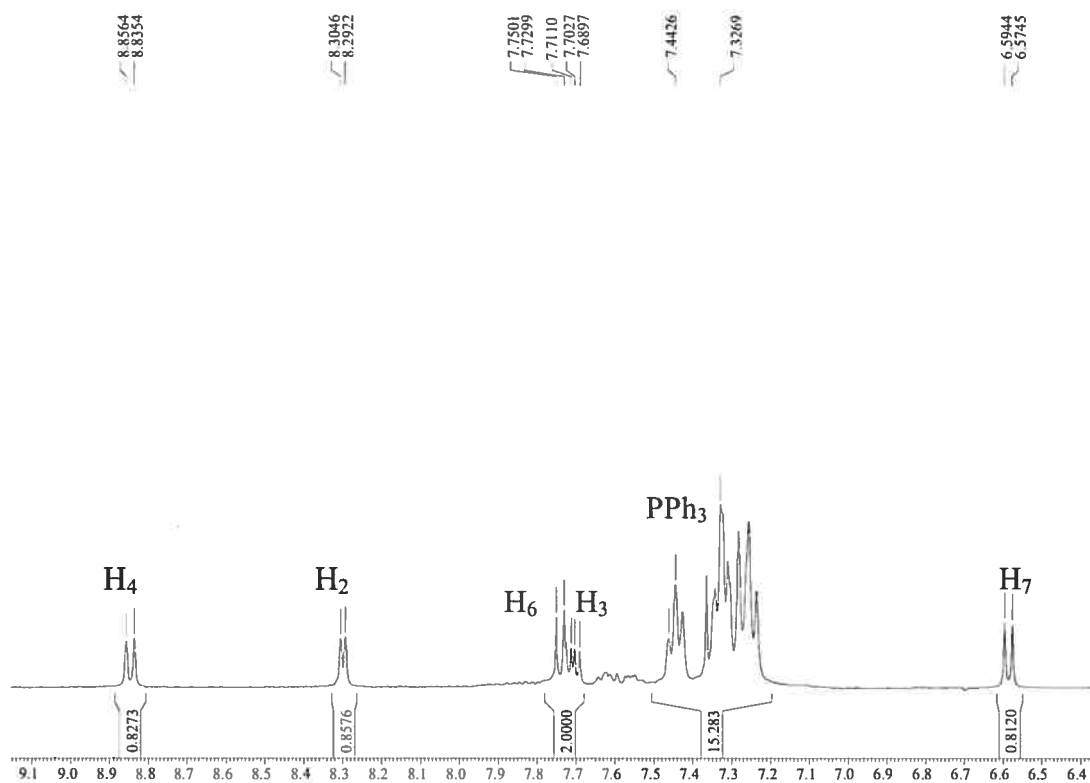
**Tableau 3.4 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  pour le complexe  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$  et l'ion  $5\text{-SO}_3^-\text{-qnH}$  (dans  $\text{DMSO-d}_6$ ) à 400 MHz.

	$5\text{-SO}_3^-\text{-qnH}$	$\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$
$\text{H}_2$	8,82 (dd, 1H) $^3J = 4,0 \text{ Hz}$ $^5J = 1,5 \text{ Hz}$	8,30 (d, 1H) $^3J = 5,0 \text{ Hz}$
$\text{H}_3$	7,57 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^3J = 4,0 \text{ Hz}$	7,71 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^3J = 5,0 \text{ Hz}$
$\text{H}_4$	9,11 (dd, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ $^5J = 1,5 \text{ Hz}$	8,85 (d, 1H) $^3J = 8,5 \text{ Hz}$
$\text{H}_6$	7,82 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$	7,74 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$
$\text{H}_7$	6,93 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$	6,58 (d, 1H) $^3J = 8,0 \text{ Hz}$
$\text{PPh}_3$	-----	7,26-7,46 (m, 15H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-----	-12,6 (s)

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de ce complexe montre un singulet situé à -12,6 ppm, ce qui est en accord avec la présence d'une molécule de triphénylphosphine liée au métal, le signal de cette phosphine non coordonnée se situant vers -5 ppm. De plus, pour des complexes monosubstitués de rhénium avec les ligands Hqn, Sigouin a trouvé des valeurs entre -9,3 et -18,0 ppm.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce complexe est présenté à la figure 3.5. On peut voir que la phosphine donne lieu à deux multiplets entre 7,26 et 7,46 ppm. Ce phénomène est dû au fait que les protons ortho des phényles n'apparaissent pas au même endroit que les protons para et méta. Ce spectre présente aussi les cinq

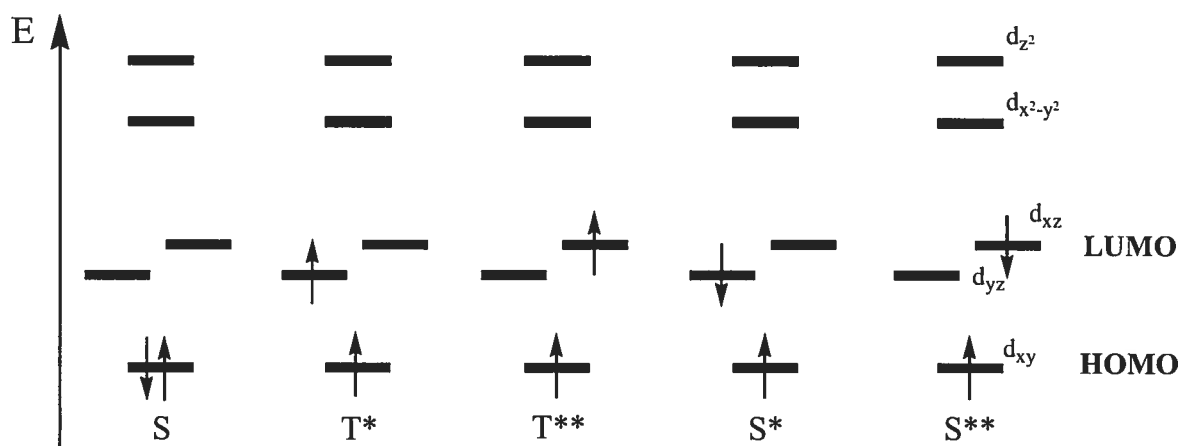
protons attendus pour le ligand 8-hydroxyquinolinate. Ces protons restent tous dans le même ordre que dans le ligand libre, quoique quelque peu décalés.



**Figure 3.5 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$  dans  $\text{DMSO-d}_6$  à 400 MHz.

### 3.1.3. Spectre UV-visible du complexe $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$

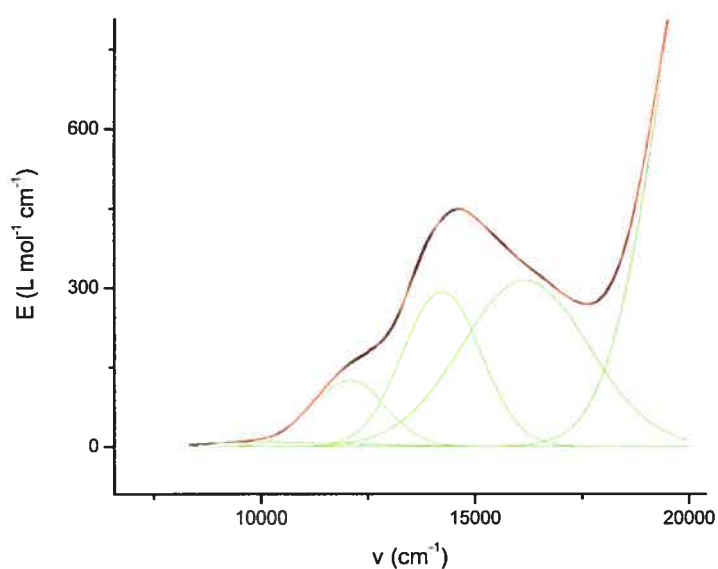
Comme décrit précédemment, la déformation de l'octaèdre amène une configuration électronique où, à l'état fondamental, les deux électrons d sont paillés dans l'orbitale  $d_{xy}$ . Lors de la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO vers une orbitale LUMO, deux états électroniques peuvent être obtenus. En effet, chacune des transitions peut conduire à un état singulet ( $S = 0$ ) et un état triplet ( $S = 1$ ), selon que l'électron excité conserve son spin ou non. La figure 3.6 présente les quatre configurations survenant lors de l'excitation d'un électron de ces complexes mono-oxo de rhénium (V). Notons que les niveaux  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ , dégénérés dans la symétrie  $D_{4h}$  (Figure 1.2), possèdent des énergies différentes dans les composés de basse symétrie examinés ici.



**Figure 3.6 :** Configurations électroniques de l'état fondamental (S), du premier (T\*) et du second (T\*\*) état excité triplet, ainsi que du premier (S\*) et du second (S\*\*) état excité singulet.

La spectroscopie UV-vis-NIR permet de déterminer l'énergie nécessaire pour exciter un électron de l'état fondamental vers un état excité. Les bandes associées aux deux états triplets seront attendues à plus basse énergie que celles des deux états singlets, étant donné que l'état triplet est normalement stabilisé en

raison de l'énergie d'échange. De plus, comme ces deux états triplets impliquent un changement de spin, l'intensité de ces bandes sera très faible. Le spectre du complexe, présenté à la figure 3.7, s'est révélé d'assez bonne qualité pour que toutes les transitions attendues puissent être observées. Ainsi, par déconvolution, quatre composantes individuelles ont été obtenues. Le trait noir constitue le spectre original, les traits verts correspondent aux bandes obtenues par déconvolution avec le logiciel Origin 6.1<sup>65</sup> et le trait rouge représente le spectre obtenu par addition des bandes calculées.



**Figure 3.7 :** Spectre UV-vis-NIR du complexe  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$ .

Les résultats tirés de ce spectre sont très similaires à ceux présentés par Sigouin pour les complexes du même type. Une première bande est présente aux environs de  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , dont le  $\epsilon$  est de quelques dizaines, une deuxième bande plus intense représentant le deuxième état excité triplet se retrouvent vers  $12000 \text{ cm}^{-1}$  et les deux bandes les plus fortes sont obtenue pour les états excités singulets entre  $14000 \text{ cm}^{-1}$  et  $17000 \text{ cm}^{-1}$ . Le tableau 3.5 donne les énergies de transitions HOMO-LUMO des complexes du type  $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ .

**Tableau 3.5 :** Comparaison des énergies des transitions HOMO-LUMO ( $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) observées pour les complexes du type  $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$  ( $[\epsilon]$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

		[S→T*]	[S→T**]	[S→S*]	[S→S**]
ReOCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )	(5-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -qn)	10,1 [9]	12,1 [125]	14,2 [293]	16,2 [313]
	(qn)	9,6 [29]	12,1 [150]	14,3 [381]	16,2 [299]
	(2-Me-qn)	10,0 [17]	12,6 [73]	14,8 [235]	16,4 [241]
	(2-Cl-qn)	10,9 [8]	12,6 [29]	14,9 [97]	16,6 [99]
	(5-Cl-qn)	9,8 [18]	12,1 [149]	14,3 [407]	16,3 [310]
	(5-NO <sub>2</sub> -qn)	10,0 [22]	11,8 [195]	14,2 [544]	17,5 [430]
	(5,7-Cl <sub>2</sub> -qn)	9,8 [16]	11,8 [142]	14,3 [389]	16,6 [290]
	(5,7-Br <sub>2</sub> -qn)	10,0 [18]	11,8 [166]	14,4 [430]	16,6 [312]
	(5,7-I <sub>2</sub> -qn)	10,0 [16]	11,8 [160]	14,2 [424]	16,5 [320]

On remarque que les bandes de notre complexe sont très similaires à celles des autres composés. Par conséquent, il n'y a aucun effet dû à la charge négative sur le ligand. Face à ces résultats, l'étude sur les ligands anioniques n'a pas été poussée plus loin.

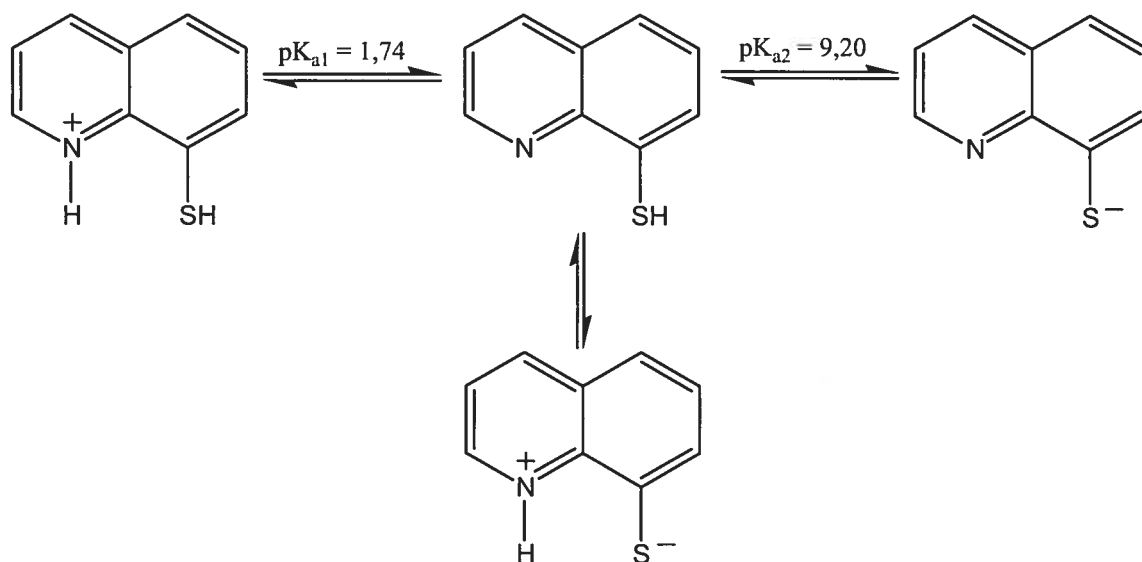
## 3.2 Composés de la 8-mercaptoquinoline.

### 3.2.1 Propriétés du ligand libre

C'est le succès de l'utilisation de la 8-hydroxyquinoline comme réactif pour l'analyse quantitative de plusieurs métaux qui a amené des chercheurs à s'intéresser au dérivé soufré correspondant pour des fins analogues. Des efforts très considérables ont été effectués par des groupes de chercheurs russes,<sup>66</sup> qui ont préparé de nombreux dérivés de la 8-mercaptoquinoline, décrivant les propriétés de ces composés et examinant leurs réactions avec des ions métalliques.



Comme c'était le cas pour la 8-hydroxyquinoline, la forme protonée de la 8-mercaptoquinoline possède deux  $pK_a$ , qui sont de 1,74 pour le proton N-H et de 9,20 pour le proton S-H.<sup>66</sup> Le diagramme suivant présente les différentes formes de ce ligand.



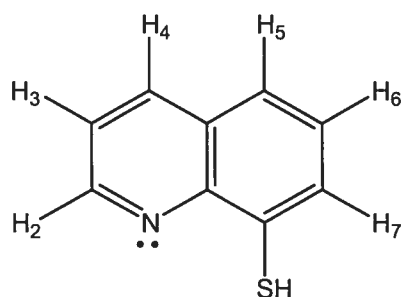
**Figure 3.8 :** Diagramme des différentes formes du ligand 8-mercaptoquinoline.

Contrairement au composé hydroxyle, la 8-mercaptoquinoline neutre participe à un équilibre entre la forme thiol et une forme thione zwitterionique. La proportion des deux formes dépend du milieu. À l'état solide, le composé neutre de couleur jaune existe sous la forme thiol, mais lors de la fusion, il prend une coloration violet clair due à la présence d'une certaine proportion de forme zwitterionique.<sup>67</sup>

Comme source de 8-mercaptoquinoline, nous avons utilisé le solide jaune commercial, qui est le chlorhydrate de la forme protonée  $(MqnH_2)Cl$ . Par addition d'un équivalent de base à une solution dans DMSO, on obtient une solution violette comportant deux séries de signaux RMN  $^1H$ , qui perd sa coloration après quelques heures, alors que l'une des séries de signaux disparaît. Ceci pourrait

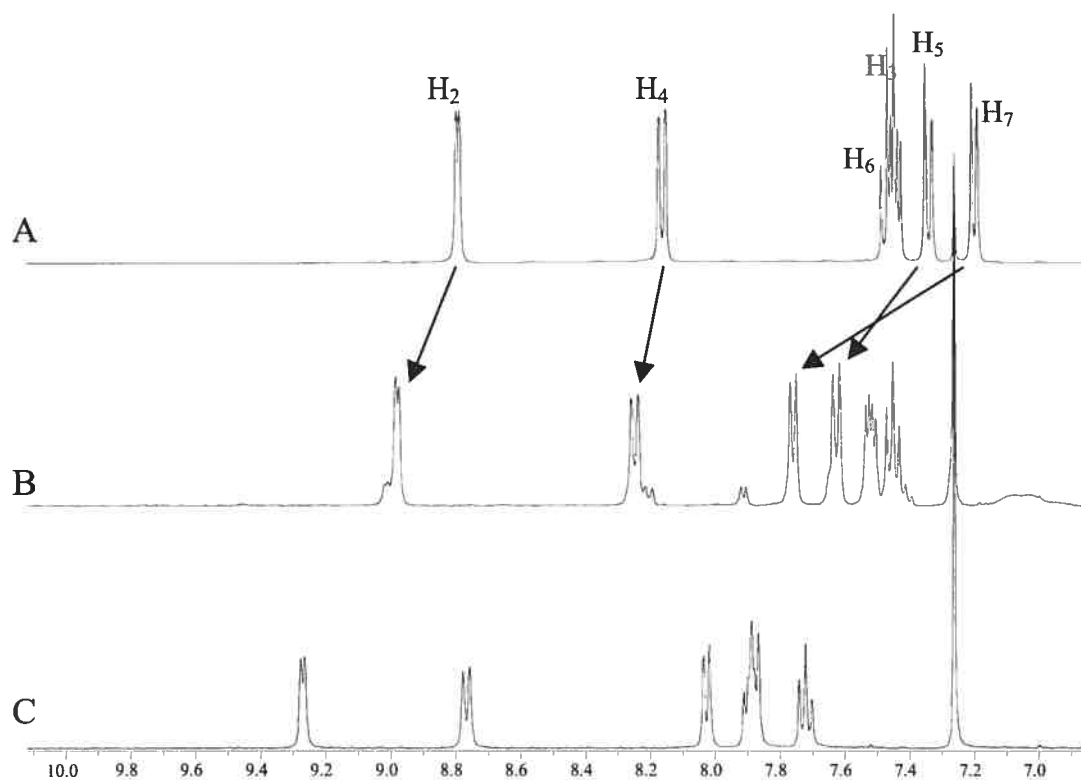
s'expliquer par la présence des deux formes de l'espèce formellement neutre, qui se transformerait lentement en espèce thiol exclusivement. Toutefois, comme les réactions impliquant des échanges de  $H^+$  sont normalement rapides dans DMSO, la présence de deux séries de signaux, plutôt que d'une seule série de signaux moyennisés, reste énigmatique. Cette question n'a pas été résolue. Pour les expériences qui suivent, les spectres ont été enregistrés dans  $CDCl_3$ , solvant où la molécule neutre existe seulement sous la forme thiol.

La numérotation utilisée pour le ligand Hqn (8-hydroxyquinoline) et ses dérivés est adoptée pour le ligand MqnH (8-mercaptoquinoline). Elle est présentée à la figure 3.9.



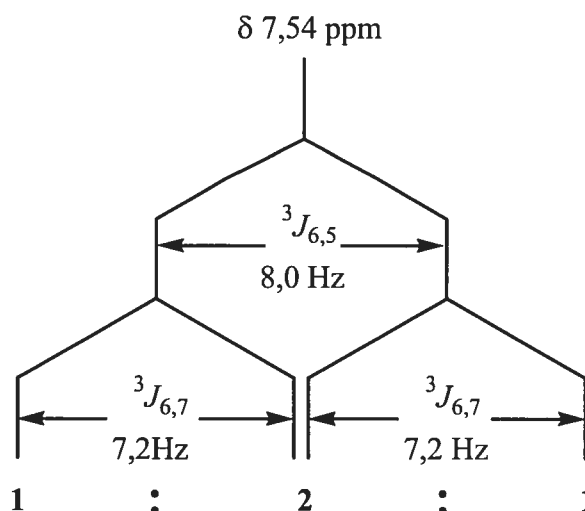
**Figure 3.9 :** Numérotation utilisée pour les protons de la 8-mercaptoquinoline.

Comme pour la 8-hydroxyquinoline, les six protons de la MqnH devraient produire des signaux distincts. Les spectres de ces deux composés ainsi que celui du chlorhydrate de la forme protonée  $MqnH_2^+$  sont représentés à la figure 3.10, tandis que les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont donnés au tableau 3.6. L'attribution des signaux de MqnH a été faite par comparaison avec ceux de qnH.<sup>1</sup>



**Figure 3.10 :** Comparaison des spectres de Hqn (A), de MqnH (B) et de MqnH<sub>2</sub><sup>+</sup> (C) pris dans le CDCl<sub>3</sub> à 400 MHz

Tous les protons devraient apparaître sous forme de doublets de doublets, mais la résolution limitée ne permet pas d'observer clairement les faibles couplages  $^4J$  de 1-2 Hz. Les protons H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> du cycle pyridine de MqnH ont des déplacements chimiques semblables à ceux de qnH. Ils peuvent être attribués sans équivoque, puisque H<sub>3</sub> se présente sous forme d'un doublets de doublets bien résolu et qu'il possède des couplages  $^3J$  différents avec H<sub>2</sub> (4 Hz) et H<sub>4</sub> (8-9 Hz). Dans l'autre cycle, le proton H<sub>6</sub> conduit à un pseudo-triplet, en raison des constantes de couplages  $^3J$  à peu près égales avec les protons adjacents, tel qu'illustré à la figure 3.11.

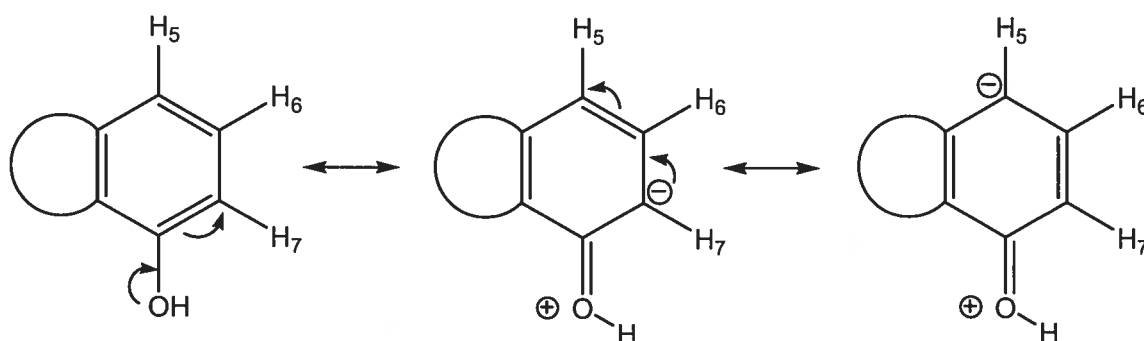


**Figure 3.11 :** Origine du pseudo triplet observé pour le proton  $H_6$  de la MqnH.

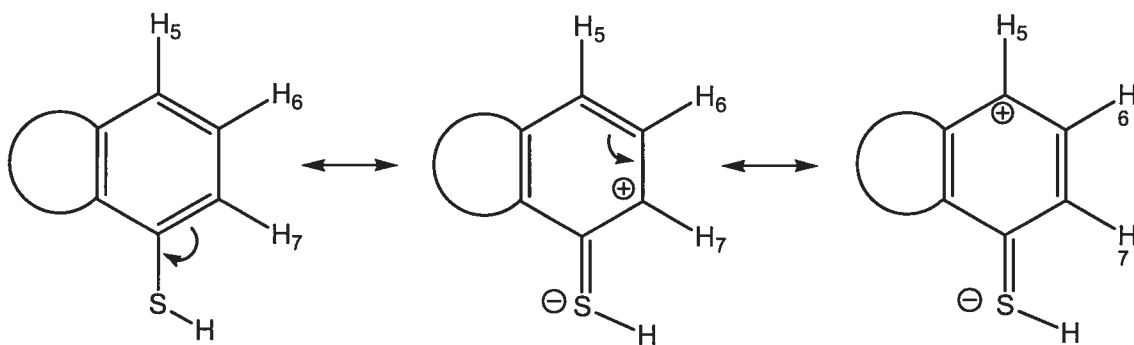
**Tableau 3.6 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1H$  pour les formes MqnH et  $MqnH_2^+$  de la 8-mercaptoquinoline et de la forme qnH de la 8-hydroxyquinoline à 400 MHz.

	qnH (A)	MqnH (B)	$MqnH_2^+$ (C)
$H_2$	8,79 (dd, 1H) $^3J = 4,0$ Hz $^4J = 1,0$ Hz	8,98 (d, 1H) $^3J = 3,5$ Hz	9,45 (d, 1H) $^3J = 4,5$ Hz
$H_3$	7,44 (dd, 1H) $^3J = 8,5$ Hz $^3J = 4,0$ Hz	7,52 (dd, 1H) $^3J = 8,0$ Hz $^3J = 3,5$ Hz	7,90 (dd, 1H) $^3J = 8,0$ Hz $^3J = 4,5$ Hz
$H_4$	8,16 (dd, 1H) $^3J = 8,5$ Hz $^4J = 1,0$ Hz	8,25 (d, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	8,77 (d, 1H) $^3J = 8,0$ Hz
$H_5$	7,34 (d, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,62 (d, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,88 (d, 1H) $^3J = 8,5$ Hz
$H_6$	7,47 (t, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,45 (t, 1H) $^3J = 7,5$ Hz	7,72 (t, 1H) $^3J = 8,0$ Hz
$H_7$	7,20 (d, 1H) $^3J = 7,5$ Hz	7,75 (d, 1H) $^3J = 7,0$ Hz	8,03 (d, 1H) $^3J = 7,5$ Hz

Les signaux de H<sub>5</sub> et H<sub>7</sub> se trouvent à champ faible par rapport à celui de H<sub>6</sub>, alors que l'inverse a été observé pour qnH. Dans ce dernier cas, les déplacements chimiques relatifs ont été expliqués d'après l'effet mésomère du groupe phénol, qui fait apparaître des charges négatives sur les carbones C<sub>5</sub> et C<sub>7</sub> (figure 3.12). Il semble donc que dans le cas de MqnH, l'effet mésomère agit dans le sens opposé (figure 3.13).



**Figure 3.12 :** Effet mésomère du cycle phénol de la qnH.



**Figure 3.13 :** Effet mésomère du cycle mercaptophényl de la MqnH.

La figure 3.13 explique pourquoi le proton H<sub>7</sub> est plus déblindé que le proton H<sub>5</sub> dans le spectre de MqnH contrairement à la qnH. Ce phénomène est confirmé par la différence de couplage de ces deux protons dans les spectres RMN <sup>1</sup>H des 8-hydroxyquinolines, le couplage du proton H<sub>7</sub> était toujours légèrement plus faible (~7,2 Hz) que celui du proton H<sub>5</sub> (~8 Hz).

L'influence de la protonation peut-être évaluée au moyen des valeurs de  $\Delta\delta$  comprises dans le tableau 3.7, calculées à partir des résultats du tableau 3.6 et tirées de la figure 3.10. On note que tous les signaux sont déplacés à champ faible, en accord avec l'apparition d'une charge positive sur la molécule. Tel qu'attendu, l'effet est plus grand sur les protons du cycle pyridine, là où se produit la protonation. Ces valeurs se comparent bien à celles qui accompagnent la protonation de la 8-hydroxyquinoline.

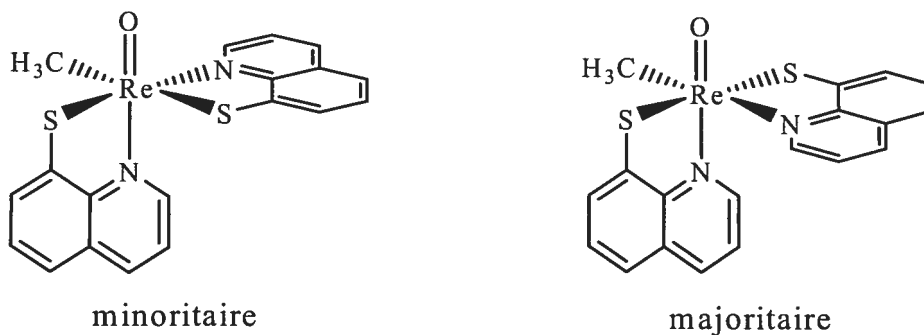
**Tableau 3.7 :** Différences de déplacement chimiques  $\Delta\delta$  en ppm entre les deux formes protonées pour les deux ligands.

	Première déprotonation	
	$MqnH_2^+ - MqnH$	$qnH_2^+ - qnH$
H <sub>2</sub>	0,48	0,26
H <sub>3</sub>	0,38	0,59
H <sub>4</sub>	0,52	0,88
H <sub>5</sub>	0,25	0,34
H <sub>6</sub>	0,27	0,34
H <sub>7</sub>	0,27	0,44

### 3.2.2. Préparation et caractérisation des complexes de la 8-mercaptoquinoline.

#### 3.2.2.1 Le complexe $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$

Une étude cristallographique effectuée par Espenson et al.<sup>49</sup> a montré que les cristaux étudiés renfermaient l'isomère *trans*-S,S (figure 3.14).



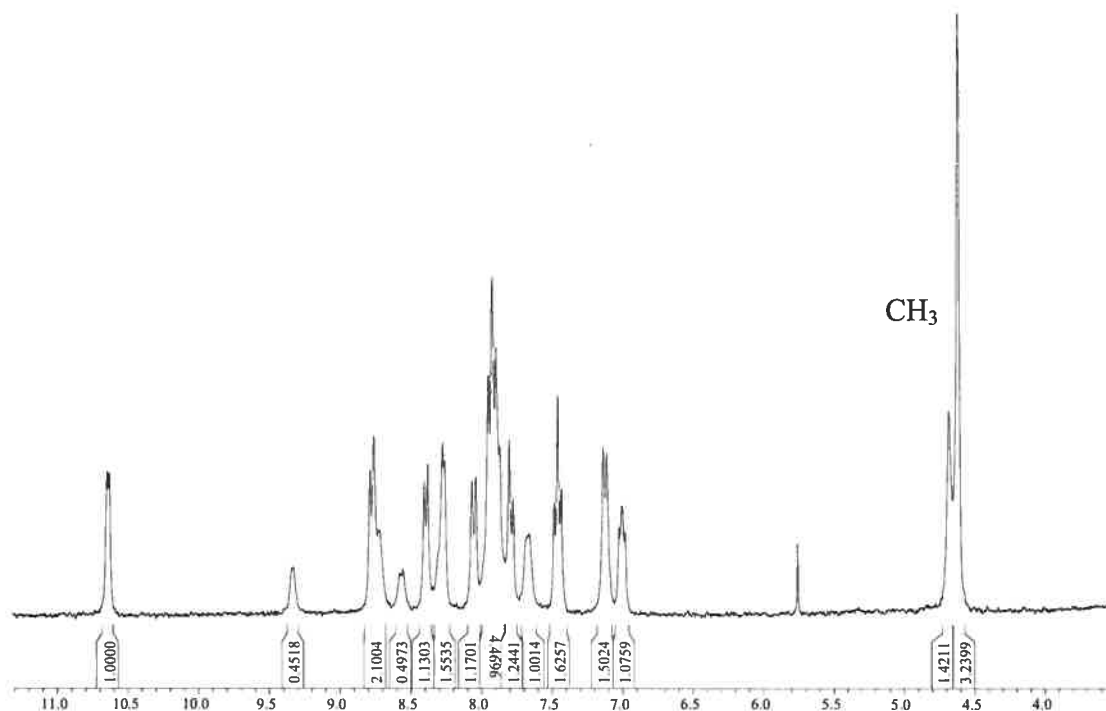
**Figure 3.14 :** Isomères observés pour le complexe  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$ .

Ils ont enregistré des spectres RMN et IR *en solution dans le chloroforme* et ils ont noté la présence de deux espèces selon un rapport 3 : 1. Ils ont attribué à l'isomère majoritaire la structure *trans*-S,S trouvé dans les cristaux et ils ont proposé que la forme minoritaire était l'isomère *cis*-S,S. Leur spectre IR comportait deux bandes de vibrations  $\text{Re}=\text{O}$  à 985 et 999  $\text{cm}^{-1}$  pour les espèces majoritaire et minoritaire respectivement. Dans le spectre RMN  $^1\text{H}$ , ils ont observé deux signaux pour le ligand  $\text{CH}_3$  des deux espèces. Il y avait en outre une série de douze signaux pour les protons C-H des deux ligands 8-thioquinolinon-équivalents de l'isomère majoritaire. Par contre, plusieurs des signaux plus faibles attendus pour l'autre isomère n'étaient pas observés, probablement parce qu'ils étaient masqués par les signaux de l'autre complexe. Selon ces auteurs, le solide isolé serait constitué de l'isomère majoritaire *trans*-S,S et l'isomérisation partielle se produirait par réarrangement subséquent lors de la dissolution dans le chloroforme.

Nous avons refait la synthèse de ce composé et la microanalyse a donné d'excellents résultats. Nous avons obtenu des cristaux, dont les paramètres de maille sont identiques à ceux qu'ont rapportés Espenson et al. Nous avons enregistré le spectre IR du produit de la réaction à *l'état solide*. Dans une région dépourvue d'interférence avec les vibrations de la thio-oxine, nous avons observé deux bandes d'élongation Re=O : l'une faible à  $996\text{ cm}^{-1}$  et une forte à  $971\text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre IR est présenté à la figure B.2.

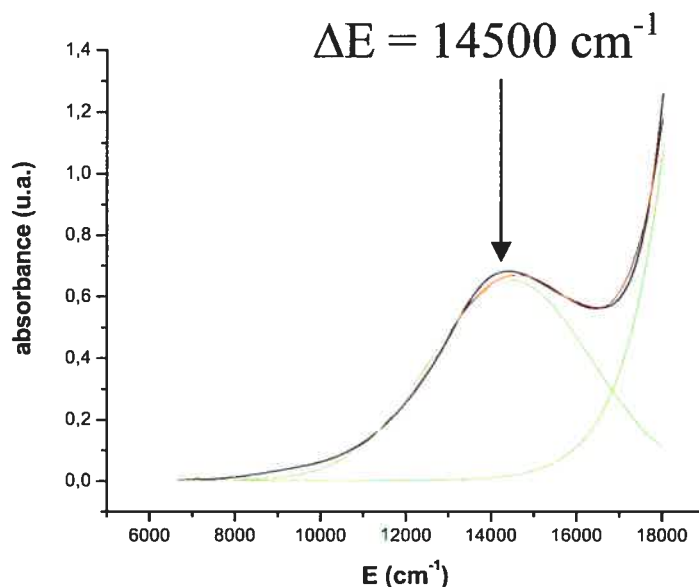
Ceci laisse croire que les deux bandes observées dans le spectre IR par Espenson et al. ne dénotent pas une isomérisation partielle dans  $\text{CHCl}_3$ , mais que les deux isomères étaient déjà présents dans le produit de réaction. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  que nous avons obtenu dans le  $\text{DMSO-d}_6$  (Figure 3.15) est semblable à celui décrit dans l'article d'Espenson et al. Nous n'avons pas tenté de faire une attribution complète, mais dans la région des protons C-H aromatiques, il est possible de reconnaître deux séries de douze protons d'intensités relatives 3 : 1 présentant plusieurs superpositions. De plus, vers 4,7 ppm, on retrouve ce même rapport entre les deux pics attribués aux groupes méthyles des deux isomères. L'obtention de spectres analogues dans  $\text{CHCl}_3$  et dans  $\text{DMSO}$  appuie encore davantage l'hypothèse à l'effet que l'isomérisation n'a pas lieu en solution, puisqu'il est peu probable que ce phénomène se produise de la même manière et au même degré dans les deux solvants.





**Figure 3.15 :** Région aromatique du spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$  (dans  $\text{DMSO-d}_6$  à 400 MHz).

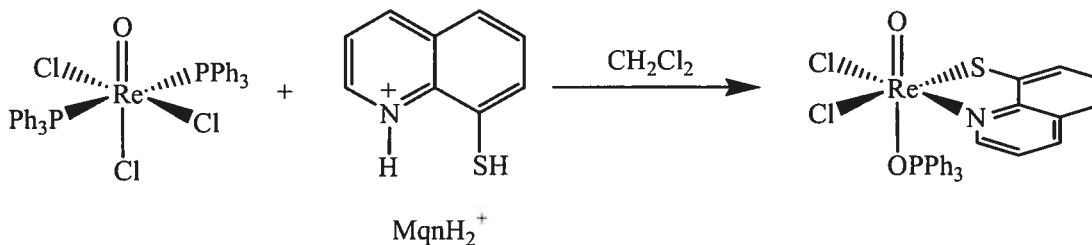
Le spectre UV-vis de  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$  enregistré dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est représenté à la figure 3.16. La bande de plus faible énergie se situe à  $14500\text{ cm}^{-1}$ , à peu près au même endroit que pour les complexes  $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$  de la 8-hydroxyquinoline et ses dérivés. Ces derniers composés présentaient une bande complexe de laquelle on pouvait extraire par déconvolution quatre composantes correspondant aux transitions d-d singulet et triplet impliquant les orbitales frontières. Dans le cas présent, la bande ne présente pas de dissymétrie notable et il n'y a aucune évidence à l'effet qu'elle puisse englober plusieurs composantes différenciables par déconvolution. Cet état de fait peut être en partie relié à la présence de deux isomères en solution. Il faut néanmoins conclure que ce système ne peut pas fournir les renseignements recherchés sur les écarts HOMO-LUMO.



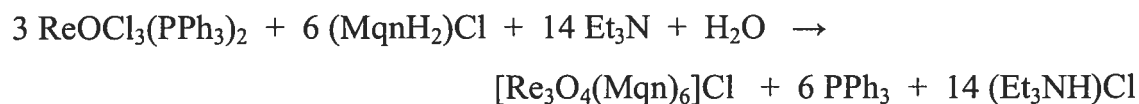
**Figure 3.16 :** Spectre UV-vis du complexe  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.2.2.2 Réactions avec $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ et $[\text{ReOCl}_4]^-$

Dans le but d'obtenir  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ , l'analogue chloré du produit précédent, nous avons tenté en premier lieu d'utiliser le précurseur  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  à partir duquel le composé correspondant  $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$  avait été préparé.<sup>1</sup> Très récemment, Miyashita et al.<sup>68</sup> ont fait réagir ce composé de départ avec un équivalent du chlorhydrate  $(\text{MqnH}_2)\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et ils ont obtenu un complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{OPPh}_3)(\text{Mqn})$ , dans lequel la phosphine a été oxydée en oxyde de phosphine.



Nous avons fait réagir  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  avec 3 équivalents de  $(\text{MqnH}_2)\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en ajoutant 6 équivalents de  $\text{NEt}_3$  de manière à piéger les protons qui seraient libérés. Le produit insoluble apparaissant au cours de cette réaction s'est révélé être le composé trinuélaire  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ , dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X (section 3.3.1). Ce processus peut être représenté par l'équation ci-dessous, où l'on suppose que la formation du quatrième ligand  $\text{O}^{2-}$  dans le complexe résulte la réaction de traces d'eau avec l'excès de  $\text{NEt}_3$ .

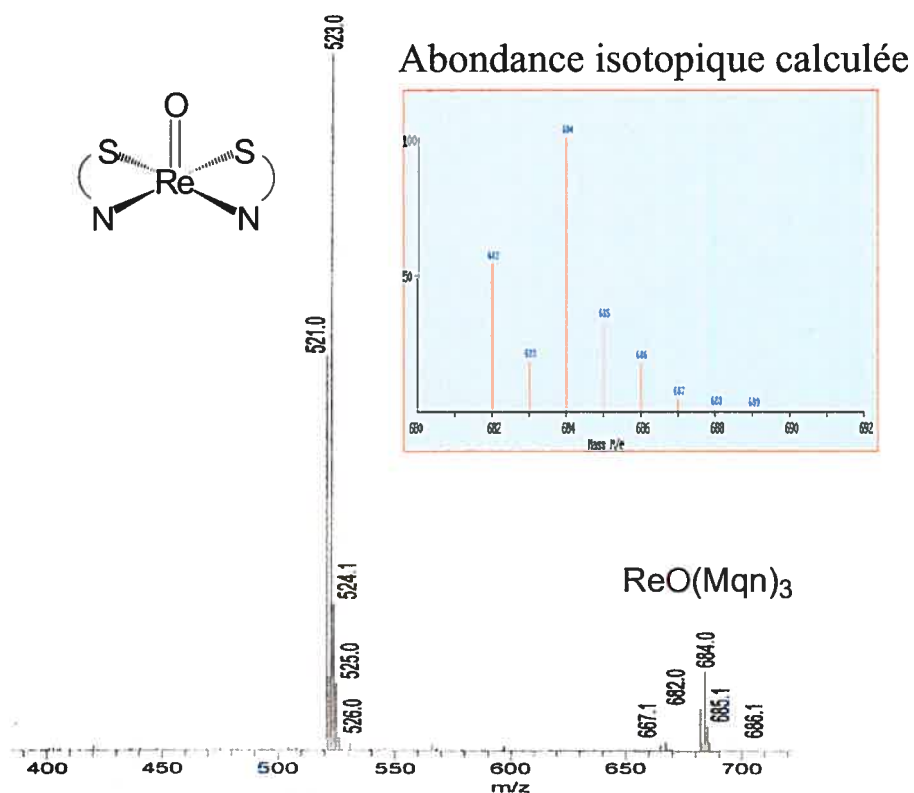


Ce composé donne une analyse élémentaire très satisfaisante. Il est stable une fois isolé, mais lorsqu'il est laissé en contact avec le milieu réactionnel, il se produit un remplacement total ou partiel du contre-ion  $\text{Cl}^-$  par  $\text{ReO}_4^-$ . La structure du composé perrhéate a aussi été déterminée par diffraction des rayons X (section 3.3.1). Il n'est pas rare qu'au contact de l'oxygène, les espèces de  $\text{Re(V)}$  s'oxydent pour produire l'ion  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ , lequel peut alors apparaître comme contre-ion ou comme ligand faiblement coordonnant.

Les sels de l'ion trinuélaire sont trop insolubles pour qu'on puisse en obtenir un spectre RMN  $^1\text{H}$ . Dans le spectre de masse, l'ion parent produit un motif compatible avec les abondances isotopiques, dont le maximum apparaît à 1583 (isotopomère  $\text{Re}^{185}\text{Re}^{187}\text{Re}^{187}$ ). Le pic le plus intense du spectre à 523 correspond au monomère  $[\text{ReO}(\text{Mqn})_2]^+$ , tandis qu'un système faible apparaît à 1061/1062 pour l'espèce dinuélaire  $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{Mqn})_4+\text{H}]^+$ . Donc, la fragmentation de l'ion trinuélaire donne un monomère et un fragment dinuélaire à simple pont oxo, typique de la chimie de rhénium(V). Le spectre IR de ce composé est donné en annexe (figure B.3.). On trouve une bande nette légèrement dédoublée à 1004

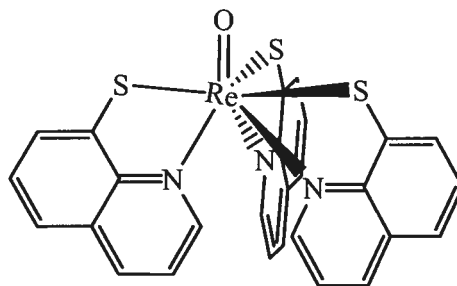
$\text{cm}^{-1}$  pour la vibration d'élongation des groupes  $\text{Re}=\text{O}$  terminaux. Elle se trouve à une fréquence un peu plus élevée que la valeur typique de  $980 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui suggère la présence de liaisons  $\text{Re}=\text{O}$  relativement forte et, par ricochet, des liaisons en position *trans* relativement faibles. Ceci est confirmé par la distribution des distances rhénium-oxygène observées dans les structures cristallographiques. Un pic faible vers  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$  est probablement dû à une petite quantité de contre-ion  $\text{ReO}_4^-$  dans l'échantillon. Un pic très fort est aussi observé vers  $700 \text{ cm}^{-1}$ , du type qu'on observe dans les composés dinucléaires du type  $\{\text{OCl}_2\text{ReL}_2\}_2\text{O}$  et attribué à l'élongation dans le groupe  $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ .<sup>69,70</sup>

La première fois que la réaction ci-dessus a été effectuée, l'addition d'hexane au filtrat brun foncé a conduit, après avoir laissé reposer pour une semaine au réfrigérateur, un précipité noir dont l'analyse élémentaire correspondait très bien à la formule  $\text{ReO}(\text{Mqn})_3$ . Le spectre de masse, que l'on peut voir à la figure 3.18, comportait un motif à 684, dont l'abondance isotopique indiquait qu'il s'agissait d'un monomère. Cette masse, qui correspondait à la formule tirée de la microanalyse, laissait entendre que le composé serait  $\text{ReO}(\text{Mqn})_3$ .



**Figure 3.17** : Spectre de masse du complexe  $\text{ReO}(\text{Mqn})_3$ .

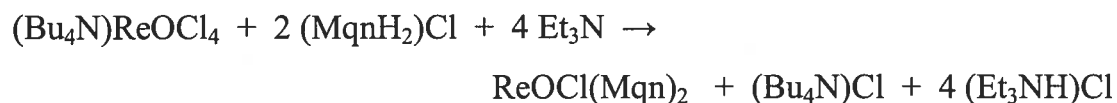
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CHCl}_3$ , où l'échantillon n'était que partiellement soluble, ne comportait qu'une seule série de signaux, indiquant que les trois ligands 8-thioquinolines sont équivalents (ou rendus équivalents par échange rapide). Si la molécule était rigide, il faudrait que le composé contienne un centre  $\text{O}=\text{Re}(\text{V})$  heptacoordonné, ce qui est très rare,<sup>71,72</sup> et sa structure pourrait être celle représentée à la figure 3.18 ci-dessous.



**Figure 3.18** : Illustration de la structure proposée du complexe  $\text{ReO}(\text{Mqn})_3$ .

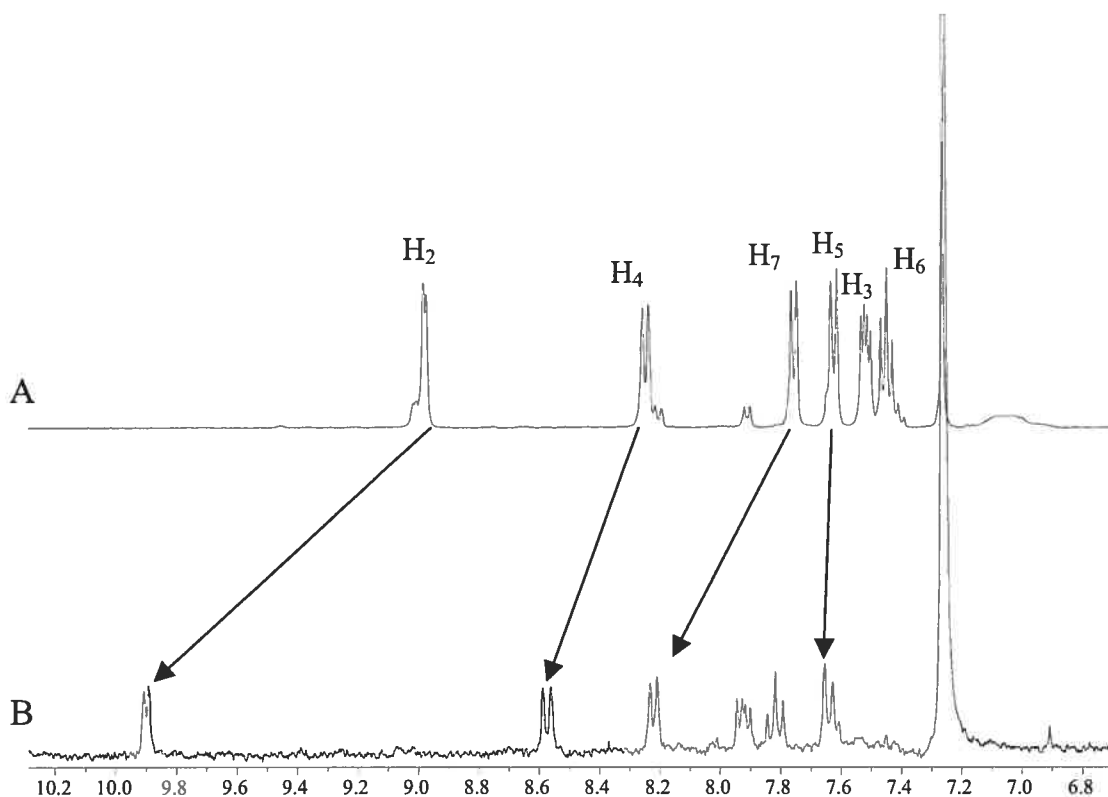
Dans le spectre IR, on trouve une bande Re=O à 998 cm<sup>-1</sup> et une autre bande très forte à 932 cm<sup>-1</sup> d'origine encore inexpliquée. Malheureusement, il s'est révélé impossible de reproduire ce résultat. De plus, les signaux RMN <sup>1</sup>H apparaissent au même endroit que pour le composé ReOCl(Mqn)<sub>2</sub> décrit ci-après. Il se pourrait donc que le spectre observé provienne d'une infime quantité d'impureté dans un échantillon de ReO(Mqn)<sub>3</sub> très insoluble. Il a été impossible d'obtenir des cristaux ou de recueillir d'autres données qui jette de la lumière sur l'énigmatique espèce ReO(Mqn)<sub>3</sub> détectée dans le spectre de masse.

Pour avoir accès à ReOCl(Mqn)<sub>2</sub>, nous nous sommes ensuite tournés vers un précurseur différent, soit ReOCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. La réaction a été effectuée dans CHCl<sub>3</sub> en mettant (Bu<sub>4</sub>N)[ReOCl<sub>4</sub>] en présence de 2 équivalents de (MqnH<sub>2</sub>)Cl et 4 équivalents de NEt<sub>3</sub>, selon la réaction ci-après.



Le composé attendu a été obtenu et sa structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Il semble difficile d'éviter la formation d'une quantité minoritaire de l'espèce trinuécléaire discutée ci-dessus. L'analyse élémentaire indique que l'échantillon analysée serait constitué de 90% de ReOCl(Mqn)<sub>2</sub> et de 10% de [Re<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Mqn)<sub>6</sub>](ReO<sub>4</sub>). Le spectre de masse ne comporte pas de pic parent pour ReOCl(Mqn)<sub>2</sub>, mais un pic très fort pour [ReO(Mqn)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, ce qui laisse entendre que la liaison Re-Cl est assez faible, comme le suggère d'ailleurs la structure rayons X. Le spectre IR, présenté en annexe (figure B.4), comporte un pic à 998 cm<sup>-1</sup> pour la vibration Re=O assez faible, et un pic très fort à 932 dont l'origine reste inconnue.

Comme le composé trinuécléaire est insoluble dans  $\text{CHCl}_3$ , le spectre RMN  $^1\text{H}$ , présenté à la figure 3.19, ne comporte qu'une seule série de signaux attribués à  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . Il est à noter que contrairement au cas du composé méthylé décrit par Espensen et al.,<sup>49</sup> ce complexe chloro semble exister sous forme d'un seul isomère, dans lequel le chlore est *trans* à la liaison  $\text{Re}=\text{O}$  et les atomes de soufre des ligands sont mutuellement *cis*.



**Figure 3.19 :** Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$  (B) et le ligand libre  $\text{MqnH}$  (A) dans le  $\text{CDCl}_3$  à 400 MHz.

Les données RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$  sont comparées au tableau 3.8 à celles du ligand libre sous sa forme neutre ( $\text{MqnH}$ ). Les résultats obtenus pour la 8-hydroxyquinoline et le ligand équatorial du complexe  $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$  sont aussi présentées. La formation de complexe produit des déplacements  $\Delta\delta$  assez semblables pour les deux ligands. Toutefois, une différence

très marquée est notée pour H<sub>2</sub> : ce proton était déplacé à haut champ (de 8,84 à 8,27 ppm) dans le cas de la 8-hydroxyquinoline, alors qu'il subit un très grand déplacement à bas champ (8,98 à 9,90 ppm) dans le cas de la 8-thioquinoline. Ce grand déplacement chimique pourrait être relié au fait que l'arrangement *cis* des ligands dans le plan équatorial du complexe place ces deux protons à proximité l'un de l'autre, à une distance très courte de 2,02 Å. De plus, étant donné que ces ligands ne sont pas perpendiculaires à l'axe O=Re-Cl, mais repoussés du côté du chlore, les protons H<sub>2</sub> se retrouvent au-dessus du plan N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (du côté de l'oxygène), ce qui pourrait engendrer un déplacement chimique à bas champ, car il a été démontré les protons situés du même côté du plan équatorial que Re=O sont normalement déblindés.<sup>73,74,75,76</sup>

**Tableau 3.8 :** Déplacements chimiques en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H pour le complexe ReOCl(Mqn)<sub>2</sub> et son ligand (dans CDCl<sub>3</sub>) et pour le ligand équatorial de ReOCl(qn)<sub>2</sub> et son ligand (dans DMSO-d<sub>6</sub> à 400 MHz).

	qnH	ReOCl(qn) <sub>2</sub>	MqnH	ReOCl(Mqn) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	8,79 (dd, 1H) <sup>3</sup> J = 4,0 Hz <sup>4</sup> J = 1,0 Hz	8,27 (m, 1H)	8,98 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 3,5 Hz	9,90(d, 1H) <sup>3</sup> J = 4,5 Hz
H <sub>3</sub>	7,44 (dd, 1H) <sup>3</sup> J = 8,5 Hz <sup>3</sup> J = 4,0 Hz	7,71 (dd, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz <sup>3</sup> J = 5,0 Hz	7,52 (dd, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz <sup>3</sup> J = 3,5 Hz	7,92 (dd, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz <sup>3</sup> J = 4,5 Hz
H <sub>4</sub>	8,16 (dd, 1H) <sup>3</sup> J = 8,5 Hz <sup>4</sup> J = 1,0 Hz	8,83 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	8,25 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	8,58 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz
H <sub>5</sub>	7,34 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	7,64 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	7,62 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	7,64 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz
H <sub>6</sub>	7,47 (t, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	7,86 (t, 1H) <sup>3</sup> J = 8,0 Hz	7,45 (t, 1H) <sup>3</sup> J = 7,5 Hz	7,82 (t, 1H) <sup>3</sup> J = 7,5 Hz
H <sub>7</sub>	7,20 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 7,5 Hz	7,62 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 7,5 Hz	7,75 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 7,0 Hz	8,22 (d, 1H) <sup>3</sup> J = 7,0 Hz



Les autres protons subissent des déplacements attendus d'après la comparaison faite avec le complexe  $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$ . Le proton  $\text{H}_7$  est celui dont la différence de déplacement chimique est la plus grande, car il est plus près du soufre qui est appauvri en électron lors de la coordination. Les protons  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_6$  sont moyennement déblindés et facilement reconnaissables par leur apparence caractéristique (triplet pour  $\text{H}_6$ , doublet dédoublé pour  $\text{H}_3$ ), tandis que les protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$  sont peu influencés par la coordination du ligand.

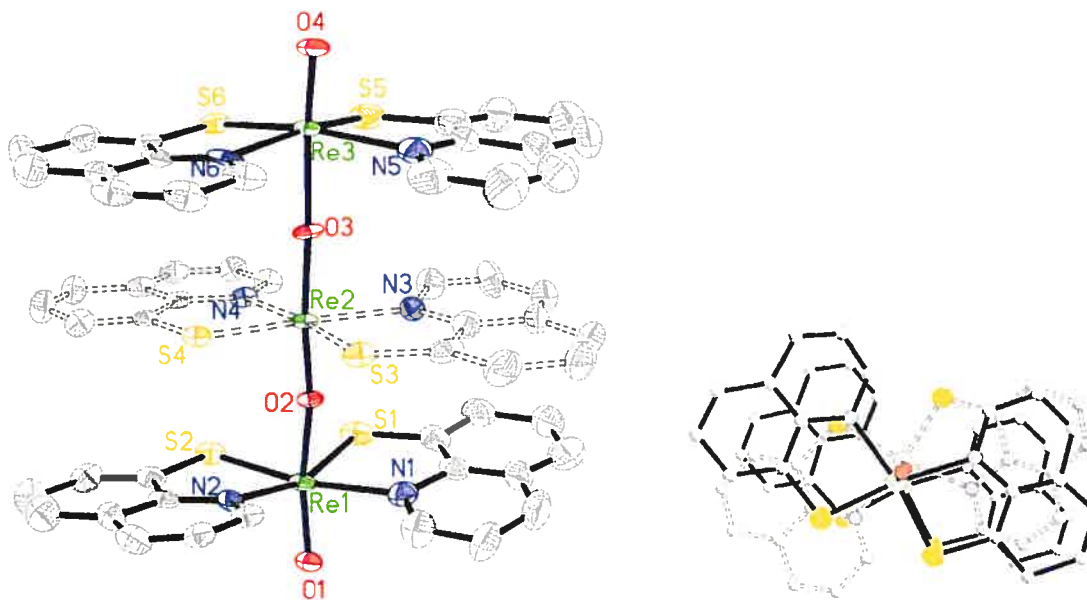
### 3.3 Structures cristallographiques

#### 3.3.1 Sels du complexe trinuélaire $\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6^+$

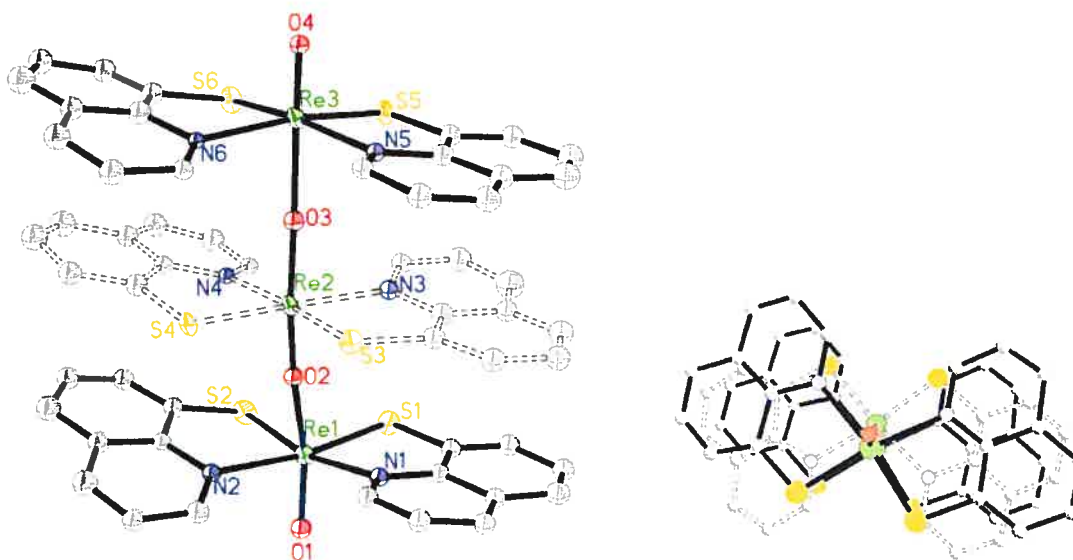
Les deux structures cristallographiques contiennent le même complexe cationique  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^+$ , qui est accompagné par un anion chlorure dans un cas et un perrhéate dans l'autre. Les deux cations sont présentés aux figures 3.20 et 3.21. L'axe du cation complexe est constitué d'un arrangement trinuélaire  $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$  à peu près linéaire. En plus des deux atomes d'oxygène situés le long de cet axe, chacun des trois atomes de rhénium est lié à deux ligands 8-thioquinolate bidentates définissant dans le plan équatorial un ensemble *cis*- $\text{N}_2\text{S}_2$ , qui complète autour du métal un environnement octaédrique légèrement déformé.

Les distances et les angles impliquant les atomes de Re sont présentés aux tableaux 3.9 et 3.10. Étant donné la qualité moindre des résultats sur le sel de  $\text{ReO}_4^-$ , seules les données structurales obtenues du chlorure sont discutées.

Seulement trois autres composés trinuélaire de rhénium(V) à ponts oxo linéaires sont connus. Dans deux de ces composés, décrits par Banbery et al.,<sup>77</sup> le ligand est une base de Schiff dianionique, et comme le montre la figure 3.22, la géométrie et la répartition des indices de liaison sont semblables à celles qui sont observées ici. La structure peut être considérée comme étant constituée d'un motif central *trans*-dioxo  $[\text{ReO}_2\text{L}_2]^-$ , dont les oxygènes agiraient comme donneurs  $\sigma$  envers des motifs mono-oxo terminaux  $[\text{ReOL}_2]^+$  possédant un site de coordination vacant. Les liaisons terminales  $\text{Re}(1)-\text{O}(1)$  et  $\text{Re}(3)-\text{O}(4)$  de 1,71(1) Å sont similaire à celles des composés mono-oxo, qui sont d'environ 1,70 Å et possèdent un caractère double très marqué. Les liaisons  $\text{Re}(2)-\text{O}(2)$  et  $\text{Re}(2)-\text{O}(3)$  (1,80 Å), de part et d'autre du rhénium central, possèdent aussi un certain caractère double qui s'apparente à celui des espèces *trans*-dioxo, où la distance

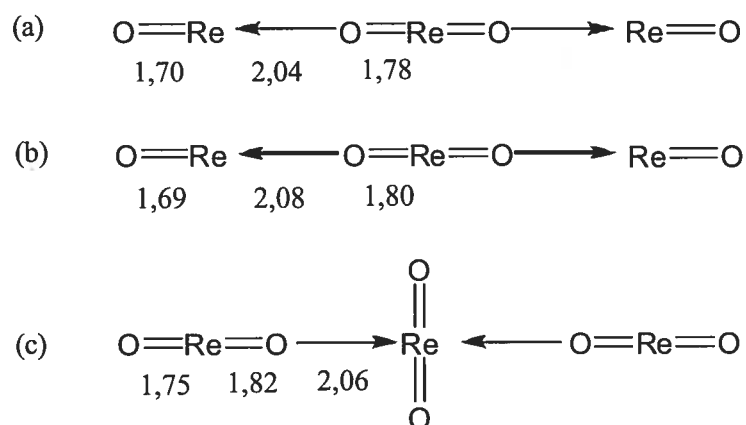


**Figure 3.20 :** Dessin ORTEP du complexe  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30 %.



**Figure 3.21 :** Dessin ORTEP du complexe  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30 %.

varie entre 1,75 et 1,78 Å. À l'inverse, la deuxième liaison formée par chacun des oxygènes pontants (Re(1)-O(2) et Re(3)-O(3)) est très longue (2,02 Å), nettement plus longue que dans les composés alkoxo comportant un ensemble *trans* O=Re-OR. Dans certains composés mono-oxo où le site *trans* au lien Re=O est occupé par un oxygène faiblement donneur, une distance semblable est observée pour cette liaison Re-O faible.<sup>2,69</sup> Dans le composé trinucéaire à ponts oxo [Re<sub>3</sub>O<sub>6</sub>(1-MeIm)<sub>10</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> étudié par Bélanger,<sup>78</sup> on retrouve des distances Re-O semblables, mais leur répartition dans l'ensemble Re<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est différente (figure 3.22). Dans ce dernier cas, des motifs terminaux *trans*-dioxo jouent le rôle de donneur  $\sigma$  via l'un de leurs oxygènes, envers un autre motif central *trans*-dioxo, dont les liaisons Re=O sont perpendiculaires à l'axe du complexe et qui possède deux sites de coordination vacants.



**Figure 3.22 :** Comparaison entre les distances Re-O (Å) dans le squelette linéaire O-Re-O-Re-O-Re-O pour les espèces trinucéaires de (a) Mqn, (b) les bases de Schiff de Banbery et al.<sup>77</sup> et (c) de Bélanger.<sup>78</sup>

Les longueurs des liaisons Re-S sont conformes à ce qui est attendu. La longueur typique d'une liaison Re-S *trans* à des atomes donneurs N et O est d'environ de 2,30 Å et les valeurs enregistrées sont entre 2,276(4) et 2,315(4) Å. Les longueurs des liaisons Re-N sont aussi tel qu'attendu,<sup>39,49,79,80,81,82</sup> les valeurs

observées pour cette liaison étant entre 2,21 et 2,29 Å. Ces valeurs sont quelques peu plus grande que celles enregistrées avec les complexes 8-hydroxyquinolines de Sigouin, qui étaient aux alentours de 2,15 Å.

Comme attendu la valeur des angles N-Re-S des cycles chélates ( $\sim 81^\circ$ ) sont imposées par la proximité des atomes de soufre et d'azote dans le ligand. Ces angles devraient conduire à des angles N-Re-N et S-Re-S supérieurs à  $90^\circ$  dans le plan équatorial. Toutefois seuls les angles N-Re-N sont influencés. En effet, tandis que les angles S-Re-S sont voisins de  $90^\circ$ , les angles N-Re-N se trouvent vers  $107^\circ$ . Ceci permet de minimiser les contacts interligand entre les hydrogènes  $\alpha$ , qui sont proches l'un de l'autre (2,02 Å) dans l'arrangement *cis* adopté.

Autour de chacun des trois atomes de Re, les liaisons rhénium-oxygène ne sont pas perpendiculaire au plan équatorial : elles sont toutes deux inclinées systématiquement du côté de l'azote et forment un angle O-Re-O de  $\sim 158^\circ$ . Le sens de l'inclinaison est nettement démontré par le fait que les angles O-Re-S sont  $\sim 15^\circ$  supérieurs aux angles O-Re-N, comme si les atomes de soufre étaient beaucoup plus volumineux. À cette déformation s'en superpose une autre qui est courante dans les composés mono-oxo de rhénium(V). Dans les deux motifs terminaux, les atomes donneurs équatoriaux sont déplacés à l'opposé de la liaison Re=O, ce qui place le métal au-dessus du plan  $N_2S_2$ , à une distance de 0,22 Å dans les deux cas. Pour cette raison, les angles N(S)-Re-O avec l'oxygène terminal sont  $\sim 10^\circ$  supérieurs à ceux qui impliquent l'oxygène interne. Cette dernière déformation n'existe pas autour de l'atome central Re(2), qui fait partie d'un motif dioxo et se trouve exactement dans le plan  $N_2S_2$ .

L'inclinaison des liaisons Re-oxygène par rapport au plan équatorial se traduit par un léger effet zigzag dans le squelette O=Re-O=Re-O=Re-O, bien que

les angles Re-O-Re s'écartent relativement peu de la linéarité (Re(1)-O(2)-Re(2) = 171,6(6)°, Re(2)-O(3)-Re(3) = 177,4(6)°).

La proximité des atomes H<sub>2</sub> en α de l'azote engendre une distorsion additionnelle dans le complexe. En effet, sur chaque rhénium, les deux ligands pivotent légèrement, dans des directions opposées, autour de la liaison C-C commune aux deux cycles, ce qui permet de réduire le contact H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. L'effet est assez marqué autour de Re(1), où l'angle entre les plans passant par les ligands est de 13°. Il est moindre autour des deux autres atomes de rhénium, puisque l'angle est réduit à 5°. Un effet semblable est observé dans la structure du perrhénate correspondant.

Les figures 3.20 et 3.21 présentent une vue le long de l'axe de la molécules pour les deux sels. Bien que tous les motifs présentent une coordination *trans,cis,cis*-O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, les deux cations ne possèdent pas la même conformation globale. Les ligands Mqn appartenant aux motifs terminaux se trouvent au-dessus les uns des autres, mais le motif du milieu a subi autour de l'axe du complexe une rotation qui n'est pas la même dans les deux cas. Dans le perrhénate, le motif central est tourné d'environ 180°, ce qui place les azotes des motifs terminaux au dessus (ou au-dessous) des sulfures du motif central, et vice versa. Dans le chlorure, la rotation du motif central n'est que d'environ 150°; de sorte que les atomes de soufre et d'azote ne se surplombent pas les uns les autres.

**Tableau 3.9 :** Distances (Å) dans les structures des complexes trinocléaires  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^+$ .

Composé	$[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$
Re(1)-O(1)	1,717(10)	1,65(2)
Re(1)-O(2)	2,027(9)	2,059(19)
Re(2)-O(2)	1,796(8)	1,769(19)
Re(2)-O(3)	1,800(9)	1,763(19)
Re(3)-O(3)	2,018(9)	2,079(19)
Re(3)-O(4)	1,701(10)	1,599(19)
Re(1)-N(1)	2,218(15)	2,22(3)
Re(1)-N(2)	2,208(11)	2,23(3)
Re(2)-N(3)	2,258(13)	2,24(3)
Re(2)-N(4)	2,287(10)	2,24(2)
Re(3)-N(5)	2,240(18)	2,21(2)
Re(3)-N(6)	2,260(13)	2,25(2)
Re(1)-S(1)	2,315(4)	2,303(9)
Re(1)-S(2)	2,289(4)	2,299(9)
Re(2)-S(3)	2,301(4)	2,293(7)
Re(2)-S(4)	2,286(4)	2,290(7)
Re(3)-S(5)	2,307(5)	2,299(8)
Re(3)-S(6)	2,276(4)	2,316(8)

**Tableau 3.10 :** Angles (deg) dans les structures des complexes trinuécléaires  $\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6$ .

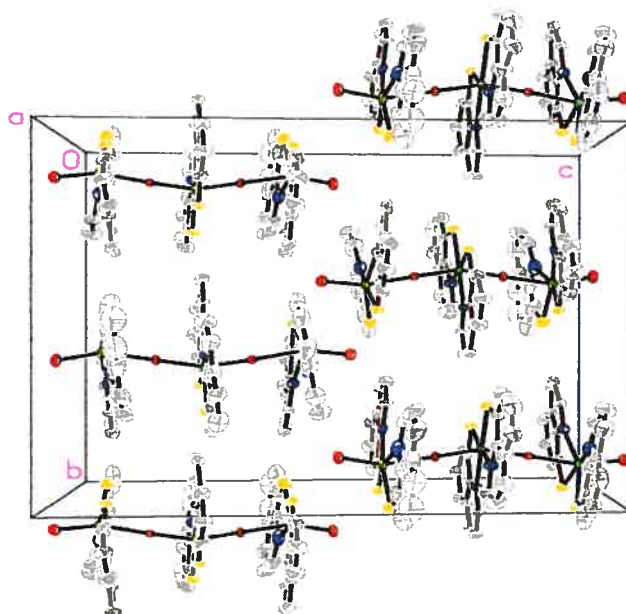
Composé	$[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$
O(1)-Re(1)-O(2)	158,2(4)	157,2(1)
O(2)-Re(2)-O(3)	157,7(4)	160,3(1)
O(3)-Re(3)-O(4)	156,6(4)	157,5(1)
Re(1)-O(2)-Re(2)	171,6(6)	175,50(12)
Re(2)-O(3)-Re(3)	177,4(6)	176,40(13)
O(1)-Re(1)-N(1)	85,3(5)	91,2(1)
O(1)-Re(1)-N(2)	94,5(5)	85,7(1)
O(1)-Re(1)-S(1)	102,5(4)	101,8(8)
O(1)-Re(1)-S(2)	102,3(4)	101,1(8)
O(2)-Re(1)-N(1)	78,5(4)	80,3(8)
O(2)-Re(1)-N(2)	76,4(4)	76,3(8)
O(2)-Re(1)-S(1)	89,8(3)	97,8(6)
O(2)-Re(1)-S(2)	95,8(3)	90,3(6)
O(2)-Re(2)-N(3)	85,1(4)	84,4(9)
O(2)-Re(2)-N(4)	82,1(4)	83,3(9)
O(2)-Re(2)-S(3)	96,8(3)	97,3(7)
O(2)-Re(2)-S(4)	97,4(3)	97,2(7)
O(3)-Re(2)-N(3)	83,1(5)	83,7(9)
O(3)-Re(2)-N(4)	83,2(4)	84,5(9)
O(3)-Re(2)-S(3)	99,8(3)	96,6(7)
O(3)-Re(2)-S(4)	97,0(3)	96,1(7)
O(3)-Re(3)-N(5)	78,7(5)	75,6(8)
O(3)-Re(3)-N(6)	76,4(4)	78,8(8)
O(3)-Re(3)-S(5)	95,5(3)	92,3(6)
O(3)-Re(3)-S(6)	92,5(3)	97,0(6)
O(4)-Re(3)-N(5)	88,5(6)	87,3(9)
O(4)-Re(3)-N(6)	89,8(5)	91,7(9)
O(4)-Re(3)-S(5)	101,7(4)	99,9(8)



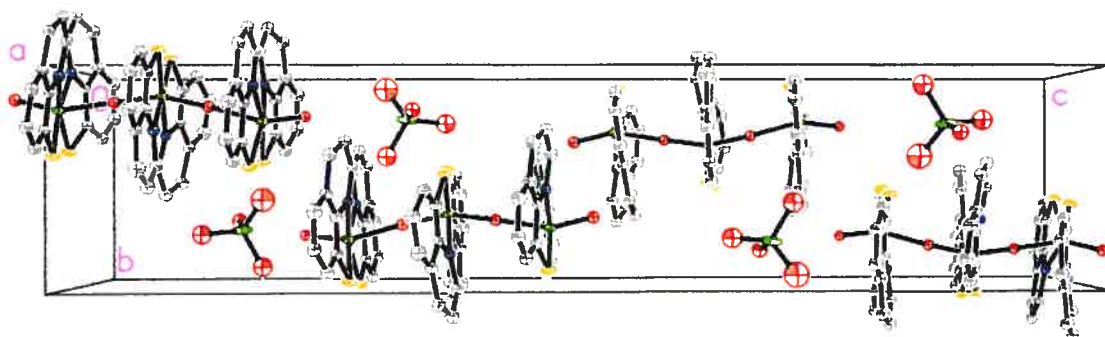
Tableau 3.10 : suite

O(4)-Re(3)-S(6)	104,1(4)	101,7(8)
N(1)-Re(1)-N(2)	106,5(5)	104,4(9)
S(1)-Re(1)-S(2)	89,05(18)	90,3(3)
N(3)-Re(2)-N(4)	106,4(4)	104,4(9)
S(3)-Re(2)-S(4)	91,33(15)	92,6(3)
N(5)-Re(3)-N(6)	109,6(7)	104,0(9)
S(5)-Re(3)-S(6)	86,96(19)	90,2(3)
N(1)-Re(1)-S(1)	81,8(4)	82,6(7)
N(2)-Re(1)-S(2)	80,7(4)	81,3(7)
N(3)-Re(2)-S(3)	80,8(3)	82,2(7)
N(4)-Re(2)-S(4)	81,5(3)	80,9(6)
N(5)-Re(3)-S(5)	80,4(6)	82,6(7)
N(6)-Re(3)-S(6)	81,1(4)	81,6(6)
N(1)-Re(1)-S(2)	169,3(4)	166,3(7)
N(2)-Re(1)-S(1)	161,7(3)	170,7(7)
N(3)-Re(2)-S(4)	172,0(3)	174,7(7)
N(4)-Re(2)-S(3)	172,6(3)	173,4(6)
N(5)-Re(3)-S(6)	163,8(5)	169,4(6)
N(6)-Re(3)-S(5)	165,1(4)	166,9(6)

Dans la maille élémentaire, les molécules sont empilées individuellement avec des contacts de van der Waals normaux (figures 3.23 et 3.24).



**Figure 3.23 :** Projection de la maille du complexe  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$  selon l'axe a. Les ions  $\text{Cl}^-$  et les molécules de solvant sont omises.



**Figure 3.24 :** Projection de la maille du complexe  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$  selon l'axe a.

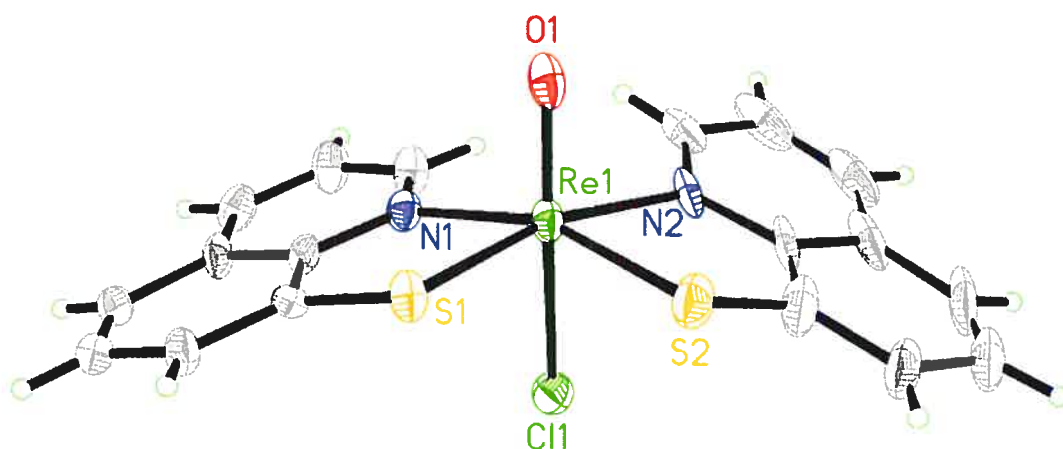
### 3.3.2 Composé $\text{ReOCl}(\text{MqnH})_2$

La figure 3.25 présente la structure de ce composé. Les distances et les angles sont donnés au tableau 3.11. Cette structure possède une grande ressemblance avec les segments des complexes trinucéaires ci-dessus. En effet, l'atome de rhénium est lié à deux ligands  $\text{Mqn}^-$  disposés de façon similaire dans le plan équatorial et l'ensemble *cis*- $\text{N}_2\text{S}_2$  est conservé. Dans ce cas-ci, le site *trans* au lien  $\text{Re}=\text{O}$  est occupé par un chlore.

La distance  $\text{Re}=\text{O}$ , de 1,67 Å, est caractéristique d'une liaison mono-oxo de rhénium. Les distances  $\text{Re-N}$  et  $\text{Re-S}$  sont similaires aux distances observées ci-dessus, soit d'environ 2,20 Å pour la liaison  $\text{Re-N}$  et de 2,30 Å pour la liaison  $\text{Re-S}$ . La longueur de la liaison  $\text{Re-Cl}$ , qui est de 2,50 Å, est nettement supérieure à la valeur de  $\sim 2,35$  Å rapportée pour les 8-hydroxyquinolines et nos complexes avec le ligand S-méthyl-cystéinate. Toutefois, ces liaisons étaient toutes situées dans le plan équatorial. Lorsque la liaison  $\text{Re-Cl}$  est *trans* à la liaison multiple  $\text{Re}=\text{O}$ , elle est plus longue. Cet allongement est habituellement d'environ 0,06 Å, tel que noté dans les complexes  $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ .<sup>1</sup> La distance de 2,50 Å observée ici est donc particulièrement longue.

Les angles des atomes autour du rhénium suivent les tendances signalées pour les espèces trinucéaires. Les angles  $\text{N-Re-S}$  dans le cycle chélate sont toujours d'environ  $81^\circ$ , ce qui conduit à des angles  $\text{N-Re-N}$  et  $\text{S-Re-S}$  de  $105^\circ$  et  $89^\circ$  respectivement. Comme précédemment, l'angle  $\text{N-Re-N}$  est beaucoup plus élevé à cause de la proximité des hydrogènes  $\alpha$  à l'azote. Ces deux hydrogènes se retrouvent à une distance de 2,02 Å, ce qui est bien en dessous de la somme des rayons de van der Waals ( $2 \times 1,20$  Å), expliquant ainsi les déformations aperçues.

Les déformations autour du rhénium s'apparentent à celles observées pour les motifs terminaux des complexes trinucéaires. Le motif Cl-Re=O s'écarte appréciablement de la linéarité, parce que les liaisons Re-Cl et Re=O sont inclinées du côté de l'azote, les angles O(Cl)-Re-N étant  $\sim 14^\circ$  au-dessous des angles O(Cl)-Re-S. Le déplacement des liaisons équatoriales à l'opposé du lien Re=O est très marqué. La différence entre les angles O=Re-L et Cl-Re-L varie de  $9^\circ$  à  $20^\circ$ , de sorte que le rhénium se trouve à  $0,28 \text{ \AA}$  au-dessus du plan  $N_2S_2$ . Les deux ligands, qui seraient idéalement coplanaires, font un angle de  $39,8^\circ$  entre eux et les angles N-Re-S sont de  $\sim 163^\circ$ .



**Figure 3.25 :** Dessin ORTEP du complexe  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%.

**Tableau 3.11** : Distances (Å) et angles (deg) dans la molécule  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .

Composé	$\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$
Re=O	1,67(1)
Re-N(1)	2,198(10)
Re-N(2)	2,219(9)
Re-S(1)	2,287(3)
Re-S(2)	2,302(3)
Re-Cl	2,502(3)
O-Re-Cl	158,8(3)
O-Re-N(1)	92,7 (4)
O-Re-N(2)	87,5(4)
O-Re-S(1)	104,6(3)
O-Re-S(2)	106,9(3)
N(1)-Re-Cl	76,0(3)
N(2)-Re-Cl	78,4(3)
S(1)-Re-Cl	91,55(10)
S(2)-Re-Cl	86,83(12)
N(1)-Re-S(1)	81,1(2)
N(2)-Re-S(2)	81,5(3)
S(1)-Re-S(2)	88,63(13)
N(1)-Re-N(2)	105,2(4)
N(1)-Re-S(2)	159,7(3)
N(2)-Re-S(1)	166,2(3)

Dans la maille élémentaire, les molécules sont empilées individuellement avec des contacts de van der Waals normaux. Une représentation de l'empilement est donnée à la figure 3.26.

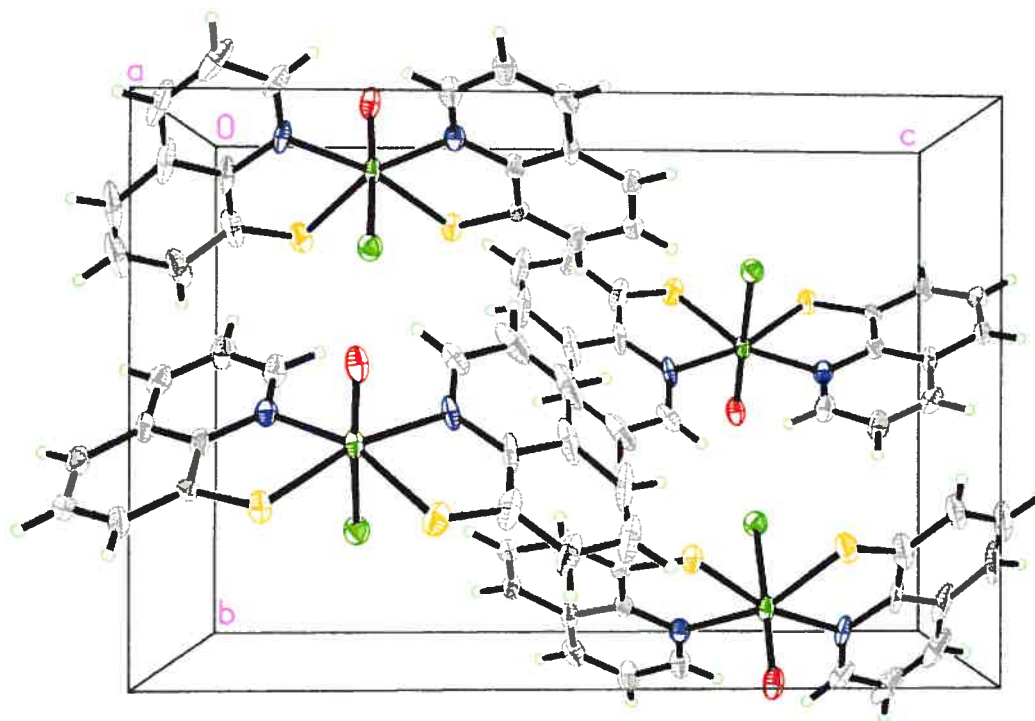


Figure 3.26 : Projection de la maille du complexe  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$  selon l'axe a.

### 3.6 Conclusion

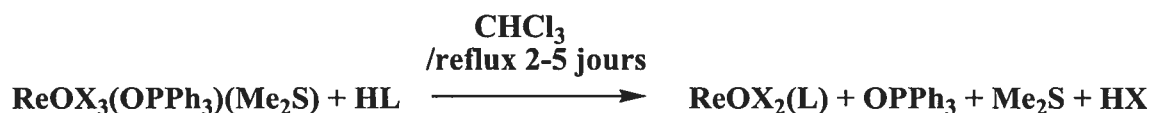
En nous fondant sur les méthodes de synthèse proposées par Mazzi et al.<sup>12</sup> et par Sigouin,<sup>1</sup> nous avons préparé et caractérisé le sel de sodium du complexe  $[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]^-$ . La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indique que ce composé s'insère bien dans la série de complexes  $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$  avec des 8-hydroxyquinolines différemment substitués, préparés par Sigouin. Le spectre UV-visible ayant révélé que la présence d'une charge négative sur le complexe n'affectait pas les bandes d'absorption associées aux transitions d-d, l'étude de cette série de composés n'a pas été poursuivie.

Les réactions avec la 8-thioquinoline a permis d'obtenir le composé  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ , dans lequel le chlore est *trans* à la liaison  $\text{Re}=\text{O}$  et les ligands 8-thioquinolines adoptent l'arrangement *cis*. Cette stéréochimie est différente de celle des composés analogues avec les 8-hydroxyquinolines, où le chlore occupait un site équatorial. Elle diffère également du complexe  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$ , où le ligand méthyle est également équatorial. Contrairement à ce dernier système, où deux isomères ont été détectés par RMN, un seul isomère a été observé pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . Un complexe trinucéaire peu courant  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^+$  a aussi été isolé avec les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ReO}_4^-$ . Seulement trois autres composés trinucéaires de rhénium à ponts oxo linéaires sont connus.

## Chapitre 4 : Complexes de rhénium(V) avec un ligand tridentate S-N-O

### 4.1 Préparation et caractérisation des complexes $\text{ReOX}_2(\text{RS-L-cystéinate})$

Les composés  $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  et  $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$  ont été obtenus en effectuant la substitution des ligands chloro,  $\text{Me}_2\text{S}$  et  $\text{OPPh}_3$  du précurseur  $\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  par la L-cystéine S-alkylée. Cette réaction dans le chloroforme à reflux requiert 2 jours avec le précurseur chloré et 5 jours avec l'analogie bromé.



#### 4.1.1 Caractérisation des complexes $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$

Les analyses des spectres infrarouges et RMN  $^1\text{H}$  démontrent clairement la coordination du ligand S-méthyl-L-cystéine à l'atome de rhénium. L'analyse élémentaire vient appuyer ce fait et est en accord avec la coordination tridentate (S-N-O) qu'adopte l'acide aminé. Ainsi, la sphère de coordination de ce complexe est très semblable à celle du complexe de méthionine correspondant.<sup>39</sup>

Les spectres IR des deux composés sont donnés en annexe (figure B.5-6). Ils renferment plusieurs bandes, dont les plus caractéristiques, soit la bande d'élongation métal-oxo, les bandes d'élongation du carboxylate et de l'amine, sont présentées au tableau 4.1.

Dans ces complexes, les bandes apparaissant près de  $1008 \text{ cm}^{-1}$  représentent le mode d'élongation de la liaison  $\text{Re}=\text{O}$ . Cette bande apparaît à un nombre d'onde



relativement élevé pour un tel lien, la valeur typique étant de  $980\text{ cm}^{-1}$ . Ceci suggère donc la présence d'une liaison  $\text{Re}=\text{O}$  relativement forte et en revanche, une liaison plutôt faible entre  $\text{Re}$  et le carboxylate *trans* à l'oxo. La coordination du carboxylate est confirmée, notamment par le déplacement de la bande d'élongation asymétrique  $\nu_a(\text{CO}_2)$  ( $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ) vers une énergie plus grande ( $\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ ), dans les complexes étudiés, ce qui indique que le lien carbonyle de la molécule coordonnée a un caractère double. La bande d'élongation symétrique  $\nu_s(\text{CO}_2)$  ( $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ ) est déplacée vers une énergie plus faible ( $\sim 1351\text{ cm}^{-1}$ ) tel qu'escompté.

La coordination du groupement amine amène des changements très distinctifs dans le spectre. La forte bande, très large, centrée vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre est remplacée par deux pics plus définis représentant les modes d'élongation symétrique ( $\sim 3010\text{ cm}^{-1}$ ) et asymétrique ( $3215\text{ cm}^{-1}$ ) des liens  $\text{NH}_2$ .

**Tableau 4.1 :** Fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) principales en spectroscopie IR pour les complexes  $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .

	$\text{ReOCl}_2(\text{L})$	$\text{ReOBr}_2(\text{L})$
$\nu(\text{Re}=\text{O})$	1009 (m)	1006 (m)
$\nu_a(\text{CO}_2)$	1686 (F)	1687 (F)
$\nu_s(\text{CO}_2)$	1351 (f)	1349 (f)
$\nu_a(\text{NH}_2)$	3221 (m)	3207 (m)
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3000 (m)	3021(m)

La caractérisation par RMN  $^1\text{H}$  confirme également la coordination du ligand au métal. Une liste complète des déplacements chimiques est présentée au tableau 4.2, où l'attribution des signaux suit la convention utilisée à la figure 4.1.

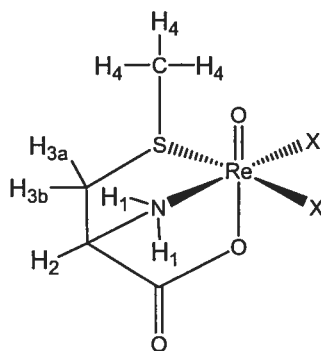
Des comparaisons entre le spectre du ligand libre et ceux des complexes peuvent être faites à l'aide du tableau suivant.

**Tableau 4.2 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type  $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  à 300 MHz.

	S-méthyl-L-cystéine *	$\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$	$\text{ReOBr}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$
$\text{H}_4$	2,13 (s, 3H)	2,64 (s, 3H)	2,70 (s, 3H)
$\text{H}_{3b}$	2,97 (dd, 1H) $^2J = 15,0 \text{ Hz}$ $^3J = 7,5 \text{ Hz}$	3,10 (d, 1H) $^2J = 14,5 \text{ Hz}$	3,030 (d, 1H) $^2J = 15,0 \text{ Hz}$
$\text{H}_{3a}$	3,08 (dd, 1H) $^2J = 15,0 \text{ Hz}$ $^3J = 4,5 \text{ Hz}$	3,60 (dd, 1H) $^2J = 14,5 \text{ Hz}$ $^3J = 3,0 \text{ Hz}$	3,65 (dd, 1H) $^2J = 15,0 \text{ Hz}$ $^3J = 3,5 \text{ Hz}$
$\text{H}_2$	3,91 (dd, 1H) $^3J = 7,5 \text{ Hz}$ $^3J = 4,5 \text{ Hz}$	4,41 (s, 1H)	4,38 (s, 1H)
$\text{H}_1$	-----	5,49 (s, 1H)	5,75 (s, 1H)
$\text{H}_1$	-----	9,65 (s, 1H)	9,68 (s, 1H)

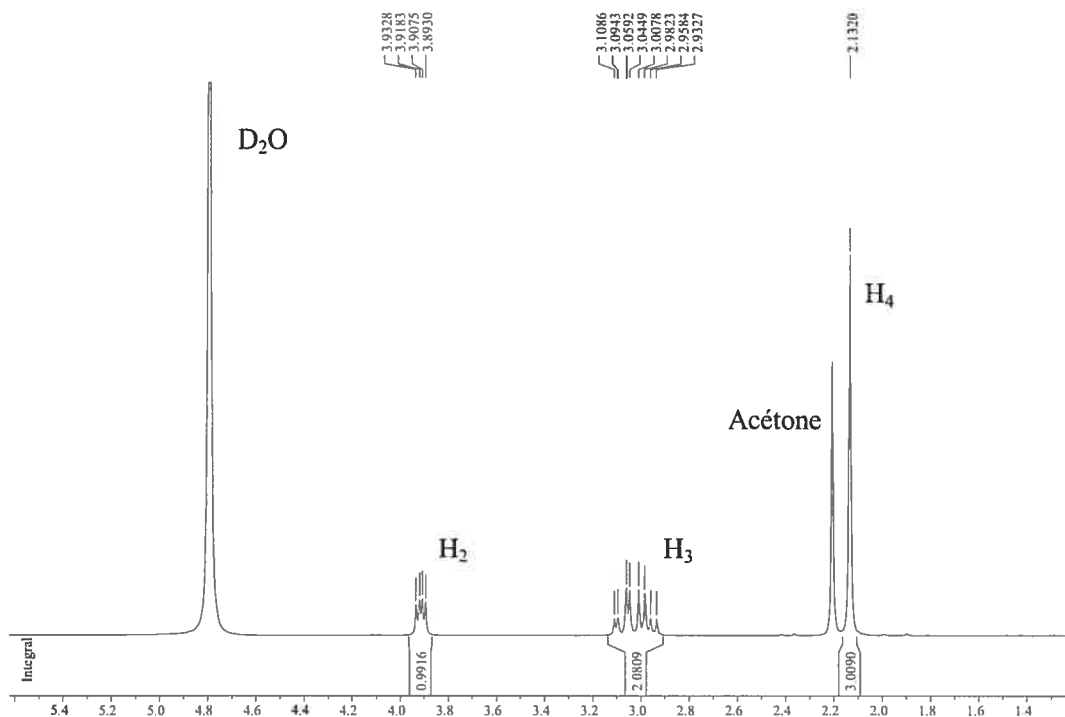
s = singulet ; d = doublet ; dd = doublet dédoublé ; m = multiplet

\* Le spectre du ligand libre a été enregistré dans le  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figure 4.1 :** Schéma de numérotation des protons de  $\text{ReOX}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$

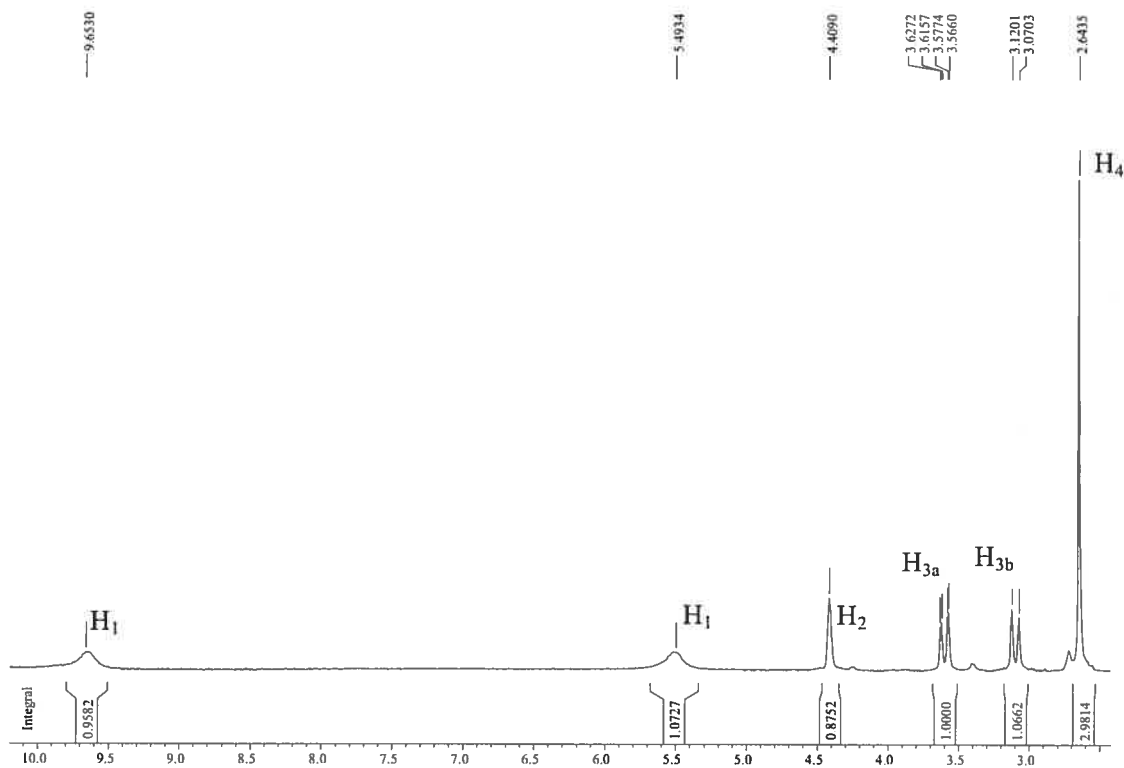
La figure suivante représente le spectre de la S-méthyl-L-cystéine.



**Figure 4.2 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la S-méthyl-L-cystéine dans le  $\text{D}_2\text{O}$  à 300 MHz.

Ce spectre illustre les quatre pics attendus pour les protons C-H de la cystéine. Le premier pic, un singulet à 2,13 ppm, représente les trois protons  $\text{H}_4$  du méthyle lié au soufre. Ce pic est légèrement plus déblindé qu'un méthyle habituel (vers 1 ppm) à cause de sa proximité avec un atome S électroattracteur. Les protons  $\text{H}_3$ , qui sont chimiquement non équivalents, donnent chacun un doublet dédoublé aux environs de 3,00 ppm. Le dernier proton, qui donne un signal à 3,90 ppm, est celui sur le carbone asymétrique. À cause de sa proximité avec le carbonyle et l'amine, ce proton présente un pic plus déblindé que les autres et il apparaît sous forme d'un doublet dédoublé en raison de la non équivalence des protons  $\text{H}_3$ . Les protons amine ne sont pas observés à cause de l'échange rapide avec le solvant  $\text{D}_2\text{O}$ .

En comparant le spectre du ligand libre de la figure précédente et celui de  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$  qui est représenté à la figure 4.3, il est possible de relever quelques différences. Il est à noter que le spectre du composé bromé est presque identique.



**Figure 4.3 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  à 300 MHz.

Le spectre comporte deux pics larges vers 5,5 et 10,5 ppm. Ils sont assignés aux deux protons N-H ( $\text{H}_1$ ), qui ne sont pas en échange rapide et qui deviennent donc observables dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Les autres signaux sont dus à des protons C-H. Un signal notablement plus déblindé que les autres apparaît vers 4,4 ppm. Ce pic a été assigné au proton  $\text{H}_2$ , qui donne également le pic le plus déblindé dans le spectre du ligand libre. Comme

dans le cas du ligand libre, un tel déblindage est expliqué par la proximité des deux atomes électroattracteurs. Ce signal, qui était un doublet dédoublé pour le ligand libre, a perdu sa multiplicité par coordination du ligand : il donne un singulet relativement large et ce, même à 400 MHz. Ceci peut être expliqué, en partie, par la courbe de Karplus,<sup>83</sup> qui relie l'angle dièdre entre les liaisons C-H sur des carbones adjacents à la constante de couplage. La structure cristallographique décrite ci-après montre que les angles dièdres  $H_2-C-C-H_{3a}$  et  $H_2-C-C-H_{3b}$  sont de  $48^\circ$  et  $69^\circ$  respectivement. Selon la courbe de Karplus des angles d'environ  $50^\circ$  et  $70^\circ$  devraient donner des constantes de couplage autour de 3 Hz et 0,5 Hz respectivement. Étant donné que la résolution n'est pas assez grande pour donner des pics de couplage distincts, on obtient l'image d'un singulet élargi.

Entre 3,1 et 3,6 ppm, il est possible de retrouver les pics des protons  $H_3$ . La structure cristallographique et les angles dièdres entre les liaisons C- $H_2$  et C- $H_3$  permettent d'assigner les deux protons  $H_3$ . En effet, le proton  $H_{3b}$ , situé au-dessous du cycle chélaté à cinq atomes, fait un angle dièdre de  $69^\circ$  avec le proton  $H_2$ . Selon la courbe de Karplus, la constante de couplage serait de 0,5 Hz, trop petite pour apparaître sur le spectre. Ce pic aura donc l'allure d'un doublet au lieu du doublet dédoublé attendu. Le doublet à 3,1 ppm est donc attribué au proton  $H_{3b}$ . L'autre proton  $H_3$  devrait donner une constante de couplage de 3 Hz avec le proton  $H_2$ . Le doublet dédoublé à 3,6 ppm lui est assigné.

Le signal fort vers 2,7 ppm est dû au groupement méthyle ( $H_4$ ) lié au soufre. Ce singulet relativement déblindé est compatible avec le fait que le soufre est lié au métal. Il est à noter que la coordination du métal diminue la densité électronique sur le ligand et entraîne un déblindage sur l'ensemble des signaux C-H dans le complexe.

Ces résultats sont en accord avec la présence d'un seul produit. Ce système ne se comporte donc pas comme celui de la méthionine étudié par Tessier,<sup>39</sup> où il se formait deux isomères ayant des orientations différentes de la liaison S-CH<sub>3</sub>. Cet aspect sera discuté en détail dans une section ultérieure.

#### 4.1.2 Caractérisation des complexes ReOX<sub>2</sub>(S-éthyl-L-cystéinate)

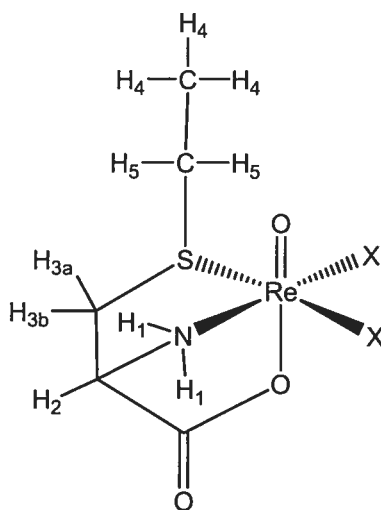
L'analyse du spectre infrarouge de ces produits révèle les mêmes pics caractéristiques que ceux trouvés dans les dérivés méthylés. Les spectres sont donnés dans l'annexe et les bandes principales sont fournies au tableau 4.3. La double liaison Re=O apparaît à environ 1000 cm<sup>-1</sup>. La liaison rhénium-oxo est donc légèrement plus faible que celle des dérivés méthylés, ce qui laisse supposer que la liaison Re-carboxylate *trans* à l'oxo est légèrement plus forte. Par ailleurs, le carbonyle de l'acide aminé coordonné possède un caractère double plus marqué que dans les analogues méthylés. Le mode d'élongation C=O se trouve à un nombre d'onde près de 1700 cm<sup>-1</sup>, caractéristique d'une liaison carbonyle forte.

La bande très large et intense due aux modes d'élongation NH<sub>2</sub> dans le ligand est encore remplacée par deux pics bien définis représentant les modes d'élongation symétrique et asymétrique de l'amine coordonnée. L'élongation asymétrique se voit très clairement vers 3200 cm<sup>-1</sup>, tandis que l'élongation asymétrique est observée vers 3000 cm<sup>-1</sup>. Ces spectres sont présentés en annexe (figure B.7-8).

**Tableau 4.3 :** Fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) principales en spectroscopie IR pour les complexes  $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$ .

	$\text{ReOCl}_2(\text{L})$	$\text{ReOBr}_2(\text{L})$
$\nu(\text{Re}=\text{O})$	1000 (m)	999 (m)
$\nu_a(\text{CO}_2)$	1703 (F)	1704 (F)
$\nu_s(\text{CO}_2)$	1352 (f)	1355 (f)
$\nu_a(\text{NH}_2)$	3207 (m)	3200 (F)
$\nu_s(\text{NH}_2)$	2991 (f)	2978 (f)

Le tableau 4.4 contient les résultats RMN  $^1\text{H}$  des deux composés. L'attribution des signaux est faite selon la convention utilisée à la figure suivante.



**Figure 4.4 :** Schéma de numérotation des protons de  $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$

**Tableau 4.4 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes  $\text{ReOX}_2(\text{S-éthyl-cystéinate})$  à 300 MHz.

	S-éthyl-L-cystéine <sup>c</sup>	$\text{ReOCl}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})^a$	$\text{ReOBr}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})^b$
H <sub>4</sub>	1,28 (t, 3H)	1,60 (t, 3H)	1,70 (t, 3H)
H <sub>5</sub>		2,71(m, 1H)	2,74 (m, 1H)
H <sub>5</sub>	2,63 (q, 2H)	3,34 (m, 1H)	3,53 (m, 1H)
H <sub>3b</sub>	2,90 (dd, 1H) <sup>2</sup> J = 14,5 Hz <sup>3</sup> J = 9,0 Hz	3,15 (d, 1H) <sup>2</sup> J = 15,0 Hz	3,36 (d, 1H) <sup>2</sup> J = 15,0 Hz
H <sub>3a</sub>	3,17 (dd, 1H) <sup>2</sup> J = 14,5 Hz <sup>3</sup> J = 4,0 Hz	3,58 (dd, 1H) <sup>2</sup> J = 15,0 Hz <sup>3</sup> J = 3,0 Hz	3,88(dd, 1H) <sup>2</sup> J = 15,0 Hz <sup>3</sup> J = 3,0 Hz
H <sub>2</sub>	3,67 (dd, 1H) <sup>2</sup> J = 9,0 Hz <sup>3</sup> J = 4,0 Hz	4,42 (s, 1H)	4,62 (s, 1H)
H <sub>1</sub>	-----	5,53 (s, 1H)	6,77 (s, 1H)
H <sub>1</sub>	-----	9,61 (s, 1H)	10,45 (s, 1H)

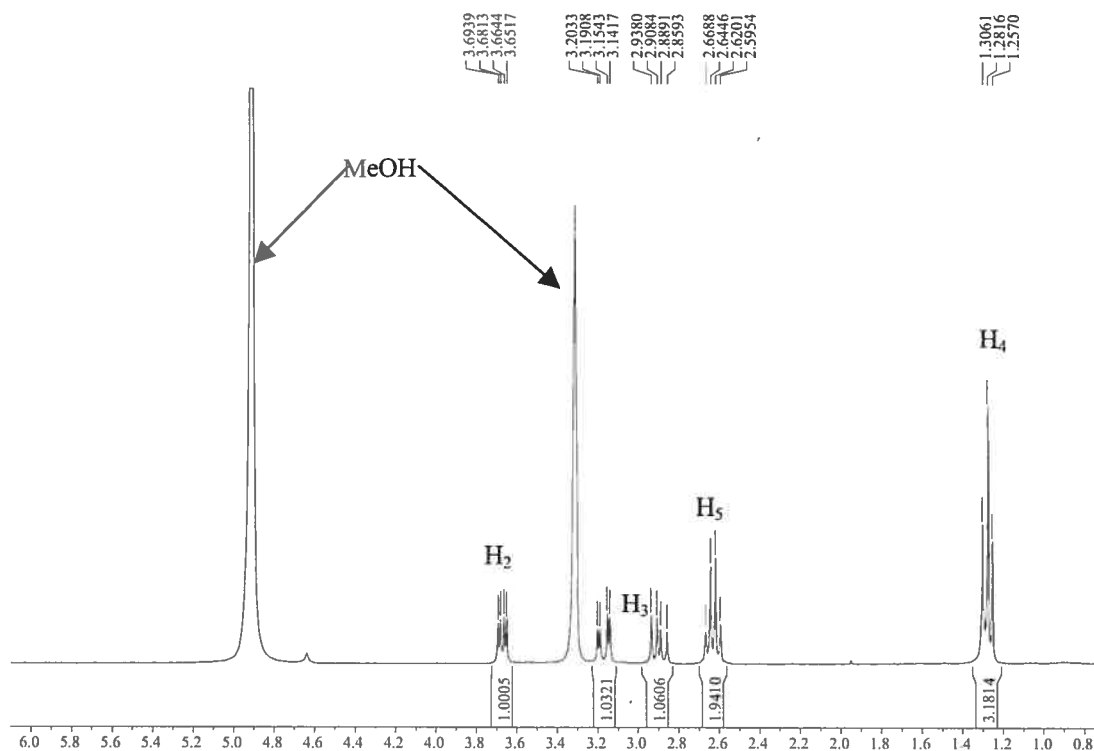
s = singulet ; d = doublet ; dd = doublet dédoublé ; t = triplet ; m = multiplet ; q = quadruplet

<sup>a</sup> = spectre enregistré dans l'acétonitrile-d<sub>6</sub>    <sup>b</sup> = spectre enregistré dans l'acétone-d<sub>6</sub>

<sup>c</sup> = spectre enregistré dans le CD<sub>3</sub>OD

La figure 4.5 représente le spectre du ligand S-éthyl-L-cystéine. L'allure du spectre est très semblable à celle du spectre du produit méthylé.



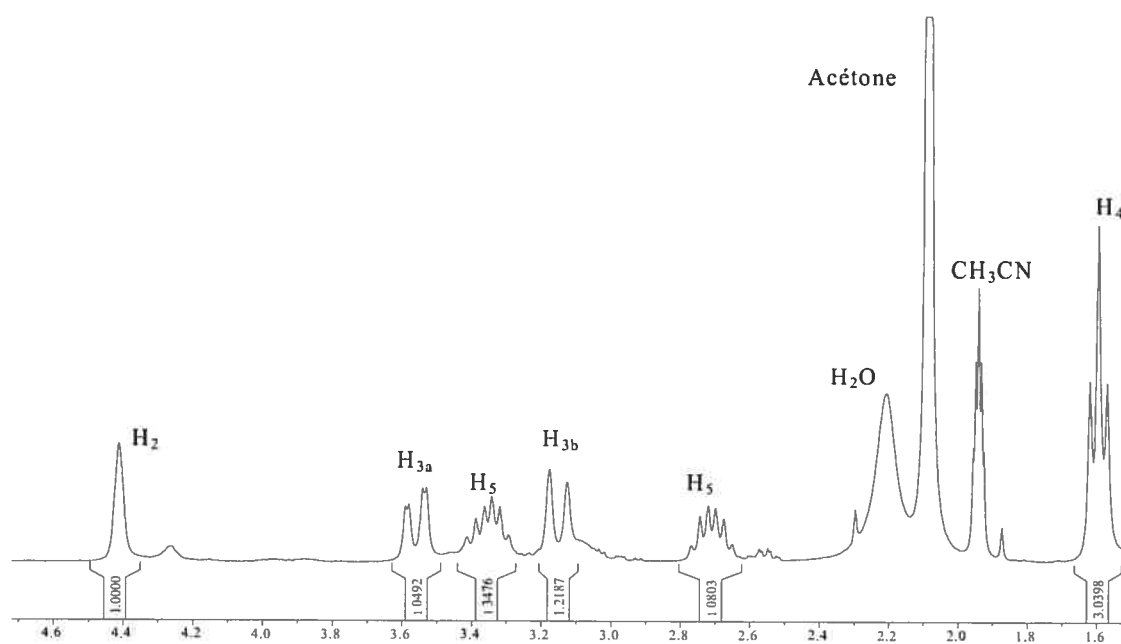


**Figure 4.5 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand S-éthyl-L-cystéine dans le MeOD à 300 MHz.

Dans le spectre du ligand libre, les deux premiers pics à champ fort sont assignés au proton  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$ . Ils se présentent sous forme d'un quadruplet et d'un triplet caractéristiques pour les protons d'un groupement éthyle. Ensuite, les protons  $\text{H}_3$  qui sont chimiquement et magnétiquement non équivalents montrent des pics vers 3,0 ppm. Ces pics sont des doublets dédoublés parce qu'il y a un couplage entre eux et avec le proton  $\text{H}_2$ . Finalement, le proton  $\text{H}_2$  apparaît vers 3,65 ppm et il est représenté par un doublet dédoublé, aussi à cause de la non-équivalence des deux protons  $\text{H}_3$ .

La figure 4.6 représente la partie du spectre du complexe qui diffère de celle du ligand méthylé. Dans le spectre du complexe, la portion du spectre au-dessus de 5,0 ppm contient les deux pics des protons N-H, qui sont encore larges

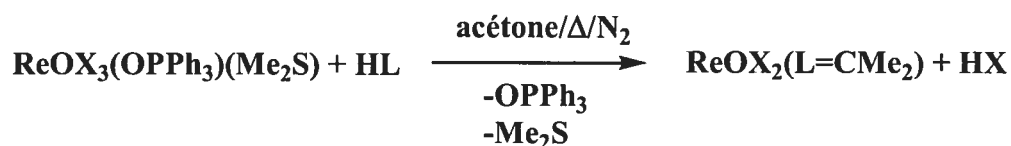
et possèdent les mêmes déplacements chimiques que pour l'analogue méthylé. Le proton  $H_2$  apparaît toujours à 4,4 ppm, tandis que les protons  $H_3$  donnent des pics d'allures identiques et de déplacements chimiques similaires à ceux des composés méthylés. Deux protons supplémentaires  $H_5$  se rajoutent au spectre sous forme de deux multiplets entre 2,6 et 3,5 ppm, représentant deux protons chimiquement non équivalents. Il n'est pas possible d'assigner individuellement les pics à l'un ou l'autre de ces protons. Finalement, à bas déplacements chimiques se trouve le triplet attendu pour les trois protons du méthyle. Étant plus loin de tout atome électronégatif que dans le cas du ligand méthylé, ces protons sont plus blindés et apparaissent vers 1 ppm comme prévu. Le spectre du produit bromé a été enregistré dans l'acétone- $d_6$ , plutôt que  $CD_3CN$ , de sorte que le spectre est déplacé de quelques dixièmes de ppm, mais les signaux gardent la même allure.



**Figure 4.6 :** Spectre RMN  $^1H$  de  $ReOCl_2(S\text{-éthyl-L-cystéinate})$  dans l'acétonitrile- $d_3$  à 300 MHz. Des traces d'acétone et d'eau sont visibles.

## 4.2 Préparation et caractérisation du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})^*$

Ce complexe est obtenu en faisant la réaction décrite aux sections précédentes dans l'acétone plutôt que le chloroforme. L'acétone réagit avec le groupement amine du ligand pour former un groupement imine, comme dans la première partie de la réaction de Mannich.<sup>84</sup>



Le spectre IR de ce composé renferme plusieurs bandes, dont les plus caractéristiques sont présentées au tableau 4.5. Ce spectre est présenté à l'annexe B.9.

Dans ce complexe, la bande apparaissant près de  $986 \text{ cm}^{-1}$  représentent le mode d'élongation de la liaison  $\text{Re}=\text{O}$ . Cette bande apparaît à un nombre d'onde attendu pour un tel lien, la valeur typique étant de  $980 \text{ cm}^{-1}$ . Comparativement aux complexes précédents, qui présentent une bande vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , le présent composé devrait posséder une liaison  $\text{Re}=\text{O}$  plus faible et une liaison quelque peu plus forte entre  $\text{Re}$  et le carboxylate *trans* à l'oxo. Par contre, les structures cristallographiques à la fin de ce chapitre n'appuient pas cette hypothèse, car la structure du présent complexe montre une liaison  $\text{Re}=\text{O}$  légèrement plus courte que celle du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$ .

La coordination du carboxylate est confirmée, notamment par le déplacement de la bande d'élongation asymétrique  $\nu_a(\text{CO}_2)$  ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) vers une énergie plus grande ( $\sim 1701 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui indique que le lien carbonyle de la

\* Nom systématique du ligand : Isopropylidèneamino-méthylsulfanyl-acétate.

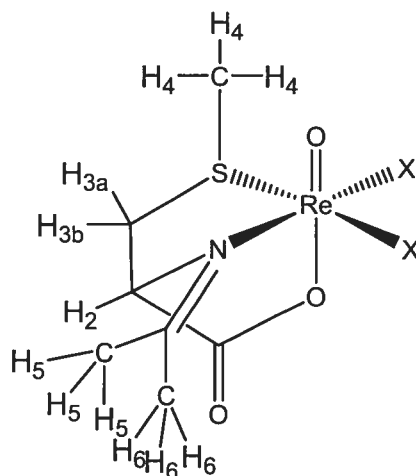
molécule coordonnée a un caractère double. La bande d'élongation symétrique  $\nu_s(\text{CO}_2)$  ( $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ ) est déplacée vers une énergie plus faible ( $\sim 1323 \text{ cm}^{-1}$ ) tel qu'escompté.

La différence entre ce complexe et ceux précédemment discutés vient principalement du fait que les bandes d'élongation de l'amine ne sont plus là et qu'une bande moyenne vers  $1634 \text{ cm}^{-1}$  est apparue. Celle-ci représente la bande d'élongation de la liaison double C=N de l'imine.

**Tableau 4.5 :** Fréquence de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) principales en spectroscopie IR pour le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .

	$\text{ReOCl}_2(\text{L-acétonimine})$
$\nu(\text{Re=O})$	986 (m)
$\nu_a(\text{CO}_2)$	1701 (F)
$\nu_s(\text{CO}_2)$	1323 (m)
$\nu(\text{CN})$	1634 (m)

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est représenté à la figure 4.8. Les déplacements chimiques sont donnés aux tableau 4.6 et la numérotation utilisée est illustrée à la figure 4.7.

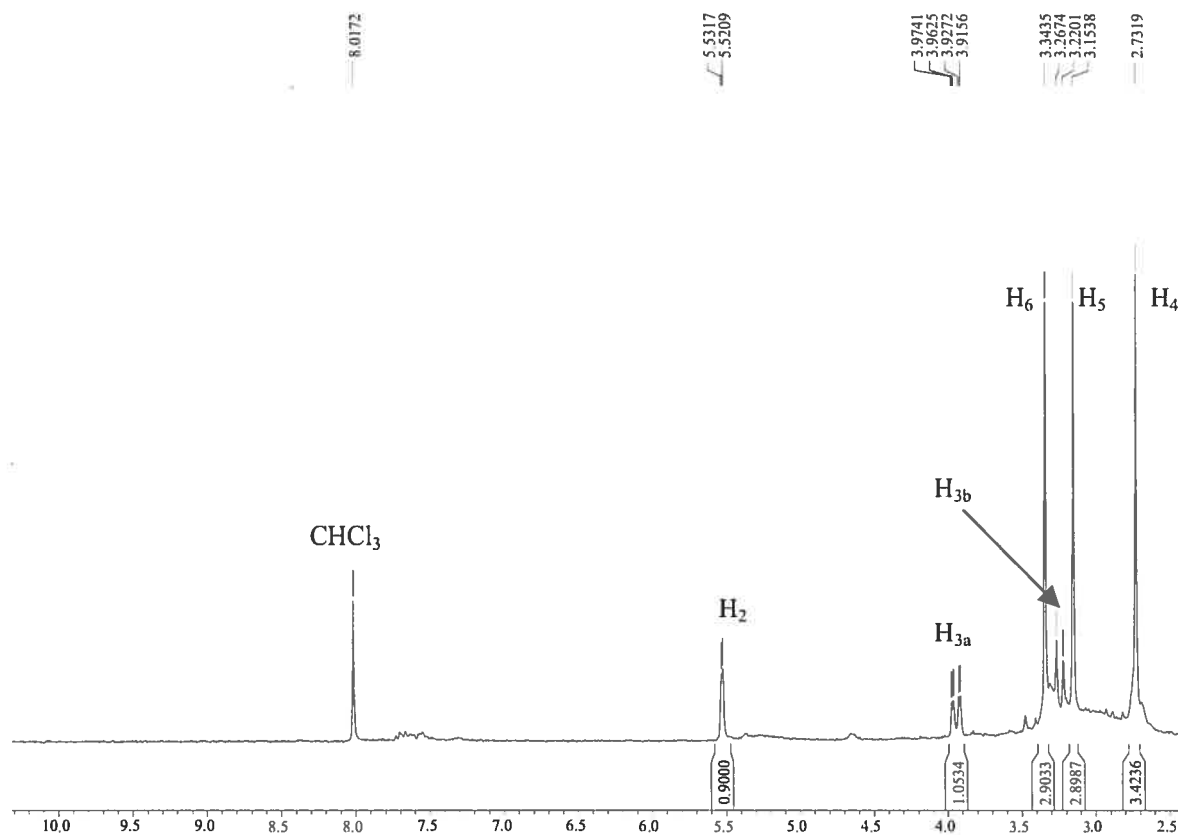


**Figure 4.7 :** Schéma de numérotation des protons de ReOX<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine).

**Tableau 4.6 :** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  pour le complexe ReOCl<sub>2</sub>(S-méthyl-cystéinate-acétonimine) dans l'acétone-d<sub>6</sub> à 400 MHz.

Attribution	$\delta$ (ppm)	$J_{\text{HH}}$ (Hz)
3 H <sub>4</sub>	2,73(s)	----
3 H <sub>5</sub>	3,15(s)	----
H <sub>3b</sub>	3,24(d)	14,0
3 H <sub>6</sub>	3,34(s)	----
H <sub>3a</sub>	3,95(dd)	3,5 ; 14,0
H <sub>2</sub>	5,53(s)	3,5

s = singulet ; d = doublet ; dd = doublet dédoublé



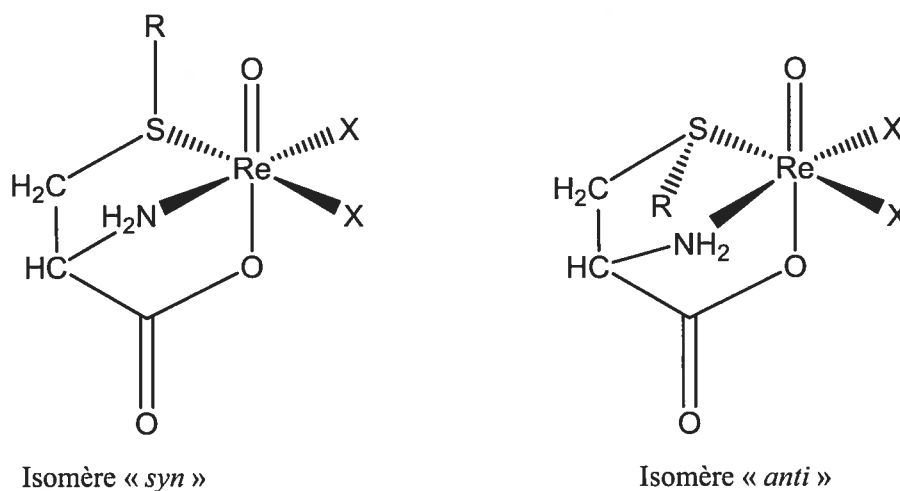
**Figure 4.8 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{ReOC}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$  dans l'acétone- $\text{d}_6$  à 400 MHz.

La première grande différence par rapport au complexe méthylé (figure 4.1) est l'absence des pics des protons  $\text{H}_1$  de l'amine, donnant ainsi une première confirmation à l'effet que l'acétone a réagi sur l'azote. Ces pics ont été remplacés par deux grands singulets, représentant trois protons chacun, entre 3,1 et 3,4 ppm. Ces signaux sont attribués respectivement aux groupes méthyles de l'imine. L'apparition de deux pics distincts est normale, car le lien double avec l'azote fige les deux méthyles dans l'espace et les rend chimiquement non équivalents. À cause de l'anisotropie de la liaison  $\text{Re}=\text{O}$ , les protons du méthyle qui se retrouve plus près de cette liaison sont plus blindés que les autres.<sup>85</sup> Le pic à 3,15 ppm représente donc les protons  $\text{H}_5$  et celui à 3,34 ppm les protons  $\text{H}_6$ .

Lors de cette substitution, les pics des protons de la cystéine sont un peu déplacés. Le pic de H<sub>2</sub>, qui était vers 4,5 ppm, se retrouve à 5,5 ppm. Ceci est dû au caractère plus électro-négatif de l'azote, qui fait maintenant partie d'une imine. Les deux protons H<sub>3</sub> sont sensiblement aux mêmes endroits, soit autour de 3,2 et 3,9 ppm respectivement. Le pic des protons H<sub>4</sub>, quant à eux, sont toujours vers 2,7 ppm.

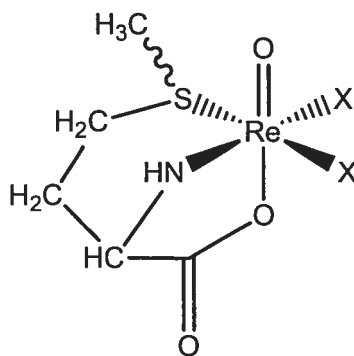
### 4.3 Isomérisation des complexes étudiés

La coordination du soufre de l'acide aminé sur l'atome de rhénium en fait un centre chiral avec quatre substituants différents, le quatrième substituant étant la paire d'électrons libre. Il peut y avoir deux situations (figure 4.9) : dans un cas, le groupement alkyle est dirigé vers le haut, donc *syn* à l'oxo. Dans l'autre cas, il est dirigé vers le bas, donc *anti* à l'oxo.



**Figure 4.9** : Deux isomères du complexe  $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate})$

Les études effectuées par Tessier<sup>39</sup> sur les complexes mono-oxo du rhénium avec la méthionine comme ligand tridentate impliquent le même enjeu. La figure 4.10 montre que la méthionine est très semblable à la S-méthyl-cystéine, avec seulement un carbone en plus dans sa chaîne carbonée.



**Figure 4.10 :** Schéma du complexe avec le ligand méthionine synthétisé par Tessier.<sup>39</sup>

Lors de la coordination de l'atome de soufre de la méthionine sur le centre métallique, il y a création d'un cycle à six chaînons. La longueur de ce cycle lui confère une flexibilité conformationnelle passablement étendue. Cette latitude permet la coexistence en solution des deux différents isomères, *syn* et *anti*. À la température de la pièce, ces deux isomères sont en échange rapide, conduisant à des pics moyennés plutôt larges sur le spectre RMN du proton. À une température de  $-20^{\circ}\text{C}$ , il y a séparation des signaux des deux isomères, car la vitesse d'échange entre les deux formes devient comparable à l'échelle de temps de la RMN. Une proportion de 3:1 a été établie entre les isomères *syn* et *anti* du complexe chloré de méthionine.

On aurait pu s'attendre à ce que les complexes avec les dérivés alkylés de la cystéine donnent des résultats semblables à ceux des complexes de méthionine. Toutefois, le spectre RMN  $^1\text{H}$  à la température de la pièce comporte des signaux bien résolus et ce même à 300 MHz. De plus, des spectres à basse température ont été réalisés sans donner aucun changement. Ceci indique donc la présence d'un seul isomère en solution. Les complexes des acides aminés S-méthylés et S-éthylés se comportent de façon similaire. Ceci indique que l'encombrement causé par le groupement alkyle sur le soufre n'affecte pas la stéréosélectivité de la



réaction. La sélectivité de l'isomère se joue donc plutôt au niveau du cycle créé au moment de la coordination du soufre. Avec un carbone en moins dans sa chaîne, les dérivés de la cystéine engendrent un cycle à cinq atomes seulement.

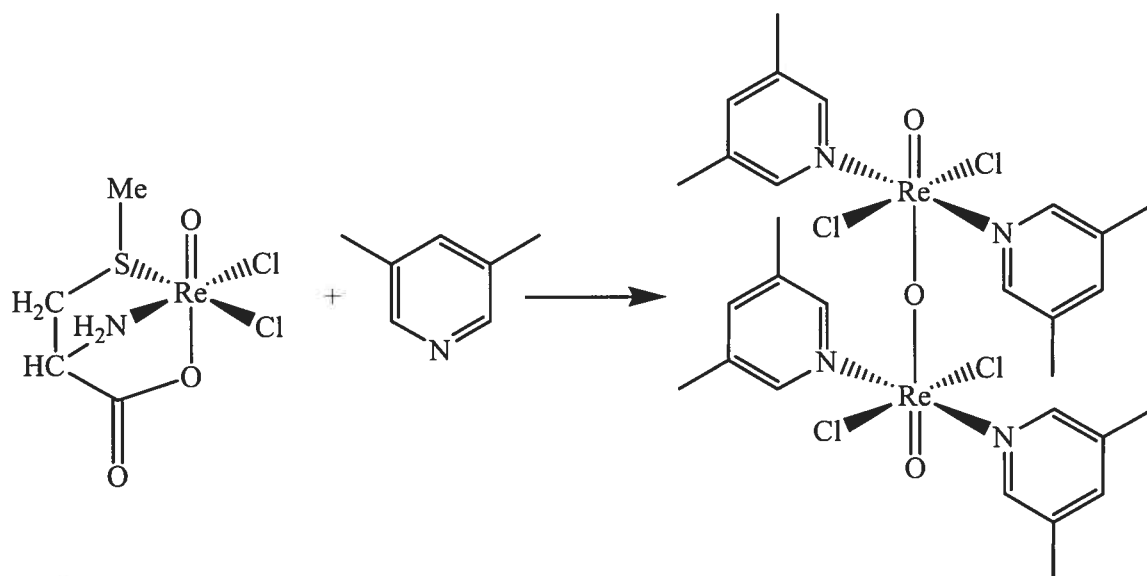
La structure cristallographique du composé  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  a confirmé que c'est l'isomère *anti* qui se forme. Cet isomère est aussi celui obtenu par l'analyse structurale du  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .

#### 4.4 Réactivité envers les pyridines

Pour pouvoir éventuellement se servir des composés préparés en radiopharmacie, il faut d'abord en tester la réactivité envers des molécules biologiques simples. Un des dérivés de la pyridine, la 3,5-lutidine, a été utilisé pour tester la réactivité du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  avec un modèle très rudimentaire de substrat biologique activé.

Cette réaction, qui faisaient intervenir le complexe S-méthylé avec un équivalent de 3,5-lutidine, a été entreprise dans un tube RMN. La solution a été exposée à des températures modérées (35°C) et à un brassage vigoureux dans un bain à ultrason. La couleur de la solution change du bleu au vert presque instantanément après l'ajout de la pyridine. Par contre, un suivi continu par spectroscopie RMN du proton a démontré que cette réaction ne se stabilise qu'au bout de quatre jours dans ces conditions. Cependant, la pureté médiocre révélée par ce spectre RMN  $^1\text{H}$  et la présence d'un précipité au fond du tube ne permettent pas de caractériser cette réaction. Il aura fallu attendre quelques mois avant l'apparition de cristaux vert foncé dans le tube RMN pour bien caractériser le nouveau complexe formé. La structure cristallographique, qui sera décrite plus en détail à la section suivante, montre que le ligand S-méthyl-L-cystéinate est complètement décoordonné lors de la réaction avec un équivalent de 3,5-lutidine.

En effet, un complexe dinucléaire de rhénium à pont oxo comportant quatre pyridines est obtenu. La figure 4.11 qui suit présente cette réaction.



**Figure 4.11** : Réactivité du complexe tridentate avec la 3,5-lutidine.

Il est intéressant de comparer ces résultats à la réactivité du complexe tridentate de la méthionine de Tessier.<sup>39</sup> Curieusement, après l'ajout de 0,27 équivalent de 3,5-lutidine, il n'y a pas coordination appréciable de cette pyridine au complexe de la méthionine. La pyridine semble simplement se protoner. Lors du passage à 1 équivalent, il y a une décooordination totale de l'acide aminé, ce qui est aussi le cas pour les dérivés de cystéine. Ces deux systèmes agissent donc de façon très semblable, ce qui est attendu étant donné leur grande similitude.

## 4.5 Structures cristallographiques

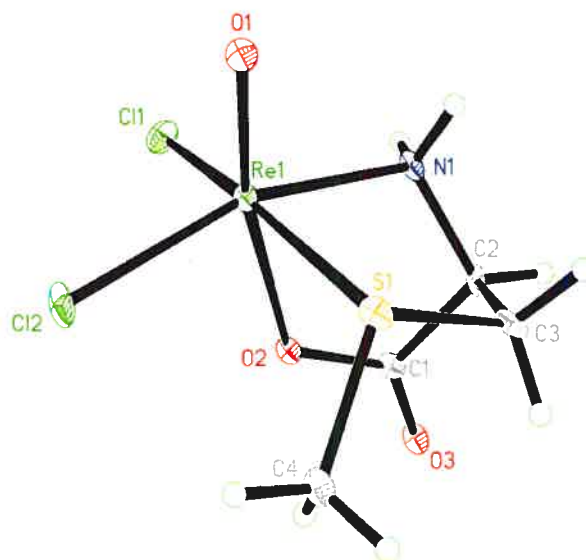
### 4.5.1 Composés S-méthylés

Les deux composés étudiés sont représentés aux figures 4.12 et 4.13. Tel qu'attendu, le rhénium adopte une géométrie octaédrique déformée créée par le ligand oxo, les deux atomes de chlore et les atomes d'azote, d'oxygène et de

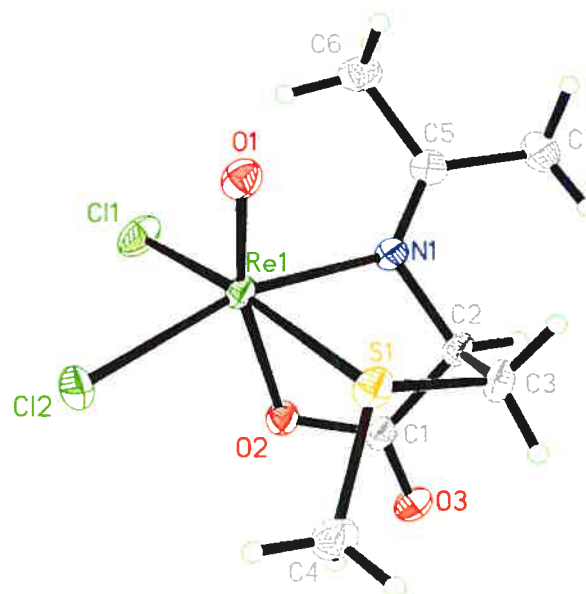
soufre du ligand S-méthyl-L-cystéine. La coordination de l'oxygène du ligand en position *trans* à la liaison Re=O respecte la tendance préalablement observée pour les complexes mono-oxo de rhénium(V) avec des ligands d'acides aminés et leurs dérivés.<sup>86,87,88,89</sup> Les atomes d'azote et de soufre du ligand sont donc en *cis* par rapport à la liaison Re=O, ainsi qu'en *cis* l'un par rapport à l'autre, formant un cycle à cinq avec le rhénium. La structure de ces deux complexes est similaire à celles rapportées par Tessier dans son étude sur la méthionine.<sup>39</sup> La différence est le carbone en moins dans la chaîne alkyle de la cystéine et ainsi la plus grande rigidité du cycle dans ces complexes.

Les distances interatomiques et les angles de liaisons les plus pertinents sont présentés au tableau 4.7. Les longueurs trouvées pour les liens Re=O (1,690(6) et 1,669(4) Å) sont en accord avec les valeurs rapportées pour les complexes avec la penicillamine, la cystéine, l'histidine, la méthionine et leurs dérivés.<sup>39,42,43,86,89,90</sup> La longueur du lien Re(1)-O(2) (2,077(6) et 2,056(3) Å) de chacun des complexes, qui est environ 0,2 Å plus grande que celle d'un lien Re-OR typique, reflète la contrainte imposée par le cycle chélatant.

Les longueurs des liaisons Re(1)-Cl sont conformes à ce qui est attendu, étant donné que l'effet *trans* d'un groupement thioéther est plus grand que celui d'une amine. La liaison Re(1)-Cl(1) (2,349(2) et 2,3466(14) Å), *trans* à S, est un peu plus grande que Re(1)-Cl(2) (2,338(2) et 2,3327(15) Å), *trans* à N. Tessier<sup>39</sup> a montré que la liaison Re(1)-S(1) est aussi sensible à l'effet *trans*. Selon lui, la longueur typique d'une liaison Re-S est 2,30 Å ( $\sigma = 0,04$  Å, 176 données) pour les atomes donneurs *trans* N et O, tandis qu'elle est de 2,42 Å ( $\sigma = 0,05$  Å, 26 données) pour les atomes *trans* Cl et Br. Les complexes synthétisés appartiennent à ce type-ci et les longueurs des liaisons Re(1)-S(1) (2,416(2) et 2,4427(13) Å) sont près des valeurs attendues.



**Figure 4.12 :** Dessin ORTEP du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%.



**Figure 4.13 :** Dessin ORTEP du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%.

**Tableau 4.7 :** Distances (Å) et angles (deg) dans les structures du type  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .

Composé	$\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$	$\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$
Re(1)=O(1)	1,690(6)	1,669(4)
Re(1)-O(2)	2,077(6)	2,056(3)
Re(1)-N(1)	2,135(7)	2,116(4)
Re(1)-S(1)	2,416(2)	2,4427(13)
Re(1)-Cl(1)	2,349(2)	2,3466(14)
Re(1)-Cl(2)	2,338(2)	2,3327(15)
O(1)-Re(1)-O(2)	167,1(3)	164,97(17)
O(1)-Re(1)-N(1)	94,6(3)	92,72(18)
O(2)-Re(1)-N(1)	73,7(2)	74,47(15)
O(1)-Re(1)-S(1)	92,4(2)	88,80(14)
O(2)-Re(1)-S(1)	80,68(16)	81,54(11)
O(1)-Re(1)-Cl(1)	100,6(2)	101,33(14)
O(2)-Re(1)-Cl(1)	85,26(16)	87,98(7)
O(1)-Re(1)-Cl(2)	104,7(2)	101,84(14)
O(2)-Re(1)-Cl(2)	86,79(17)	90,18(11)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	91,1(2)	95,44(12)
N(1)-Re(1)-Cl(2)	160,4(2)	164,10(12)
S(1)-Re(1)-Cl(1)	165,23(7)	169,43(5)
S(1)-Re(1)-Cl(2)	94,85(8)	92,92(6)
N(1)-Re(1)-S(1)	80,6(2)	80,93(11)
Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	88,81(9)	87,98(7)
Re(1)-O(2)-C(1)	120,4(5)	118,9(3)
Re(1)-N(1)-C(2)	107,9(5)	106,9(3)
Re(1)-S(1)-C(3)	98,4(3)	98,53(17)
Re(1)-S(1)-C(4)	109,4(3)	108,3(2)
N(1)-C(5)		1,288(7)
Re(1)-N(1)-C(5)		130,5(3)

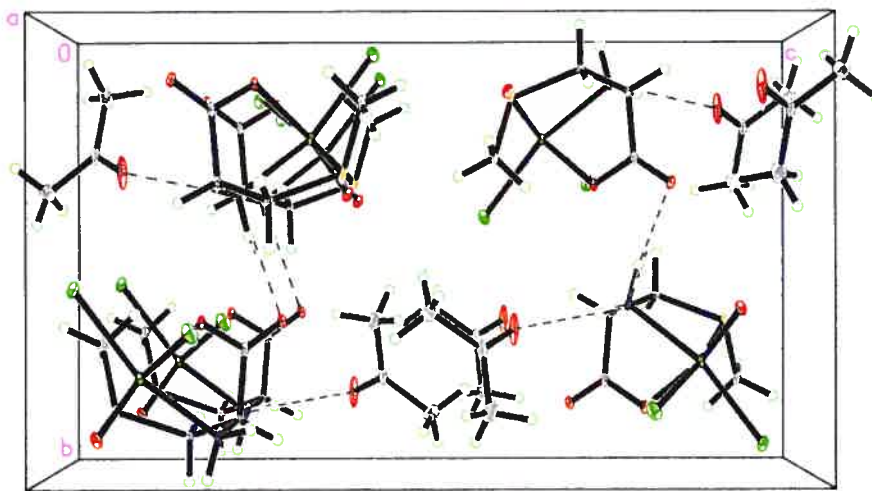
Les angles répertoriés dans le tableau 4.7 montrent une déformation de l'octaèdre similaire à celles listées pour les complexes avec l'histidine,<sup>88</sup> la penicillamine,<sup>42</sup> la méthionine<sup>39</sup> et la cystéine.<sup>43,89,90</sup> En effet, l'atome de rhénium est déplacé de 0,25 Å par rapport au plan équatorial, ce qui amène tous les angles *cis*-O=Re-L à être plus grand que 90°. Ceci mène aussi à l'écart que les angles *trans* du plan équatorial ont à 180° : N(1)-Re(1)-Cl(2) = 160-164°; S(1)-Re(1)-Cl(1) = 165-169°.

La coordination tridentate du ligand S-méthyl-L-cystéine n'affecte pas seulement la longueur de la liaison Re(1)-O(2), mais aussi l'angle du système O(1)-Re(1)-O(2). Comme l'angle O(2)-Re(1)-N(1) est relativement faible, soit d'environ 74°, l'angle O(1)-Re(1)-O(2) montre un grand écart à la linéarité, en prenant des valeurs 167,1(3)° et de 164,97(17)° pour les complexes ReOCl<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate) et ReOCl<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine) respectivement. Dans les deux complexes, une différence d'angle d'environ 10° est observée entre les angles O(1)-Re(1)-Cl d'une part et les angles O(1)-Re(1)-N(1) et O(1)-Re(1)-S(1) d'autre part. En effet, les angles O(1)-Re(1)-Cl des deux complexes sont entre 100 et 105°, tandis que les angles O(1)-Re(1)-N(1) et O(1)-Re(1)-S(1) sont entre 88 et 95°. Cette différence d'angle est expliquée par le peu d'encombrement sous les chlores dans les complexes, leur permettant ainsi d'être plus repoussés que les atomes d'azote et de soufre, qui ont des déplacements beaucoup plus restreints.

Dans ces deux structures *anti* (le groupement S-méthyle éloigné de la liaison Re=O), les deux cycles à cinq formés par les atomes Re(1)-O(2)-C(1)-C(2)-N(1) et Re(1)-N(1)-C(2)-C(3)-S(1) possèdent une conformation demi-chaîse. C'est à cause de la conformation de ce dernier cycle que les protons H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> présentent les couplages décrit précédemment en RMN <sup>1</sup>H. La longueur de liaison N(1)-C(5) du complexe ReOCl<sub>2</sub>(S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine) est de 1,288(7) Å, ce

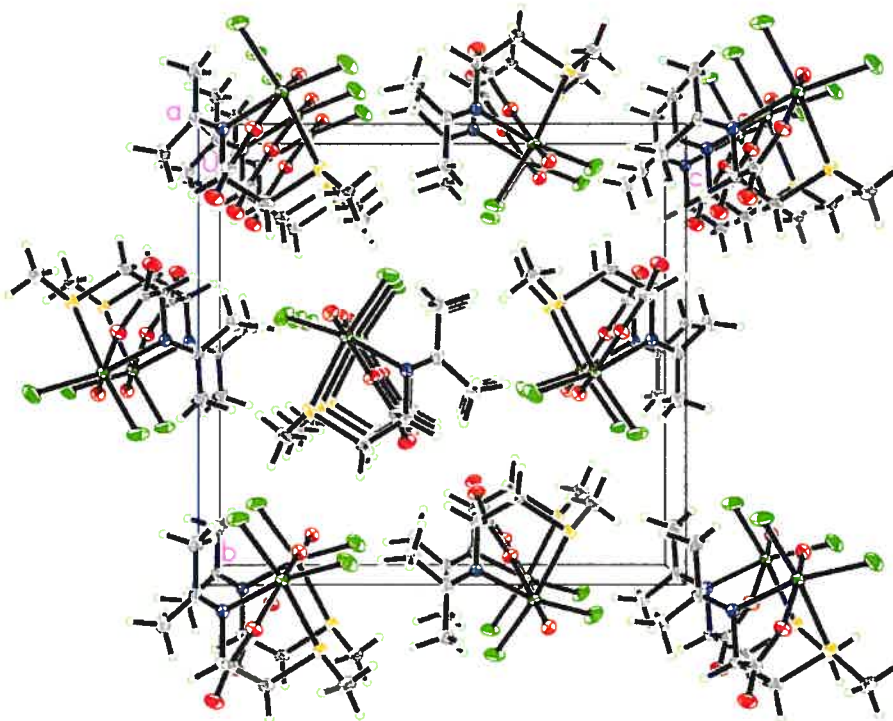
qui est nettement plus petit qu'une liaison simple, qui serait d'environ 1,50 Å. Ceci confirme donc que cette liaison est double.

Le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  cristallise avec une molécule d'acétone par molécule de complexe. L'empilement moléculaire est représenté à la figure 4.14. Les molécules sont disposées individuellement dans la maille. Elles interagissent principalement au moyen de contacts de van der Waals, auxquels s'ajoutent des liaisons hydrogène impliquant les groupes N-H de l'amine coordonnée. Dans la liaison  $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{A})\cdots\text{O}(11)$  avec l'acétone, la distance  $\text{N}(1)\cdots\text{O}(11)$  est de 2,86(1) Å et l'angle  $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{A})\text{-O}(11)$  est de 149°. L'autre groupe  $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{B})$  interagit avec l'oxygène carboxylate  $\text{O}(3)$  non coordonné d'une molécule voisine ( $\text{N}(1)\cdots\text{O}(3) = 2,927(9)$  Å,  $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{B})\text{-O}(3) = 170^\circ$ ). Dans les deux cas, il s'agit de liaisons hydrogène modérément fortes, qui ne s'écartent pas trop de la linéarité et correspondent à la distance typique ( $\sim 2,90$  Å) pour ce type de liaisons.



**Figure 4.14 :** Projection de la maille du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  selon l'axe a.

Le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate acétonimine})$  cristallise sans solvant. Comme le montre la figure 4.15, les molécules s'empilent individuellement et interagissent par contacts normaux de van der Waals.



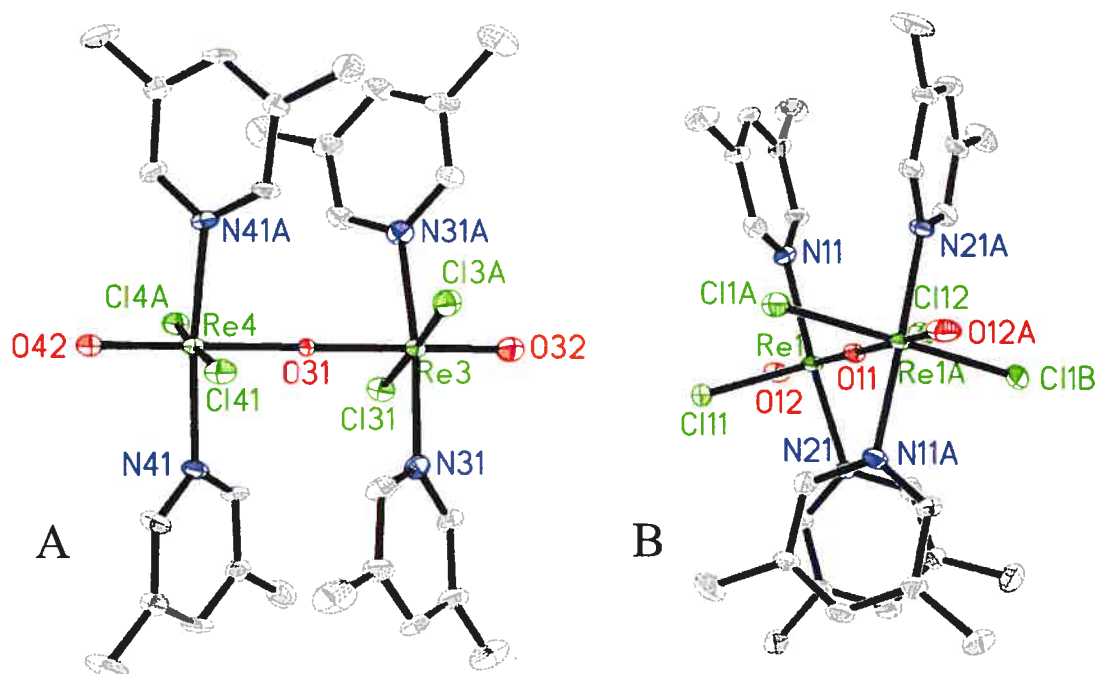
**Figure 4.15 :** Projection de la maille du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$  selon l'axe a.

#### 4.5.2 Composé dinucléaire $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$

La réaction entre le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  et la 3,5-lutidine a donné le complexe dinucléaire  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . Ce complexe prend une conformation qui a déjà été vue avec des pyridines et d'autres ligands semblables. En effet, Fortin<sup>91</sup> et Pearson<sup>92</sup> de notre groupe ont produit des complexes dinucléaire similaires, respectivement avec la pyridine et la 1-méthylimidazole au lieu de la 3,5-lutidine. Ces complexes, comme le nôtre, possèdent un



arrangement dinucléaire O=Re-O-Re=O linéaire et deux plans *trans*, *trans* ReN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le cristal du composé de lutidine contient deux molécules indépendantes, mais semblables. Toutes deux sont situées sur un axe 2 cristallographique, mais elles présentent une particularité qu'on rencontre rarement, puisque les axes 2 sont orientés de façon différente dans les deux cas. La figure 4. 16 représente ces deux molécules en conservant à peu près l'orientation relative qu'elles ont dans la maille. Pour l'une des molécules (B), l'axe 2 est perpendiculaire à l'ensemble O=Re-O-Re=O. Pour l'autre molécule (A), l'axe 2 passe par l'ensemble O=Re-O-Re=O, qui se trouve donc parfaitement linéaire.



**Figure 4.16 :** Représentation de l'orientation des deux molécules de Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(3,5-lutidine)<sub>4</sub>. Dans la molécule B, un axe 2 cristallographique dans l'axe plan de la figure passe par O(11). Dans la molécule A, l'axe 2 cristallographique passe par l'ensemble O(32)=Re(3)-O(31)-Re(4)=O(42). Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%.

Les longueurs de liaison Re-O (1,704(14) et 1,718(13) Å) entre le rhénium et l'oxygène terminal, ainsi que celle avec l'oxygène pontant (1,918(10) et

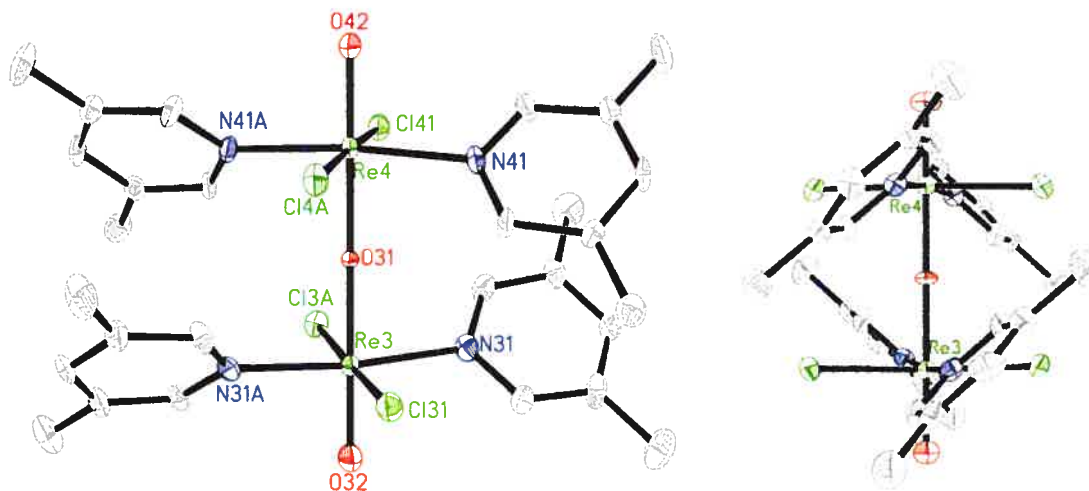
1,924(10) Å) sont semblable à celles obtenues pour des complexes similaires contenant le même arrangement O=Re-O-Re=O.<sup>91,92,93,94</sup> Les distances Re-N (2,148(13) et 2,142(12) Å) et Re-Cl (2,404(3) et 2,407(3) Å) sont aussi en accord avec ceux des études de Fortin et Pearson.

Les deux octaèdres autour du rhénium sont déformés, avec les quatres ligands équatoriaux déplacés, comme d'habitude, dans le sens opposé à la liaison Re=O terminale. Cet effet est moins marqué pour les atomes de chlores (O(32)-Re(3)-Cl(31) : 91,44(8)°, O(42)-Re(4)-Cl(41) : 91,44(8)°) que pour les atomes d'azote (O(32)-Re(3)-N(31) : 93,4(3)°, O(42)-Re(4)-N(41) : 93,0(3)°). Les angles entre les atomes *cis* des plans ReN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont tous autour de 90°.

La conformation de ce complexe est en grandes parties contrôlée par les nombreux contacts intramoléculaires à travers l'espace. Dans chaque octaèdre, les pyridines font des angles entre 44 et 48° avec le plan ReN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, afin d'éviter le contact entre les hydrogènes ortho et les chlores. Ceci introduit certaines contraintes dans l'orientation relative des deux bouts de la molécule. Ainsi, si les liaisons des deux ensembles ReN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> étaient éclipsées, les deux pyridines face à face seraient trop proche l'une de l'autre. Cet encombrement stérique est résolu par la rotation d'une unité ReN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> autour de l'axe principal. Fortin et Pearson ont respectivement observé des rotations de 27,3 et 29° pour leur complexe, ce qui est en accord avec notre valeur de 30,1°. Dans cette conformation, des interactions faibles stabilisantes de type « stacking » sont produites entre les nuages électroniques des deux pyridines se faisant face. Afin de minimiser l'encombrement, les deux pyridines liées à un même rhénium sont perpendiculaires l'une de l'autre. La figure 4.17 représente bien ce phénomène.

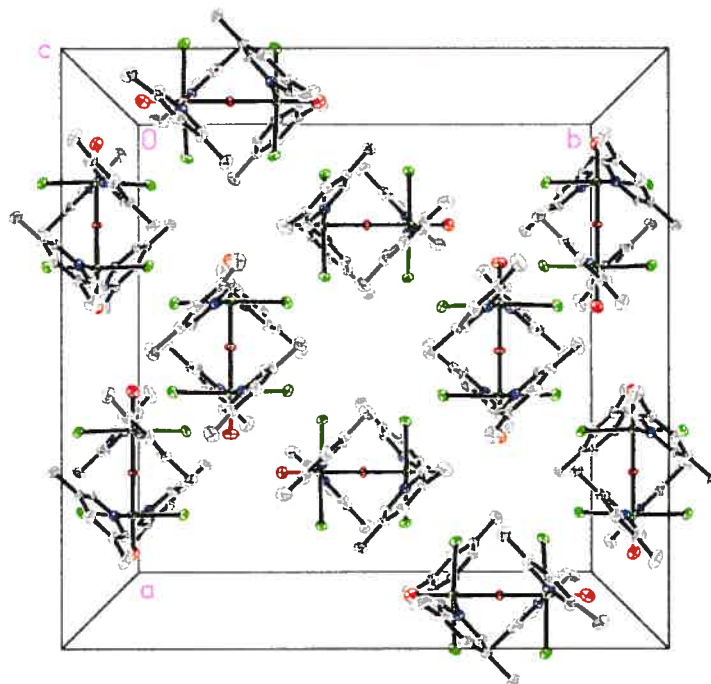
**Tableau 4.8 :** Distances (Å) et angles (deg) dans la structure  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

Composé	$\text{ReOCl}(\text{MqnH})_2$
Re(3)=O(32)	1,704(14)
Re(3)-O(31)	1,918(10)
Re(4)-O(31)	1,924(10)
Re(4)=O(42)	1,718(13)
Re(3)-N(31)	2,148(13)
Re(4)-N(41)	2,142(12)
Re(3)-Cl(31)	2,404(3)
Re(4)-Cl(41)	2,407(3)
O(32)-Re(3)-O(31)	180
Re(3)-O(31)-Re(4)	180
O(31)-Re(4)-O(42)	180
O(32)-Re(3)-N(31)	93,4(3)
O(31)-Re(3)-N(31)	86,6(3)
O(32)-Re(3)-Cl(31)	91,44(8)
O(31)-Re(3)-Cl(31)	88,56(8)
O(42)-Re(4)-N(41)	93,0(3)
O(31)-Re(4)-N(41)	87,0(3)
O(42)-Re(4)-Cl(41)	91,44(8)
O(31)-Re(4)-Cl(41)	88,56(8)
N(31)-Re(3)-Cl(31)	90,4(4)
N(41)-Re(4)-Cl(41)	90,5(3)
N(31)-Re(3)-N(31)A	173,1(7)
Cl(31)-Re(3)-Cl(31)A	177,11(16)
N(41)-Re(4)-N(41)A	174,0(7)
Cl(41)-Re(4)-Cl(41)A	177,13(16)



**Figure 4.17 :** Dessin ORTEP du complexe  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ . Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 30%.

Dans la maille élémentaire, les molécules sont empilées individuellement en faisant des contacts de van der Waals normaux, pour former des colonnes selon l'axe  $c$ . Une représentation de l'empilement est présentée à la figure 4,18.



**Figure 4.18 :** Projection de la maille du complexe  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$  selon l'axe  $c$ .

## 4.6 Conclusion

Cinq complexes mono-oxo de rhénium (V) avec un dérivé de la cystéine tridentate ont été synthétisés. En effet, des composés  $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate})$  ont été obtenus lorsque les ligands S-méthyl-L-cystéine et S-éthyl-L-cystéine ont été mis en réaction avec un équivalent de précurseurs  $\text{ReOX}_2(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$  chloré et bromé. Lorsque la réaction du ligand S-méthyl-L-cystéine et du précurseur chloré a été réalisée dans l'acétone, un cinquième complexe été obtenu, dans lequel l'acétone a réagi avec le groupe amine pour former une imine. Ces composés ont été caractérisés par spectroscopie IR et analyse élémentaire.

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a permis de montrer l'existence d'un seul isomère en solution, contrairement aux composés analogues de la méthionine. L'étude cristallographique des complexes  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$  et  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$  a montré que c'est l'isomère *anti* (S-méthyl opposé à la liaison  $\text{Re}=\text{O}$ ) qui est obtenu.

Les études préliminaires sur la réactivité des complexes synthétisés ont démontré que les complexes de cystéine se comportent de façon similaire à leur homologue de la méthionine. Ainsi, un équivalent de 3,5-lutidine décoordonne complètement le ligand acide aminé. C'est ce qu'avait observé Tessier avec ces complexes de méthionine.

## Chapître 5 : Conclusion

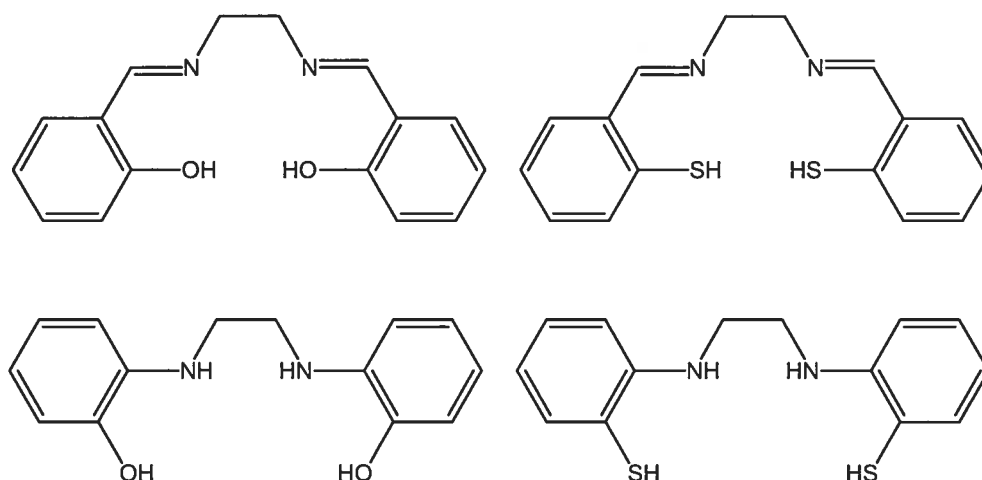
Afin d'atteindre les deux objectifs fixés lors du présent travail, deux séries de complexes ont été préparées. Ces objectifs étaient, premièrement, d'étudier l'écart HOMO-LUMO de complexes mono-oxo de rhénium avec des ligands oxines. Deuxièmement, il s'agissait d'examiner les réactions de dérivés S-alkylés de la cystéine avec le fragment (Re=O) afin de les comparer aux complexes avec le ligand méthionine étudiés par Tessier.

D'abord, dans le prolongement des travaux de Sigouin,<sup>1</sup> un complexe avec le dérivé sulfonate du ligand 8-hydroxyquinolate a été synthétisé et caractérisé afin d'introduire des modifications plus marquées que celles qu'avait considérées Sigouin pour ce ligand. Ainsi, par l'ajout de ce dérivé, une charge était introduite sur le complexe. Cependant, le spectre UV-vis a permis de constater que l'introduction d'une charge dans le composé du rhénium(V) ne modifiait pas l'écart HOMO-LUMO de façon notable par rapport aux différents dérivés utilisés par Sigouin.

Nous nous sommes donc tournés vers une modification plus marquée, soit la substitution du groupe OH par le groupe SH. Une étude récente<sup>49</sup> des complexes  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{L})_2$  avec la 8-hydroxyquinoline et la 8-mercaptoquinoline montrait que les sphères de coordination étaient différentes et que les résultats des spectres UV-vis semblaient plus intéressants dans le cas de la 8-mercaptoquinoline. Le complexe  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$  a été re préparé et son spectre UV-vis a été examiné. Toutefois, la présence d'une seule bande ne permet pas de fournir les renseignements recherchés sur les écarts HOMO-LUMO.

Différents précurseurs ont été essayés afin de préparer des complexes similaires à ceux de la 8-hydroxyquinoline. Cependant, la chimie de la 8-thioquinoline s'est avérée différente. La réaction avec le précurseur  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{ReOCl}_4]$  a permis d'obtenir un composé  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ , dont la stéréochimie est différente de celle des composés analogues avec les 8-hydroxyquinolines. Le chlore de notre complexe est *trans* à la liaison  $\text{Re}=\text{O}$  et les ligands 8-thioquinolines adoptent l'arrangement *cis-S,S* tandis qu'avec les 8-hydroxyquinolines le chlore occupait un site équatorial. Ce complexe diffère également de  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$ , où le ligand méthyle est également équatorial. Contrairement à ce dernier système, où deux isomères ont été détectés par RMN, un seul isomère a été observé pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ . Malheureusement, à part quelques cristaux, ce complexe n'a pas pu être séparé du complexe trinuécléaire et un spectre UV-vis acceptable n'a pas pu être enregistré. Le complexe trinuécléaire  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]^+$ , peu courant, a été isolé avec les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ReO}_4^-$ . Seulement trois autres composés trinuécléaires de rhénium à ponts oxo linéaires sont connus.

Face à ces résultats peu concluants sur les écarts HOMO-LUMO de nos complexes avec les quinolines, il serait intéressant d'envisager d'autres voies permettant d'améliorer nos connaissances sur les facteurs conditionnant l'écart HOMO-LUMO, par exemple, concentrer les modifications faites à la sphère de coordination dans un plan à la fois. En utilisant des ligands tétradentates qui occuperaient le plan équatorial, il serait possible de placer plusieurs ligands différents dans la position *trans* à l'oxo et ainsi permettre de mieux comprendre la variation énergétique de l'orbitale en jeu. Il serait sûrement possible aussi d'utiliser plusieurs ligands tétradentates différents, afin d'étudier les impacts, qu'ont certains phénomènes comme la rigidité ou l'encombrement des ligands, sur la variation énergétique des différentes orbitales d du métal. La figure 5.1 présente différents types de ligands tétradentates qu'il serait intéressant d'essayer.



**Figure 5.1 :** Ligands tétradentates commercialement disponibles susceptibles de permettre une meilleure compréhension des interactions métal-ligand.

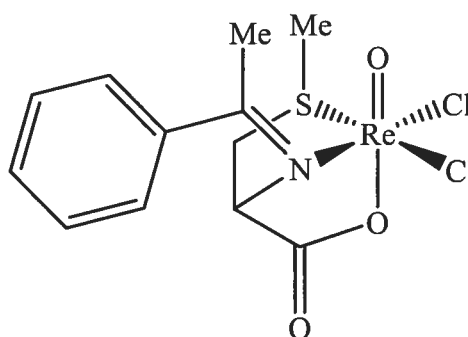
Dans un deuxième temps, les complexes  $\text{ReOX}_2(\text{S-alkyl-L-cystéinate})$  de coordination S,N,O rapportés dans le présent travail sont structurellement similaires aux complexes analogues de la méthionine  $\text{ReOX}_2(\text{met})$  rapportés par Tessier.<sup>39</sup> Bien que la cystéine forme un cycle chélate à cinq avec le rhénium, contrairement à six dans le cas de la méthionine, la sphère de coordination est la même. Il était attendu que la différence de rigidité de ce cycle amène quelques différences lors d'essais réactionnels avec des molécules biologiques simples. Par contre, comme dans les tests de Tessier avec la méthionine, il fut impossible de garder notre ligand lié au métal lors de l'ajout d'une molécule de 3,5-lutidine. Ces complexes réagissent donc de façon similaire. La structure cristallographique du produit final de cette réaction a démontré que le ligand est totalement expulsé afin de former un complexe dinucléaire possédant quatre ligands 3,5-lutidine ( $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ ).

Contrairement aux composés analogues de Tessier avec la méthionine, la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a permis de montrer l'existence d'un seul isomère en solution pour les complexes de cystéine. L'étude cristallographique de ces



complexes a montré que c'est l'isomère *anti* (S-méthyl opposé à la liaison Re=O) qui est obtenu.

Lors d'une réaction de synthèse de  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$  dans l'acétone, le complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$  a été obtenu par la réaction d'une molécule de solvant sur le groupement azoté de notre complexe. Une structure cristallographique confirme ce phénomène intéressant et inattendu. Cette réaction est d'autant plus intéressante, car elle pourrait mener facilement à la synthèse d'acides aminés substitués imine, étant donné que nous avons démontré que le ligand est facilement expulsé de la sphère de coordination du métal lors de l'ajout de molécules simples. La stéréosélectivité de telle réaction pourrait sûrement être contrôlée, car ce complexe possède un encombrement certain et qu'une cétone asymétrique ayant des groupements de grosseurs différentes se placerait sans doute dans une conformation précise. La figure 5.2 présente ce qui serait le plus susceptible de ce produire lors de l'ajout de la 1-phényl-éthanone, possédant un groupement phényle plus encombré, sur le complexe  $\text{ReOCl}(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .



**Figure 5.2** : Structure proposée lors de la réaction du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéine})$  et de 1-phényl-éthanone.

Quelques essais préliminaires ont été tentés avec certaines cétones asymétriques encombrées, mais ils n'ont pas pu être menés à terme.

## Bibliographie

- 
- (1) Sigouin, O.; *Vers le développement de matériaux à transition de spin : synthèse de différents complexes mono-oxo de rhénium(V) et étude de leur écart HOMO-LUMO.*; Mémoire de M. Sc., Université de Montréal : Montréal, **2004**.
  - (2) Tessier, C.; Rochon, F. D.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7463.
  - (3) *CAS Scifinder Scholar*; 2001 ed.; American Chemical Society, **2001**.
  - (4) Jurisson, S. S.; Lydon, J. D.; *Chem. Rev.*, **1999**, 2205.
  - (5) Arterburn, J.B.; Perry, M. C.; Nelson, S. L.; Dible, B. R.; Holguin, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9309.
  - (6) Arterburn, J.B.; Nelson, S. L.; *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 2260.
  - (7) Gunaratne, H. Q. N.; McKervey, M. A.; Feutren, S.; Finlay, J.; Boyd, J.; *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 5655.
  - (8) Arterburn, J.B.; Perry, M. C.; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7941.
  - (9) Reynolds, M. A.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1689.
  - (10) Pallassana, V.; Neurok, M.; *J. Catal.*, **2002**, *209*, 289.
  - (11) Ellis, J. E.; Faltynek, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1801.
  - (12) Pickett, C. J.; Pletcher, D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, *10*, 879.

- 
- (13) Ellis, J. E.; Flom, E. A.; *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *99*, 263.
- (14) Alberto, R.; Schibli, R.; Waibel, R.; Abram, U.; Schubiger, A. P.; *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *192*, 901.
- (15) Dijk, H. K.V.; Haar, J. V. D.; Stufkens, D, J.; Oskam, A.; *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 75.
- (16) Cotton, F. A.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5710.
- (17) Battistuzzi, G.; Borsari, M.; Battistuzzi, R.; *Polyhedron*, **1998**, *16*, 2093.
- (18) Banerjee, S.; Bhattacharyya, S.; Dirghangi, B. K.; Menon, M.; Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 6.
- (19) Seymore, S. B.; Brown, S. N.; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 325.
- (20) Conry, R. R.; Mayer, J. M.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4862.
- (21) Banerjee, S. R.; Wei, L.; Levadala, M. K.; Lazarova, N.; Golub, V. O.; O'Connor, C. J.; Stephenson, K. A.; Valliant J. F.; Babich, J. W.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5795.
- (22) Tisato, F.; Refosco, F.; Dolmella, A.; Bandoli, G.; *Polyhedron*, **1998**, *17*, 3947.
- (23) Jones, A. G.; Davison, A.; *Appl. Radiat. Isot.*, **1982**, *33*, 867.
- (24) Melnik, M.; Van Lier, J. E.; *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, *77*, 275.
- (25) Conner, K. A.; Walton, R. A. *Rhenium*; Wilkinson, G.; Gillard R. D.; McCleverty, J. A.; Ed.; Pergamon Press: Toronto, Canada, **1987**, Vol. 4.
- (26) Rouschias, G.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 993.

- 
- (27) Fortin, S.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 105.
- (28) Rouschias, G.; *Chem. Rev.*, **1974**, *74*, 993.
- (29) Martinez-Lillo, J.; Armentano, D.; De Munno, G.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3291.
- (30) Krauss, K.; Steinfeld, H.; *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1931**, *64*, 2554.
- (31) Wagner, G.; Pombero, A. J. L.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4038.
- (32) Reynolds, P. A.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cable, J. W.; Engelhardt, L. M.; Figgis, B. N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 263.
- (33) Kuhn, F. E.; Santos, A. M.; Goncalves, I. S.; Romao, C. C.; Lopes, A. D.; *Organomet. Chem.*, **2001**, *15*, 43.
- (34) Hermann, W. A.; Roesky, P. W.; Scherer, W.; Kleine, M.; *Organometallics*, **1994**, *13*, 4536.
- (35) Nugent, W. A.; Mayer, J. M.; *Metal-ligand multiple bonds*, John Wiley & Sons: New York, **1987**.
- (36) Jezowska-Trebiatowska, B.; Hanuza, J.; Baluka, M.; *Spectrochim. Acta*, **1971**, *27A*, 1753.
- (37) Heeg, M. J.; Jurisson, S. S.; *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 1053.
- (38) Lui, S.; Edwards, D. S.; *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2235.

- 
- (39) Tessier, C.; *Synthèse et caractérisation de complexes de technetium(V) et de rhénium(V) contenant des acides aminés et des dipeptides*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal, **2004**.
- (40) Vallabhajosula, S.; Moyer, B. R.; Listerjames, J.; McBride, B. J.; Lipszyc, H.; Lee, H.; Bastidas, D.; Dean, R. T.; *J. Nucl. Med.*, **1996**, *37*, 1016.
- (41) Knapp, F. F.; Beets, A. L.; Guhlke, S.; Zamora, P. O.; Bender, H.; Palmedo, H.; Biersack, H. J.; *Anticancer Res.*, **1997**, *17*, 1783.
- (42) Kirsch, S.; Noll, B.; Scheller, D.; Klostermann, K.; Leibnitz, P.; Spies, H.; Johannsen, B.; *Forschungszent. Rossendorf*, **1996**, *FZR-122*, 110.
- (43) Kirsch, S.; Noll, B.; Scheller, D.; Krueger, T.; Leibnitz, P.; Spies, H.; Johannsen, B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 455.
- (44) Iogason, A. A.; Derurov, V. V.; Sladkov, A. M.; Vaseneva, N. A.; *Zh. Obshch. Khim.*, **1979**, *49*, 1438.
- (45) Oetliker, U.; Savoie, C.; Stanislas, S.; Reber, C.; Connac, F.; Beauchamp, A. L.; Loiseau, F.; Dartiguenave, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 657.
- (46) Baril-Robert, F.; Beauchamp, A. L.; *Can. J. Chem.*, **2003**, *81*, 1326.
- (47) Chatt, J.; Rowe, G. A.; *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4019.
- (48) Alberto, B.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, P. A.; Hermann, W. A.; Artus, G.; Abram, U.; Kaden, T. A.; *J. Org. Chem.*, **1995**, *493*, 119.
- (49) Shan, X.; Ellern, A.; Espenson, J. H.; *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 7136.

- 
- (50) *SMART, Bruker Molecular Analysis Research Tool, Release 5.625*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), **2001**.
- (51) *SAINT, Integration Software for Single Crystal Data, Release 7.06A*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), **2003**.
- (52) Sheldrick, G. M.; *SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections*, Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), **1996**.
- (53) *XPREP, X-ray Data Preparation and Reciprocal Space Exploration Program, Release 5.10*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), **1997**.
- (54) Sheldrick, G. M.; *SHELXTL, PC Version 5<sup>th</sup> ed.*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), **1995**.
- (55) Sheldrick, G. M.; *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- (56) Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- (57) Sigouin, O.; Beauchamp, A. L.; *Can. J. Chem.*, **2005**, *83*, 460.
- (58) Bannerjee, T.; Basak, A. K.; Mazumdar, S. K.; Chaudhuri, S.; *Acta Crystallogr.*, **1984**, *C40*, 507.
- (59) Wang, Y.; Astilean, S.; Haran, G.; Warshawsky, A.; *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 4096.
- (60) Raj, S. B.; Muthiah, P. T.; Bocelli, G.; Olla, R.; *Acta Crystallogr.*, **2002**, *E58*, m513.

- 
- (61) Abraham, R. J.; Fisher, J.; Loftus, P.; *Introduction to NMR Spectroscopy*; 1 ed.; John Wiley and Sons: New York, **1988**, p.30.
- (62) Freeman, H. S.; Hsu, W. N.; Esancy, J. F.; Esancy, M. K.; *Dyes and Pigments*, **1988**, *9*, 67.
- (63) Baker, B. C.; Sawyer, D. T.; *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 1945.
- (64) Mazzi, U.; Roncari, E.; Rossi, R.; Bertolasi, V.; Traverso, O.; Magon, L.; *Transition Met. Chem.*, **1980**, *5*, 289.
- (65) *Origin 6.1*; 6.1052 (B232) ed.; OriginLab Corporation: Northampton, 2000.
- (66) Bankovsky, Y. A.; *Chemistry of Intracomplex Compounds of Mercaptoquinoline and its derivatives*, Zinatne, Riga, **1978**.
- (67) Banfield, J. E.; *J. Org. Chem.*, **1960**, *25*, 800.
- (68) Miyashita, Y.; Ohashi, T.; Imai, A.; Amir, N.; Fujisawa, K.; Okamoto, K.; *Acta Crystallogr.*, **2005**, *E61*, m476.
- (69) Tessier, C.; Rochon, F. D.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6527.
- (70) Fortin, S.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4886.
- (71) Jin, H.-Y.; Ikari, S.; Kobayashi, K.; Umakoshi, K.; Sugimoto, H.; Mitani, A.; Abe, M.; Sasaki, Y.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 1139.
- (72) Xu, L.; Setyawati, I. A.; Pierrero, J.; Pink, M.; Young, V. G.; Patrick, B. O.; Rettig, S. J.; Orvig, C.; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5958.

- 
- (73) Hansen, L.; Xu, X. L.; Lipowska, M.; Taylor, A.; Marzilli, L. G.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2890.
- (74) Oneil, J. P.; Wilson, S. R.; Katzenellenbogen, J. A.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 319.
- (75) Papadopoulos, M. S.; Pirmettis, I. C.; Pelecanou, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Stassinopoulou, C. I.; Chiotellis, E.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7377.
- (76) Papadopoulos, M. S.; Pelecanou, M.; Pirmettis, I. C.; Spyriounis, D. M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Stassinopoulou, C. I.; Chiotellis, E.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4478.
- (77) Banbery, H. J.; McQuillan, F. S.; Hamor, T.A.; Jones, C. T.; McCleverty, J. A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *170*, 23.
- (78) Bélanger, S.; *Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes trans-dioxo du rhénium(V) avec des dérivés de l'imidazole*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal, **1996**.
- (79) Chiotellis, E.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Papadopoulos, M.; Tisato, M.; Maina, T.; Nock, B.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4197.
- (80) Hansen, L.; Hirota, S.; Xu, X.; Taylor, A. T.; Marzilli, L. G.; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5731.
- (81) Konno, T.; Shimazaki, Y.; Kawai, M.; Hirotsu, M.; *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4250.
- (82) Chen, X.; Femia, F. J.; Babich, J. W.; Zubieta, J.; *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *307*, 149.



- 
- (83) Batterham, T. J.; Bell, K. H.; Weiss, U.; *Aust. J. Chem.*, **1965**, *18*, 1799.
- (84) Mannich, C.; Krosche, W.; *Arch. Pharm.*, **1912**, *250*, 647.
- (85) Ege, S. N.; *Organic Chemistry: Structure and Reactivity*; 3 ed., University of Michigan, USA, **1994**.
- (86) Chatterjee, M.; Achari, B.; Das, S.; Banerjee, R.; Chakrabarti, C.; Dattagupta, J. K.; Banerjee, S.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5424.
- (87) Johnson, D. L.; Fritzberg, A. R.; Hawkins, B. L.; Kasina, S.; Eshima, D.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4204.
- (88) Tessier, C.; Rochon, F. D.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6527.
- (89) Kirsch, S.; Jankowsky, R.; Leibnitz, P.; Spies, H.; Johannsen, B.; *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1999**, *4*, 48.
- (90) Kirsch, S.; Noll, B.; Scheller, D.; Leibnitz, P.; Spies, H.; Johannsen, B.; *Forschungszent. Rossendorf*, **1997**, *FZR-165*, 50.
- (91) Fortin, S.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *279*, 159.
- (92) Pearson, C.; Beauchamp, A. L.; *Acta Crystallogr.*, **1994**, *C50*, 42.
- (93) Backes-Dahmann, G.; Enamark, J. H.; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3960.
- (94) Lock, C. J. L.; Turner, G.; *Can. J. Chem.*, **1978**, *56*, 179.

## Annexe A : Données cristallographiques

**Tableau A.1-1:** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .

	Occ.	x	y	z	$U_{eq}$
Re (1)	1	3705 (1)	915 (1)	562 (1)	40 (1)
Re (2)	1	3658 (1)	1360 (1)	2357 (1)	30 (1)
Re (3)	1	3588 (1)	962 (1)	4160 (1)	40 (1)
S (1)	1	3025 (3)	-179 (3)	657 (2)	62 (1)
S (2)	1	4765 (3)	219 (2)	775 (2)	47 (1)
S (3)	1	3118 (2)	2539 (2)	2273 (2)	45 (1)
S (4)	1	4814 (2)	1882 (2)	2481 (2)	34 (1)
S (5)	1	2897 (3)	-133 (3)	4018 (2)	70 (2)
S (6)	1	4607 (2)	210 (2)	4204 (2)	44 (1)
O (1)	1	3647 (6)	1035 (6)	-265 (5)	45 (3)
O (2)	1	3606 (5)	1172 (5)	1501 (4)	30 (2)
O (3)	1	3601 (6)	1170 (5)	3203 (4)	38 (2)
O (4)	1	3514 (7)	1172 (6)	4951 (5)	51 (3)
N (1)	1	2590 (9)	1436 (9)	477 (7)	59 (4)
N (2)	1	4505 (7)	1845 (7)	782 (6)	39 (3)
N (3)	1	2458 (7)	1008 (7)	2252 (6)	41 (3)
N (4)	1	4333 (7)	265 (6)	2415 (5)	33 (3)
N (5)	1	2465 (10)	1467 (11)	3899 (7)	75 (5)
N (6)	1	4457 (9)	1872 (7)	4139 (5)	47 (4)
C (10)	1	1272 (13)	1237 (16)	444 (10)	80 (6)
C (12)	1	2467 (12)	2169 (12)	353 (11)	76 (6)
C (13)	1	1779 (13)	2516 (14)	269 (12)	90 (7)
C (14)	1	1179 (14)	2048 (18)	349 (12)	96 (7)
C (15)	1	679 (17)	820 (20)	469 (13)	121 (9)
C (16)	1	786 (14)	46 (18)	585 (11)	102 (8)
C (17)	1	1556 (14)	-342 (19)	661 (10)	109 (8)
C (18)	1	2124 (12)	216 (15)	616 (9)	76 (6)
C (19)	1	1971 (12)	985 (12)	519 (8)	59 (5)
C (20)	1	5777 (10)	2245 (10)	913 (8)	52 (4)
C (22)	1	4317 (10)	2576 (8)	855 (7)	45 (4)
C (23)	1	4799 (11)	3182 (10)	943 (8)	52 (4)
C (24)	1	5485 (12)	3039 (11)	935 (8)	66 (5)
C (25)	1	6532 (13)	2007 (14)	954 (11)	82 (6)
C (26)	1	6752 (13)	1293 (12)	901 (11)	77 (6)
C (27)	1	6185 (11)	722 (12)	847 (8)	61 (5)
C (28)	1	5429 (11)	927 (9)	821 (8)	49 (4)
C (29)	1	5240 (10)	1699 (9)	834 (7)	43 (4)
C (30)	1	1133 (10)	1424 (13)	2089 (10)	65 (5)
C (32)	1	2190 (11)	298 (11)	2306 (10)	63 (5)
C (33)	1	1491 (12)	128 (13)	2224 (12)	80 (6)
C (34)	1	945 (12)	662 (15)	2116 (11)	80 (6)
C (35)	1	635 (12)	1993 (15)	1988 (11)	78 (6)
C (36)	1	852 (14)	2690 (19)	1980 (12)	109 (8)

Tableau A.1-1: suite

---

C(37)	1	1673(14)	2917(14)	2071(12)	92(7)
C(38)	1	2202(11)	2372(10)	2150(8)	57(5)
C(39)	1	1909(10)	1581(11)	2167(8)	57(5)
C(40)	1	5549(10)	-280(9)	2540(7)	46(4)
C(42)	1	4061(10)	-411(8)	2391(7)	42(4)
C(43)	1	4488(10)	-1065(9)	2422(8)	49(4)
C(44)	1	5193(11)	-1020(9)	2486(8)	51(4)
C(45)	1	6317(10)	-209(12)	2613(8)	58(5)
C(46)	1	6598(11)	513(12)	2651(10)	67(5)
C(47)	1	6130(11)	1147(11)	2582(8)	51(4)
C(48)	1	5404(9)	1068(9)	2524(6)	38(4)
C(49)	1	5088(9)	339(7)	2495(6)	32(3)
C(50)	1	1118(18)	1230(20)	3701(14)	127(9)
C(52)	1	2354(16)	2206(14)	3776(11)	94(7)
C(53)	1	1616(19)	2489(18)	3648(14)	117(9)
C(54)	1	1029(18)	2020(20)	3624(14)	115(9)
C(55)	1	534(18)	760(20)	3675(17)	127(10)
C(56)	1	640(20)	70(30)	3710(20)	163(13)
C(57)	1	1393(17)	-260(20)	3834(14)	144(11)
C(58)	1	1952(16)	250(20)	3900(12)	115(9)
C(59)	1	1878(13)	950(19)	3848(11)	85(7)
C(60)	1	5726(12)	2193(12)	4199(9)	62(5)
C(62)	1	4263(13)	2618(9)	4075(8)	61(5)
C(63)	1	4832(13)	3186(11)	4075(9)	70(5)
C(64)	1	5546(14)	2986(11)	4154(9)	67(5)
C(65)	1	6461(13)	1929(13)	4278(11)	80(6)
C(66)	1	6629(12)	1218(14)	4315(12)	83(6)
C(67)	1	6045(13)	643(14)	4291(10)	77(6)
C(68)	1	5315(10)	870(9)	4207(7)	46(4)
C(69)	1	5183(10)	1662(9)	4180(7)	46(4)
C1(1)	1	-210(7)	1491(7)	8488(7)	212(5)
C(2)	1	1168(13)	372(13)	8494(8)	208(19)
C1(21)	1	2165(4)	581(5)	8762(4)	143(3)
C1(22)	1	1238(6)	151(8)	7621(5)	201(5)
C1(23)	1	1100(5)	-596(6)	8845(5)	165(4)
C(3)	1	1674(12)	7813(10)	2272(8)	103(8)
C1(31)	0.50	1705(17)	6829(13)	1910(15)	303(17)
C1(32)	0.50	1570(15)	7584(17)	3111(9)	262(14)
C1(33)	0.50	2603(9)	8123(10)	2251(11)	154(7)
C1(41)	0.50	2452(8)	7998(11)	1781(8)	136(6)
C1(42)	0.50	1767(14)	6858(10)	2552(12)	211(10)
C1(43)	0.50	2165(15)	8322(13)	3044(9)	250(13)
C(82)	1	783(7)	4251(6)	482(6)	71(6)
C(81)	1	1494(7)	4687(6)	631(6)	166(13)
O(81)	1	2242(7)	4383(6)	724(6)	104(5)

---

$U_{eq}$  est défini comme étant le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé  $U_{ij}$ .

**Tableau A.1-2:** Coordonnées des hydrogènes ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .

	Occ.	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H(12)	1	2886	2481	320	114
H(13)	1	1721	3038	164	135
H(14)	1	701	2264	341	144
H(15)	1	197	1030	411	181
H(16)	1	364	-260	618	153
H(17)	1	1639	-869	728	163
H(22)	1	3805	2685	845	67
H(23)	1	4628	3681	1007	78
H(24)	1	5823	3450	942	99
H(25)	1	6904	2385	1025	123
H(26)	1	7259	1167	898	116
H(27)	1	6319	203	828	92
H(32)	1	2534	-100	2410	94
H(33)	1	1352	-390	2240	120
H(34)	1	440	513	2060	121
H(35)	1	122	1879	1923	117
H(36)	1	489	3078	1915	164
H(37)	1	1809	3437	2071	138
H(42)	1	3539	-465	2349	63
H(43)	1	4255	-1547	2396	73
H(44)	1	5484	-1468	2499	77
H(45)	1	6630	-641	2634	87
H(46)	1	7118	584	2726	101
H(47)	1	6338	1640	2578	76
H(52)	1	2763	2540	3775	141
H(53)	1	1538	3016	3579	176
H(54)	1	544	2227	3554	172
H(55)	1	46	961	3628	190
H(56)	1	223	-259	3666	244
H(57)	1	1476	-788	3863	216
H(62)	1	3757	2761	4031	91
H(63)	1	4700	3704	4020	105
H(64)	1	5924	3358	4178	100
H(65)	1	6850	2289	4306	120
H(66)	1	7132	1068	4358	124
H(67)	1	6168	121	4332	115
H(2)	1	794	757	8593	250
H(3)	0.50	1286	8155	2051	123
H(3)	0.50	1164	8010	2140	123
H(82A)	1	378	4536	639	107
H(82B)	1	830	3757	698	107
H(82C)	1	680	4177	11	107
H(81A)	1	1494	5064	277	248
H(81B)	1	1437	4978	1030	248
H(81)	1	2392	4311	361	156

**Tableau A.1-3:** Paramètres anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .

Le facteur de déplacement anisotrope suit la formule suivante:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re (1)	59 (1)	41 (1)	20 (1)	-4 (1)	8 (1)	-12 (1)
Re (2)	49 (1)	23 (1)	18 (1)	1 (1)	6 (1)	2 (1)
Re (3)	58 (1)	44 (1)	20 (1)	3 (1)	9 (1)	-4 (1)
S (1)	95 (4)	52 (3)	40 (2)	-5 (2)	8 (2)	-28 (3)
S (2)	74 (3)	32 (2)	36 (2)	-5 (2)	13 (2)	3 (2)
S (3)	67 (3)	29 (2)	39 (2)	2 (2)	7 (2)	10 (2)
S (4)	51 (2)	23 (2)	28 (2)	-1 (1)	6 (2)	-4 (2)
S (5)	88 (4)	71 (3)	49 (3)	11 (2)	0 (3)	-32 (3)
S (6)	69 (3)	35 (2)	29 (2)	6 (2)	4 (2)	6 (2)
O (1)	56 (7)	50 (7)	31 (6)	2 (5)	8 (5)	-9 (5)
O (2)	49 (6)	19 (5)	22 (5)	2 (4)	2 (4)	-5 (4)
O (3)	67 (7)	34 (6)	13 (5)	-1 (4)	2 (5)	9 (5)
O (4)	70 (8)	63 (7)	21 (5)	3 (5)	11 (5)	-9 (6)
N (1)	66 (10)	72 (10)	38 (8)	1 (7)	4 (7)	5 (8)
N (2)	50 (8)	34 (7)	33 (7)	2 (5)	6 (6)	-18 (6)
N (3)	43 (8)	35 (7)	44 (8)	3 (5)	8 (6)	-1 (6)
N (4)	55 (8)	18 (6)	27 (6)	-1 (4)	8 (5)	24 (5)
N (5)	84 (12)	105 (14)	38 (9)	-6 (8)	16 (8)	26 (10)
N (6)	87 (11)	41 (8)	18 (6)	-9 (5)	23 (6)	-25 (7)
C (10)	54 (12)	125 (17)	60 (12)	-2 (12)	1 (10)	-28 (12)
C (12)	76 (14)	55 (12)	95 (15)	-13 (11)	2 (12)	-17 (10)
C (13)	68 (14)	87 (15)	109 (17)	13 (13)	-15 (13)	14 (12)
C (14)	59 (13)	134 (19)	90 (16)	-8 (15)	-11 (12)	13 (14)
C (15)	97 (18)	190 (20)	69 (15)	12 (17)	-12 (14)	-12 (19)
C (16)	72 (15)	160 (20)	68 (14)	-6 (15)	-5 (12)	-47 (16)
C (17)	88 (16)	180 (20)	55 (13)	4 (14)	6 (12)	-38 (16)
C (18)	71 (13)	124 (17)	31 (9)	-20 (10)	3 (9)	-38 (12)
C (19)	65 (12)	80 (13)	34 (9)	-6 (9)	7 (8)	-24 (10)
C (20)	58 (11)	56 (10)	44 (9)	-12 (8)	9 (8)	-18 (9)
C (22)	67 (11)	32 (9)	33 (8)	-1 (6)	-1 (7)	-7 (8)
C (23)	69 (12)	42 (10)	41 (9)	4 (7)	-7 (9)	-14 (9)
C (24)	88 (14)	71 (12)	39 (10)	-24 (8)	12 (10)	-43 (11)
C (25)	86 (15)	80 (14)	80 (14)	-20 (11)	9 (12)	-16 (12)
C (26)	78 (14)	69 (14)	85 (14)	-18 (11)	12 (11)	5 (11)
C (27)	76 (13)	66 (12)	41 (10)	-20 (8)	0 (9)	13 (10)
C (28)	72 (12)	52 (10)	25 (8)	-11 (7)	8 (8)	-13 (8)
C (29)	70 (11)	38 (9)	23 (7)	-2 (6)	10 (7)	-10 (8)
C (30)	42 (10)	93 (14)	60 (11)	-7 (10)	3 (9)	3 (10)
C (32)	59 (12)	51 (11)	78 (13)	-1 (9)	7 (10)	-12 (9)
C (33)	54 (12)	80 (14)	108 (16)	-17 (12)	22 (11)	-21 (11)
C (34)	49 (12)	120 (17)	72 (13)	7 (13)	7 (10)	-6 (12)
C (35)	59 (13)	101 (16)	73 (13)	19 (13)	2 (10)	21 (12)
C (36)	79 (16)	160 (20)	93 (16)	21 (17)	11 (13)	65 (16)
C (37)	95 (16)	91 (15)	88 (15)	19 (12)	6 (13)	32 (13)
C (38)	85 (12)	47 (10)	39 (9)	5 (7)	7 (9)	34 (9)
C (39)	58 (11)	72 (12)	40 (9)	-15 (8)	5 (8)	12 (9)

Tableau A.1-3: Suite

---

C(40)	68(11)	38(9)	32(8)	0(6)	6(7)	6(8)
C(42)	62(11)	15(8)	50(9)	-1(6)	11(8)	-2(7)
C(43)	61(11)	31(9)	53(10)	1(7)	0(9)	-5(8)
C(44)	74(12)	39(9)	40(9)	4(7)	7(9)	8(8)
C(45)	48(11)	62(12)	63(12)	-4(9)	3(9)	2(9)
C(46)	52(11)	65(13)	83(14)	-2(10)	-4(10)	-5(10)
C(47)	59(11)	44(10)	48(10)	-8(7)	1(8)	8(8)
C(48)	53(10)	46(9)	15(7)	-2(6)	7(6)	2(7)
C(49)	55(9)	23(7)	17(7)	-7(5)	3(6)	-1(6)
C(50)	85(16)	220(20)	80(15)	-15(18)	31(14)	11(19)
C(52)	138(19)	74(14)	71(14)	-20(11)	21(13)	36(14)
C(53)	140(20)	101(19)	110(18)	-35(15)	8(18)	53(17)
C(54)	120(20)	140(20)	92(17)	-33(17)	29(16)	43(18)
C(55)	59(15)	210(30)	113(19)	-20(20)	13(14)	0(20)
C(56)	100(20)	240(30)	140(20)	10(30)	28(19)	-20(30)
C(57)	90(18)	240(30)	93(18)	23(19)	-12(15)	-70(20)
C(58)	97(18)	180(20)	66(14)	39(17)	6(13)	-48(18)
C(59)	56(12)	160(20)	46(11)	10(13)	18(10)	3(14)
C(60)	78(13)	73(12)	37(9)	3(8)	17(9)	-13(10)
C(62)	111(15)	23(9)	51(10)	3(7)	24(10)	7(9)
C(63)	107(16)	49(11)	59(11)	2(9)	30(11)	13(11)
C(64)	109(15)	49(11)	46(10)	-3(8)	23(11)	-21(11)
C(65)	78(14)	74(14)	87(14)	12(12)	5(12)	-4(12)
C(66)	49(12)	99(16)	101(16)	25(13)	17(11)	3(11)
C(67)	86(15)	90(15)	54(12)	15(11)	5(11)	14(12)
C(68)	63(11)	54(10)	21(8)	12(6)	3(7)	-2(8)
C(69)	65(11)	52(10)	22(7)	-2(6)	14(7)	-14(8)
C1(1)	198(8)	172(8)	266(9)	14(7)	28(7)	-10(7)
C(2)	220(20)	210(20)	200(20)	-6(10)	33(10)	-21(10)
C1(21)	96(5)	152(6)	178(7)	-2(5)	3(5)	-7(5)
C1(22)	212(9)	192(8)	195(9)	18(6)	5(7)	-21(7)
C1(23)	140(6)	197(7)	162(7)	49(6)	26(5)	6(6)
C(3)	110(12)	97(11)	100(11)	-1(9)	11(9)	7(9)
C1(31)	301(19)	302(19)	303(19)	19(10)	22(10)	23(10)
C1(32)	257(16)	273(16)	257(16)	4(10)	39(10)	-14(10)
C1(33)	146(10)	128(10)	189(11)	-14(8)	26(9)	-8(8)
C1(41)	107(9)	174(10)	125(9)	-5(8)	1(7)	-20(8)
C1(42)	211(13)	202(13)	218(13)	11(9)	21(9)	11(9)
C1(43)	262(15)	236(15)	247(15)	12(10)	7(10)	0(10)
C(82)	67(9)	73(9)	73(9)	-7(7)	4(8)	20(7)
C(81)	159(16)	170(16)	169(16)	3(10)	22(10)	-1(10)
O(81)	86(8)	100(8)	129(9)	-5(7)	23(7)	8(7)

---

**Tableau A.1-4:** Distances [Å] et angles [°] pour [Re<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Mqn)<sub>6</sub>]Cl.

---

Re (1) -O (1)	1.717 (10)	C (26) -C (27)	1.44 (3)
Re (1) -O (2)	2.027 (9)	C (27) -C (28)	1.42 (3)
Re (1) -N (2)	2.208 (11)	C (28) -C (29)	1.41 (2)
Re (1) -N (1)	2.218 (15)	C (30) -C (35)	1.35 (3)
Re (1) -S (2)	2.289 (4)	C (30) -C (34)	1.39 (3)
Re (1) -S (1)	2.315 (4)	C (30) -C (39)	1.43 (3)
Re (2) -O (2)	1.796 (8)	C (32) -C (33)	1.30 (3)
Re (2) -O (3)	1.800 (9)	C (33) -C (34)	1.37 (3)
Re (2) -N (3)	2.258 (13)	C (35) -C (36)	1.29 (3)
Re (2) -S (4)	2.286 (4)	C (36) -C (37)	1.54 (4)
Re (2) -N (4)	2.287 (10)	C (37) -C (38)	1.36 (3)
Re (2) -S (3)	2.301 (4)	C (38) -C (39)	1.50 (3)
Re (3) -O (4)	1.701 (10)	C (40) -C (49)	1.37 (2)
Re (3) -O (3)	2.018 (9)	C (40) -C (45)	1.40 (2)
Re (3) -N (5)	2.240 (18)	C (40) -C (44)	1.46 (2)
Re (3) -N (6)	2.260 (13)	C (42) -C (43)	1.39 (2)
Re (3) -S (6)	2.276 (4)	C (43) -C (44)	1.28 (2)
Re (3) -S (5)	2.307 (5)	C (45) -C (46)	1.37 (3)
S (1) -C (18)	1.78 (2)	C (46) -C (47)	1.41 (3)
S (2) -C (28)	1.733 (17)	C (47) -C (48)	1.32 (2)
S (3) -C (38)	1.68 (2)	C (48) -C (49)	1.41 (2)
S (4) -C (48)	1.791 (16)	C (50) -C (55)	1.34 (4)
S (5) -C (58)	1.84 (3)	C (50) -C (54)	1.42 (4)
S (6) -C (68)	1.737 (18)	C (50) -C (59)	1.47 (4)
N (1) -C (12)	1.33 (2)	C (52) -C (53)	1.43 (3)
N (1) -C (19)	1.39 (2)	C (53) -C (54)	1.35 (4)
N (2) -C (22)	1.347 (19)	C (55) -C (56)	1.23 (5)
N (2) -C (29)	1.36 (2)	C (56) -C (57)	1.49 (5)
N (3) -C (32)	1.36 (2)	C (57) -C (58)	1.35 (4)
N (3) -C (39)	1.42 (2)	C (58) -C (59)	1.25 (4)
N (4) -C (42)	1.291 (18)	C (60) -C (69)	1.36 (2)
N (4) -C (49)	1.373 (19)	C (60) -C (65)	1.41 (3)
N (5) -C (52)	1.34 (3)	C (60) -C (64)	1.44 (3)
N (5) -C (59)	1.40 (3)	C (62) -C (63)	1.44 (3)
N (6) -C (69)	1.37 (2)	C (63) -C (64)	1.34 (3)
N (6) -C (62)	1.37 (2)	C (65) -C (66)	1.29 (3)
C (10) -C (15)	1.32 (3)	C (66) -C (67)	1.47 (3)
C (10) -C (19)	1.34 (3)	C (67) -C (68)	1.38 (3)
C (10) -C (14)	1.45 (3)	C (68) -C (69)	1.42 (2)
C (12) -C (13)	1.39 (3)	C (2) -Cl (23)	1.867 (18)
C (13) -C (14)	1.40 (3)	C (2) -Cl (22)	1.868 (18)
C (15) -C (16)	1.39 (4)	C (2) -Cl (21)	1.874 (18)
C (16) -C (17)	1.55 (4)	C (3) -Cl (42)	1.785 (17)
C (17) -C (18)	1.44 (3)	C (3) -Cl (33)	1.785 (17)
C (18) -C (19)	1.40 (3)	C (3) -Cl (32)	1.817 (16)
C (20) -C (29)	1.37 (2)	C (3) -Cl (41)	1.866 (16)
C (20) -C (25)	1.43 (3)	C (3) -Cl (31)	1.895 (17)
C (20) -C (24)	1.50 (3)	C (3) -Cl (43)	1.960 (17)
C (22) -C (23)	1.38 (2)	C (82) -C (81)	1.507
C (23) -C (24)	1.28 (3)	C (81) -O (81)	1.4558
C (25) -C (26)	1.33 (3)		

---

**Tableau A.1-4:** suite

O (1) -Re1-O (2)	158.2 (4)	C (12) -N (1) -C (19)	116.60 (18)
O (1) -Re1-N (2)	94.5 (5)	C (12) -N (1) -Re1	123.40 (14)
O (2) -Re1-N (2)	76.4 (4)	C (19) -N (1) -Re1	119.90 (13)
O (1) -Re1-N (1)	85.3 (5)	C (22) -N (2) -C (29)	115.80 (13)
O (2) -Re1-N (1)	78.5 (4)	C (22) -N (2) -Re1	124.40 (11)
N (2) -Re1-N (1)	106.5 (5)	C (29) -N (2) -Re1	119.8 (1)
O (1) -Re1-S (2)	102.3 (4)	C (32) -N (3) -C (39)	114.50 (15)
O (2) -Re1-S (2)	95.8 (3)	C (32) -N (3) -Re2	126.80 (12)
N (2) -Re1-S (2)	80.7 (4)	C (39) -N (3) -Re2	118.50 (11)
N (1) -Re1-S (2)	169.3 (4)	C (42) -N (4) -C (49)	117.80 (12)
O (1) -Re1-S (1)	102.5 (4)	C (42) -N (4) -Re2	125.30 (11)
O (2) -Re1-S (1)	89.8 (3)	C (49) -N (4) -Re2	116.8 (9)
N (2) -Re1-S (1)	161.7 (3)	C (52) -N (5) -C (59)	122 (2)
N (1) -Re1-S (1)	81.8 (4)	C (52) -N (5) -Re3	123.20 (19)
S (2) -Re1-S (1)	89.05 (18)	C (59) -N (5) -Re3	115.30 (16)
O (2) -Re2-O (3)	157.7 (4)	C (69) -N (6) -C (62)	120.40 (15)
O (2) -Re2-N (3)	85.1 (4)	C (69) -N (6) -Re3	118.80 (11)
O (3) -Re2-N (3)	83.1 (5)	C (62) -N (6) -Re3	120.80 (13)
O (2) -Re2-S (4)	97.4 (3)	C (15) -C (10) -C (19)	126 (3)
O (3) -Re2-S (4)	97.0 (3)	C (15) -C (10) -C (14)	119 (3)
N (3) -Re2-S (4)	172.0 (3)	C (19) -C (10) -C (14)	116 (2)
O (2) -Re2-N (4)	82.1 (4)	N (1) -C (12) -C (13)	126 (2)
O (3) -Re2-N (4)	83.2 (4)	C (12) -C (13) -C (14)	116 (2)
N (3) -Re2-N (4)	106.4 (4)	C (13) -C (14) -C (10)	121 (2)
S (4) -Re2-N (4)	81.5 (3)	C (10) -C (15) -C (16)	117 (3)
O (2) -Re2-S (3)	96.8 (3)	C (15) -C (16) -C (17)	124 (3)
O (3) -Re2-S (3)	99.8 (3)	C (18) -C (17) -C (16)	110 (3)
N (3) -Re2-S (3)	80.8 (3)	C (19) -C (18) -C (17)	123 (2)
S (4) -Re2-S (3)	91.33 (15)	C (19) -C (18) -S (1)	123.80 (16)
N (4) -Re2-S (3)	172.6 (3)	C (17) -C (18) -S (1)	113 (2)
O (4) -Re3-O (3)	156.6 (4)	C (10) -C (19) -N (1)	125 (2)
O (4) -Re3-N (5)	88.5 (6)	C (10) -C (19) -C (18)	121 (2)
O (3) -Re3-N (5)	78.7 (5)	N (1) -C (19) -C (18)	114.60 (19)
O (4) -Re3-N (6)	89.8 (5)	C (29) -C (20) -C (25)	117.90 (18)
O (3) -Re3-N (6)	76.4 (4)	C (29) -C (20) -C (24)	114.20 (17)
N (5) -Re3-N (6)	109.6 (7)	C (25) -C (20) -C (24)	127.90 (17)
O (4) -Re3-S (6)	104.1 (4)	N (2) -C (22) -C (23)	126.10 (17)
O (3) -Re3-S (6)	92.5 (3)	C (24) -C (23) -C (22)	117.00 (18)
N (5) -Re3-S (6)	163.8 (5)	C (23) -C (24) -C (20)	122.40 (17)
N (6) -Re3-S (6)	81.1 (4)	C (26) -C (25) -C (20)	125 (2)
O (4) -Re3-S (5)	101.7 (4)	C (25) -C (26) -C (27)	117 (2)
O (3) -Re3-S (5)	95.5 (3)	C (28) -C (27) -C (26)	120.70 (18)
N (5) -Re3-S (5)	80.4 (6)	C (29) -C (28) -C (27)	118.90 (16)
N (6) -Re3-S (5)	165.1 (4)	C (29) -C (28) -S (2)	122.00 (15)
S (6) -Re3-S (5)	86.96 (19)	C (27) -C (28) -S (2)	119.10 (14)
C (18) -S (1) -Re1	99.8 (8)	N (2) -C (29) -C (20)	124.10 (16)
C (28) -S (2) -Re1	101.0 (7)	N (2) -C (29) -C (28)	115.10 (15)
C (38) -S (3) -Re2	105.1 (6)	C (20) -C (29) -C (28)	120.80 (17)
C (48) -S (4) -Re2	102.8 (6)	C (35) -C (30) -C (34)	124 (2)
C (58) -S (5) -Re3	101.50 (11)	C (35) -C (30) -C (39)	121 (2)
C (68) -S (6) -Re3	102.1 (6)	C (34) -C (30) -C (39)	115.40 (19)
Re2-O (2) -Re1	171.6 (6)	C (33) -C (32) -N (3)	124 (2)
Re2-O (3) -Re3	177.4 (6)		

Tableau A.1-4: suite



---

C (32) -C (33) -C (34)	123 (2)	C (58) -C (59) -N (5)	124 (3)
C (33) -C (34) -C (30)	120 (2)	C (58) -C (59) -C (50)	116 (3)
C (36) -C (35) -C (30)	121 (2)	N (5) -C (59) -C (50)	119 (3)
C (35) -C (36) -C (37)	123 (2)	C (69) -C (60) -C (65)	117 (2)
C (38) -C (37) -C (36)	120 (2)	C (69) -C (60) -C (64)	121 (2)
C (37) -C (38) -C (39)	114 (2)	C (65) -C (60) -C (64)	122 (2)
C (37) -C (38) -S (3)	124.80 (18)	N (6) -C (62) -C (63)	119.50 (19)
C (39) -C (38) -S (3)	120.60 (12)	C (64) -C (63) -C (62)	120.20 (18)
N (3) -C (39) -C (30)	123.30 (18)	C (63) -C (64) -C (60)	118 (2)
N (3) -C (39) -C (38)	114.80 (16)	C (66) -C (65) -C (60)	123 (2)
C (30) -C (39) -C (38)	121.90 (17)	C (65) -C (66) -C (67)	120 (2)
C (49) -C (40) -C (45)	122.20 (16)	C (68) -C (67) -C (66)	119 (2)
C (49) -C (40) -C (44)	116.40 (16)	C (67) -C (68) -C (69)	116.50 (18)
C (45) -C (40) -C (44)	121.30 (16)	C (67) -C (68) -S (6)	120.60 (15)
N (4) -C (42) -C (43)	123.80 (16)	C (69) -C (68) -S (6)	122.60 (14)
C (44) -C (43) -C (42)	120.30 (16)	C (60) -C (69) -N (6)	120.70 (17)
C (43) -C (44) -C (40)	119.70 (16)	C (60) -C (69) -C (68)	124.00 (18)
C (46) -C (45) -C (40)	116.90 (18)	N (6) -C (69) -C (68)	115.30 (15)
C (45) -C (46) -C (47)	121.00 (19)	C123-C (2) -C122	101.60 (12)
C (48) -C (47) -C (46)	121.00 (19)	C123-C (2) -C121	99.80 (12)
C (47) -C (48) -C (49)	119.90 (16)	C122-C (2) -C121	99.00 (12)
C (47) -C (48) -S (4)	120.60 (13)	C142-C (3) -C133	104.00 (16)
C (49) -C (48) -S (4)	119.40 (13)	C142-C (3) -C132	59.70 (11)
N (4) -C (49) -C (40)	121.90 (13)	C133-C (3) -C132	107.10 (13)
N (4) -C (49) -C (48)	119.40 (13)	C142-C (3) -C141	107.10 (13)
C (40) -C (49) -C (48)	118.70 (15)	C133-C (3) -C141	31.9 (7)
C (55) -C (50) -C (54)	121 (4)	C132-C (3) -C141	136.90 (16)
C (55) -C (50) -C (59)	122 (4)	C142-C (3) -C131	42.10 (11)
C (54) -C (50) -C (59)	117 (3)	C133-C (3) -C131	101.50 (12)
N (5) -C (52) -C (53)	120 (3)	C132-C (3) -C131	100.80 (11)
C (54) -C (53) -C (52)	121 (3)	C141-C (3) -C131	83.40 (11)
C (53) -C (54) -C (50)	121 (3)	C142-C (3) -C143	98.60 (12)
C (56) -C (55) -C (50)	119 (4)	C133-C (3) -C143	62.2 (1)
C (55) -C (56) -C (57)	122 (4)	C132-C (3) -C143	53.7 (9)
C (58) -C (57) -C (56)	116 (4)	C141-C (3) -C143	93.4 (1)
C (59) -C (58) -C (57)	125 (4)	C131-C (3) -C143	135.40 (18)
C (59) -C (58) -S (5)	118 (2)	O (81) -C (81) -C (82)	127.4
C (57) -C (58) -S (5)	117 (3)		

---

Tableau A.1-5: Angles de torsion [ $^{\circ}$ ] pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$ .

O(1)-Re1-S(1)-C(18)	-85.0(7)	N(2)-Re1-N(1)-C(12)	21.20(16)
O(2)-Re1-S(1)-C(18)	76.8(6)	S(2)-Re1-N(1)-C(12)	152.20(18)
N(2)-Re1-S(1)-C(18)	117.20(13)	S(1)-Re1-N(1)-C(12)	-175.40(15)
N(1)-Re1-S(1)-C(18)	-1.6(7)	O(1)-Re1-N(1)-C(19)	104.50(13)
S(2)-Re1-S(1)-C(18)	172.6(6)	O(2)-Re1-N(1)-C(19)	-90.20(12)
O(1)-Re1-S(2)-C(28)	83.2(6)	N(2)-Re1-N(1)-C(19)	-162.10(12)
O(2)-Re1-S(2)-C(28)	-84.5(6)	S(2)-Re1-N(1)-C(19)	-31(3)
N(2)-Re1-S(2)-C(28)	-9.4(6)	S(1)-Re1-N(1)-C(19)	1.20(12)
N(1)-Re1-S(2)-C(28)	-142(2)	O(1)-Re1-N(2)-C(22)	87.40(12)
S(1)-Re1-S(2)-C(28)	-174.2(5)	O(2)-Re1-N(2)-C(22)	-72.50(11)
O(2)-Re2-S(3)-C(38)	80.9(7)	N(1)-Re1-N(2)-C(22)	0.90(12)
O(3)-Re2-S(3)-C(38)	-84.2(7)	S(2)-Re1-N(2)-C(22)	-170.90(12)
N(3)-Re2-S(3)-C(38)	-2.9(7)	S(1)-Re1-N(2)-C(22)	-114.30(14)
S(4)-Re2-S(3)-C(38)	178.5(6)	O(1)-Re1-N(2)-C(29)	-90.60(11)
N(4)-Re2-S(3)-C(38)	162(2)	O(2)-Re1-N(2)-C(29)	109.50(11)
O(2)-Re2-S(4)-C(48)	-80.2(5)	N(1)-Re1-N(2)-C(29)	-177.1(1)
O(3)-Re2-S(4)-C(48)	82.7(5)	S(2)-Re1-N(2)-C(29)	11.1(1)
N(3)-Re2-S(4)-C(48)	173(2)	S(1)-Re1-N(2)-C(29)	67.70(17)
N(4)-Re2-S(4)-C(48)	0.6(5)	O(2)-Re2-N(3)-C(32)	88.90(15)
S(3)-Re2-S(4)-C(48)	-177.3(5)	O(3)-Re2-N(3)-C(32)	-72.20(14)
O(4)-Re3-S(5)-C(58)	79.9(9)	S(4)-Re2-N(3)-C(32)	-163.20(19)
O(3)-Re3-S(5)-C(58)	-84.1(9)	N(4)-Re2-N(3)-C(32)	8.60(15)
N(5)-Re3-S(5)-C(58)	-6.6(9)	S(3)-Re2-N(3)-C(32)	-173.30(15)
N(6)-Re3-S(5)-C(58)	-139.80(17)	O(2)-Re2-N(3)-C(39)	-96.20(11)
S(6)-Re3-S(5)-C(58)	-176.4(8)	O(3)-Re2-N(3)-C(39)	102.70(11)
O(4)-Re3-S(6)-C(68)	-86.4(6)	S(4)-Re2-N(3)-C(39)	12(3)
O(3)-Re3-S(6)-C(68)	77.0(6)	N(4)-Re2-N(3)-C(39)	-176.50(11)
N(5)-Re3-S(6)-C(68)	133.70(18)	S(3)-Re2-N(3)-C(39)	1.60(11)
N(6)-Re3-S(6)-C(68)	1.2(6)	O(2)-Re2-N(4)-C(42)	-82.40(12)
S(5)-Re3-S(6)-C(68)	172.3(5)	O(3)-Re2-N(4)-C(42)	80.70(12)
O(3)-Re2-O(2)-Re1	-90(4)	N(3)-Re2-N(4)-C(42)	0.00(12)
N(3)-Re2-O(2)-Re1	-148(3)	S(4)-Re2-N(4)-C(42)	178.90(12)
S(4)-Re2-O(2)-Re1	40(3)	S(3)-Re2-N(4)-C(42)	-165.00(18)
N(4)-Re2-O(2)-Re1	-41(3)	O(2)-Re2-N(4)-C(49)	98.9(9)
S(3)-Re2-O(2)-Re1	132(3)	O(3)-Re2-N(4)-C(49)	-98.0(9)
O(1)-Re1-O(2)-Re2	-129(3)	N(3)-Re2-N(4)-C(49)	-178.7(9)
N(2)-Re1-O(2)-Re2	-62(3)	S(4)-Re2-N(4)-C(49)	0.2(8)
N(1)-Re1-O(2)-Re2	-172(3)	S(3)-Re2-N(4)-C(49)	16(3)
S(2)-Re1-O(2)-Re2	17(3)	O(4)-Re3-N(5)-C(52)	87.10(16)
S(1)-Re1-O(2)-Re2	106(3)	O(3)-Re3-N(5)-C(52)	-73.20(15)
O(2)-Re2-O(3)-Re3	112(12)	N(6)-Re3-N(5)-C(52)	-2.20(16)
N(3)-Re2-O(3)-Re3	171(12)	S(6)-Re3-N(5)-C(52)	-131.60(18)
S(4)-Re2-O(3)-Re3	-18(12)	S(5)-Re3-N(5)-C(52)	-170.80(16)
N(4)-Re2-O(3)-Re3	63(12)	O(4)-Re3-N(5)-C(59)	-95.20(14)
S(3)-Re2-O(3)-Re3	-110(12)	O(3)-Re3-N(5)-C(59)	104.60(14)
O(4)-Re3-O(3)-Re2	94(12)	N(6)-Re3-N(5)-C(59)	175.50(13)
N(5)-Re3-O(3)-Re2	152(12)	S(6)-Re3-N(5)-C(59)	46(2)
N(6)-Re3-O(3)-Re2	38(12)	S(5)-Re3-N(5)-C(59)	7.00(13)
S(6)-Re3-O(3)-Re2	-42(12)	O(4)-Re3-N(6)-C(69)	102.1(1)
S(5)-Re3-O(3)-Re2	-129(12)	O(3)-Re3-N(6)-C(69)	-97.0(1)
O(1)-Re1-N(1)-C(12)	-72.10(15)	N(5)-Re3-N(6)-C(69)	-169.6(1)
O(2)-Re1-N(1)-C(12)	93.10(15)	S(6)-Re3-N(6)-C(69)	-2.2(9)

Tableau A.1-5: suite

S (5) -Re3-N (6) -C (69)	-39 (2)	C (24) -C (20) -C (29) -C (28)	178.40 (14)
O (4) -Re3-N (6) -C (62)	-79.00 (12)	C (27) -C (28) -C (29) -N (2)	177.60 (14)
O (3) -Re3-N (6) -C (62)	82.00 (11)	S (2) -C (28) -C (29) -N (2)	-2.50 (19)
N (5) -Re3-N (6) -C (62)	9.40 (12)	C (27) -C (28) -C (29) -C (20)	-4 (2)
S (6) -Re3-N (6) -C (62)	176.80 (11)	S (2) -C (28) -C (29) -C (20)	175.60 (12)
S (5) -Re3-N (6) -C (62)	139.80 (14)	C (39) -N (3) -C (32) -C (33)	7 (3)
C (19) -N (1) -C (12) -C (13)	0 (3)	Re2-N (3) -C (32) -C (33)	178.20 (16)
Re1-N (1) -C (12) -C (13)	177.20 (18)	N (3) -C (32) -C (33) -C (34)	-5 (4)
N (1) -C (12) -C (13) -C (14)	3 (4)	C (32) -C (33) -C (34) -C (30)	0 (4)
C (12) -C (13) -C (14) -C (10)	-6 (4)	C (35) -C (30) -C (34) -C (33)	-180 (2)
C (15) -C (10) -C (14) -C (13)	-175 (2)	C (39) -C (30) -C (34) -C (33)	1 (3)
C (19) -C (10) -C (14) -C (13)	7 (4)	C (34) -C (30) -C (35) -C (36)	179 (2)
C (19) -C (10) -C (15) -C (16)	0 (4)	C (39) -C (30) -C (35) -C (36)	-2 (4)
C (14) -C (10) -C (15) -C (16)	-178 (2)	C (30) -C (35) -C (36) -C (37)	1 (4)
C (10) -C (15) -C (16) -C (17)	-2 (4)	C (35) -C (36) -C (37) -C (38)	1 (4)
C (15) -C (16) -C (17) -C (18)	2 (3)	C (36) -C (37) -C (38) -C (39)	-2 (3)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	0 (3)	C (36) -C (37) -C (38) -S (3)	-178.40 (16)
C (16) -C (17) -C (18) -S (1)	-177.10 (14)	Re2-S (3) -C (38) -C (37)	-179.70 (17)
Re1-S (1) -C (18) -C (19)	2.60 (16)	Re2-S (3) -C (38) -C (39)	4.60 (15)
Re1-S (1) -C (18) -C (17)	179.80 (13)	C (32) -N (3) -C (39) -C (30)	-5 (2)
C (15) -C (10) -C (19) -N (1)	179 (2)	Re2-N (3) -C (39) -C (30)	179.30 (13)
C (14) -C (10) -C (19) -N (1)	-4 (3)	C (32) -N (3) -C (39) -C (38)	176.20 (15)
C (15) -C (10) -C (19) -C (18)	2 (4)	Re2-N (3) -C (39) -C (38)	0.70 (18)
C (14) -C (10) -C (19) -C (18)	179.80 (19)	C (35) -C (30) -C (39) -N (3)	177.70 (18)
C (12) -N (1) -C (19) -C (10)	0 (3)	C (34) -C (30) -C (39) -N (3)	1 (3)
Re1-N (1) -C (19) -C (10)	-176.70 (16)	C (35) -C (30) -C (39) -C (38)	1 (3)
C (12) -N (1) -C (19) -C (18)	176.90 (17)	C (34) -C (30) -C (39) -C (38)	180.00 (17)
Re1-N (1) -C (19) -C (18)	0 (2)	C (37) -C (38) -C (39) -N (3)	-179.80 (17)
C (17) -C (18) -C (19) -C (10)	-2 (3)	S (3) -C (38) -C (39) -N (3)	-4 (2)
S (1) -C (18) -C (19) -C (10)	174.90 (15)	C (37) -C (38) -C (39) -C (30)	1 (3)
C (17) -C (18) -C (19) -N (1)	-178.90 (17)	S (3) -C (38) -C (39) -C (30)	177.60 (14)
S (1) -C (18) -C (19) -N (1)	-2 (2)	C (49) -N (4) -C (42) -C (43)	-2 (2)
C (29) -N (2) -C (22) -C (23)	3 (2)	Re2-N (4) -C (42) -C (43)	179.40 (12)
Re1-N (2) -C (22) -C (23)	-174.70 (12)	N (4) -C (42) -C (43) -C (44)	1 (3)
N (2) -C (22) -C (23) -C (24)	2 (3)	C (42) -C (43) -C (44) -C (40)	1 (3)
C (22) -C (23) -C (24) -C (20)	-7 (3)	C (49) -C (40) -C (44) -C (43)	-2 (2)
C (29) -C (20) -C (24) -C (23)	7 (3)	C (45) -C (40) -C (44) -C (43)	179.70 (16)
C (25) -C (20) -C (24) -C (23)	-174.50 (19)	C (49) -C (40) -C (45) -C (46)	1 (3)
C (29) -C (20) -C (25) -C (26)	2 (3)	C (44) -C (40) -C (45) -C (46)	179.30 (16)
C (24) -C (20) -C (25) -C (26)	-177 (2)	C (40) -C (45) -C (46) -C (47)	-4 (3)
C (20) -C (25) -C (26) -C (27)	-5 (4)	C (45) -C (46) -C (47) -C (48)	5 (3)
C (25) -C (26) -C (27) -C (28)	3 (3)	C (46) -C (47) -C (48) -C (49)	-3 (2)
C (26) -C (27) -C (28) -C (29)	1 (3)	C (46) -C (47) -C (48) -S (4)	176.60 (13)
C (26) -C (27) -C (28) -S (2)	-178.40 (15)	Re2-S (4) -C (48) -C (47)	178.50 (12)
Re1-S (2) -C (28) -C (29)	10.10 (14)	Re2-S (4) -C (48) -C (49)	-1.60 (11)
Re1-S (2) -C (28) -C (27)	-170.10 (12)	C (42) -N (4) -C (49) -C (40)	1 (2)
C (22) -N (2) -C (29) -C (20)	-4 (2)	Re2-N (4) -C (49) -C (40)	179.7 (1)
Re1-N (2) -C (29) -C (20)	174.10 (12)	C (42) -N (4) -C (49) -C (48)	180.00 (12)
C (22) -N (2) -C (29) -C (28)	174.00 (13)	Re2-N (4) -C (49) -C (48)	-1.30 (15)
Re1-N (2) -C (29) -C (28)	-7.80 (17)	C (45) -C (40) -C (49) -N (4)	179.10 (14)
C (25) -C (20) -C (29) -N (2)	179.40 (16)	C (44) -C (40) -C (49) -N (4)	1 (2)
C (24) -C (20) -C (29) -N (2)	0 (2)	C (45) -C (40) -C (49) -C (48)	0 (2)
C (25) -C (20) -C (29) -C (28)	3 (2)		

Tableau A.1-5: suite

---

C (44) -C (40) -C (49) -C (48) -178.00 (13)	C (55) -C (50) -C (59) -N (5) -177 (3)
C (47) -C (48) -C (49) -N (4) -178.10 (13)	C (54) -C (50) -C (59) -N (5) -1 (4)
S (4) -C (48) -C (49) -N (4) 2.00 (17)	C (69) -N (6) -C (62) -C (63) -2 (2)
C (47) -C (48) -C (49) -C (40) 1 (2)	Re3-N (6) -C (62) -C (63) 178.80 (12)
S (4) -C (48) -C (49) -C (40) -179.00 (11)	N (6) -C (62) -C (63) -C (64) -2 (3)
C (59) -N (5) -C (52) -C (53) 6 (3)	C (62) -C (63) -C (64) -C (60) 3 (3)
Re3-N (5) -C (52) -C (53) -176.60 (17)	C (69) -C (60) -C (64) -C (63) -2 (3)
N (5) -C (52) -C (53) -C (54) -3 (4)	C (65) -C (60) -C (64) -C (63) 179.70 (19)
C (52) -C (53) -C (54) -C (50) -2 (5)	C (69) -C (60) -C (65) -C (66) 2 (3)
C (55) -C (50) -C (54) -C (53) -180 (3)	C (64) -C (60) -C (65) -C (66) -179 (2)
C (59) -C (50) -C (54) -C (53) 4 (4)	C (60) -C (65) -C (66) -C (67) -1 (4)
C (54) -C (50) -C (55) -C (56) 177 (4)	C (65) -C (66) -C (67) -C (68) 2 (3)
C (59) -C (50) -C (55) -C (56) -7 (6)	C (66) -C (67) -C (68) -C (69) -3 (3)
C (50) -C (55) -C (56) -C (57) 4 (7)	C (66) -C (67) -C (68) -S (6) -177.70 (15)
C (55) -C (56) -C (57) -C (58) 0 (6)	Re3-S (6) -C (68) -C (67) 174.10 (13)
C (56) -C (57) -C (58) -C (59) -2 (5)	Re3-S (6) -C (68) -C (69) -0.50 (13)
C (56) -C (57) -C (58) -S (5) -178 (2)	C (65) -C (60) -C (69) -N (6) 176.60 (16)
Re3-S (5) -C (58) -C (59) 7 (2)	C (64) -C (60) -C (69) -N (6) -2 (2)
Re3-S (5) -C (58) -C (57) -177 (2)	C (65) -C (60) -C (69) -C (68) -3 (3)
C (57) -C (58) -C (59) -N (5) -178 (2)	C (64) -C (60) -C (69) -C (68) 178.50 (15)
S (5) -C (58) -C (59) -N (5) -3 (4)	C (62) -N (6) -C (69) -C (60) 4 (2)
C (57) -C (58) -C (59) -C (50) 0 (4)	Re3-N (6) -C (69) -C (60) -176.90 (12)
S (5) -C (58) -C (59) -C (50) 175.10 (17)	C (62) -N (6) -C (69) -C (68) -176.60 (13)
C (52) -N (5) -C (59) -C (58) 173 (2)	Re3-N (6) -C (69) -C (68) 2.40 (16)
Re3-N (5) -C (59) -C (58) -4 (3)	C (67) -C (68) -C (69) -C (60) 3 (2)
C (52) -N (5) -C (59) -C (50) -4 (3)	S (6) -C (68) -C (69) -C (60) 178.10 (13)
Re3-N (5) -C (59) -C (50) 178.00 (16)	C (67) -C (68) -C (69) -N (6) -176.00 (14)
C (55) -C (50) -C (59) -C (58) 5 (4)	S (6) -C (68) -C (69) -N (6) -1.20 (19)
C (54) -C (50) -C (59) -C (58) -178 (3)	

---

**Tableau A.2-1:** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ .

	Occ.	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Re (1)	1	2491 (1)	2088 (2)	299 (1)	28 (1)
Re (2)	1	2418 (1)	1496 (2)	1215 (1)	23 (1)
Re (3)	1	2422 (1)	2555 (2)	2115 (1)	28 (1)
S (1)	1	3548 (6)	4020 (9)	324 (2)	36 (2)
S (2)	1	1311 (7)	3806 (9)	309 (2)	39 (2)
S (3)	1	3499 (6)	-382 (8)	1246 (2)	30 (2)
S (4)	1	1227 (5)	-187 (8)	1227 (2)	28 (2)
S (5)	1	3461 (5)	4468 (9)	2046 (2)	31 (2)
S (6)	1	1223 (6)	4264 (9)	2061 (2)	34 (2)
O (1)	1	2474 (15)	1640 (30)	-89 (5)	32 (5)
O (2)	1	2403 (14)	1740 (20)	790 (5)	27 (5)
O (3)	1	2444 (14)	1930 (20)	1631 (5)	29 (5)
O (4)	1	2519 (14)	2360 (20)	2500 (5)	24 (4)
N (1)	1	3755 (17)	720 (30)	394 (6)	25 (5)
N (2)	1	1344 (17)	440 (30)	334 (5)	24 (5)
N (3)	1	3666 (18)	2960 (30)	1213 (6)	27 (6)
N (4)	1	1237 (16)	3120 (30)	1183 (5)	20 (5)
N (5)	1	3684 (16)	1100 (30)	2086 (5)	21 (5)
N (6)	1	1271 (16)	930 (30)	2081 (5)	18 (5)
C (10)	1	5420 (20)	610 (40)	371 (7)	31 (7)
C (12)	1	3760 (20)	-730 (40)	462 (7)	30 (7)
C (13)	1	4560 (20)	-1620 (40)	484 (7)	34 (8)
C (14)	1	5380 (20)	-980 (40)	430 (7)	32 (7)
C (15)	1	6250 (30)	1400 (40)	343 (8)	41 (8)
C (16)	1	6250 (30)	2910 (40)	295 (8)	37 (8)
C (17)	1	5410 (20)	3720 (40)	305 (8)	36 (8)
C (18)	1	4600 (20)	3000 (40)	331 (7)	31 (7)
C (19)	1	4570 (20)	1450 (40)	368 (7)	26 (7)
C (20)	1	-270 (20)	130 (40)	468 (8)	35 (8)
C (22)	1	1370 (20)	-1030 (40)	291 (8)	36 (8)
C (23)	1	640 (20)	-2020 (40)	333 (8)	35 (8)
C (24)	1	-150 (30)	-1450 (50)	433 (9)	45 (9)
C (25)	1	-1140 (30)	790 (50)	549 (9)	49 (10)
C (26)	1	-1180 (30)	2310 (40)	562 (8)	41 (9)
C (27)	1	-480 (20)	3190 (40)	491 (8)	38 (8)
C (28)	1	390 (20)	2680 (40)	415 (8)	35 (8)
C (29)	1	500 (20)	1050 (40)	405 (7)	25 (6)
C (30)	1	5360 (20)	3020 (40)	1159 (8)	35 (8)
C (32)	1	3710 (20)	4420 (40)	1233 (7)	32 (7)
C (33)	1	4500 (30)	5290 (50)	1208 (9)	47 (9)
C (34)	1	5300 (30)	4570 (60)	1161 (10)	63 (12)
C (35)	1	6160 (30)	2180 (40)	1153 (9)	43 (9)
C (36)	1	6190 (30)	680 (40)	1168 (8)	41 (9)
C (37)	1	5380 (20)	-120 (40)	1204 (8)	40 (8)
C (38)	1	4530 (20)	640 (40)	1208 (8)	35 (8)
C (39)	1	4510 (20)	2130 (40)	1192 (8)	36 (8)
C (40)	1	-350 (20)	3590 (40)	1312 (8)	36 (8)

Tableau A.2-1: suite

---

C(42)	1	1350(20)	4590(40)	1116(7)	26(7)
C(43)	1	620(30)	5640(50)	1148(9)	45(9)
C(44)	1	-200(30)	5130(50)	1251(9)	46(9)
C(45)	1	-1190(30)	2950(50)	1406(9)	53(10)
C(46)	1	-1290(30)	1490(50)	1448(9)	50(10)
C(47)	1	-560(20)	480(40)	1369(8)	40(8)
C(48)	1	270(20)	1050(40)	1287(8)	36(8)
C(49)	1	390(20)	2570(40)	1267(7)	26(7)
C(50)	1	5350(20)	1110(40)	2015(8)	37(8)
C(52)	1	3680(20)	-310(40)	2112(7)	27(7)
C(53)	1	4490(20)	-1210(40)	2077(8)	36(8)
C(54)	1	5290(30)	-510(40)	2034(8)	40(8)
C(55)	1	6150(30)	1910(50)	1988(9)	52(10)
C(56)	1	6140(30)	3420(50)	1967(9)	48(9)
C(57)	1	5300(20)	4250(40)	1985(8)	39(8)
C(58)	1	4480(20)	3500(40)	2019(8)	34(7)
C(59)	1	4510(20)	1880(40)	2040(8)	33(7)
C(60)	1	-380(20)	590(40)	2214(8)	36(8)
C(62)	1	1330(20)	-500(40)	2045(7)	26(7)
C(63)	1	580(20)	-1540(40)	2086(8)	40(8)
C(64)	1	-250(30)	-980(50)	2188(8)	44(9)
C(65)	1	-1220(30)	1270(50)	2286(9)	54(10)
C(66)	1	-1290(30)	2790(40)	2283(9)	44(9)
C(67)	1	-550(30)	3720(50)	2197(8)	41(9)
C(68)	1	270(20)	3070(40)	2145(8)	34(7)
C(69)	1	380(20)	1530(40)	2151(8)	38(8)
Re(4)	0.75	7475(2)	7316(3)	1697(1)	58(1)
O(10)	0.75	6348(18)	6920(40)	1628(7)	58(10)
O(11)	0.75	7990(20)	7480(40)	1341(7)	93(16)
O(12)	0.75	7580(20)	8970(40)	1904(9)	95(16)
O(13)	0.75	7980(20)	5930(40)	1920(9)	150(30)
Re(5)	0.25	7470(6)	6648(12)	835(3)	76(3)
O(14)	0.25	7470(70)	5510(70)	1164(13)	150(80)
O(15)	0.25	8050(50)	5810(80)	539(15)	40(20)
O(16)	0.25	7980(50)	8310(60)	936(18)	50(30)
O(17)	0.25	6370(30)	6970(100)	700(20)	210(110)

---

**Tableau A.2-2:** Coordonnées des hydrogènes ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ .

	Occ.	x	y	z	$U_{eq}$
H(12)	1	3186	-1208	498	36
H(13)	1	4521	-2664	536	41
H(14)	1	5922	-1579	431	38
H(15)	1	6814	872	358	49
H(16)	1	6811	3418	256	45
H(17)	1	5422	4791	294	44
H(22)	1	1930	-1458	226	43
H(23)	1	699	-3069	291	42
H(24)	1	-633	-2118	483	54
H(25)	1	-1665	190	592	59
H(26)	1	-1729	2770	625	50
H(27)	1	-582	4247	492	46
H(32)	1	3151	4937	1269	38
H(33)	1	4473	6353	1224	56
H(34)	1	5842	5153	1129	75
H(35)	1	6724	2714	1137	52
H(36)	1	6762	164	1155	49
H(37)	1	5397	-1183	1226	48
H(42)	1	1926	4931	1047	31
H(43)	1	700	6672	1098	54
H(44)	1	-683	5826	1282	55
H(45)	1	-1699	3597	1438	63
H(46)	1	-1844	1107	1531	60
H(47)	1	-657	-580	1374	49
H(52)	1	3121	-804	2157	32
H(53)	1	4465	-2283	2085	44
H(54)	1	5828	-1092	2015	49
H(55)	1	6717	1387	1985	62
H(56)	1	6697	3943	1939	57
H(57)	1	5304	5316	1974	47
H(62)	1	1901	-909	1987	31
H(63)	1	650	-2582	2043	48
H(64)	1	-724	-1652	2240	52
H(65)	1	-1730	670	2337	64
H(66)	1	-1849	3243	2340	52
H(67)	1	-632	4780	2176	49

**Tableau A.2-3:** Paramètres anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ .

Le facteur de déplacement anisotrope suit la formule suivante:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re (1)	31 (1)	16 (1)	38 (1)	3 (1)	-2 (1)	2 (1)
Re (2)	20 (1)	12 (1)	37 (1)	0 (1)	-4 (1)	-1 (1)
Re (3)	26 (1)	17 (1)	39 (1)	-3 (1)	-5 (1)	1 (1)
S (1)	41 (5)	15 (4)	52 (5)	4 (3)	6 (4)	1 (3)
S (2)	46 (5)	16 (4)	55 (5)	4 (3)	-6 (4)	6 (4)
S (3)	30 (4)	14 (4)	45 (4)	1 (3)	-1 (3)	7 (3)
S (4)	29 (4)	11 (4)	42 (4)	-1 (3)	-1 (3)	-11 (3)
S (5)	22 (4)	20 (4)	52 (5)	-5 (3)	2 (3)	-7 (3)
S (6)	31 (4)	14 (4)	58 (5)	-3 (3)	-2 (4)	7 (3)
Re (4)	23 (1)	23 (1)	129 (3)	-11 (1)	2 (1)	1 (1)
Re (5)	40 (5)	84 (7)	106 (7)	28 (6)	8 (5)	4 (4)



**Tableau A.2-4:** Distances [ $\text{\AA}$ ] et angles [ $^\circ$ ] pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ .

---

Re (1) -O (1)	1.65 (2)	C (25) -C (26)	1.35 (6)
Re (1) -O (2)	2.059 (19)	C (26) -C (27)	1.32 (5)
Re (1) -N (1)	2.22 (3)	C (27) -C (28)	1.39 (5)
Re (1) -N (2)	2.23 (3)	C (28) -C (29)	1.45 (5)
Re (1) -S (2)	2.299 (9)	C (30) -C (34)	1.38 (6)
Re (1) -S (1)	2.303 (9)	C (30) -C (35)	1.39 (5)
Re (2) -O (3)	1.763 (19)	C (30) -C (39)	1.47 (5)
Re (2) -O (2)	1.769 (19)	C (32) -C (33)	1.39 (5)
Re (2) -N (3)	2.24 (3)	C (33) -C (34)	1.35 (6)
Re (2) -N (4)	2.24 (2)	C (35) -C (36)	1.33 (5)
Re (2) -S (4)	2.290 (7)	C (36) -C (37)	1.40 (5)
Re (2) -S (3)	2.293 (7)	C (37) -C (38)	1.41 (5)
Re (3) -O (4)	1.599 (19)	C (38) -C (39)	1.32 (5)
Re (3) -O (3)	2.079 (19)	C (40) -C (44)	1.41 (5)
Re (3) -N (6)	2.21 (2)	C (40) -C (49)	1.42 (5)
Re (3) -N (5)	2.25 (2)	C (40) -C (45)	1.42 (5)
Re (3) -S (5)	2.299 (8)	C (42) -C (43)	1.43 (5)
Re (3) -S (6)	2.316 (8)	C (43) -C (44)	1.36 (5)
S (1) -C (18)	1.78 (3)	C (45) -C (46)	1.31 (6)
S (2) -C (28)	1.75 (4)	C (46) -C (47)	1.44 (5)
S (3) -C (38)	1.76 (4)	C (47) -C (48)	1.37 (5)
S (4) -C (48)	1.80 (4)	C (48) -C (49)	1.36 (5)
S (5) -C (58)	1.72 (4)	C (50) -C (55)	1.37 (5)
S (6) -C (68)	1.79 (4)	C (50) -C (59)	1.40 (5)
N (1) -C (12)	1.32 (4)	C (50) -C (54)	1.44 (5)
N (1) -C (19)	1.36 (4)	C (52) -C (53)	1.44 (5)
N (2) -C (22)	1.32 (4)	C (53) -C (54)	1.33 (5)
N (2) -C (29)	1.39 (4)	C (55) -C (56)	1.34 (6)
N (3) -C (32)	1.29 (4)	C (56) -C (57)	1.44 (5)
N (3) -C (39)	1.44 (4)	C (57) -C (58)	1.38 (5)
N (4) -C (42)	1.34 (4)	C (58) -C (59)	1.44 (5)
N (4) -C (49)	1.38 (4)	C (60) -C (64)	1.41 (5)
N (5) -C (52)	1.26 (4)	C (60) -C (69)	1.41 (5)
N (5) -C (59)	1.41 (4)	C (60) -C (65)	1.41 (5)
N (6) -C (62)	1.28 (4)	C (62) -C (63)	1.44 (5)
N (6) -C (69)	1.44 (4)	C (63) -C (64)	1.38 (5)
C (10) -C (15)	1.41 (5)	C (65) -C (66)	1.35 (6)
C (10) -C (14)	1.43 (5)	C (66) -C (67)	1.41 (5)
C (10) -C (19)	1.44 (4)	C (67) -C (68)	1.35 (5)
C (12) -C (13)	1.41 (5)	C (68) -C (69)	1.38 (5)
C (13) -C (14)	1.35 (5)	Re (4) -O (11)	1.69 (3)
C (15) -C (16)	1.35 (5)	Re (4) -O (13)	1.69 (3)
C (16) -C (17)	1.42 (5)	Re (4) -O (10)	1.69 (3)
C (17) -C (18)	1.36 (5)	Re (4) -O (12)	1.70 (3)
C (18) -C (19)	1.39 (5)	O (11) -O (16)	1.83 (8)
C (20) -C (24)	1.42 (5)	O (11) -Re (5)	2.32 (3)
C (20) -C (29)	1.42 (5)	Re (5) -O (16)	1.69 (3)
C (20) -C (25)	1.45 (5)	Re (5) -O (15)	1.69 (3)
C (22) -C (23)	1.39 (5)	Re (5) -O (14)	1.69 (3)
C (23) -C (24)	1.33 (5)	Re (5) -O (17)	1.69 (3)

---

Tableau A.2-4: suite

O (1) -Re1-O (2)	157.2 (1)	C (12) -N (1) -C (19)	119 (3)
O (1) -Re1-N (1)	91.2 (1)	C (12) -N (1) -Re1	124 (2)
O (2) -Re1-N (1)	80.3 (8)	C (19) -N (1) -Re1	117 (2)
O (1) -Re1-N (2)	85.7 (1)	C (22) -N (2) -C (29)	116 (3)
O (2) -Re1-N (2)	76.3 (8)	C (22) -N (2) -Re1	128 (2)
N (1) -Re1-N (2)	104.4 (9)	C (29) -N (2) -Re1	115.40 (19)
O (1) -Re1-S (2)	101.1 (8)	C (32) -N (3) -C (39)	118 (3)
O (2) -Re1-S (2)	90.3 (6)	C (32) -N (3) -Re2	128 (2)
N (1) -Re1-S (2)	166.3 (7)	C (39) -N (3) -Re2	114 (2)
N (2) -Re1-S (2)	82.6 (7)	C (42) -N (4) -C (49)	121 (3)
O (1) -Re1-S (1)	101.8 (8)	C (42) -N (4) -Re2	122 (2)
O (2) -Re1-S (1)	97.8 (6)	C (49) -N (4) -Re2	116.40 (19)
N (1) -Re1-S (1)	81.3 (7)	C (52) -N (5) -C (59)	120 (3)
N (2) -Re1-S (1)	170.7 (7)	C (52) -N (5) -Re3	124 (2)
S (2) -Re1-S (1)	90.3 (3)	C (59) -N (5) -Re3	116 (2)
O (3) -Re2-O (2)	160.3 (1)	C (62) -N (6) -C (69)	117 (3)
O (3) -Re2-N (3)	83.7 (9)	C (62) -N (6) -Re3	127 (2)
O (2) -Re2-N (3)	84.4 (9)	C (69) -N (6) -Re3	116 (2)
O (3) -Re2-N (4)	84.5 (9)	C (15) -C (10) -C (14)	123 (3)
O (2) -Re2-N (4)	83.3 (9)	C (15) -C (10) -C (19)	119 (3)
N (3) -Re2-N (4)	104.4 (9)	C (14) -C (10) -C (19)	118 (3)
O (3) -Re2-S (4)	96.1 (7)	N (1) -C (12) -C (13)	124 (3)
O (2) -Re2-S (4)	97.2 (7)	C (14) -C (13) -C (12)	119 (3)
N (3) -Re2-S (4)	174.7 (7)	C (13) -C (14) -C (10)	119 (3)
N (4) -Re2-S (4)	80.9 (6)	C (16) -C (15) -C (10)	121 (4)
O (3) -Re2-S (3)	96.6 (7)	C (15) -C (16) -C (17)	119 (4)
O (2) -Re2-S (3)	97.3 (7)	C (18) -C (17) -C (16)	121 (3)
N (3) -Re2-S (3)	82.2 (7)	C (17) -C (18) -C (19)	120 (3)
N (4) -Re2-S (3)	173.4 (6)	C (17) -C (18) -S (1)	121 (3)
S (4) -Re2-S (3)	92.6 (3)	C (19) -C (18) -S (1)	119 (3)
O (4) -Re3-O (3)	157.5 (1)	N (1) -C (19) -C (18)	120 (3)
O (4) -Re3-N (6)	91.7 (9)	N (1) -C (19) -C (10)	121 (3)
O (3) -Re3-N (6)	78.8 (8)	C (18) -C (19) -C (10)	119 (3)
O (4) -Re3-N (5)	87.3 (9)	C (24) -C (20) -C (29)	117 (3)
O (3) -Re3-N (5)	75.6 (8)	C (24) -C (20) -C (25)	123 (4)
N (6) -Re3-N (5)	104.0 (9)	C (29) -C (20) -C (25)	121 (3)
O (4) -Re3-S (5)	99.9 (8)	N (2) -C (22) -C (23)	126 (3)
O (3) -Re3-S (5)	92.3 (6)	C (24) -C (23) -C (22)	118 (4)
N (6) -Re3-S (5)	166.9 (6)	C (23) -C (24) -C (20)	121 (4)
N (5) -Re3-S (5)	82.6 (7)	C (26) -C (25) -C (20)	117 (4)
O (4) -Re3-S (6)	101.7 (8)	C (27) -C (26) -C (25)	124 (4)
O (3) -Re3-S (6)	97.0 (6)	C (26) -C (27) -C (28)	125 (4)
N (6) -Re3-S (6)	81.6 (6)	C (27) -C (28) -C (29)	116 (3)
N (5) -Re3-S (6)	169.4 (6)	C (27) -C (28) -S (2)	126 (3)
S (5) -Re3-S (6)	90.2 (3)	C (29) -C (28) -S (2)	118 (3)
C (18) -S (1) -Re1	101.30 (12)	N (2) -C (29) -C (20)	122 (3)
C (28) -S (2) -Re1	102.20 (12)	N (2) -C (29) -C (28)	120 (3)
C (38) -S (3) -Re2	101.80 (12)	C (20) -C (29) -C (28)	119 (3)
C (48) -S (4) -Re2	101.20 (12)	C (34) -C (30) -C (35)	125 (4)
C (58) -S (5) -Re3	102.30 (12)	C (34) -C (30) -C (39)	119 (4)
C (68) -S (6) -Re3	100.60 (12)	C (35) -C (30) -C (39)	115 (3)
Re2-O (2) -Re1	175.50 (12)	N (3) -C (32) -C (33)	126 (3)
Re2-O (3) -Re3	176.40 (13)	C (34) -C (33) -C (32)	119 (4)

Tableau A.2-4: suite

---

C(33)-C(34)-C(30)	121(4)	C(50)-C(59)-C(58)	121(3)
C(36)-C(35)-C(30)	124(4)	N(5)-C(59)-C(58)	118(3)
C(35)-C(36)-C(37)	119(4)	C(64)-C(60)-C(69)	117(3)
C(36)-C(37)-C(38)	121(4)	C(64)-C(60)-C(65)	124(4)
C(39)-C(38)-C(37)	119(3)	C(69)-C(60)-C(65)	119(4)
C(39)-C(38)-S(3)	120(3)	N(6)-C(62)-C(63)	124(3)
C(37)-C(38)-S(3)	120(3)	C(64)-C(63)-C(62)	119(4)
C(38)-C(39)-N(3)	121(3)	C(63)-C(64)-C(60)	120(4)
C(38)-C(39)-C(30)	121(3)	C(66)-C(65)-C(60)	119(4)
N(3)-C(39)-C(30)	117(3)	C(65)-C(66)-C(67)	122(4)
C(44)-C(40)-C(49)	118(3)	C(68)-C(67)-C(66)	119(4)
C(44)-C(40)-C(45)	125(4)	C(67)-C(68)-C(69)	121(4)
C(49)-C(40)-C(45)	117(3)	C(67)-C(68)-S(6)	119(3)
N(4)-C(42)-C(43)	121(3)	C(69)-C(68)-S(6)	120(3)
C(44)-C(43)-C(42)	119(4)	C(68)-C(69)-C(60)	120(3)
C(43)-C(44)-C(40)	121(4)	C(68)-C(69)-N(6)	118(3)
C(46)-C(45)-C(40)	122(4)	C(60)-C(69)-N(6)	122(3)
C(45)-C(46)-C(47)	120(4)	O(11)-Re4-O(13)	109.8(1)
C(48)-C(47)-C(46)	120(4)	O(11)-Re4-O(10)	109.7(9)
C(49)-C(48)-C(47)	120(3)	O(13)-Re4-O(10)	109.9(9)
C(49)-C(48)-S(4)	120(3)	O(11)-Re4-O(12)	109.2(9)
C(47)-C(48)-S(4)	120(3)	O(13)-Re4-O(12)	109.2(9)
C(48)-C(49)-N(4)	119(3)	O(10)-Re4-O(12)	109.1(9)
C(48)-C(49)-C(40)	121(3)	Re4-O(11)-O(16)	148(3)
N(4)-C(49)-C(40)	120(3)	Re4-O(11)-Re5	128.00(17)
C(55)-C(50)-C(59)	120(4)	O(16)-O(11)-Re5	46.30(14)
C(55)-C(50)-C(54)	125(4)	O(16)-Re5-O(15)	109.5(1)
C(59)-C(50)-C(54)	115(3)	O(16)-Re5-O(14)	109.5(1)
N(5)-C(52)-C(53)	123(3)	O(15)-Re5-O(14)	109.5(1)
C(54)-C(53)-C(52)	118(3)	O(16)-Re5-O(17)	109.4(1)
C(53)-C(54)-C(50)	122(4)	O(15)-Re5-O(17)	109.4(1)
C(56)-C(55)-C(50)	121(4)	O(14)-Re5-O(17)	109.4(1)
C(55)-C(56)-C(57)	121(4)	O(16)-Re5-O(11)	51(3)
C(58)-C(57)-C(56)	120(4)	O(15)-Re5-O(11)	129(3)
C(57)-C(58)-C(59)	117(3)	O(14)-Re5-O(11)	58(3)
C(57)-C(58)-S(5)	121(3)	O(17)-Re5-O(11)	121(3)
C(59)-C(58)-S(5)	122(3)	Re5-O(16)-O(11)	82(3)
C(50)-C(59)-N(5)	122(3)		

---

Tableau A.2-5: Angles de torsion [ $^{\circ}$ ] pour  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{ReO}_4$ .

O(1)-Re1-S(1)-C(18)	-80.00(13)	S(2)-Re1-N(1)-C(12)	118(3)
O(2)-Re1-S(1)-C(18)	88.20(12)	S(1)-Re1-N(1)-C(12)	171(2)
N(1)-Re1-S(1)-C(18)	9.30(12)	O(1)-Re1-N(1)-C(19)	90(2)
N(2)-Re1-S(1)-C(18)	138(4)	O(2)-Re1-N(1)-C(19)	-111(2)
S(2)-Re1-S(1)-C(18)	178.50(11)	N(2)-Re1-N(1)-C(19)	176(2)
O(1)-Re1-S(2)-C(28)	95.10(14)	S(2)-Re1-N(1)-C(19)	-64(4)
O(2)-Re1-S(2)-C(28)	-65.10(13)	S(1)-Re1-N(1)-C(19)	-11.20(19)
N(1)-Re1-S(2)-C(28)	-111(3)	O(1)-Re1-N(2)-C(22)	66(3)
N(2)-Re1-S(2)-C(28)	11.00(13)	O(2)-Re1-N(2)-C(22)	-100(3)
S(1)-Re1-S(2)-C(28)	-162.90(12)	N(1)-Re1-N(2)-C(22)	-24(3)
O(3)-Re2-S(3)-C(38)	-88.00(13)	S(2)-Re1-N(2)-C(22)	168(3)
O(2)-Re2-S(3)-C(38)	78.00(13)	S(1)-Re1-N(2)-C(22)	-151(3)
N(3)-Re2-S(3)-C(38)	-5.30(13)	O(1)-Re1-N(2)-C(29)	-113(2)
N(4)-Re2-S(3)-C(38)	173(5)	O(2)-Re1-N(2)-C(29)	80.90(19)
S(4)-Re2-S(3)-C(38)	175.60(11)	N(1)-Re1-N(2)-C(29)	156.90(19)
O(3)-Re2-S(4)-C(48)	72.00(13)	S(2)-Re1-N(2)-C(29)	-11.20(18)
O(2)-Re2-S(4)-C(48)	-93.40(13)	S(1)-Re1-N(2)-C(29)	30(5)
N(3)-Re2-S(4)-C(48)	160(7)	O(3)-Re2-N(3)-C(32)	-74(3)
N(4)-Re2-S(4)-C(48)	-11.40(12)	O(2)-Re2-N(3)-C(32)	90(3)
S(3)-Re2-S(4)-C(48)	168.90(11)	N(4)-Re2-N(3)-C(32)	8(3)
O(4)-Re3-S(5)-C(58)	85.90(14)	S(4)-Re2-N(3)-C(32)	-162(6)
O(3)-Re3-S(5)-C(58)	-75.20(13)	S(3)-Re2-N(3)-C(32)	-172(3)
N(6)-Re3-S(5)-C(58)	-122(3)	O(3)-Re2-N(3)-C(39)	105(2)
N(5)-Re3-S(5)-C(58)	0.00(12)	O(2)-Re2-N(3)-C(39)	-91(2)
S(6)-Re3-S(5)-C(58)	-172.20(11)	N(4)-Re2-N(3)-C(39)	-172.70(19)
O(4)-Re3-S(6)-C(68)	-74.70(13)	S(4)-Re2-N(3)-C(39)	16(8)
O(3)-Re3-S(6)-C(68)	92.80(13)	S(3)-Re2-N(3)-C(39)	7.10(19)
N(6)-Re3-S(6)-C(68)	15.40(12)	O(3)-Re2-N(4)-C(42)	93(2)
N(5)-Re3-S(6)-C(68)	138(4)	O(2)-Re2-N(4)-C(42)	-72(2)
S(5)-Re3-S(6)-C(68)	-174.80(11)	N(3)-Re2-N(4)-C(42)	11(2)
O(3)-Re2-O(2)-Re1	69(17)	S(4)-Re2-N(4)-C(42)	-170(2)
N(3)-Re2-O(2)-Re1	16(16)	S(3)-Re2-N(4)-C(42)	-167(4)
N(4)-Re2-O(2)-Re1	122(17)	O(3)-Re2-N(4)-C(49)	-81(2)
S(4)-Re2-O(2)-Re1	-159(16)	O(2)-Re2-N(4)-C(49)	115(2)
S(3)-Re2-O(2)-Re1	-65(16)	N(3)-Re2-N(4)-C(49)	-163.00(19)
O(1)-Re1-O(2)-Re2	120(16)	S(4)-Re2-N(4)-C(49)	16.20(18)
N(1)-Re1-O(2)-Re2	50(16)	S(3)-Re2-N(4)-C(49)	19(6)
N(2)-Re1-O(2)-Re2	158(17)	O(4)-Re3-N(5)-C(52)	78(2)
S(2)-Re1-O(2)-Re2	-120(16)	O(3)-Re3-N(5)-C(52)	-87(2)
S(1)-Re1-O(2)-Re2	-29(17)	N(6)-Re3-N(5)-C(52)	-13(2)
O(2)-Re2-O(3)-Re3	38(23)	S(5)-Re3-N(5)-C(52)	179(2)
N(3)-Re2-O(3)-Re3	91(21)	S(6)-Re3-N(5)-C(52)	-134(3)
N(4)-Re2-O(3)-Re3	-14(21)	O(4)-Re3-N(5)-C(59)	-100(2)
S(4)-Re2-O(3)-Re3	-94(21)	O(3)-Re3-N(5)-C(59)	94(2)
S(3)-Re2-O(3)-Re3	172(21)	N(6)-Re3-N(5)-C(59)	168.40(19)
O(4)-Re3-O(3)-Re2	159(20)	S(5)-Re3-N(5)-C(59)	-0.20(19)
N(6)-Re3-O(3)-Re2	93(21)	S(6)-Re3-N(5)-C(59)	48(5)
N(5)-Re3-O(3)-Re2	-159(21)	O(4)-Re3-N(6)-C(62)	-89(2)
S(5)-Re3-O(3)-Re2	-77(21)	O(3)-Re3-N(6)-C(62)	70(2)
S(6)-Re3-O(3)-Re2	13(21)	N(5)-Re3-N(6)-C(62)	-1(2)
O(1)-Re1-N(1)-C(12)	-87(2)	S(5)-Re3-N(6)-C(62)	118(3)
O(2)-Re1-N(1)-C(12)	71(2)	S(6)-Re3-N(6)-C(62)	169(2)
N(2)-Re1-N(1)-C(12)	-2(2)		

Tableau A.2-5: suite

O(4)-Re3-N(6)-C(69)	82(2)	C(27)-C(28)-C(29)-N(2)	-179(3)
O(3)-Re3-N(6)-C(69)	-119(2)	S(2)-C(28)-C(29)-N(2)	4(4)
N(5)-Re3-N(6)-C(69)	169.50(19)	C(27)-C(28)-C(29)-C(20)	1(4)
S(5)-Re3-N(6)-C(69)	-71(4)	S(2)-C(28)-C(29)-C(20)	-176(2)
S(6)-Re3-N(6)-C(69)	-19.70(19)	C(39)-N(3)-C(32)-C(33)	6(5)
C(19)-N(1)-C(12)-C(13)	-5(4)	Re2-N(3)-C(32)-C(33)	-175(2)
Re1-N(1)-C(12)-C(13)	172(2)	N(3)-C(32)-C(33)-C(34)	-1(6)
N(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-1(5)	C(32)-C(33)-C(34)-C(30)	-4(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(10)	4(5)	C(35)-C(30)-C(34)-C(33)	-172(4)
C(15)-C(10)-C(14)-C(13)	174(3)	C(39)-C(30)-C(34)-C(33)	3(6)
C(19)-C(10)-C(14)-C(13)	-1(4)	C(34)-C(30)-C(35)-C(36)	176(4)
C(14)-C(10)-C(15)-C(16)	-178(3)	C(39)-C(30)-C(35)-C(36)	1(5)
C(19)-C(10)-C(15)-C(16)	-4(5)	C(30)-C(35)-C(36)-C(37)	-2(6)
C(10)-C(15)-C(16)-C(17)	6(5)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	3(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-6(5)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-3(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	4(5)	C(36)-C(37)-C(38)-S(3)	179(3)
C(16)-C(17)-C(18)-S(1)	-177(2)	Re2-S(3)-C(38)-C(39)	4(3)
Re1-S(1)-C(18)-C(17)	172(3)	Re2-S(3)-C(38)-C(37)	-178(3)
Re1-S(1)-C(18)-C(19)	-9(3)	C(37)-C(38)-C(39)-N(3)	-177(3)
C(12)-N(1)-C(19)-C(18)	-173(3)	S(3)-C(38)-C(39)-N(3)	2(5)
Re1-N(1)-C(19)-C(18)	9(4)	C(37)-C(38)-C(39)-C(30)	2(5)
C(12)-N(1)-C(19)-C(10)	8(4)	S(3)-C(38)-C(39)-C(30)	-180(2)
Re1-N(1)-C(19)-C(10)	-170(2)	C(32)-N(3)-C(39)-C(38)	172(3)
C(17)-C(18)-C(19)-N(1)	-180(3)	Re2-N(3)-C(39)-C(38)	-7(4)
S(1)-C(18)-C(19)-N(1)	1(4)	C(32)-N(3)-C(39)-C(30)	-6(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(10)	-2(5)	Re2-N(3)-C(39)-C(30)	175(2)
S(1)-C(18)-C(19)-C(10)	179(2)	C(34)-C(30)-C(39)-C(38)	-177(4)
C(15)-C(10)-C(19)-N(1)	180(3)	C(35)-C(30)-C(39)-C(38)	-1(5)
C(14)-C(10)-C(19)-N(1)	-5(4)	C(34)-C(30)-C(39)-N(3)	2(5)
C(15)-C(10)-C(19)-C(18)	1(4)	C(35)-C(30)-C(39)-N(3)	177(3)
C(14)-C(10)-C(19)-C(18)	176(3)	C(49)-N(4)-C(42)-C(43)	4(4)
C(29)-N(2)-C(22)-C(23)	-5(5)	Re2-N(4)-C(42)-C(43)	-170(2)
Re1-N(2)-C(22)-C(23)	176(2)	N(4)-C(42)-C(43)-C(44)	1(5)
N(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-2(5)	C(42)-C(43)-C(44)-C(40)	-3(5)
C(22)-C(23)-C(24)-C(20)	6(5)	C(49)-C(40)-C(44)-C(43)	1(5)
C(29)-C(20)-C(24)-C(23)	-3(5)	C(45)-C(40)-C(44)-C(43)	-177(4)
C(25)-C(20)-C(24)-C(23)	174(3)	C(44)-C(40)-C(45)-C(46)	178(4)
C(24)-C(20)-C(25)-C(26)	-177(3)	C(49)-C(40)-C(45)-C(46)	0(5)
C(29)-C(20)-C(25)-C(26)	0(5)	C(40)-C(45)-C(46)-C(47)	-6(6)
C(20)-C(25)-C(26)-C(27)	3(6)	C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	8(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-4(6)	C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	-3(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	2(5)	C(46)-C(47)-C(48)-S(4)	174(3)
C(26)-C(27)-C(28)-S(2)	178(3)	Re2-S(4)-C(48)-C(49)	9(3)
Re1-S(2)-C(28)-C(27)	172(3)	Re2-S(4)-C(48)-C(47)	-168(3)
Re1-S(2)-C(28)-C(29)	-12(3)	C(47)-C(48)-C(49)-N(4)	-180(3)
C(22)-N(2)-C(29)-C(20)	8(4)	S(4)-C(48)-C(49)-N(4)	3(4)
Re1-N(2)-C(29)-C(20)	-173(2)	C(47)-C(48)-C(49)-C(40)	-3(5)
C(22)-N(2)-C(29)-C(28)	-172(3)	S(4)-C(48)-C(49)-C(40)	180(2)
Re1-N(2)-C(29)-C(28)	7(3)	C(42)-N(4)-C(49)-C(48)	171(3)
C(24)-C(20)-C(29)-N(2)	-4(5)	Re2-N(4)-C(49)-C(48)	-15(4)
C(25)-C(20)-C(29)-N(2)	179(3)	C(42)-N(4)-C(49)-C(40)	-6(4)
C(24)-C(20)-C(29)-C(28)	176(3)	Re2-N(4)-C(49)-C(40)	168(2)
C(25)-C(20)-C(29)-C(28)	-2(5)		

Tableau A.2-5: suite

---

C (44) -C (40) -C (49) -C (48)	-173 (3)	C (69) -C (60) -C (65) -C (66)	2 (5)
C (45) -C (40) -C (49) -C (48)	5 (5)	C (60) -C (65) -C (66) -C (67)	2 (6)
C (44) -C (40) -C (49) -N (4)	4 (5)	C (65) -C (66) -C (67) -C (68)	-6 (6)
C (45) -C (40) -C (49) -N (4)	-179 (3)	C (66) -C (67) -C (68) -C (69)	5 (5)
C (59) -N (5) -C (52) -C (53)	-4 (4)	C (66) -C (67) -C (68) -S (6)	-176 (3)
Re3-N (5) -C (52) -C (53)	177 (2)	Re3-S (6) -C (68) -C (67)	168 (3)
N (5) -C (52) -C (53) -C (54)	4 (5)	Re3-S (6) -C (68) -C (69)	-13 (3)
C (52) -C (53) -C (54) -C (50)	-1 (5)	C (67) -C (68) -C (69) -C (60)	0 (5)
C (55) -C (50) -C (54) -C (53)	176 (3)	S (6) -C (68) -C (69) -C (60)	-179 (2)
C (59) -C (50) -C (54) -C (53)	-1 (5)	C (67) -C (68) -C (69) -N (6)	178 (3)
C (59) -C (50) -C (55) -C (56)	-4 (6)	S (6) -C (68) -C (69) -N (6)	-1 (4)
C (54) -C (50) -C (55) -C (56)	179 (4)	C (64) -C (60) -C (69) -C (68)	174 (3)
C (50) -C (55) -C (56) -C (57)	3 (6)	C (65) -C (60) -C (69) -C (68)	-3 (5)
C (55) -C (56) -C (57) -C (58)	-1 (6)	C (64) -C (60) -C (69) -N (6)	-4 (5)
C (56) -C (57) -C (58) -C (59)	1 (5)	C (65) -C (60) -C (69) -N (6)	179 (3)
C (56) -C (57) -C (58) -S (5)	179 (3)	C (62) -N (6) -C (69) -C (68)	-171 (3)
Re3-S (5) -C (58) -C (57)	-178 (3)	Re3-N (6) -C (69) -C (68)	17 (4)
Re3-S (5) -C (58) -C (59)	0 (3)	C (62) -N (6) -C (69) -C (60)	7 (4)
C (55) -C (50) -C (59) -N (5)	-177 (3)	Re3-N (6) -C (69) -C (60)	-165 (3)
C (54) -C (50) -C (59) -N (5)	1 (5)	O (13) -Re4-O (11) -O (16)	169 (4)
C (55) -C (50) -C (59) -C (58)	4 (5)	O (10) -Re4-O (11) -O (16)	49 (5)
C (54) -C (50) -C (59) -C (58)	-179 (3)	O (12) -Re4-O (11) -O (16)	-71 (5)
C (52) -N (5) -C (59) -C (50)	2 (4)	O (13) -Re4-O (11) -Re5	103 (3)
Re3-N (5) -C (59) -C (50)	-180 (2)	O (10) -Re4-O (11) -Re5	-17 (3)
C (52) -N (5) -C (59) -C (58)	-179 (3)	O (12) -Re4-O (11) -Re5	-137 (3)
Re3-N (5) -C (59) -C (58)	0 (4)	Re4-O (11) -Re5-O (16)	137 (5)
C (57) -C (58) -C (59) -C (50)	-2 (5)	Re4-O (11) -Re5-O (15)	-139 (4)
S (5) -C (58) -C (59) -C (50)	179 (2)	O (16) -O (11) -Re5-O (15)	84 (4)
C (57) -C (58) -C (59) -N (5)	178 (3)	Re4-O (11) -Re5-O (14)	-49 (4)
S (5) -C (58) -C (59) -N (5)	0 (4)	O (16) -O (11) -Re5-O (14)	174 (4)
C (69) -N (6) -C (62) -C (63)	-3 (4)	Re4-O (11) -Re5-O (17)	46 (5)
Re3-N (6) -C (62) -C (63)	167 (2)	O (16) -O (11) -Re5-O (17)	-91 (3)
N (6) -C (62) -C (63) -C (64)	-4 (5)	O (15) -Re5-O (16) -O (11)	-125 (4)
C (62) -C (63) -C (64) -C (60)	7 (5)	O (14) -Re5-O (16) -O (11)	-5 (4)
C (69) -C (60) -C (64) -C (63)	-4 (5)	O (17) -Re5-O (16) -O (11)	115 (4)
C (65) -C (60) -C (64) -C (63)	174 (3)	Re4-O (11) -O (16) -Re5	-95 (5)
C (64) -C (60) -C (65) -C (66)	-175 (4)		

---

**Tableau A.3-1:** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .

	x	y	z	$U_{eq}$
Re (1)	4983 (1)	911 (1)	2463 (1)	38 (1)
Cl (1)	6538 (3)	2422 (3)	2520 (2)	48 (1)
S (1)	4065 (3)	1897 (3)	3449 (2)	44 (1)
S (2)	4060 (3)	2104 (3)	1487 (2)	57 (1)
O (1)	4361 (7)	-422 (9)	2397 (5)	51 (2)
N (1)	6075 (8)	391 (9)	3547 (6)	38 (2)
N (2)	5933 (9)	389 (10)	1390 (5)	47 (3)
C (1)	6931 (11)	-330 (12)	3519 (8)	53 (3)
C (2)	7642 (12)	-661 (13)	4198 (9)	56 (4)
C (3)	7506 (12)	-164 (12)	4939 (9)	52 (3)
C (4)	6587 (11)	645 (12)	5002 (7)	43 (3)
C (5)	6391 (14)	1217 (12)	5761 (8)	53 (3)
C (6)	5470 (14)	1966 (11)	5792 (8)	53 (3)
C (7)	4749 (13)	2171 (12)	5086 (7)	49 (3)
C (8)	4946 (11)	1653 (10)	4336 (7)	38 (3)
C (9)	5871 (11)	889 (10)	4296 (7)	39 (3)
C (10)	6601 (12)	-542 (13)	1360 (9)	59 (4)
C (11)	7244 (14)	-821 (17)	683 (12)	86 (7)
C (12)	7182 (18)	-70 (20)	20 (11)	97 (8)
C (13)	6467 (16)	885 (19)	12 (9)	84 (7)
C (14)	6320 (20)	1680 (20)	-648 (10)	101 (8)
C (15)	5550 (20)	2530 (20)	-695 (11)	104 (9)
C (16)	4841 (16)	2735 (17)	2 (9)	79 (6)
C (17)	4951 (14)	1981 (16)	687 (9)	71 (5)
C (18)	5797 (12)	1074 (15)	692 (7)	57 (4)
Cl (20)	3509 (4)	5468 (5)	2477 (3)	79 (1)
Cl (21)	4836 (3)	4897 (3)	3971 (2)	63 (1)
Cl (22)	5928 (4)	5909 (3)	2619 (3)	65 (1)
C (20)	4829 (11)	4967 (13)	2899 (8)	49 (3)

**Tableau A.3-2:** Coordonnées des hydrogènes ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .

	x	y	z	$U_{eq}$
H(1)	7081	-651	3005	64
H(2)	8213	-1229	4139	67
H(3)	7999	-345	5397	63
H(5)	6879	1087	6231	63
H(6)	5323	2341	6289	64
H(7)	4119	2672	5122	59
H(10)	6656	-1054	1816	71
H(11)	7701	-1504	689	103
H(12)	7628	-211	-426	116
H(14)	6798	1601	-1083	122
H(15)	5453	2996	-1171	125
H(16)	4322	3368	-13	95
H(20)	4967	4159	2685	59



**Tableau A.3-3:** Paramètres anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .

Le facteur de déplacement anisotrope suit la formule suivante:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re (1)	38 (1)	52 (1)	25 (1)	-2 (1)	7 (1)	-4 (1)
Cl (1)	49 (2)	52 (2)	43 (2)	-1 (1)	10 (1)	-8 (1)
S (1)	40 (2)	59 (2)	32 (2)	-1 (1)	4 (1)	4 (1)
S (2)	61 (2)	68 (2)	42 (2)	11 (2)	-6 (2)	-2 (2)
O (1)	46 (5)	79 (6)	30 (5)	-7 (4)	9 (4)	1 (5)
N (1)	37 (5)	48 (6)	31 (5)	1 (4)	8 (4)	-2 (4)
N (2)	43 (5)	76 (8)	20 (5)	-15 (4)	-1 (4)	-6 (5)
C (1)	49 (7)	74 (10)	37 (7)	4 (6)	7 (6)	5 (7)
C (2)	45 (7)	82 (10)	41 (8)	6 (6)	1 (6)	14 (7)
C (3)	48 (7)	63 (9)	46 (8)	16 (6)	3 (6)	7 (7)
C (4)	44 (6)	62 (8)	21 (6)	3 (5)	-5 (5)	-7 (6)
C (5)	77 (10)	50 (8)	30 (7)	0 (5)	-9 (6)	-20 (7)
C (6)	82 (10)	42 (7)	36 (7)	2 (5)	9 (7)	-4 (7)
C (7)	60 (8)	57 (8)	33 (6)	-5 (5)	15 (6)	-9 (7)
C (8)	53 (7)	28 (6)	33 (6)	-5 (4)	7 (5)	-8 (5)
C (9)	44 (7)	46 (7)	30 (6)	2 (4)	13 (5)	-11 (5)
C (10)	56 (8)	70 (9)	54 (9)	-32 (7)	10 (7)	-12 (8)
C (11)	53 (9)	120 (16)	88 (15)	-70 (12)	24 (10)	-10 (10)
C (12)	94 (15)	140 (20)	58 (11)	-62 (12)	45 (11)	-61 (15)
C (13)	77 (12)	147 (18)	31 (8)	-34 (9)	23 (8)	-71 (12)
C (14)	118 (17)	170 (20)	19 (8)	10 (10)	-2 (9)	-68 (17)
C (15)	132 (19)	142 (19)	34 (9)	24 (11)	-19 (11)	-92 (16)
C (16)	91 (12)	102 (14)	41 (9)	27 (8)	-25 (8)	-41 (10)
C (17)	65 (10)	110 (14)	36 (8)	18 (8)	-6 (7)	-36 (10)
C (18)	46 (7)	109 (12)	16 (6)	-10 (6)	-1 (5)	-32 (8)
Cl (20)	56 (2)	107 (3)	72 (3)	1 (2)	-9 (2)	14 (2)
Cl (21)	78 (2)	71 (2)	40 (2)	3 (2)	10 (2)	-2 (2)
Cl (22)	58 (2)	70 (3)	68 (2)	14 (2)	25 (2)	4 (2)
C (20)	45 (7)	63 (9)	41 (7)	5 (6)	14 (5)	13 (6)

**Tableau A.3-4:** Distances [Å] et angles [°] pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .

Re (1) - O (1)	1.67 (1)	C (5) - C (6)	1.38 (2)
Re (1) - N (1)	2.198 (10)	C (6) - C (7)	1.41 (2)
Re (1) - N (2)	2.219 (9)	C (7) - C (8)	1.387 (16)
Re (1) - S (1)	2.287 (3)	C (8) - C (9)	1.396 (17)
Re (1) - S (2)	2.302 (3)	C (10) - C (11)	1.416 (19)
Re (1) - Cl (1)	2.502 (3)	C (11) - C (12)	1.37 (3)
S (1) - C (8)	1.749 (13)	C (12) - C (13)	1.37 (3)
S (2) - C (17)	1.738 (17)	C (13) - C (14)	1.40 (3)
N (1) - C (1)	1.301 (15)	C (13) - C (18)	1.420 (19)
N (1) - C (9)	1.379 (14)	C (14) - C (15)	1.32 (3)
N (2) - C (10)	1.315 (17)	C (15) - C (16)	1.47 (3)
N (2) - C (18)	1.375 (17)	C (16) - C (17)	1.401 (19)
C (1) - C (2)	1.397 (18)	C (17) - C (18)	1.43 (2)
C (2) - C (3)	1.350 (19)	Cl (20) - C (20)	1.759 (13)
C (3) - C (4)	1.427 (18)	Cl (21) - C (20)	1.750 (13)
C (4) - C (9)	1.411 (17)	Cl (22) - C (20)	1.760 (14)
C (4) - C (5)	1.428 (17)		
O (1) - Re1 - N (1)	92.7 (4)	C (3) - C (4) - C (5)	121.20 (12)
O (1) - Re1 - N (2)	87.5 (4)	C (6) - C (5) - C (4)	118.70 (13)
N (1) - Re1 - N (2)	105.2 (4)	C (5) - C (6) - C (7)	120.50 (12)
O (1) - Re1 - S (1)	104.6 (3)	C (8) - C (7) - C (6)	121.60 (14)
N (1) - Re1 - S (1)	81.1 (2)	C (7) - C (8) - C (9)	118.60 (12)
N (2) - Re1 - S (1)	166.2 (3)	C (7) - C (8) - S (1)	122.40 (11)
O (1) - Re1 - S (2)	106.9 (3)	C (9) - C (8) - S (1)	119.0 (9)
N (1) - Re1 - S (2)	159.7 (3)	N (1) - C (9) - C (8)	118.40 (11)
N (2) - Re1 - S (2)	81.5 (3)	N (1) - C (9) - C (4)	120.80 (11)
S (1) - Re1 - S (2)	88.63 (13)	C (8) - C (9) - C (4)	120.80 (11)
O (1) - Re1 - Cl1	158.8 (3)	N (2) - C (10) - C (11)	124.20 (16)
N (1) - Re1 - Cl1	76.0 (3)	C (12) - C (11) - C (10)	118.30 (18)
N (2) - Re1 - Cl1	78.4 (3)	C (13) - C (12) - C (11)	119.50 (15)
S (1) - Re1 - Cl1	91.55 (10)	C (12) - C (13) - C (14)	123.60 (18)
S (2) - Re1 - Cl1	86.83 (12)	C (12) - C (13) - C (18)	119.20 (18)
C (8) - S (1) - Re1	102.7 (4)	C (14) - C (13) - C (18)	117 (2)
C (17) - S (2) - Re1	100.8 (6)	C (15) - C (14) - C (13)	124 (2)
C (1) - N (1) - C (9)	117.80 (11)	C (14) - C (15) - C (16)	119.80 (18)
C (1) - N (1) - Re1	123.8 (8)	C (17) - C (16) - C (15)	119 (2)
C (9) - N (1) - Re1	118.4 (8)	C (16) - C (17) - C (18)	117.70 (16)
C (10) - N (2) - C (18)	116.90 (12)	C (16) - C (17) - S (2)	121.40 (16)
C (10) - N (2) - Re1	125.3 (9)	C (18) - C (17) - S (2)	120.80 (11)
C (18) - N (2) - Re1	117.8 (9)	N (2) - C (18) - C (13)	121.40 (16)
N (1) - C (1) - C (2)	124.70 (12)	N (2) - C (18) - C (17)	116.70 (12)
C (3) - C (2) - C (1)	119.90 (13)	C (13) - C (18) - C (17)	121.90 (16)
C (2) - C (3) - C (4)	117.70 (12)	Cl21 - C (20) - Cl20	110.5 (7)
C (9) - C (4) - C (3)	119.00 (11)	Cl21 - C (20) - Cl22	109.3 (8)
C (9) - C (4) - C (5)	119.80 (13)	Cl20 - C (20) - Cl22	111.1 (7)

Tableau A.3-5: Angles de torsion [ $^{\circ}$ ] pour  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$ .

O(1)-Re1-S(1)-C(8)	95.7(5)	C(6)-C(7)-C(8)-S(1)	-179.9(1)
N(1)-Re1-S(1)-C(8)	5.2(5)	Re1-S(1)-C(8)-C(7)	175.4(1)
N(2)-Re1-S(1)-C(8)	-113.20(11)	Re1-S(1)-C(8)-C(9)	-6.0(1)
S(2)-Re1-S(1)-C(8)	-157.2(4)	C(1)-N(1)-C(9)-C(8)	-179.30(11)
Cl1-Re1-S(1)-C(8)	-70.4(4)	Re1-N(1)-C(9)-C(8)	3.10(13)
O(1)-Re1-S(2)-C(17)	-96.9(6)	C(1)-N(1)-C(9)-C(4)	1.60(17)
N(1)-Re1-S(2)-C(17)	98.8(9)	Re1-N(1)-C(9)-C(4)	-176.0(9)
N(2)-Re1-S(2)-C(17)	-12.1(6)	C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	-178.90(11)
S(1)-Re1-S(2)-C(17)	158.2(6)	S(1)-C(8)-C(9)-N(1)	2.40(14)
Cl1-Re1-S(2)-C(17)	66.6(6)	C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.20(17)
O(1)-Re1-N(1)-C(1)	72.8(1)	S(1)-C(8)-C(9)-C(4)	-178.5(9)
N(2)-Re1-N(1)-C(1)	-15.30(11)	C(3)-C(4)-C(9)-N(1)	-2.40(18)
S(1)-Re1-N(1)-C(1)	177.2(1)	C(5)-C(4)-C(9)-N(1)	176.90(11)
S(2)-Re1-N(1)-C(1)	-122.2(1)	C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	178.40(11)
Cl1-Re1-N(1)-C(1)	-89.0(1)	C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-2.20(18)
O(1)-Re1-N(1)-C(9)	-109.7(8)	C(18)-N(2)-C(10)-C(11)	4.90(19)
N(2)-Re1-N(1)-C(9)	162.1(8)	Re1-N(2)-C(10)-C(11)	-176.60(11)
S(1)-Re1-N(1)-C(9)	-5.4(8)	N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	1(2)
S(2)-Re1-N(1)-C(9)	55.20(12)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-3(3)
Cl1-Re1-N(1)-C(9)	88.5(8)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.90(16)
O(1)-Re1-N(2)-C(10)	-58.4(1)	C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	0(2)
N(1)-Re1-N(2)-C(10)	33.70(11)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	172.80(19)
S(1)-Re1-N(2)-C(10)	149.4(1)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-5(3)
S(2)-Re1-N(2)-C(10)	-165.9(1)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	5(3)
Cl1-Re1-N(2)-C(10)	105.6(1)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-4(3)
O(1)-Re1-N(2)-C(18)	120.1(9)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	3(2)
N(1)-Re1-N(2)-C(18)	-147.8(8)	C(15)-C(16)-C(17)-S(2)	-174.50(13)
S(1)-Re1-N(2)-C(18)	-32.10(16)	Re1-S(2)-C(17)-C(16)	-168.20(12)
S(2)-Re1-N(2)-C(18)	12.6(8)	Re1-S(2)-C(17)-C(18)	14.10(13)
Cl1-Re1-N(2)-C(18)	-75.9(8)	C(10)-N(2)-C(18)-C(13)	-8.50(17)
C(9)-N(1)-C(1)-C(2)	2(2)	Re1-N(2)-C(18)-C(13)	172.8(9)
Re1-N(1)-C(1)-C(2)	179.30(11)	C(10)-N(2)-C(18)-C(17)	171.40(12)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-4(2)	Re1-N(2)-C(18)-C(17)	-7.20(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3(2)	C(12)-C(13)-C(18)-N(2)	6(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	0(2)	C(14)-C(13)-C(18)-N(2)	-175.80(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.40(13)	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	-173.50(14)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	2.50(19)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	4(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.20(12)	C(16)-C(17)-C(18)-N(2)	176.40(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1(2)	S(2)-C(17)-C(18)-N(2)	-5.80(18)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-4(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.50(19)	S(2)-C(17)-C(18)-C(13)	174.10(11)

**Tableau A.4-1:** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .

	x	y	z	$U_{eq}$
Re (1)	2136 (1)	7577 (1)	1523 (1)	13 (1)
Cl (1)	4477 (3)	6610 (2)	2222 (1)	24 (1)
Cl (2)	2216 (4)	5773 (2)	731 (1)	27 (1)
S (1)	-751 (3)	8390 (2)	1068 (1)	16 (1)
O (1)	3321 (9)	8752 (6)	1074 (3)	19 (1)
O (2)	379 (8)	6488 (6)	2181 (3)	13 (1)
O (3)	-1605 (8)	6496 (6)	3120 (3)	17 (1)
N (1)	1397 (11)	8807 (7)	2428 (4)	14 (1)
C (1)	-640 (11)	7064 (8)	2678 (4)	15 (2)
C (2)	-534 (11)	8553 (8)	2607 (4)	13 (2)
C (3)	-1694 (13)	8971 (8)	1946 (4)	16 (2)
C (4)	-2184 (12)	7035 (9)	818 (4)	19 (2)
O (11)	2320 (12)	8287 (11)	3935 (4)	45 (2)
C (10)	4114 (18)	8696 (12)	5007 (5)	33 (2)
C (11)	3483 (13)	7891 (10)	4346 (5)	24 (2)
C (12)	4376 (16)	6586 (11)	4267 (6)	31 (2)

**Tableau A.4-2 :** Coordonnées des hydrogènes ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .

	x	y	z	$U_{eq}$
H(1A)	2122	8627	2831	17
H(1B)	1554	9671	2302	17
H(2)	-918	9003	3072	16
H(3A)	-1774	9937	1935	19
H(3B)	-2947	8623	2006	19
H(4A)	-2168	6383	1215	28
H(4B)	-1728	6638	361	28
H(4C)	-3436	7344	742	28
H(10A)	5331	9055	4907	49
H(10B)	4166	8138	5446	49
H(10C)	3253	9414	5092	49
H(12A)	3536	5902	4436	47
H(12B)	5492	6563	4565	47
H(12C)	4685	6437	3747	47

**Tableau A.4-3:** Paramètres anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .

Le facteur de déplacement anisotrope suit la formule suivante:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	21(1)	14(1)	5(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
Cl(1)	23(1)	29(1)	21(1)	7(1)	5(1)	2(1)
Cl(2)	45(1)	21(1)	14(1)	-4(1)	13(1)	1(1)
S(1)	26(1)	17(1)	5(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
O(1)	29(3)	18(3)	12(3)	4(2)	8(2)	-1(3)
O(2)	19(2)	15(3)	4(2)	-1(2)	-3(2)	0(2)
O(3)	28(3)	15(3)	7(2)	3(2)	2(2)	0(3)
N(1)	27(3)	12(3)	3(3)	-2(2)	2(3)	-1(3)
C(1)	20(3)	18(4)	6(3)	-1(3)	-6(3)	-2(3)
C(2)	21(4)	13(4)	6(3)	0(3)	7(3)	3(3)
C(3)	28(4)	9(4)	9(3)	2(3)	-6(3)	-4(3)
C(4)	26(4)	21(4)	9(3)	-2(3)	0(3)	1(4)
O(11)	40(4)	90(7)	6(3)	0(4)	-3(3)	25(5)
C(10)	44(6)	30(6)	25(6)	-5(4)	-5(4)	-8(6)
C(11)	32(4)	30(5)	8(4)	1(3)	0(4)	-2(4)
C(12)	37(5)	36(6)	21(5)	-6(4)	-6(4)	-6(5)

**Tableau A.4-4:** Distances [Å] et angles [°] pour ReOCl(S-méthyl-L-cystéinate).

Re(1)-O(1)		S(1)-C(4)	1.796(9)
1.690(6)		S(1)-C(3)	1.832(9)
Re(1)-O(2)		O(2)-C(1)	1.309(10)
2.077(6)		O(3)-C(1)	1.215(11)
Re(1)-N(1)		N(1)-C(2)	1.474(11)
2.135(7)		C(1)-C(2)	1.530(11)
Re(1)-Cl(2)		C(2)-C(3)	1.530(11)
2.338(2)		O(11)-C(11)	1.202(12)
Re(1)-Cl(1)		C(10)-C(11)	1.524(13)
2.349(2)		C(11)-C(12)	1.493(14)
Re(1)-S(1)			
2.416(2)			
O(1)-Re1-O(2)	167.1(3)	C(4)-S(1)-C(3)	104.4(4)
O(1)-Re1-N(1)	94.6(3)	C(4)-S(1)-Re1	109.4(3)
O(2)-Re1-N(1)	73.7(2)	C(3)-S(1)-Re1	98.4(3)
O(1)-Re1-Cl2	104.7(2)	C(1)-O(2)-Re1	120.4(5)
O(2)-Re1-Cl2	86.79(17)	C(2)-N(1)-Re1	107.9(5)
N(1)-Re1-Cl2	160.4(2)	O(3)-C(1)-O(2)	124.7(8)
O(1)-Re1-Cl1	100.6(2)	O(3)-C(1)-C(2)	124.1(8)
O(2)-Re1-Cl1	85.26(16)	O(2)-C(1)-C(2)	111.2(7)
N(1)-Re1-Cl1	91.1(2)	N(1)-C(2)-C(3)	108.1(6)
Cl2-Re1-Cl1	88.81(9)	N(1)-C(2)-C(1)	104.0(7)
O(1)-Re1-S(1)	92.4(2)	C(3)-C(2)-C(1)	108.4(7)
O(2)-Re1-S(1)	80.68(16)	C(2)-C(3)-S(1)	112.3(6)
N(1)-Re1-S(1)	80.6(2)	O(11)-C(11)-C(12)	123.5(9)
Cl2-Re1-S(1)	94.85(8)	O(11)-C(11)-C(10)	121.3(1)
Cl1-Re1-S(1)	165.23(7)	C(12)-C(11)-C(10)	115.2(9)

**Tableau A.4-5:** Angles de torsion [ $^{\circ}$ ] pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$ .

O(1)-Re1-S(1)-C(4)	139.2(4)	O(2)-Re1-N(1)-C(2)	-37.1(5)
O(2)-Re1-S(1)-C(4)	-51.7(3)	Cl1-Re1-N(1)-C(2)	-121.8(5)
N(1)-Re1-S(1)-C(4)	-126.5(4)	Cl2-Re1-N(1)-C(2)	-32.1(1)
Cl2-Re1-S(1)-C(4)	34.3(3)	S(1)-Re1-N(1)-C(2)	45.9(5)
Cl1-Re1-S(1)-C(4)	-69.6(4)	Re1-O(2)-C(1)-O(3)	-174.5(6)
O(1)-Re1-S(1)-C(3)	-112.2(4)	Re1-O(2)-C(1)-C(2)	8.3(9)
O(2)-Re1-S(1)-C(3)	56.9(3)	Re1-N(1)-C(2)-C(3)	-64.4(7)
N(1)-Re1-S(1)-C(3)	-18.0(3)	Re1-N(1)-C(2)-C(1)	50.7(7)
Cl2-Re1-S(1)-C(3)	142.8(3)	O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	144.2(8)
Cl1-Re1-S(1)-C(3)	38.9(4)	O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-38.6(9)
O(1)-Re1-O(2)-C(1)	-8.80(15)	O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	-100.9(9)
N(1)-Re1-O(2)-C(1)	16.2(6)	O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	76.3(8)
Cl2-Re1-O(2)-C(1)	-162.1(5)	N(1)-C(2)-C(3)-S(1)	45.8(8)
Cl1-Re1-O(2)-C(1)	108.8(5)	C(1)-C(2)-C(3)-S(1)	-66.4(8)
S(1)-Re1-O(2)-C(1)	-66.7(5)	C(4)-S(1)-C(3)-C(2)	103.7(6)
O(1)-Re1-N(1)-C(2)	137.5(5)	Re1-S(1)-C(3)-C(2)	-8.9(6)



**Tableau A.5-1:** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .

	x	y	z	$U_{eq}$
Re (1)	1016 (1)	5384 (1)	8104 (1)	28 (1)
Cl (1)	2606 (3)	6685 (1)	8904 (1)	50 (1)
Cl (2)	3029 (3)	5826 (1)	6808 (1)	52 (1)
S (5)	-120 (2)	3848 (1)	7401 (1)	35 (1)
O (1)	-1366 (7)	5854 (3)	7844 (3)	38 (1)
O (2)	3470 (6)	4515 (3)	8565 (3)	32 (1)
O (3)	4288 (7)	3118 (3)	9278 (3)	40 (1)
N (1)	-161 (7)	4677 (3)	9306 (3)	28 (1)
C (1)	3019 (9)	3738 (3)	9058 (3)	30 (1)
C (2)	639 (9)	3655 (3)	9279 (4)	30 (1)
C (3)	-442 (9)	3130 (4)	8466 (4)	36 (1)
C (4)	2161 (14)	3297 (5)	6843 (5)	54 (2)
C (5)	-1555 (9)	4957 (4)	9907 (4)	33 (1)
C (6)	-2283 (11)	5991 (4)	9936 (4)	44 (1)
C (7)	-2615 (10)	4283 (4)	10607 (4)	42 (1)

**Tableau A.5-2** : Coordonnées des hydrogènes ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .

	x	y	z	$U_{eq}$
H(2)	387	3310	9881	36
H(3A)	-1977	3042	8602	43
H(3B)	204	2478	8382	43
H(4A)	3314	3221	7297	80
H(4B)	2644	3715	6333	80
H(4C)	1762	2656	6598	80
H(6A)	-1309	6396	9569	67
H(6B)	-2295	6220	10581	67
H(6C)	-3724	6037	9676	67
H(7A)	-2422	3604	10411	62
H(7B)	-4140	4433	10641	62
H(7C)	-1964	4379	11219	62

**Tableau A.5-3:** Paramètres anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .

Le facteur de déplacement anisotrope suit la formule suivante:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re (1)	35 (1)	21 (1)	28 (1)	4 (1)	0 (1)	1 (1)
Cl (1)	54 (1)	26 (1)	70 (1)	-7 (1)	-15 (1)	-3 (1)
Cl (2)	55 (1)	49 (1)	53 (1)	23 (1)	22 (1)	6 (1)
S (5)	49 (1)	31 (1)	27 (1)	-3 (1)	-4 (1)	-2 (1)
O (1)	48 (3)	34 (2)	32 (2)	3 (1)	-1 (2)	3 (2)
O (2)	30 (2)	30 (2)	37 (2)	6 (2)	-1 (1)	0 (1)
O (3)	43 (2)	31 (2)	47 (2)	8 (2)	-3 (2)	11 (2)
N (1)	35 (2)	26 (2)	23 (2)	0 (2)	-2 (2)	2 (2)
C (1)	37 (3)	22 (2)	30 (2)	-1 (2)	-1 (2)	-2 (2)
C (2)	41 (3)	22 (2)	27 (2)	2 (2)	1 (2)	2 (2)
C (3)	43 (3)	25 (2)	39 (3)	2 (2)	-3 (2)	-8 (2)
C (4)	77 (5)	38 (3)	45 (3)	-8 (3)	14 (4)	1 (3)
C (5)	36 (3)	39 (3)	24 (2)	-2 (2)	-4 (2)	1 (2)
C (6)	53 (4)	44 (3)	36 (3)	-3 (2)	6 (3)	13 (3)
C (7)	41 (3)	53 (3)	31 (3)	3 (2)	2 (2)	-4 (2)

**Tableau A.5-4:** Distances [Å] et angles [°] ReOCl(S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine).

Re (1) -O (1)	1.669 (4)	O (2) -C (1)	1.312 (6)
Re (1) -O (2)	2.056 (3)	O (3) -C (1)	1.206 (7)
Re (1) -N (1)	2.116 (4)	N (1) -C (5)	1.288 (7)
Re (1) -Cl (2)	2.3327 (15)	N (1) -C (2)	1.489 (6)
Re (1) -Cl (1)	2.3466 (14)	C (1) -C (2)	1.530 (8)
Re (1) -S (5)	2.4427 (13)	C (2) -C (3)	1.531 (8)
S (5) -C (4)	1.806 (8)	C (5) -C (6)	1.490 (7)
S (5) -C (3)	1.834 (6)	C (5) -C (7)	1.520 (8)
<hr/>			
O (1) -Re1 -O (2)	164.97 (17)	C (4) -S (5) -Re1	108.3 (2)
O (1) -Re1 -N (1)	92.72 (18)	C (3) -S (5) -Re1	98.53 (17)
O (2) -Re1 -N (1)	74.47 (15)	C (1) -O (2) -Re1	118.9 (3)
O (1) -Re1 -Cl2	101.84 (14)	C (5) -N (1) -C (2)	121.8 (4)
O (2) -Re1 -Cl2	90.18 (11)	C (5) -N (1) -Re1	130.5 (3)
N (1) -Re1 -Cl2	164.10 (12)	C (2) -N (1) -Re1	106.9 (3)
O (1) -Re1 -Cl1	101.33 (14)	O (3) -C (1) -O (2)	124.9 (5)
O (2) -Re1 -Cl1	87.92 (11)	O (3) -C (1) -C (2)	122.5 (5)
N (1) -Re1 -Cl1	95.44 (12)	O (2) -C (1) -C (2)	112.5 (4)
Cl2 -Re1 -Cl1	87.98 (7)	N (1) -C (2) -C (1)	105.4 (4)
O (1) -Re1 -S (5)	88.80 (14)	N (1) -C (2) -C (3)	108.3 (4)
O (2) -Re1 -S (5)	81.54 (11)	C (1) -C (2) -C (3)	107.9 (4)
N (1) -Re1 -S (5)	80.93 (11)	C (2) -C (3) -S (5)	109.7 (3)
Cl2 -Re1 -S (5)	92.92 (6)	N (1) -C (5) -C (6)	120.7 (5)
Cl1 -Re1 -S (5)	169.43 (5)	N (1) -C (5) -C (7)	124.1 (5)
C (4) -S (5) -C (3)	103.5 (3)	C (6) -C (5) -C (7)	115.2 (5)

**Tableau A.5-5:** Angles de torsion [ $^{\circ}$ ] pour  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$ .

O(1)-Re1-S(5)-C(4)	145.0(3)	Cl2-Re1-N(1)-C(2)	-24.0(7)
O(2)-Re1-S(5)-C(4)	-46.6(3)	Cl1-Re1-N(1)-C(2)	-125.9(3)
N(1)-Re1-S(5)-C(4)	-122.1(3)	S(5)-Re1-N(1)-C(2)	44.1(3)
Cl2-Re1-S(5)-C(4)	43.2(3)	Re1-O(2)-C(1)-O(3)	171.4(4)
Cl1-Re1-S(5)-C(4)	-51.5(4)	Re1-O(2)-C(1)-C(2)	-4.8(5)
O(1)-Re1-S(5)-C(3)	-107.6(2)	C(5)-N(1)-C(2)-C(1)	-141.4(5)
O(2)-Re1-S(5)-C(3)	60.8(2)	Re1-N(1)-C(2)-C(1)	47.7(4)
N(1)-Re1-S(5)-C(3)	-14.7(2)	C(5)-N(1)-C(2)-C(3)	103.3(5)
Cl2-Re1-S(5)-C(3)	150.6(2)	Re1-N(1)-C(2)-C(3)	-67.6(4)
Cl1-Re1-S(5)-C(3)	55.9(4)	O(3)-C(1)-C(2)-N(1)	154.8(5)
O(1)-Re1-O(2)-C(1)	-6.7(9)	O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-29.0(6)
N(1)-Re1-O(2)-C(1)	25.6(3)	O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	-89.7(6)
Cl2-Re1-O(2)-C(1)	-150.2(3)	O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	86.5(5)
Cl1-Re1-O(2)-C(1)	121.9(3)	N(1)-C(2)-C(3)-S(5)	51.9(5)
S(5)-Re1-O(2)-C(1)	-57.2(3)	C(1)-C(2)-C(3)-S(5)	-61.7(5)
O(1)-Re1-N(1)-C(5)	-37.4(5)	C(4)-S(5)-C(3)-C(2)	96.6(4)
O(2)-Re1-N(1)-C(5)	150.6(5)	Re1-S(5)-C(3)-C(2)	-14.6(4)
Cl2-Re1-N(1)-C(5)	166.1(4)	C(2)-N(1)-C(5)-C(6)	178.3(5)
Cl1-Re1-N(1)-C(5)	64.3(5)	Re1-N(1)-C(5)-C(6)	-13.1(7)
S(5)-Re1-N(1)-C(5)	-125.8(5)	C(2)-N(1)-C(5)-C(7)	-3.4(8)
O(1)-Re1-N(1)-C(2)	132.5(3)	Re1-N(1)-C(5)-C(7)	165.2(4)
O(2)-Re1-N(1)-C(2)	-39.5(3)		

**Tableau A.6-1:** Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Re (1)	4646 (1)	3366 (1)	1242 (1)	25 (1)
Cl (11)	3602 (1)	3330 (2)	1016 (1)	35 (1)
Cl (12)	5691 (2)	3335 (2)	1462 (1)	38 (1)
O (11)	4644 (5)	2500	1250	22 (2)
O (12)	4638 (5)	4139 (6)	1237 (5)	45 (2)
N (11)	4408 (5)	3334 (6)	1991 (5)	31 (2)
C (12)	4685 (7)	3690 (8)	2317 (6)	33 (3)
C (13)	4538 (7)	3683 (8)	2811 (6)	37 (3)
C (14)	4091 (7)	3287 (9)	2961 (6)	42 (4)
C (15)	3815 (7)	2903 (7)	2630 (5)	34 (3)
C (16)	3977 (7)	2946 (7)	2138 (6)	32 (3)
C (17)	4850 (11)	4120 (11)	3150 (7)	57 (5)
C (18)	3331 (9)	2452 (10)	2786 (7)	51 (4)
N (21)	4901 (5)	3303 (6)	496 (4)	27 (2)
C (22)	4650 (7)	3670 (8)	161 (6)	34 (3)
C (23)	4800 (7)	3657 (10)	-323 (6)	43 (4)
C (24)	5230 (8)	3224 (10)	-462 (6)	44 (4)
C (25)	5483 (7)	2844 (7)	-123 (6)	34 (3)
C (26)	5320 (7)	2907 (7)	345 (6)	35 (3)
C (27)	4521 (10)	4035 (14)	-694 (8)	73 (8)
C (28)	5960 (9)	2382 (8)	-271 (8)	50 (5)
Re (3)	901 (1)	2500	1250	24 (1)
Cl (31)	873 (2)	3558 (2)	1062 (1)	35 (1)
O (31)	36 (4)	2500	1250	22 (2)
O (32)	1669 (6)	2500	1250	39 (3)
N (31)	842 (6)	2284 (6)	493 (5)	33 (3)
C (32)	1176 (7)	2585 (6)	161 (5)	30 (3)
C (33)	1157 (8)	2461 (9)	-325 (5)	41 (3)
C (34)	743 (8)	2026 (10)	-474 (6)	48 (4)
C (35)	391 (8)	1716 (9)	-141 (6)	41 (4)
C (36)	461 (8)	1866 (7)	346 (6)	37 (3)
C (37)	1530 (12)	2785 (11)	-688 (8)	65 (6)
C (38)	-42 (13)	1235 (10)	-288 (8)	62 (6)
Re (4)	-832 (1)	2500	1250	24 (1)
Cl (41)	-804 (2)	1454 (2)	1019 (1)	33 (1)
O (42)	-1606 (6)	2500	1250	42 (3)
N (41)	-781 (6)	2765 (6)	505 (4)	29 (2)
C (42)	-401 (7)	3194 (7)	364 (5)	29 (3)
C (43)	-350 (6)	3367 (7)	-120 (6)	32 (3)
C (44)	-720 (8)	3085 (7)	-452 (5)	37 (3)
C (45)	-1113 (7)	2637 (7)	-315 (6)	35 (3)
C (46)	-1124 (7)	2469 (8)	174 (5)	34 (3)
C (47)	83 (10)	3852 (9)	-275 (8)	46 (4)
C (48)	-1505 (11)	2317 (10)	-676 (6)	59 (5)

**Tableau A.6-2** : Coordonnées des hydrogènes ( $\times 10^4$ ) et paramètres de déplacement isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H(12)	4988	3954	2209	40
H(14)	3975	3278	3288	51
H(16)	3782	2701	1909	39
H(17A)	4583	4457	3218	85
H(17B)	5216	4268	3000	85
H(17C)	4949	3916	3450	85
H(18A)	2968	2519	2598	77
H(18B)	3243	2507	3127	77
H(18C)	3476	2045	2732	77
H(22)	4358	3949	264	41
H(24)	5347	3194	-788	53
H(26)	5510	2662	578	42
H(27A)	4635	3889	-1013	110
H(27B)	4658	4448	-656	110
H(27C)	4086	4019	-661	110
H(28A)	6139	2206	17	74
H(28B)	6271	2580	-461	74
H(28C)	5774	2067	-464	74
H(32)	1433	2894	269	37
H(34)	701	1942	-806	57
H(36)	227	1663	578	44
H(37A)	1619	2518	-957	98
H(37B)	1904	2915	-539	98
H(37C)	1311	3134	-806	98
H(38A)	-364	1411	-479	94
H(38B)	-211	1047	-1	94
H(38C)	167	933	-479	94
H(42)	-159	3386	597	35
H(44)	-702	3202	-779	44
H(46)	-1370	2147	274	41
H(47A)	319	3983	2	70
H(47B)	-141	4192	-404	70
H(47C)	350	3695	-523	70
H(48A)	-1708	1984	-518	88
H(48B)	-1257	2166	-938	88
H(48C)	-1801	2596	-804	88

**Tableau A.6-3:** Paramètres anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

Le facteur de déplacement anisotrope suit la formule suivante:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re (1)	30 (1)	30 (1)	16 (1)	5 (1)	1 (1)	0 (1)
Cl (11)	30 (2)	45 (2)	29 (2)	1 (1)	0 (1)	11 (1)
Cl (12)	38 (2)	42 (2)	33 (2)	13 (2)	-2 (1)	-12 (1)
O (11)	31 (6)	15 (5)	21 (6)	5 (6)	0	0
O (12)	51 (6)	58 (6)	25 (4)	9 (5)	-1 (7)	9 (4)
N (11)	30 (6)	40 (6)	22 (6)	1 (5)	6 (5)	0 (5)
C (12)	35 (7)	42 (8)	23 (7)	-1 (6)	-2 (6)	-1 (7)
C (13)	33 (7)	54 (9)	25 (7)	-10 (7)	4 (6)	3 (6)
C (14)	31 (7)	75 (12)	20 (7)	1 (7)	7 (6)	7 (7)
C (15)	42 (8)	39 (7)	22 (6)	1 (6)	6 (6)	-1 (6)
C (16)	32 (7)	31 (7)	33 (8)	4 (6)	-6 (6)	-5 (5)
C (17)	59 (11)	78 (14)	33 (9)	-17 (9)	-6 (9)	-13 (9)
C (18)	61 (9)	49 (9)	43 (8)	13 (9)	18 (8)	-11 (9)
N (21)	31 (6)	33 (5)	18 (5)	6 (5)	4 (4)	1 (4)
C (22)	27 (6)	48 (8)	27 (8)	8 (7)	2 (6)	2 (6)
C (23)	31 (7)	70 (12)	26 (8)	21 (8)	-2 (6)	0 (7)
C (24)	40 (8)	68 (11)	24 (8)	2 (7)	5 (6)	-1 (7)
C (25)	33 (7)	41 (8)	29 (7)	5 (6)	9 (6)	-2 (6)
C (26)	31 (7)	38 (7)	36 (8)	9 (6)	4 (6)	5 (5)
C (27)	54 (11)	120 (20)	42 (11)	44 (13)	26 (10)	38 (12)
C (28)	53 (10)	42 (10)	54 (11)	11 (8)	23 (8)	15 (8)
Re (3)	27 (1)	27 (1)	19 (1)	-2 (1)	0	0
Cl (31)	42 (2)	32 (2)	33 (2)	1 (1)	-4 (1)	-6 (1)
O (31)	13 (4)	37 (6)	15 (5)	3 (6)	0	0
O (32)	39 (6)	49 (7)	30 (6)	-4 (8)	0	0
N (31)	35 (6)	38 (6)	28 (6)	-10 (5)	3 (5)	9 (5)
C (32)	40 (6)	24 (6)	28 (6)	-8 (5)	7 (5)	6 (5)
C (33)	62 (9)	39 (7)	23 (6)	0 (7)	9 (6)	21 (8)
C (34)	48 (9)	74 (12)	21 (8)	-11 (8)	12 (6)	15 (8)
C (35)	50 (9)	46 (9)	27 (8)	-7 (7)	-1 (7)	9 (7)
C (36)	50 (8)	32 (7)	28 (8)	-13 (6)	11 (6)	-6 (6)
C (37)	88 (15)	59 (11)	48 (11)	-3 (9)	28 (11)	4 (10)
C (38)	80 (15)	59 (12)	48 (11)	-33 (10)	7 (11)	-18 (11)
Re (4)	27 (1)	31 (1)	15 (1)	1 (1)	0	0
Cl (41)	42 (2)	32 (2)	25 (2)	1 (1)	0 (1)	-8 (1)
O (42)	31 (6)	72 (10)	23 (6)	9 (9)	0	0
N (41)	36 (6)	33 (6)	17 (5)	1 (5)	-4 (5)	4 (4)
C (42)	41 (8)	34 (7)	13 (6)	0 (5)	2 (5)	-3 (5)
C (43)	35 (7)	34 (7)	26 (7)	5 (6)	5 (6)	0 (5)
C (44)	57 (9)	41 (8)	12 (6)	7 (5)	-3 (6)	3 (6)
C (45)	39 (7)	38 (9)	27 (7)	3 (6)	-5 (6)	0 (6)
C (46)	43 (7)	35 (6)	25 (6)	7 (7)	-12 (5)	-13 (7)
C (47)	50 (10)	46 (9)	43 (9)	13 (8)	-7 (8)	-7 (8)
C (48)	82 (13)	66 (12)	29 (8)	12 (8)	-25 (9)	-15 (9)



**Tableau A.6-4:** Distances [Å] et angles [°] pour  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

Re (1) -O (12)	1.713 (13)	Re (3) -N (31)	2.148 (13)
Re (1) -O (11)	1.9216 (5)	Re (3) -Cl (31)	2.404 (3)
Re (1) -N (11)	2.137 (12)	Re (3) -Cl (31) #1	2.404 (3)
Re (1) -N (21)	2.139 (12)	O (31) -Re (4)	1.924 (10)
Re (1) -Cl (12)	2.396 (4)	N (31) -C (36)	1.32 (2)
Re (1) -Cl (11)	2.401 (3)	N (31) -C (32)	1.36 (2)
O (11) -Re (1) #1	1.9216 (5)	C (32) -C (33)	1.37 (2)
N (11) -C (12)	1.35 (2)	C (33) -C (34)	1.39 (3)
N (11) -C (16)	1.35 (2)	C (33) -C (37)	1.49 (3)
C (12) -C (13)	1.40 (2)	C (34) -C (35)	1.39 (3)
C (13) -C (14)	1.39 (3)	C (35) -C (36)	1.39 (2)
C (13) -C (17)	1.51 (2)	C (35) -C (38)	1.49 (3)
C (14) -C (15)	1.39 (2)	Re (4) -O (42)	1.718 (13)
C (15) -C (16)	1.41 (2)	Re (4) -N (41)	2.142 (12)
C (15) -C (18)	1.53 (2)	Re (4) -N (41) #1	2.142 (12)
N (21) -C (26)	1.34 (2)	Re (4) -Cl (41) #1	2.407 (3)
N (21) -C (22)	1.35 (2)	Re (4) -Cl (41)	2.407 (3)
C (22) -C (23)	1.38 (2)	N (41) -C (42)	1.33 (2)
C (23) -C (24)	1.41 (3)	N (41) -C (46)	1.359 (19)
C (23) -C (27)	1.46 (2)	C (42) -C (43)	1.39 (2)
C (24) -C (25)	1.38 (3)	C (43) -C (44)	1.38 (2)
C (25) -C (26)	1.35 (2)	C (43) -C (47)	1.51 (2)
C (25) -C (28)	1.53 (2)	C (44) -C (45)	1.38 (2)
Re (3) -O (32)	1.704 (14)	C (45) -C (46)	1.40 (2)
Re (3) -O (31)	1.918 (10)	C (45) -C (48)	1.50 (2)
Re (3) -N (31) #1	2.148 (13)		
O (12) -Re1 -O (11)	179.2 (5)	C (14) -C (15) -C (16)	118.60 (14)
O (12) -Re1 -N (11)	92.2 (6)	C (14) -C (15) -C (18)	121.70 (14)
O (11) -Re1 -N (11)	87.3 (4)	C (16) -C (15) -C (18)	119.70 (15)
O (12) -Re1 -N (21)	93.5 (6)	N (11) -C (16) -C (15)	121.00 (15)
O (11) -Re1 -N (21)	86.9 (4)	C (26) -N (21) -C (22)	117.80 (13)
N (11) -Re1 -N (21)	174.2 (5)	C (26) -N (21) -Re1	121.6 (1)
O (12) -Re1 -Cl12	92.4 (4)	C (22) -N (21) -Re1	120.6 (1)
O (11) -Re1 -Cl12	88.3 (3)	N (21) -C (22) -C (23)	123.50 (15)
N (11) -Re1 -Cl12	89.6 (3)	C (22) -C (23) -C (24)	116.20 (16)
N (21) -Re1 -Cl12	89.3 (3)	C (22) -C (23) -C (27)	124.50 (19)
O (12) -Re1 -Cl11	91.2 (4)	C (24) -C (23) -C (27)	119.20 (17)
O (11) -Re1 -Cl11	88.1 (3)	C (25) -C (24) -C (23)	120.60 (15)
N (11) -Re1 -Cl11	90.6 (3)	C (26) -C (25) -C (24)	118.50 (15)
N (21) -Re1 -Cl11	90.2 (3)	C (26) -C (25) -C (28)	120.70 (16)
Cl12 -Re1 -Cl11	176.41 (13)	C (24) -C (25) -C (28)	120.70 (15)
Re1 -O (11) -Re1 #1	179.7 (7)	N (21) -C (26) -C (25)	123.30 (15)
C (12) -N (11) -C (16)	119.70 (13)	O (32) -Re3 -O (31)	180
C (12) -N (11) -Re1	120.9 (1)	O (32) -Re3 -N (31) #1	93.4 (3)
C (16) -N (11) -Re1	119.30 (11)	O (31) -Re3 -N (31) #1	86.6 (3)
N (11) -C (12) -C (13)	122.50 (15)	O (32) -Re3 -N (31)	93.4 (3)
C (14) -C (13) -C (12)	117.50 (15)	O (31) -Re3 -N (31)	86.6 (3)
C (14) -C (13) -C (17)	123.20 (15)	N (31) #1 -Re3 -N (31)	173.1 (7)
C (12) -C (13) -C (17)	119.20 (16)	O (32) -Re3 -Cl131	91.44 (8)
C (13) -C (14) -C (15)	120.50 (14)	O (31) -Re3 -Cl131	88.56 (8)

**Tableau A.6-4:** Suite

---

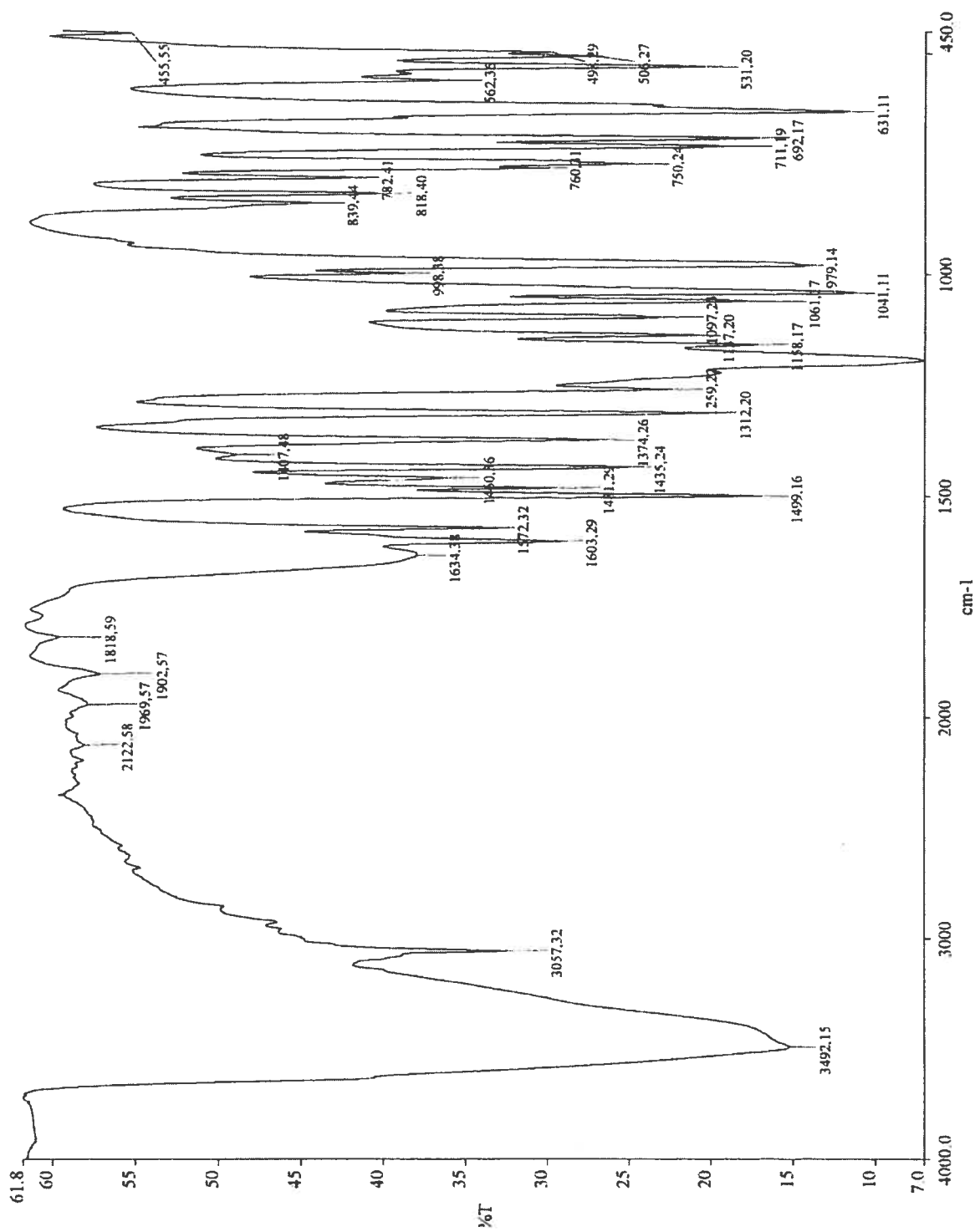
N(31)#1-Re3-Cl31	89.5(4)	O(31)-Re4-N(41)#1	87.0(3)
N(31)-Re3-Cl31	90.4(4)	N(41)-Re4-N(41)#1	174.0(7)
O(32)-Re3-Cl31#1	91.44(8)	O(42)-Re4-Cl41#1	91.44(8)
O(31)-Re3-Cl31#1	88.56(8)	O(31)-Re4-Cl41#1	88.56(8)
N(31)#1-Re3-Cl31#1	90.4(4)	N(41)-Re4-Cl41#1	89.3(3)
N(31)-Re3-Cl31#1	89.5(4)	N(41)#1-Re4-Cl41#1	90.5(3)
Cl31-Re3-Cl31#1	177.11(16)	O(42)-Re4-Cl41	91.44(8)
Re3-O(31)-Re4	180	O(31)-Re4-Cl41	88.56(8)
C(36)-N(31)-C(32)	119.20(14)	N(41)-Re4-Cl41	90.5(3)
C(36)-N(31)-Re3	119.70(11)	N(41)#1-Re4-Cl41	89.3(3)
C(32)-N(31)-Re3	121.0(1)	Cl41#1-Re4-Cl41	177.13(16)
N(31)-C(32)-C(33)	123.10(15)	C(42)-N(41)-C(46)	120.20(12)
C(32)-C(33)-C(34)	116.70(16)	C(42)-N(41)-Re4	120.7(1)
C(32)-C(33)-C(37)	123.00(19)	C(46)-N(41)-Re4	119.0(1)
C(34)-C(33)-C(37)	120.20(16)	N(41)-C(42)-C(43)	122.00(13)
C(35)-C(34)-C(33)	121.20(15)	C(44)-C(43)-C(42)	117.70(13)
C(34)-C(35)-C(36)	117.20(17)	C(44)-C(43)-C(47)	120.90(14)
C(34)-C(35)-C(38)	122.40(17)	C(42)-C(43)-C(47)	121.40(15)
C(36)-C(35)-C(38)	120.40(18)	C(45)-C(44)-C(43)	121.40(13)
N(31)-C(36)-C(35)	122.50(16)	C(44)-C(45)-C(46)	117.90(14)
O(42)-Re4-O(31)	180	C(44)-C(45)-C(48)	121.70(15)
O(42)-Re4-N(41)	93.0(3)	C(46)-C(45)-C(48)	120.30(15)
O(31)-Re4-N(41)	87.0(3)	N(41)-C(46)-C(45)	120.70(14)
O(42)-Re4-N(41)#1	93.0(3)		

---

Tableau A.6-5: Angles de torsion [ $^{\circ}$ ] pour  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(3,5\text{-lutidine})_4$ .

O(12)-Re1-O(11)-Re1#1	-161(100)	Cl31-Re3-O(31)-Re4	0(100)
N(11)-Re1-O(11)-Re1#1	-104(100)	Cl31#1-Re3-O(31)-Re4	0(32)
N(21)-Re1-O(11)-Re1#1	75(100)	O(32)-Re3-N(31)-C(36)	134.90(12)
Cl12-Re1-O(11)-Re1#1	-15(100)	O(31)-Re3-N(31)-C(36)	-45.10(12)
Cl11-Re1-O(11)-Re1#1	165(100)	N(31)#1-Re3-N(31)-C(36)	-45.10(12)
O(12)-Re1-N(11)-C(12)	-45.80(12)	Cl31-Re3-N(31)-C(36)	-133.60(13)
O(11)-Re1-N(11)-C(12)	134.90(12)	Cl31#1-Re3-N(31)-C(36)	43.50(13)
N(21)-Re1-N(11)-C(12)	125(4)	O(32)-Re3-N(31)-C(32)	-47.60(11)
Cl12-Re1-N(11)-C(12)	46.50(12)	O(31)-Re3-N(31)-C(32)	132.40(11)
Cl11-Re1-N(11)-C(12)	-137.10(12)	N(31)#1-Re3-N(31)-C(32)	132.40(11)
O(12)-Re1-N(11)-C(16)	134.70(12)	Cl31-Re3-N(31)-C(32)	43.90(11)
O(11)-Re1-N(11)-C(16)	-44.60(12)	Cl31#1-Re3-N(31)-C(32)	-139.00(11)
N(21)-Re1-N(11)-C(16)	-55(5)	C(36)-N(31)-C(32)-C(33)	-3(2)
Cl12-Re1-N(11)-C(16)	-132.90(11)	Re3-N(31)-C(32)-C(33)	179.60(11)
Cl11-Re1-N(11)-C(16)	43.50(11)	N(31)-C(32)-C(33)-C(34)	4(2)
C(16)-N(11)-C(12)-C(13)	-1(2)	N(31)-C(32)-C(33)-C(37)	-179.00(17)
Re1-N(11)-C(12)-C(13)	179.70(12)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-3(3)
N(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0(3)	C(37)-C(33)-C(34)-C(35)	179.80(17)
N(11)-C(12)-C(13)-C(17)	-177.10(17)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	1(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	2(3)	C(33)-C(34)-C(35)-C(38)	-178.00(18)
C(17)-C(13)-C(14)-C(15)	179.00(18)	C(32)-N(31)-C(36)-C(35)	1(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-3(3)	Re3-N(31)-C(36)-C(35)	178.40(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(18)	178.70(17)	C(34)-C(35)-C(36)-N(31)	0(3)
C(12)-N(11)-C(16)-C(15)	-1(2)	C(38)-C(35)-C(36)-N(31)	179.20(19)
Re1-N(11)-C(16)-C(15)	178.80(12)	Re3-O(31)-Re4-O(42)	0
C(14)-C(15)-C(16)-N(11)	3(2)	Re3-O(31)-Re4-N(41)	0(100)
C(18)-C(15)-C(16)-N(11)	-179.20(16)	Re3-O(31)-Re4-N(41)#1	0(100)
O(12)-Re1-N(21)-C(26)	137.40(12)	Re3-O(31)-Re4-Cl41#1	0(100)
O(11)-Re1-N(21)-C(26)	-43.30(12)	Re3-O(31)-Re4-Cl41	0(36)
N(11)-Re1-N(21)-C(26)	-33(5)	O(42)-Re4-N(41)-C(42)	135.10(11)
Cl12-Re1-N(21)-C(26)	45.10(12)	O(31)-Re4-N(41)-C(42)	-44.90(11)
Cl11-Re1-N(21)-C(26)	-131.40(12)	N(41)#1-Re4-N(41)-C(42)	-44.90(11)
O(12)-Re1-N(21)-C(22)	-41.50(12)	Cl41#1-Re4-N(41)-C(42)	43.70(11)
O(11)-Re1-N(21)-C(22)	137.80(12)	Cl41-Re4-N(41)-C(42)	-133.40(11)
N(11)-Re1-N(21)-C(22)	148(4)	O(42)-Re4-N(41)-C(46)	-48.00(12)
Cl12-Re1-N(21)-C(22)	-133.80(11)	O(31)-Re4-N(41)-C(46)	132.00(12)
Cl11-Re1-N(21)-C(22)	49.70(11)	N(41)#1-Re4-N(41)-C(46)	132.00(12)
C(26)-N(21)-C(22)-C(23)	0(2)	Cl41#1-Re4-N(41)-C(46)	-139.40(12)
Re1-N(21)-C(22)-C(23)	179.20(13)	Cl41-Re4-N(41)-C(46)	43.40(12)
N(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1(3)	C(46)-N(41)-C(42)-C(43)	2(2)
N(21)-C(22)-C(23)-C(27)	178(2)	Re4-N(41)-C(42)-C(43)	178.70(11)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0(3)	N(41)-C(42)-C(43)-C(44)	1(2)
C(27)-C(23)-C(24)-C(25)	-177(2)	N(41)-C(42)-C(43)-C(47)	-179.90(16)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-2(3)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-2(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(28)	178.70(18)	C(47)-C(43)-C(44)-C(45)	179.40(16)
C(22)-N(21)-C(26)-C(25)	-3(2)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-1(2)
Re1-N(21)-C(26)-C(25)	178.40(12)	C(43)-C(44)-C(45)-C(48)	-178.30(17)
C(24)-C(25)-C(26)-N(21)	4(3)	C(42)-N(41)-C(46)-C(45)	-4(2)
C(28)-C(25)-C(26)-N(21)	179.60(16)	Re4-N(41)-C(46)-C(45)	178.60(12)
O(32)-Re3-O(31)-Re4	0	C(44)-C(45)-C(46)-N(41)	4(3)
N(31)#1-Re3-O(31)-Re4	0(100)	C(48)-C(45)-C(46)-N(41)	-178.50(17)
N(31)-Re3-O(31)-Re4	0(100)		

## **Annexe B : Spectres Infrarouges**



**Figure B.1 :** Spectre infrarouge du complexe  $\text{Na}[\text{ReOCl}_2(5\text{-SO}_3\text{-qn})(\text{PPh}_3)]$

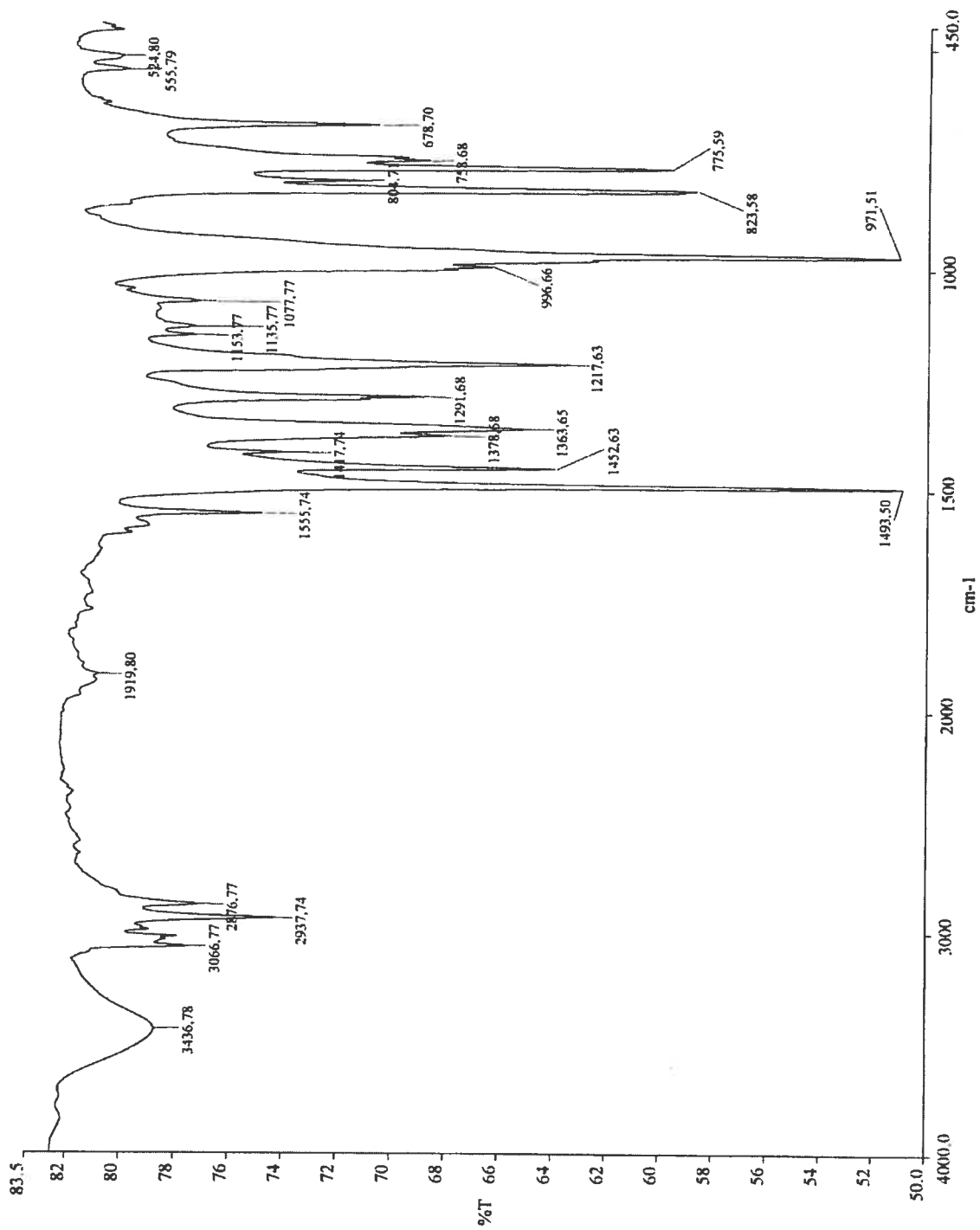
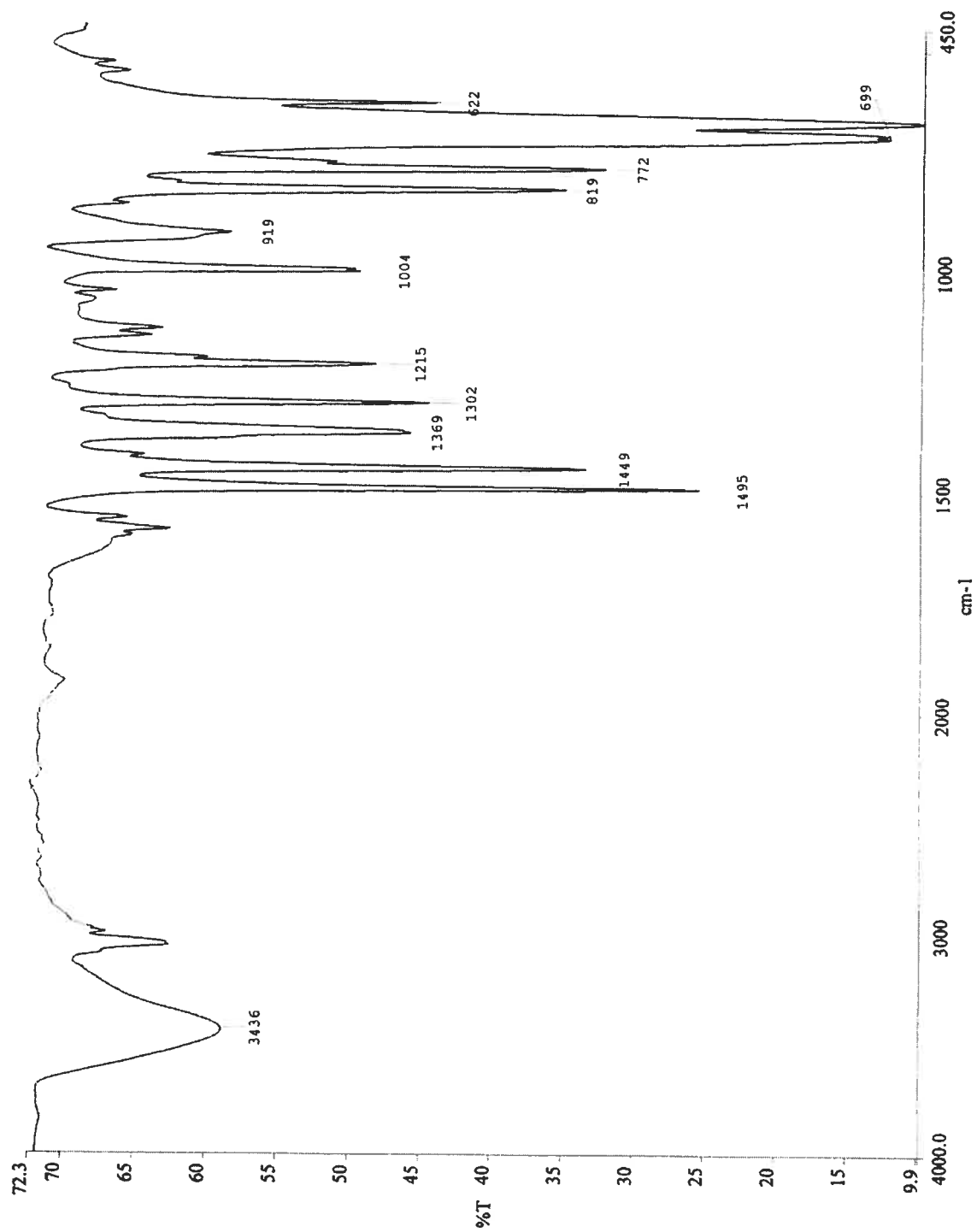


Figure B.2 : Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReO}(\text{CH}_3)(\text{Mqn})_2$



**Figure B.3 :** Spectre infrarouge du complexe  $[\text{Re}_3\text{O}_4(\text{Mqn})_6]\text{Cl}$

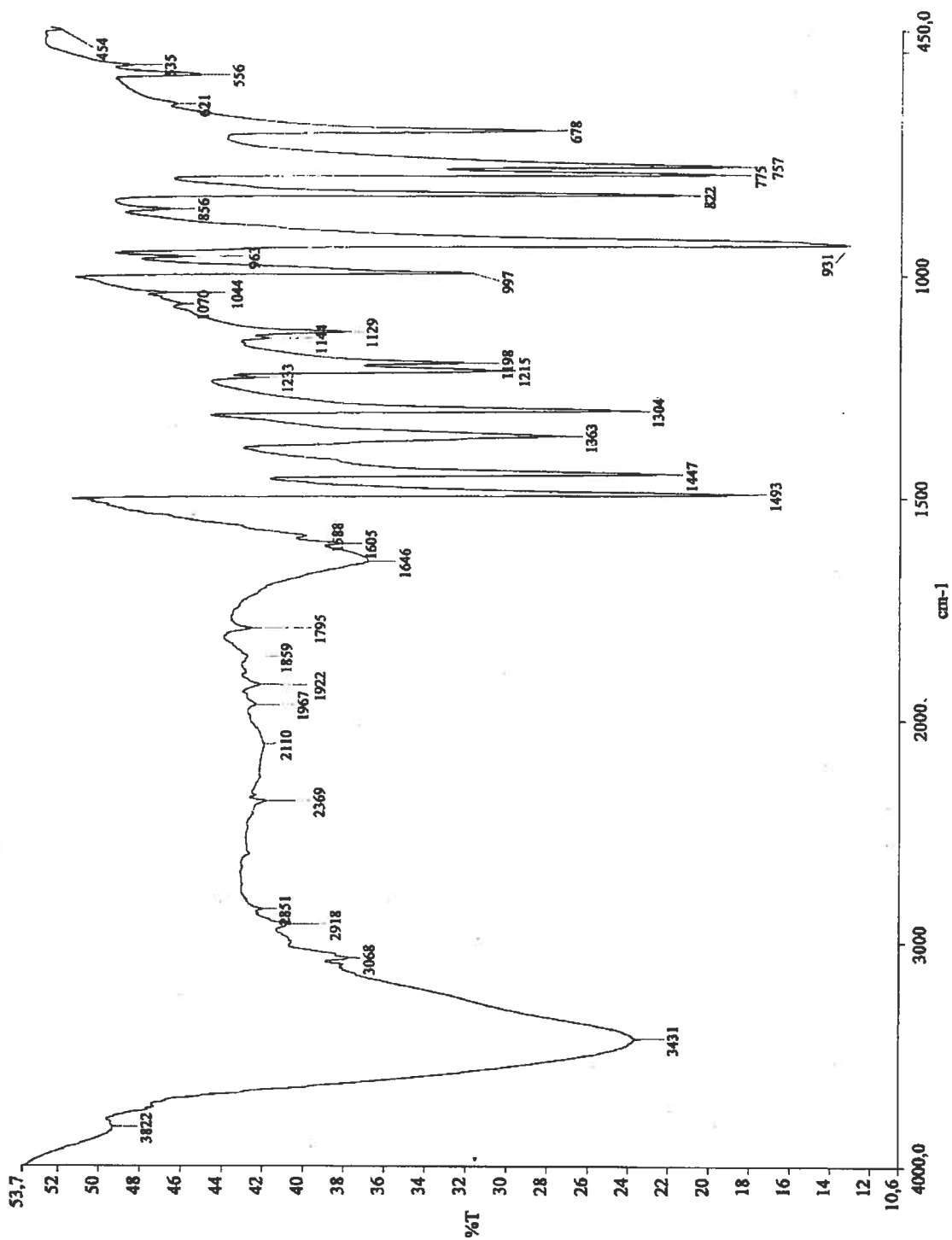


Figure B.4 : Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReOCl}(\text{Mqn})_2$



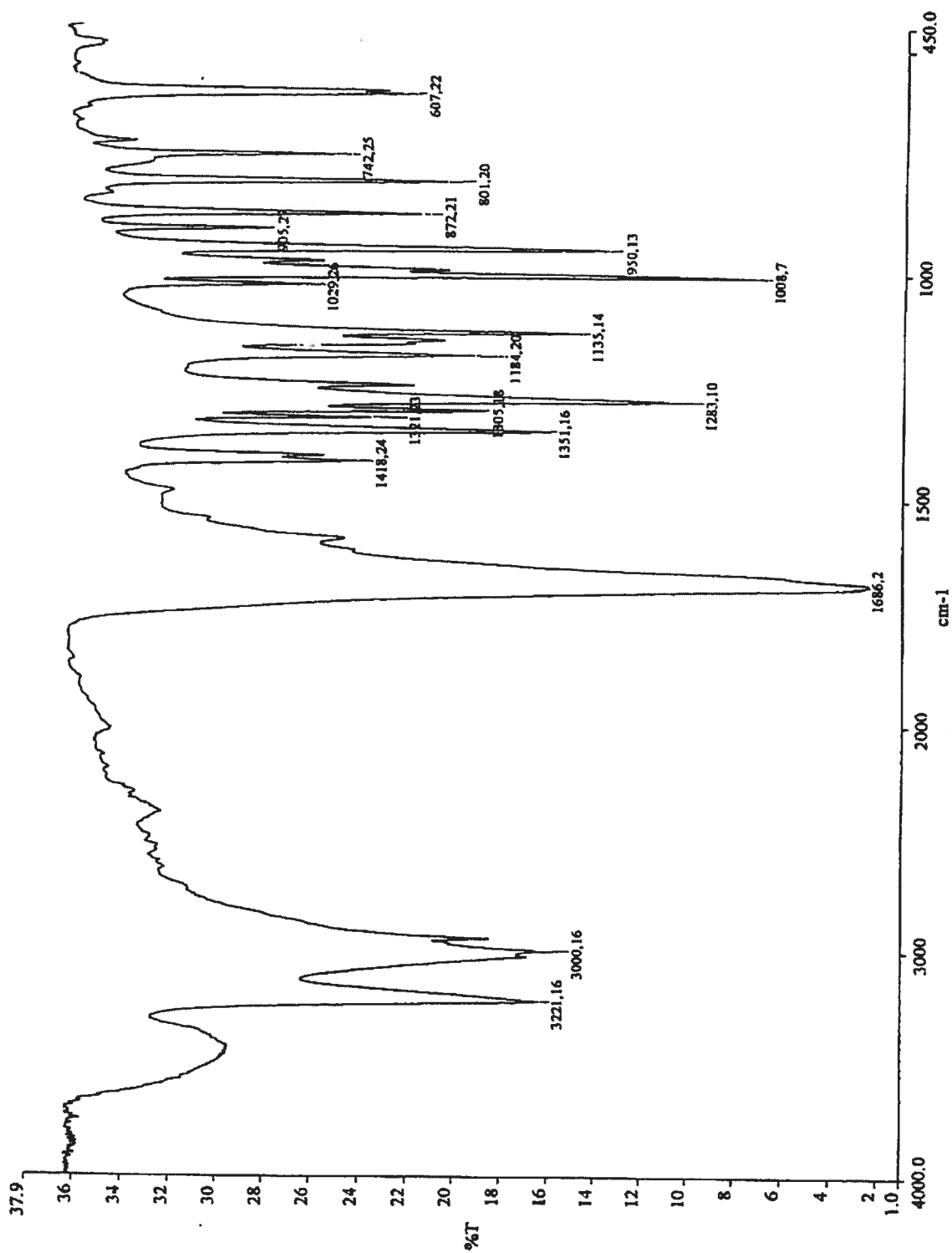


Figure B.5 : Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$

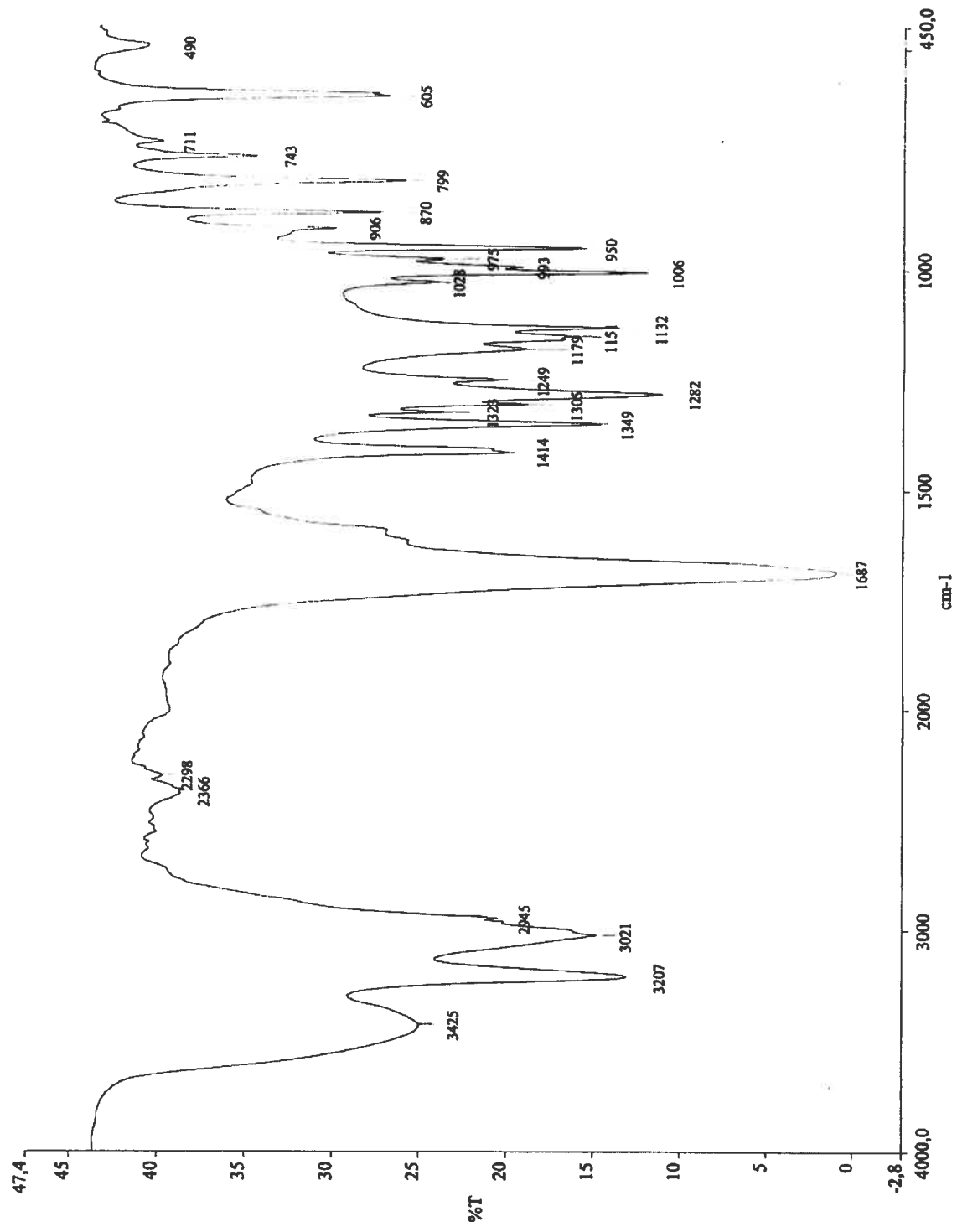
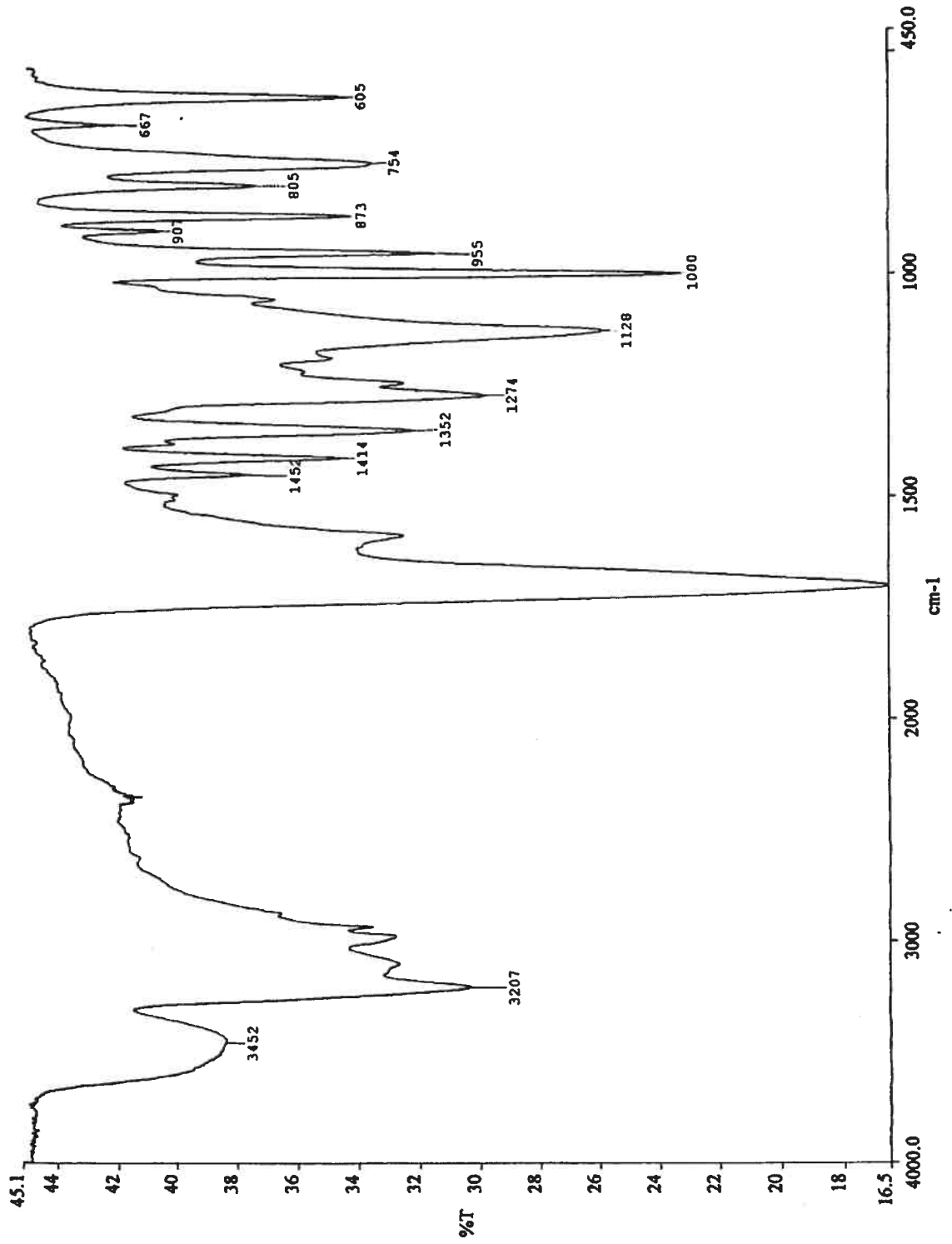
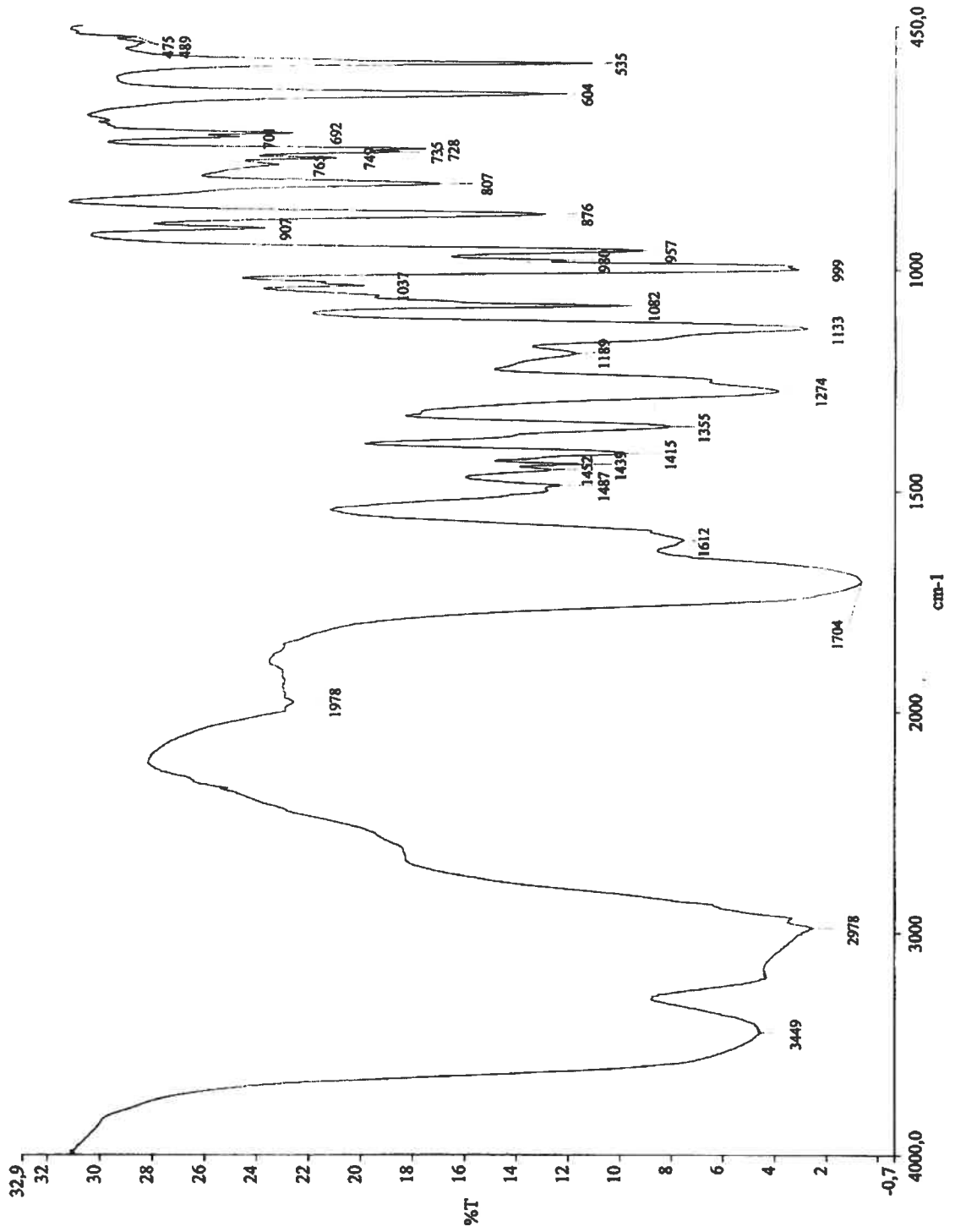


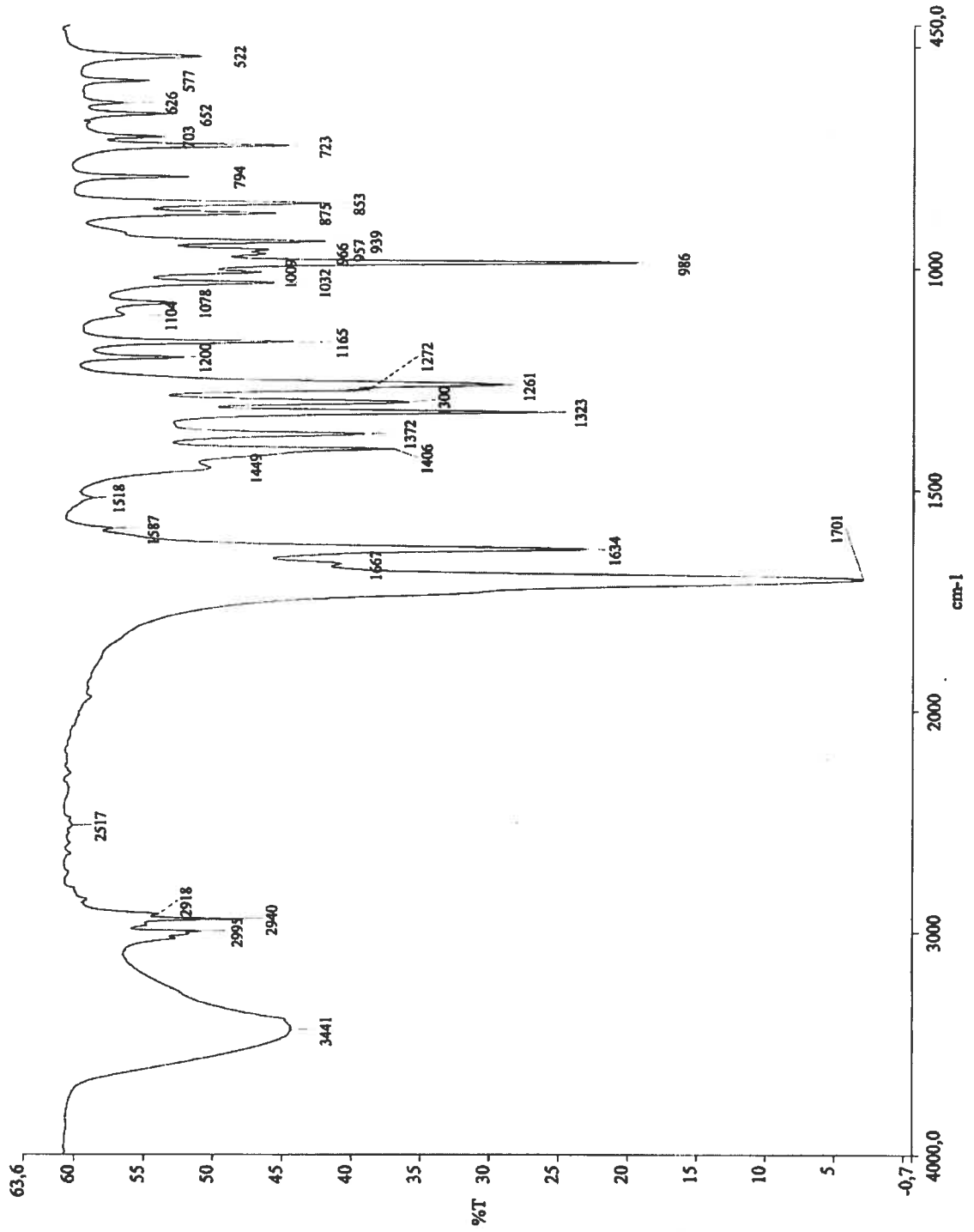
Figure B.6 : Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReOBr}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate})$



**Figure B.7 :** Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$



**Figure B.8 :** Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReOBr}_2(\text{S-éthyl-L-cystéinate})$



**Figure B.9 :** Spectre infrarouge du complexe  $\text{ReOCl}_2(\text{S-méthyl-L-cystéinate-acétonimine})$