

Université de Montréal

**ÉTUDE PAR RMN  $^1\text{H}$  DE COMPLEXES PARAMAGNÉTIQUES DE  
RUTHÉNIUM(III) AVEC DES HÉTÉROCYCLES AZOTÉS.**

par

Martin Leduc

Département de chimie  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention de grade de  
Philosophiæ Doctor (Ph. D.)  
en chimie

Octobre 1997

©Martin Leduc, 1997



QD

3

U54

1998

V.007

Université de Montréal

ÉTUDE PAR RMN II DE COMPLEXES PARAMAGNÉTIQUES DE  
RUTHÉNIUM(II) AVEC DES HÉTÉROCYCLES AXOTÉS

Martin Joduc

Département de chimie  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention de grade de  
Philosophie (M.Sc.)  
en chimie



Octobre 1998

Martin Joduc, 1998

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**ÉTUDE PAR RMN  $^1\text{H}$  DE COMPLEXES PARAMAGNÉTIQUES DE  
RUTHÉNIUM(III) AVEC DES HÉTÉROCYCLES AZOTÉS.**

présentée par:

Martin Leduc

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Christian Reber . . . . . Président rapporteur  
André Beauchamp . . . . . Directeur de recherche  
François Brisse . . . . . Membre du jury  
Davit Zargarian . . . . . Membre du jury  
Yves Dartiguenave . . . . . Examineur externe  
Sjoerd Roorda . . . . . Représentant du doyen

Thèse acceptée le: 23.01.1998

## SOMMAIRE

La synthèse de complexes  $[\text{RuCl}_4\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]^-$  et  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  avec la 9-méthylhypoxanthine (9-MeHyp) et l'isocaféine (isocaf) a été effectuée. La structure cristalline du complexe  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{Solvant})]$ , où le "Solvant" est 75% du temps de l'eau et le reste du temps du méthanol, a permis de constater que le solvant se trouvait en position *cis* par rapport à la purine. La géométrie *mer,cis* des complexes  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  a été confirmée par la structure cristalline du complexe avec l'isocaféine. Malgré la présence d'un centre paramagnétique, des spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces composés ont été obtenus dans le méthanol. On y remarque dans tous les cas l'absence du signal du ligand méthanol coordonné en *cis* de la purine, échangé rapidement avec une molécule de solvant deutéré. Dans le cas des complexes contenant deux molécules de méthanol coordonnées, la substitution du méthanol *trans* à la purine par une molécule de solvant deutéré s'effectue plus lentement (3-5 h). On remarque dans les spectres infrarouges de tous les complexes des vibrations  $\nu(\text{Ru-O})$  ( $464\text{-}473\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{Ru-Cl})$  ( $296\text{-}341\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{Ru-N})$  ( $270\text{-}280\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu(\text{C-O})$  ( $996\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$ ).

Les résultats encourageants obtenus avec la RMN  $^1\text{H}$  nous ont amené à étudier la solvolysse de ces complexes dans l'eau et le méthanol par cette technique. Dans tous les cas, il a été possible de suivre la solvolysse des complexes dans l'eau jusqu'à la quatrième aquation. Les complexes subissent en premier lieu une substitution assez rapide des molécules de méthanol coordonnées, suivie en second lieu de la substitution beaucoup moins rapide des ligands chlorures. La structure cristalline d'un composé contenant

simultanément les octaèdres<sup>a</sup>  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$  indique que le ligand méthanol substitué le premier est celui en position *cis* de la purine. Lorsque les complexes sont mis dans une solution aqueuse saturée de KCl, la solvolysse s'arrête à la seconde aquation, sans pour autant faire remonter à l'espèce complètement chlorée  $[\text{RuCl}_5\text{L}]^{2-}$ . On ne note pas l'apparition de nouvelles espèces lorsque l'on met les complexes dans le méthanol deutéré, ce qui indique que la solvolysse dans le méthanol se fait moins bien que dans l'eau. Par contre, la solvolysse de complexes diaqua dans le méthanol démontre une fois de plus, par la présence de signaux dus à l'espèce *cis*-méthanol-*trans*-aqua, que la position la plus labile est bien la position en *cis* de la purine. On note dans les spectres infrarouges des composés aqua la disparition de la bande due à la vibration  $\nu(\text{C-O})$ .

L'étape suivante fut l'étude de la réactivité de ces complexes avec les imidazoles et les purines. En faisant réagir le complexe  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  avec l'imidazole en excès à température ambiante, en présence de DCl, aucun nouveau complexe contenant de l'imidazole n'est observé. En chauffant le même complexe en présence d'un excès d'ions imidazolium, on obtient le complexe  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ . En suivant la réactivité des complexes dans  $\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante en présence d'excès d'inosine, d'isocaféine ou de N,N-diméthyladénine, on note la présence de nouveaux signaux indiquant la coordination probable de ces ligands sur les complexes. À partir de

---

<sup>a</sup> Le terme octaèdre est utilisé dans cette thèse pour désigner un métal entouré de façon octaédrique par six ligands, même si ces derniers sont différents et que formellement la structure ne soit pas de symétrie  $\text{O}_h$ . De même, les orbitales d associées à ces pseudooctaèdres sont nommés  $e_g$  et  $t_{2g}$ , même si on ne retrouve pas exactement une symétrie  $\text{O}_h$ .

la réaction de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec deux équivalents de 9-méthylhypoxanthine, le complexe *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})]$  a pu être isolé et caractérisé par diffraction des rayons X.

Il a été montré que lorsque le complexe *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  était amené à pH  $\sim 7$ , puis redescendu quelques minutes plus tard à pH  $\sim 4$ , l'aquation était beaucoup accélérée et une nouvelle espèce non-identifiée apparaissait. Ce résultat laisse présager que le mécanisme d'aquation ne procède pas par le même mécanisme qu'à pH acide.

Finalement, une étude RMN  $^1\text{H}$  de complexes pentaamines de Ru(III) avec les imidazoles et les pyridines a été entreprise pour tenter de rationaliser les résultats RMN  $^1\text{H}$  de complexes de Ru(III) paramagnétiques. Dans tous les composés méthylés, les protons des groupements méthyles sont déplacés dans la direction opposée à celle des protons qui occuperaient la même position sur le cycle. On note que les protons les plus près du Ru(III) ont des signaux larges. En général, l'ajout d'un groupement méthyle influe peu sur les contributions dipolaires et de contact, sauf s'il y a déformation du complexe, comme c'est le cas avec le 2-méthylimidazole et la 2-picoline. En effet, les études cristallographiques ont montré qu'une petite déformation de la géométrie du complexe influe beaucoup sur le terme de contact et, de ce fait même, sur les déplacements chimiques.

Les produits formés lors de ce projet ont été caractérisés par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , infrarouge et UV-Visible, analyse élémentaire et, dans certain cas, cristallographie.

Mots clés: Chimie de coordination, RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique, ruthénium, hétérocycles azotés, cristallographie.

**TABLE DES MATIÈRES**

Sommaire . . . . .	iii
Liste des tableaux . . . . .	xi
Liste des figures . . . . .	xv
Abréviations . . . . .	xxiii
Complexes obtenus avec les purines . . . . .	xxv
<b>1. Introduction . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Généralités . . . . .	2
1.1.1 Historique, propriétés et utilités commerciales du ruthénium .	2
1.1.2 Chimie de coordination du ruthénium . . . . .	3
1.2 Le ruthénium comme agent antitumoral . . . . .	5
1.3 RMN $^1\text{H}$ de complexes de Ru(III) paramagnétiques . . . . .	12
1.4 Complexes pentaammines de Ru(III) avec les pyridines, les imidazoles et les purines . . . . .	15
1.5 Description de la thèse . . . . .	21
<b>2. Partie expérimentale . . . . .</b>	<b>23</b>
2.1 Réactifs . . . . .	24
2.2 Appareils . . . . .	25
2.3 Diffraction des rayons X . . . . .	25

2.4 Synthèses	27
2.4.1 Composés avec l'imidazole	27
2.4.2 Composés avec la pyridine	28
2.4.3 Composés avec la 9-méthylhypoxanthine	31
2.4.4 Composés avec l'isocaféine	33
<b>3. Synthèse et caractérisation de complexes paramagnétiques chlorés de Ru(III)</b>	
<b>avec des purines</b>	35
3.1 Introduction	36
3.2 Composé <i>mer,cis</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	37
3.3 Composé <i>cis</i> -(Me <sub>4</sub> N)[RuCl <sub>4</sub> (9-MeHyp)(CH <sub>3</sub> OH)] ( <b>2</b> )	41
3.4 Structure cristalline de (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P[RuCl <sub>4</sub> (9-MeHyp)(Solvant)] · 2H <sub>2</sub> O · 0,5CH <sub>3</sub> OH ( <b>2</b> <sup>i</sup> ) (Solvant = 75% H <sub>2</sub> O et 25% CH <sub>3</sub> OH)	44
3.5 Composé <i>mer,cis</i> -[RuCl <sub>3</sub> (isocaf)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] · CH <sub>3</sub> OH ( <b>3</b> )	58
<b>4. Étude de la solvolysse de complexes paramagnétiques chlorés de Ru(III)</b>	
<b>avec des purines par RMN <sup>1</sup>H</b>	70
4.1 Introduction	71
4.2 Solvolysse du complexe <i>mer,cis</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) dans CD <sub>3</sub> OD	72
4.3 Solvolysse du composé <b>1</b> dans D <sub>2</sub> O	72



4.4 Spectroscopie infrarouge et structure cristalline du [RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> ) . . . . .	80
4.5 Structure cristalline du [RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> PCl · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	94
4.6 Solvolyse du <i>mer,cis</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> ) dans CD <sub>3</sub> OD . . . . .	102
4.7 Solvolyse du composé <b>4</b> dans D <sub>2</sub> O . . . . .	104
4.8 Solvolyse du (Me <sub>4</sub> N)[RuCl <sub>4</sub> (9-MeHyp)Y] (Y = H <sub>2</sub> O, <b>5</b> ; CH <sub>3</sub> OH, <b>2</b> ) dans D <sub>2</sub> O . . . . .	106
4.9 Solvolyse du composé <b>1</b> dans D <sub>2</sub> O en présence de KCl . . . . .	112
4.10 Solvolyse du composé <b>2</b> dans D <sub>2</sub> O en présence de KCl . . . . .	117
4.11 Solvolyse du composé <i>mer,cis</i> -[RuCl <sub>3</sub> (isocaf)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] · CH <sub>3</sub> OH ( <b>3</b> ) dans CD <sub>3</sub> OD . . . . .	118
4.12 Solvolyse du composé <b>3</b> dans D <sub>2</sub> O . . . . .	118
4.13 Structure cristalline du [RuCl <sub>3</sub> (isocaf)(H <sub>2</sub> O) <sub>1,35</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>0,65</sub> ] <sub>2</sub> · 3,2H <sub>2</sub> O · 0,25CH <sub>3</sub> OH ( <b>6</b> ) . . . . .	125
4.14 Conclusion . . . . .	140

## 5. Étude de la solvolyse à pH neutre et de la réactivité avec l'imidazole et

### les purines de complexes chlorés de Ru(III) avec des purines . . . . . 143

#### 5.1 Introduction . . . . . 144

#### 5.2 Solvolyse du [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] dans l'eau à pH 7 . . . . . 145

5.3 Réactivité des complexes avec l'imidazole et solvolys	
en milieu acide . . . . .	150
5.3.1 [RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) (~0,012 M) . . . . .	150
5.3.2 [RuCl <sub>3</sub> (isocaf)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ) (~0,02 M) . . . . .	152
5.3.3 Réactivité du composé Me <sub>4</sub> N[RuCl <sub>4</sub> (9-MeHyp)(CH <sub>3</sub> OH)]	
· H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> ) avec un grand excès d'ions imidazolium . . . . .	156
5.4 Préparation et structure des composés <i>fac</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)]	
· H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> ) et <i>fac</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> ) . . . . .	158
5.4.1 Structure cristalline du <i>fac</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	
· 2H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> ) . . . . .	161
5.5 Étude de la réactivité des composés <b>1</b> , <b>2</b> et <b>3</b> avec quelques	
purines . . . . .	170
5.5.1 Inosine . . . . .	173
5.5.2 Isocaféine . . . . .	179
5.5.3 N,N-Diméthyladénine . . . . .	181
5.6 Conclusion . . . . .	184
<b>6. RMN <sup>1</sup>H de complexes paramagnétiques du type [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>L]<sup>3+</sup> avec les</b>	
<b>    pyridines et les imidazoles . . . . .</b>	<b>185</b>
6.1 Introduction . . . . .	186
6.2 Théorie . . . . .	187
6.2.1 Déplacement isotrope . . . . .	187

6.2.2 Élargissement des bandes	191
6.3 Spectroscopie RMN $^1\text{H}$	196
6.3.1 Imidazoles	196
6.3.2 Pyridines	207
6.4 Spectroscopie UV-visible	214
6.4.1 Imidazoles	214
6.4.2 Pyridines	216
6.5 Structures cristallines de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$	220
6.5.1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	220
6.5.2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$	228
<b>7. Conclusion</b>	<b>237</b>
Références	245
Annexes	

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Données expérimentales pour les composés $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]\text{Cl}_3$ $\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	29
Tableau 2.2	Données expérimentales pour les composés $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ $\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	30
Tableau 3.1	Principales bandes infrarouges des composés avec la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine . . . . .	38
Tableau 3.2	Attributions des signaux RMN $^1\text{H}$ des composés avec la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine . . . . .	41
Tableau 3.3	Données cristallographiques pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{RuCl}_4^-$ $(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,25}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	46
Tableau 3.4	Principales distances (Å) et angles (°) pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{RuCl}_4^-$ $(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,25}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	49
Tableau 3.5	Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,25}]$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	53
Tableau 3.6	Données cristallographiques pour $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ $\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	62
Tableau 3.7	Principales distances (Å) et angles (°) pour $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})-$ $(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	65

Tableau 4.1	Déplacements chimiques RMN $^1\text{H}$ (ppm) pour les complexes avec la 9-méthylhypoxanthine dans $\text{D}_2\text{O}$ et $\text{CD}_3\text{OD}$ . . . . .	73
Tableau 4.2	Principales bandes infrarouges des composés d'aquation avec la 9-méthylhypoxanthine et l'inosine . . . . .	81
Tableau 4.3	Données cristallographiques pour $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	83
Tableau 4.4	Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) pour $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	86
Tableau 4.5	Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) des liaisons hydrogène pour $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	91
Tableau 4.6	Données cristallographiques pour $[\text{RuCl}_3(9\text{-méthyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	96
Tableau 4.7	Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) pour $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	99
Tableau 4.8	Déplacements chimiques RMN $^1\text{H}$ (ppm) pour les complexes avec la 9-méthylhypoxanthine dans des solutions de $\text{KCl}$ . . . . .	116
Tableau 4.9	Déplacements chimiques RMN $^1\text{H}$ (ppm) pour les complexes avec l'isocaféine dans $\text{D}_2\text{O}$ et $\text{CD}_3\text{OD}$ . . . . .	119
Tableau 4.10	Données cristallographiques pour $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_{1,35}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,65}]_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	126
Tableau 4.11	Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) pour $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_{1,35}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,65}]_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	129

Tableau 4.12	Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour [RuCl <sub>3</sub> (isocaf)(H <sub>2</sub> O) <sub>1,35</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>0,65</sub> ] · 3,2H <sub>2</sub> O · 0,25CH <sub>3</sub> OH . . .	137
Tableau 5.1	Proportions des produits d'aquation en fonction du temps à différentes concentrations de DCl, pour la solvolysse du composé <b>1</b> (0,012 M) en présence d'imidazole (0,012 M) . . . . .	155
Tableau 5.2	Principales bandes infrarouges des composés <b>7</b> et <b>8</b> . . . . .	163
Tableau 5.3	Données cristallographiques pour fac-[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	164
Tableau 5.4	Principales distances (Å) et angles (°) pour fac-[RuCl <sub>3</sub> - (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	167
Tableau 5.5	Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour [RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	171
Tableau 6.1	Résultats RMN <sup>1</sup> H pour les composés [Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> L]Cl <sub>3</sub> avec les imidazoles . . . . .	197
Tableau 6.2	Facteurs d'anisotropie magnétique électronique selon les différents axes déterminés par Clarke et al . . . . .	201
Tableau 6.3	Valeurs de r et θ utilisées pour les calculs des termes dipolaires des composés [Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> L]Cl <sub>3</sub> avec les imidazoles . . . . .	201
Tableau 6.4	Résultats RMN <sup>1</sup> H pour les composés [Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> L](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> avec les pyridines . . . . .	208
Tableau 6.5	Valeurs de r et θ utilisées pour les calculs des termes dipolaires des composés [Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> L](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> avec les pyridines . . . . .	211

Tableau 6.6	Résultats UV-visibles des composés $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]\text{Cl}_3$ avec les imidazoles	215
Tableau 6.7	Résultats UV-visibles des composés $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ avec les pyridines	217
Tableau 6.8	Données cristallographiques pour $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$	221
Tableau 6.9	Principales distances (Å) et angles (°) pour $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	224
Tableau 6.10	Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	226
Tableau 6.11	Principales distances (Å) et angles (°) pour $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$	233
Tableau 6.12	Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$	235

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Ligand 2,2'-bipyridine (bipy) . . . . .	3
Figure 1.2	Cation $\mu$ -pyrazine-bis[pentaammineruthénium(III/II)] <sup>5+</sup> (complexe de Creutz-Taube) . . . . .	4
Figure 1.3	Imidazoles utilisés dans le présent travail . . . . .	6
Figure 1.4	Complexes de Keppler <i>et al.</i> ayant montré une activité antitumorale intéressante . . . . .	8
Figure 1.5	Schéma d'aquation du complexe [RuCl <sub>4</sub> (Im)] <sup>2-</sup> . . . . .	9
Figure 1.6	Purines utilisées dans le présent travail . . . . .	11
Figure 1.7	Configuration électronique du Ru(III) pour les complexes octaédriques de spin bas . . . . .	12
Figure 1.8	Pyridines utilisées dans le présent travail . . . . .	14
Figure 1.9	Ligands guanine et guanosine . . . . .	17
Figure 1.10	Quelques xanthines connues . . . . .	18
Figure 1.11	Ligands hypoxanthine et inosine . . . . .	19
Figure 1.12	Représentation des ligands cytidine, cytosine, adénine, adénosine et tubercidine . . . . .	20
Figure 3.1	Spectre infrarouge du composé <b>1</b> . . . . .	39
Figure 3.2	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>1</b> dans CD <sub>3</sub> OD . . . . .	40
Figure 3.3	Géométrie <i>mer,cis</i> des espèces <b>1a</b> et <b>3a</b> . . . . .	40



Figure 3.4	Spectre infrarouge du composé <b>2</b> .....	42
Figure 3.5	Géométrie <i>cis</i> des espèces <b>2</b> et <b>2f</b> .....	43
Figure 3.6	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>2</b> dans un mélange 70:30 de CD <sub>3</sub> OD:D <sub>2</sub> O .....	44
Figure 3.7a	Dessin ORTEP de l'octaèdre <i>cis</i> -[RuCl <sub>4</sub> (9-MeHyp)(H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup> .....	48
Figure 3.7b	Dessin ORTEP de l'octaèdre <i>cis</i> -[RuCl <sub>4</sub> (9-MeHyp)(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>-</sup> ...	48
Figure 3.8a	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé <b>2<sup>i</sup></b> .....	56
Figure 3.8b	Vue ORTEP stéréo du premier environnement de la maille du composé <b>2<sup>i</sup></b> .....	56
Figure 3.8c	Vue ORTEP stéréo du deuxième environnement de la maille du composé <b>2<sup>i</sup></b> .....	57
Figure 3.8d	Vue ORTEP stéréo du troisième environnement de la maille du composé <b>2<sup>i</sup></b> .....	57
Figure 3.9	Spectre infrarouge du composé <b>3</b> .....	59
Figure 3.10	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>3</b> dans CD <sub>3</sub> OD .....	60
Figure 3.11	Dessin ORTEP de l'octaèdre <i>mer,cis</i> -[RuCl <sub>3</sub> (isocaf)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ] ..	64
Figure 3.12	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé <b>3</b> .....	69
Figure 4.1	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>1</b> dans un mélange CD <sub>3</sub> OD:D <sub>2</sub> O 95:5 .....	74
Figure 4.2	Schéma de la solvolysse du composé <b>1</b> dans l'eau .....	76

Figure 4.3	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>1</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	77
Figure 4.4	Spectres RMN $^1\text{H}$ du composé <b>1</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ en fonction du temps . . . . .	78
Figure 4.5	Isomères possibles pour l'espèce <b>d1</b> . . . . .	80
Figure 4.6	Spectre infrarouge du composé <b>4</b> . . . . .	82
Figure 4.7	Dessin ORTEP des deux octaèdres <i>mer,cis</i> - $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})\text{-}$ $(\text{H}_2\text{O})_2]$ symétriquement indépendants . . . . .	85
Figure 4.8a	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})\text{-}$ $(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	93
Figure 4.8b	Vue ORTEP stéréo de la double couche de molécules parallèle au plan <i>ab</i> dans la maille du composé $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})\text{-}$ $(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	93
Figure 4.9	Dessin ORTEP de l'octaèdre <i>mer,cis</i> - $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . . . . .	97
Figure 4.10a	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})\text{-}$ $(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ . . . . .	101
Figure 4.10b	Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène dans la maille du composé $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ . . . . .	101
Figure 4.11	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>4</b> dans $\text{CD}_3\text{OD}$ . . . . .	103
Figure 4.12	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>4</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	104

Figure 4.13	Spectre RMN $^1\text{H}$ du solide <b>1</b> vieilli enregistré immédiatement après sa dissolution dans un mélange $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ 95:5 . . . . .	105
Figure 4.14	Spectre infrarouge du composé <b>5</b> . . . . .	107
Figure 4.15	Schéma de la solvolysé du composé <b>2</b> dans l'eau . . . . .	109
Figure 4.16	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>2</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	110
Figure 4.17	Spectres RMN $^1\text{H}$ du composé <b>2</b> (ou <b>5</b> ) dans $\text{D}_2\text{O}$ en fonction du temps . . . . .	111
Figure 4.18	Isomères possibles pour l'espèce <b>c2</b> . . . . .	113
Figure 4.19	Isomères possibles pour l'espèce <b>d2</b> . . . . .	113
Figure 4.20	Schéma de la solvolysé du composé <b>1</b> dans une solution saturée de $\text{KCl}$ . . . . .	114
Figure 4.21	Spectre infrarouge du composé <b>6</b> . . . . .	120
Figure 4.22	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>3</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	121
Figure 4.23	Spectres RMN $^1\text{H}$ du composé <b>3</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ en fonction du temps . . . . .	123
Figure 4.24a	Dessin ORTEP des octaèdres <i>mer,cis</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . . . . .	128
Figure 4.24b	Dessin ORTEP des octaèdres <i>mer,cis</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})-(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$ . . . . .	128
Figure 4.25	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé <b>6</b> sans les molécules de solvant de cristallisation . . . . .	135

Figure 4.26a	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé <b>6</b> représentant les liaisons hydrogène toujours présentes . . . . .	139
Figure 4.26b	Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène du premier environnement local dans la maille du composé <b>6</b> . . . . .	139
Figure 4.26c	Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène du second environnement local dans la maille du composé <b>6</b> . . . . .	141
Figure 4.26d	Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène du troisième environnement local dans la maille du composé <b>6</b> . . . . .	141
Figure 5.1	Spectre RMN $^1\text{H}$ à pH 4 d'une solution du composé <b>1</b> ayant passé T minutes à pH 7 . . . . .	148
Figure 5.2	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>1</b> dans DCl 0,12 M en présence d'imidazole . . . . .	151
Figure 5.3	Spectre RMN $^1\text{H}$ d'une solution fraîche du composé <b>3</b> dans DCl 0,12 M en présence d'imidazole . . . . .	153
Figure 5.4	Spectre RMN $^1\text{H}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ du produit de la réaction à température ambiante du composé <b>2</b> avec un excès d'imidazolium . . . . .	157
Figure 5.5	Spectre RMN $^1\text{H}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ du produit de la réaction avec chauffage du composé <b>2</b> avec un excès d'imidazolium . . . . .	158
Figure 5.6	Spectre RMN $^1\text{H}$ du composé <b>7</b> dans une solution fraîche de $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	160
Figure 5.7	Spectre infrarouge du composé <b>7</b> . . . . .	162

Figure 5.8	Spectre infrarouge du composé <b>8</b> . . . . .	162
Figure 5.9	Dessin ORTEP de l'octaèdre <i>fac</i> -[RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] . . . . .	166
Figure 5.10a	Vue ORTEP stéréo de la maille du composé <i>fac</i> -[RuCl <sub>3</sub> - (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	172
Figure 5.10b	Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène des molécules d'eau de cristallisation dans la maille du composé <i>fac</i> - [RuCl <sub>3</sub> (9-MeHyp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	172
Figure 5.11	Molécule d'inosine . . . . .	<b>B</b>
Figure 5.12	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>1</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un excès d'inosine . . . . .	174
Figure 5.13	Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>1</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un excès d'inosine après 142 h . . . . .	175
Figure 5.14	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>3</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un excès d'inosine . . . . .	177
Figure 5.15	Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>3</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un excès d'inosine après 120 h . . . . .	178
Figure 5.16	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>2</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un équivalent d'isocaféine . . . . .	179
Figure 5.17	Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé <b>2</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un équivalent d'inosine après 168 h . . . . .	181
Figure 5.18	Spectre RMN <sup>1</sup> H d'une solution fraîche du composé <b>2</b> dans D <sub>2</sub> O en présence d'un équivalent de N,N-diméthyladénine . . . . .	182

Figure 5.19	Speçtre RMN $^1\text{H}$ du composé <b>2</b> dans $\text{D}_2\text{O}$ en présence d'un équivalent de N,N-diméthyladénine après 26 h . . . . .	183
Figure 6.1	Schéma illustrant les variables géométriques utilisées dans les équations du déplacement isotrope . . . . .	189
Figure 6.2	Schéma illustrant le couplage des moments magnétiques nucléaire et électronique . . . . .	194
Figure 6.3	Largeur des signaux RMN en fonction de $T_{1e}$ . . . . .	195
Figure 6.4	Speçtre RMN $^1\text{H}$ du composé $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]\text{Cl}_3$ dans $\text{D}_2\text{O}$ . . . .	198
Figure 6.5	Système d'axe utilisé par Clarke <i>et al.</i> pour le calcul des composantes anisotropes . . . . .	202
Figure 6.6	Speçtre RMN $^1\text{H}$ du composé $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_3$ dans $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	209
Figure 6.7	Speçtre UV-visible du complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]\text{Cl}_3$ dans $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	216
Figure 6.8	Speçtre UV-visible du complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_2$ dans $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	218
Figure 6.9	Speçtre UV-visible du complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_3$ dans $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	218
Figure 6.10	Dessin ORTEP de l'octaèdre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]^{3+}$ . . . . .	223
Figure 6.11a	Vue ORTEP illustrant les ponts hydrogène impliquant Cl(1) et Cl(2) dans la maille du composé $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	229

Figure 6.11b	Vue ORTEP illustrant les ponts hydrogène impliquant Cl(3) dans la maille du composé $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	229
Figure 6.12a	Dessin ORTEP de l'octaèdre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})]^{3+}$ . . . . .	231
Figure 6.12b	Dessin ORTEP illustrant le désordre de la 2-picoline . . . . .	231
Figure 6.13a	Vue ORTEP de la maille du composé $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$ dans le plan <i>ac</i> . . . . .	236
Figure 6.13b	Vue ORTEP de la maille du composé $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$ dans le plan <i>ab</i> , où l'on peut voir l'une des couches . . . . .	236

## ABRÉVIATIONS

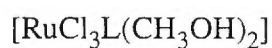
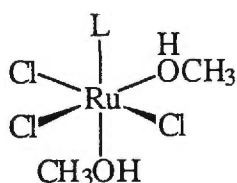
bipy	bipyridine
DMAD	N,N-diméthyladénine
dmsO	diméthylsulfoxyde
Im	imidazole
isocaf	isocaféine
3,4-lut	3,4-lutidine
3,5-lut	3,5-lutidine
9-MeHyp	9-méthylhypoxanthine
1-MeIm	1-méthylimidazole
2-MeIm	2-méthylimidazole
4-MeIm	4-méthylimidazole
5-MeIm	5-méthylimidazole
1,2-MeIm	1,2-diméthylimidazole
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	ion tétraméthylammonium
MeOH	méthanol
Ph	groupement phényle
2-pic	2-picoline
3-pic	3-picoline
4-pic	4-picoline
py	pyridine



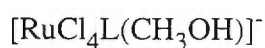
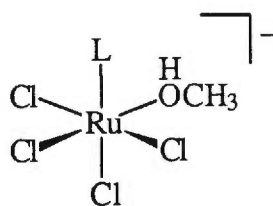
THF ..... tétrahydrofurane

## COMPLEXES OBTENUS AVEC LES PURINES

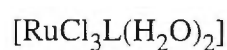
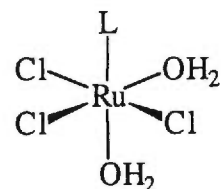
I) L = 9-méthylhypoxanthine



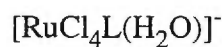
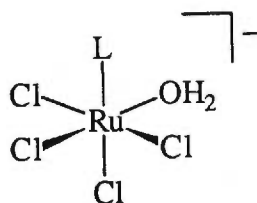
(1)



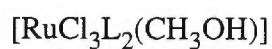
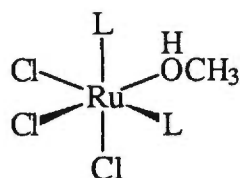
(2)



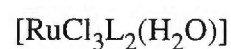
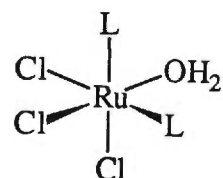
(4)



(5)

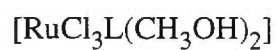
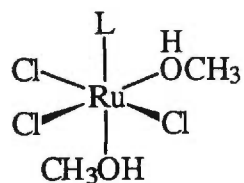


(7)

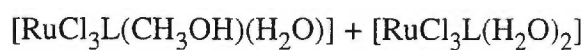
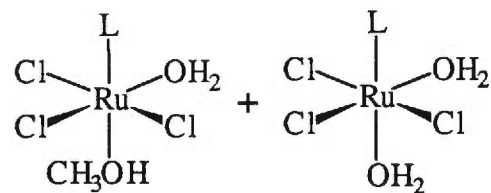


(8)

II) L = isocaféine



(3)



(6)

*À Janick, Marie et mes parents*

# **CHAPITRE 1**

## **Introduction**

## 1.1 GÉNÉRALITÉS

### 1.1.1 Historique, propriétés et utilités commerciales du ruthénium

Dans leur imposante monographie sur la chimie du ruthénium, Seddon et Seddon<sup>1</sup> rapportent que ce métal fut observé pour la première fois en 1804 par Fourcroy et Vauquelin,<sup>2</sup> lorsqu'ils ont traité avec du zinc une solution de métaux de la mine de platine et que la solution est devenue bleu azur. Malheureusement, Vauquelin a attribué cette coloration à la présence d'iridium.<sup>3</sup> Il a fallu attendre plus de 20 ans, jusqu'en 1827, pour qu'Osann annonce la découverte de trois nouveaux métaux, dont l'un qu'il a nommé "ruthen".<sup>4</sup> Cependant, Berzelius n'ayant pas confirmé la présence de nouveaux métaux dans les échantillons qu'on lui avait envoyés, Osann publia un article dans lequel il avouait s'être trompé.<sup>5</sup> Ce n'est finalement qu'en 1840 que Claus isola le ruthénium à partir de résidus provenant de la raffinerie de platine de St-Petersbourg.<sup>6</sup> Il envoya également un échantillon à Berzelius qui, cette fois, confirma la présence d'un nouveau métal.

Le ruthénium est un métal rare qui a une abondance naturelle de  $10^{-3}$  ppm dans la croûte terrestre.<sup>7</sup> En général, on l'extrait comme sous-produit des mines de platine, ce qui en fait, malgré sa rareté, un métal peu coûteux. Métal de la seconde rangée des éléments de transition, il est dans la même famille que le fer et l'osmium. C'est un métal qui ne s'oxyde pas facilement à l'air libre, sauf quand il est chauffé. Il est insoluble dans les acides minéraux. On peut le retrouver à plusieurs degrés d'oxydation, allant de -II à

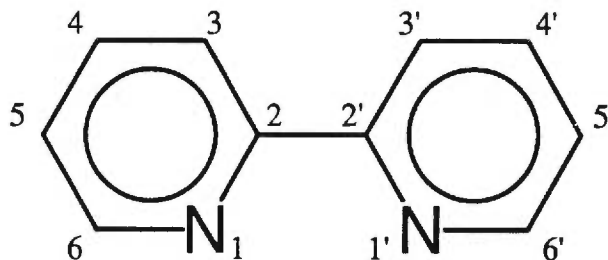
VIII, les plus courants étant II et III.

La principale utilité courante du ruthénium consiste en un alliage avec le platine et le palladium pour obtenir un matériau métallique dur. On retrouve ces alliages notamment dans les contacts électriques et dans la bijouterie. Le ruthénium est également retrouvé comme additif dans les alliages d'osmium. On retrouve aussi le  $\text{RuO}_2$  comme résistance sous forme de film.

Dans l'industrie chimique, le ruthénium sert beaucoup en catalyse. On le retrouve, entre autres, comme catalyseur dans l'hydrogénation des alcènes et des cétones,<sup>8</sup> ainsi que dans la réduction catalytique du  $\text{NO}$ .<sup>9</sup>

### 1.1.2 Chimie de coordination du ruthénium

La chimie de coordination du ruthénium est très riche et variée. Les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  ont été les plus étudiés jusqu'à maintenant. La raison réside dans le fait que ce type de composé chimiquement stable offre des perspectives intéressantes



Ligand 2,2'-bipyridine (bipy).

Figure 1.1

en photochimie et en électrochimie, qui en font un bon candidat pour la photocatalyse de la décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène photo-induite à la lumière visible.<sup>10</sup>

La famille des complexes de Creutz-Taube a également été l'objet d'une littérature abondante. Ces complexes sont constitués de deux ou plusieurs atomes de ruthénium pontés par des ligands bidentates comme la pyrazine, où des transferts d'électrons peuvent



Cation  $\mu$ -pyrazine-bis[pentaammineruthénium(III/II)]<sup>5+</sup> (complexe de Creutz-Taube).

**Figure 1.2**

se produire. Ils ont été essentiellement étudiés pour l'information qu'ils pouvaient donner à propos des processus d'échange d'électrons dans les réactions d'oxydoréduction binucléaire et sur le phénomène général de la transmission d'électrons via un système chimique.<sup>11</sup>

La chimie de coordination du ruthénium avec les phosphines et les arsines a également été beaucoup étudié dans le but de développer de bons catalyseurs pour des réactions de transformation de composés organiques. Les réactions catalytiques les plus connues sont l'hydrogénation catalytique des oléfines par des espèces hydruroruthénium(II) contenant des phosphines, et la déshydrogénation catalytique des

alcools en aldéhydes et en cétones par différents complexes ruthénium-phosphine.<sup>12</sup>

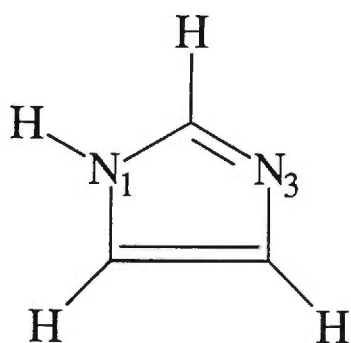
Récemment, les complexes ammines de Ru(II et III) avec les imidazoles (Fig. 1.3) ont montré des propriétés intéressantes pour inhiber la prolifération des cellules T, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle classe d'agents immunosuppresseurs.

Enfin, depuis quelques années, un vif intérêt est porté à certains complexes du ruthénium en tant qu'agents antitumoraux, faisant renaître une partie de la chimie de coordination de ce métal qui avait été peu exploitée. Le sujet de cette thèse se situant dans cette dernière catégorie de complexes, une introduction plus approfondie de ce domaine mérite ici notre attention.

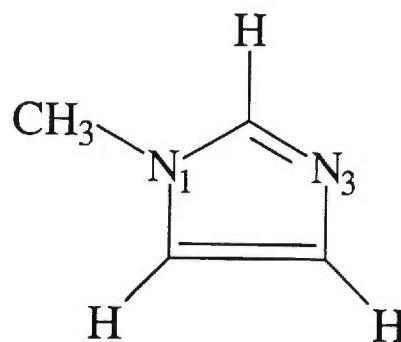
## 1.2 LE RUTHÉNIUM COMME AGENT ANTITUMORAL

À la fin des années 1960, Rosenberg découvrit que le *cis*-diammine-dichloroplatine(II), dont le nom commercial est Cisplatine, avait des propriétés antitumorales intéressantes.<sup>13</sup> Cette découverte accéléra le développement d'une nouvelle facette biomédicale de la chimie de coordination, dont l'un des objectifs vise les applications en chimiothérapie. Depuis, plusieurs complexes de platine ont été synthétisés et testés sur des humains. Aujourd'hui, certains cancers (testicules, ovaires) sont traités avec succès par chimiothérapie avec des complexes de platine. Cependant, la recherche continue avec les composés du platine ainsi qu'avec d'autres métaux, dont le ruthénium, dans le but de pouvoir traiter avec succès un plus grand nombre de cancers. De plus, comme la plupart des agents antitumoraux, les complexes de platine sont moins sélectifs

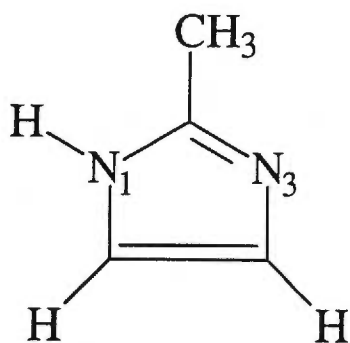




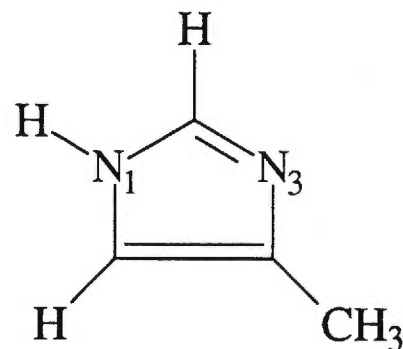
IMIDAZOLE (Im)



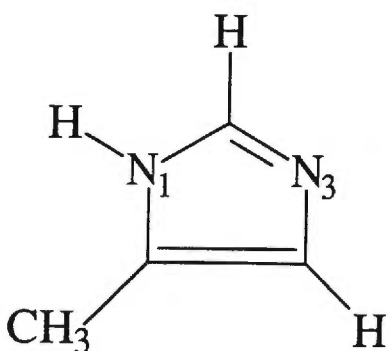
1-MÉTHYLIMIDAZOLE (1-MeIm)



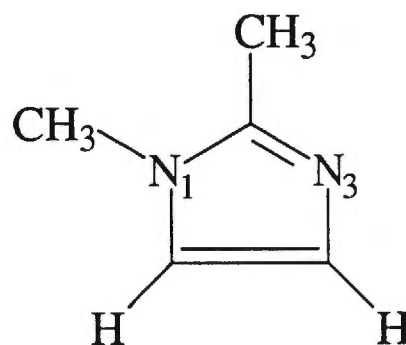
2-MÉTHYLIMIDAZOLE (2-MeIm)



4-MÉTHYLIMIDAZOLE (4-MeIm)



5-MÉTHYLIMIDAZOLE (5-MeIm)

1,2-DIMÉTHYLIMIDAZOLE (1,2-Me<sub>2</sub>Im)

Imidazoles utilisés dans le présent travail.

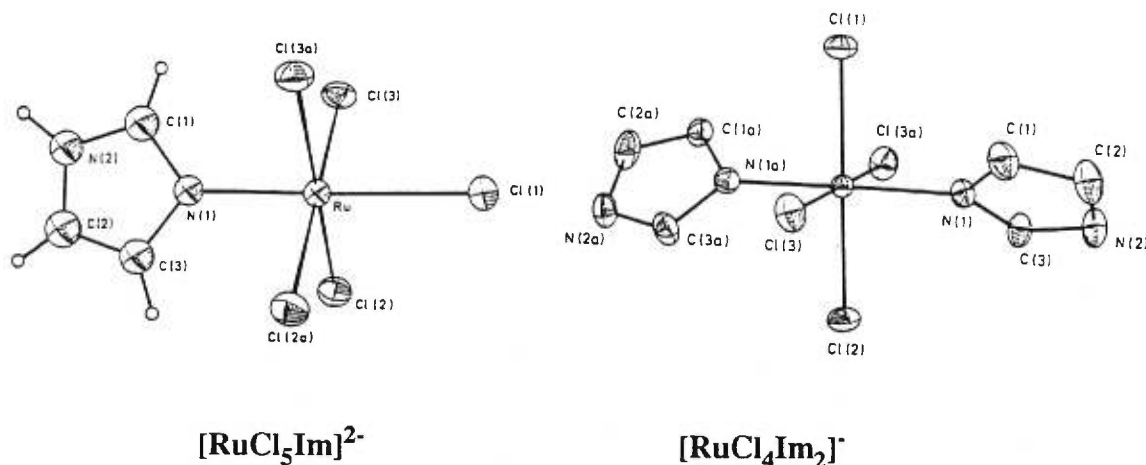
Figure 1.3

qu'on le souhaiterait, puisqu'ils réagissent autant avec les cellules normales qu'avec les cellules cancéreuses. On continue donc de chercher des composés métalliques qui pourraient avoir l'efficacité de ceux du platine, tout en étant plus sélectifs.

Deux facteurs font du ruthénium(III) un candidat prometteur pour obtenir des composés ayant plus de sélectivité que ceux du platine(II): il se réduit facilement au degré d'oxydation II et à ce degré d'oxydation, il a tendance à réagir beaucoup plus rapidement avec les bases azotées de l'ADN. La stratégie proposée par Clarke<sup>14</sup> dans les années 1970 consiste à injecter dans l'organisme un composé de Ru(III) qui est cinétiquement assez inerte. À son arrivée à la cellule cible, la rencontre avec certains oxydants et réducteurs le ferait passer rapidement de Ru(III) à Ru(II), et vice-versa. Cependant, les cellules cancéreuses contenant moins d'oxygène que les cellules normales, le ruthénium y resterait au degré d'oxydation II, plus réactif que le Ru(III), ce qui favoriserait la coordination sur l'ADN des cellules cancéreuses. Les cellules normales, plus riches en oxygène, seraient donc moins attaquées, d'où l'effet de sélectivité.

Trois complexes simples de Ru, à savoir  $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ ,<sup>15,16</sup>  $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ <sup>17</sup> et *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ ,<sup>18</sup> ont déjà manifesté des propriétés antitumorales, mais leur faible solubilité dans l'eau en font de mauvais candidats pour des applications en chimiothérapie.

Keppler et son groupe ont étudié plusieurs séries de composés chlorés de Ru(III) avec des ligands azotés. Parmi ces composés, deux séries avec des imidazoles (Im), c'est-à-dire  $(\text{ImH})_2[\text{RuCl}_5(\text{Im})]$ <sup>19</sup> et  $(\text{ImH})[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]$ <sup>20</sup> (Fig. 1.4), ont montré une activité antitumorale comparable à celle du Cisplatine sur des souris, tout en étant soluble dans



Complexes de Keppler *et al.*<sup>19,20</sup> ayant montré une activité antitumorale intéressante.

**Figure 1.4**

l'eau.

En utilisant principalement la RMN  $^1\text{H}$ , Anderson et Beauchamp<sup>21,22,23</sup> ont examiné le comportement de ces composés en solution aqueuse et ont étudié leur réactivité avec des imidazoles, la diméthyladénine et la bipyridine. En présence d'un centre paramagnétique comme Ru(III), l'utilisation de la RMN  $^1\text{H}$  pose certains problèmes, puisque les signaux sont larges et que les déplacements chimiques peuvent varier de -50 à +50 ppm, comparativement à la plage normale de 0-15 ppm observée pour les composés diamagnétiques. En dépit de ces difficultés, il a été possible de suivre les différentes étapes d'aquation. Durant les quelques premières heures dans l'eau, le complexe *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^{-}$  subit une première substitution d'un ligand chloro par une molécule d'eau (Fig. 1.5). Après quelques jours, une seconde aquation s'est produite et

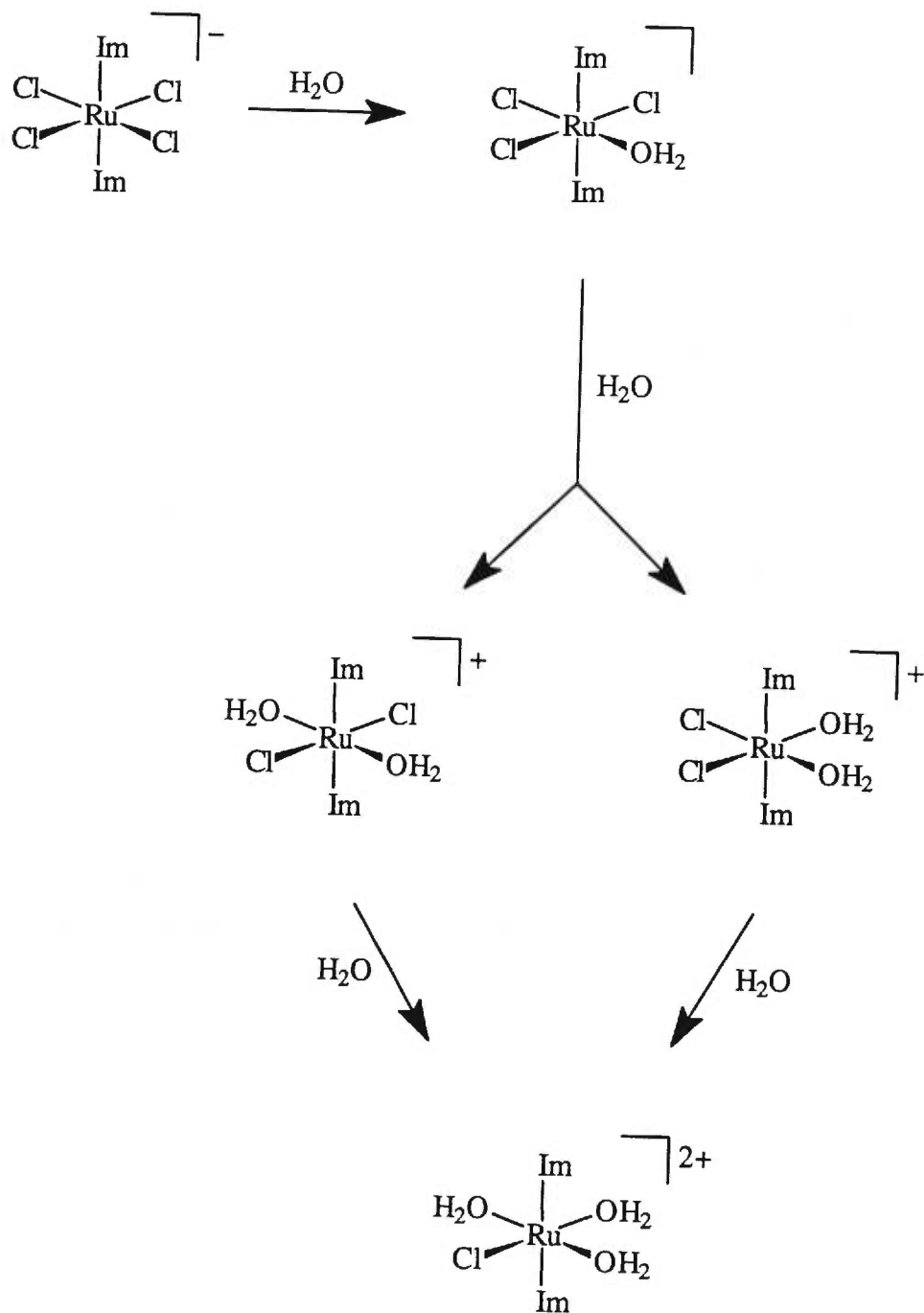


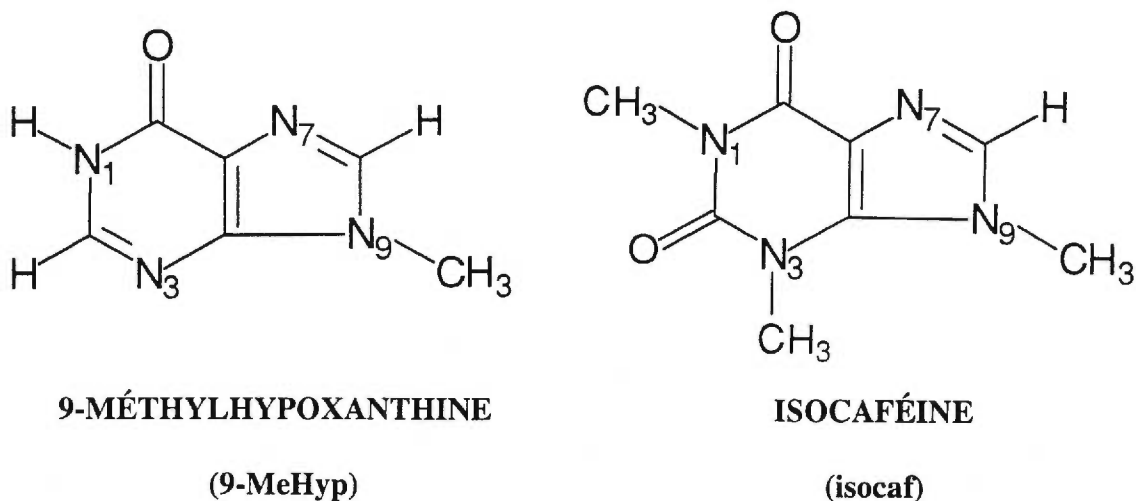
Schéma d'aquation du complexe  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})]^{2-}$ .

Figure 1.5

cette fois deux espèces diaqua  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Im})_2]^+$  se sont formées, soit les isomères *cis,cis,trans* et *trans,trans,trans*. Finalement, après quelques mois, une dernière aquation a eu lieu, où les deux composés diaqua ont donné la même espèce  $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Im})_2]^{2+}$ .

Le complexe  $[\text{RuCl}_5(\text{Im})]^{2-}$  subit une première aquation immédiatement après avoir été mis dans l'eau. Au cours des quelques heures qui suivent, une seconde aquation a lieu pour former un complexe diaqua  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Im})]$  dont la stéréochimie est inconnue. En même temps apparaît le composé  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ , résultant de l'introduction sur le complexe  $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{Im})]^-$  d'un deuxième imidazole provenant du contre-ion  $\text{HIm}^+$ . Environ 3 jours plus tard, une espèce  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Im})]^+$  triaqua est détectée, de même que les produits d'aquation de  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$  déjà mentionnés. Anderson et Beauchamp ont ainsi noté que la période d'induction de l'activité biologique de  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ <sup>24</sup> correspondait à celle de l'aquation en  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Im})_2]$ . C'est donc probablement cette dernière espèce qui est la forme active au niveau de la cellule. Les résultats sont confirmés par ceux du groupe de Keppler obtenus par des méthodes spectrophotométrique et chromatographique.<sup>25</sup> Anderson et Beauchamp ont finalement démontré par diffraction des rayons X et par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  que les composés  $[\text{RuCl}_5(\text{Im})]^{2-}$  et  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$  avaient une bonne réactivité avec l'imidazole, et dans le cas du complexe  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ , avec la diméthyladénine et la bipyridine.

Le présent projet s'insère dans une étude plus vaste visant à préparer des composés chlorés de Ru(III) semblables à ceux de Keppler, dans lesquels l'imidazole serait remplacé par des purines, puis à étudier leur comportement en solution. Les oxopurines 9-méthylhypoxanthine et isocaféine (Fig. 1.6) ont été choisies comme ligands



Purines utilisées dans le présent travail.

**Figure 1.6**

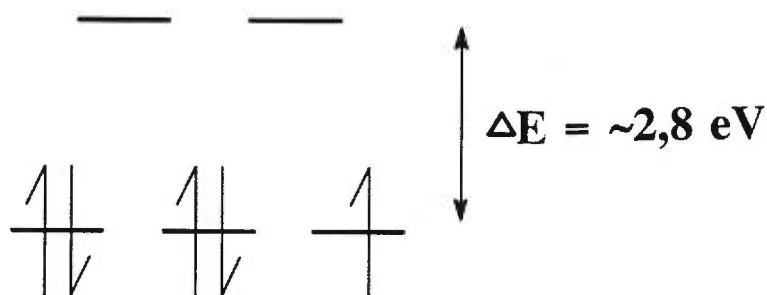
pour deux raisons. Premièrement, il s'agit de ligands contenant un noyau imidazole, donc susceptibles de donner des complexes chlorés ayant également des capacités antitumorales comme ceux de Keppler. Deuxièmement, ils peuvent donner de l'information sur la coordination du ruthénium sur l'ADN, puisqu'il a été prouvé que la coordination des composés de Ru ayant des propriétés antitumorales se faisait préférentiellement via la position N<sub>7</sub> de la guanine de l'ADN.<sup>14,26</sup> La 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine devraient également se coordonner préférentiellement en N<sub>7</sub> et elles ont été préférées à la guanine parce qu'elles sont plus solubles et facilitent l'analyse par RMN <sup>1</sup>H.

Durant nos travaux sur les complexes chlorés de Ru avec les purines, nous avons constaté, comme ce fut le cas pour Anderson,<sup>21,22,23</sup> la difficulté de rationaliser les déplacements chimiques des composés paramagnétiques, encore plus d'en tirer de

l'information structurale. Donc, en parallèle, nous avons entrepris une série d'expériences visant à mieux comprendre les facteurs influant sur les déplacements chimiques des composés paramagnétiques.

### 1.3 RMN $^1\text{H}$ DE COMPLEXES DE Ru(III) PARAMAGNÉTIQUES

La plupart des composés de cette thèse sont des complexes de ruthénium(III) octaédriques de spin bas (Fig. 1.7). Sous cette configuration, le ruthénium est



**Ru(III) d<sup>5</sup> (paramagnétique)**

Configuration électronique du Ru(III) pour les complexes octaédriques de spin bas.

**Figure 1.7**

paramagnétique, vu la présence d'un électron célibataire. Jusqu'à récemment, ce paramagnétisme a souvent découragé les chercheurs d'utiliser la RMN  $^1\text{H}$  comme instrument de caractérisation, principalement à cause de la largeur des signaux et des déplacements chimiques non conventionnels des protons (-150 à 150 ppm). Entre 1980

et 1995, certains composés comme  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]\text{Cl}_3$ ,<sup>27</sup>  $(\text{ImH})[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]$ <sup>21</sup> et ses dérivés méthylés,  $(\text{ImH})_2[\text{RuCl}_5(\text{Im})]$ ,<sup>22</sup>  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{RuCl}_4(5\text{-NO}_2\text{Im})_2]$ ,<sup>23</sup>  $\text{Na}[\text{RuCl}_4(\text{Im})(\text{dmsO})]$ ,<sup>28</sup> et plus récemment  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Im})\text{L}(\text{NH}_3)_4]$  ( $\text{L} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Im}$ , pyridine, isonicotinamide)<sup>29</sup> ont été étudiés par RMN  $^1\text{H}$ , malgré le paramagnétisme de ces composés. La RMN  $^1\text{H}$  s'est avérée également très utile pour suivre en solution les différentes étapes de solvolysse des composés chlorés de ruthénium(III) avec l'imidazole et ses dérivés méthylés.<sup>21,23</sup> Néanmoins, jusqu'à très récemment, aucune étude systématique sur des séries de composés apparentés n'était disponible.

On peut noter deux grandes différences entre la RMN conventionnelle et celle de composés paramagnétiques: dans ce dernier cas, le déplacement chimique des signaux est très grand et ces signaux sont souvent très larges à cause d'une altération du temps de relaxation nucléaire. Ces deux effets sont dus aux interactions entre le moment magnétique des électrons célibataires et le moment magnétique des noyaux. Ces interactions se produisent à la fois via un couplage dipôle-dipôle et un couplage par contact de Fermi. Le couplage dipôle-dipôle est du type "sans échange", c'est-à-dire par interaction directe à travers l'espace entre le moment magnétique de l'électron, qu'on suppose localisé sur le métal, et le moment magnétique nucléaire du proton situé ailleurs sur la molécule. Le couplage par contact de Fermi est le résultat du transfert de densité de spin de l'électron célibataire du métal vers les ligands, interaction qui se fait à travers les liaisons métal-ligands et implique autant les orbitales  $\sigma$  que  $\pi$ .

Le présent travail comporte une étude visant à mieux comprendre la RMN  $^1\text{H}$  des composés paramagnétiques de ruthénium(III) octaédriques. Les systèmes étudiés sont des



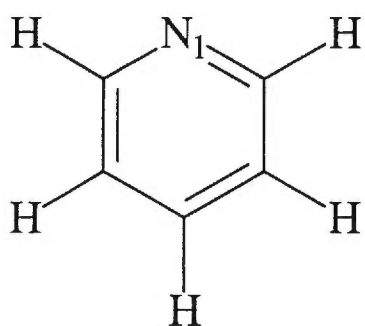
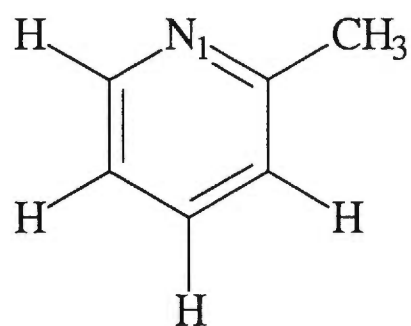
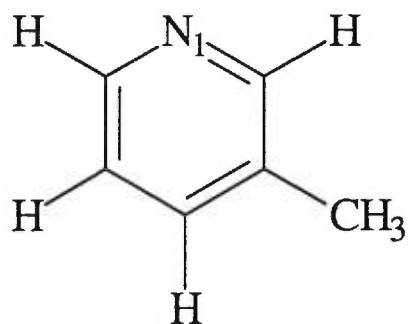
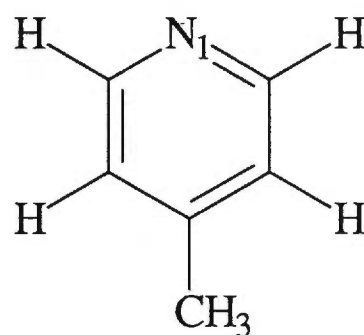
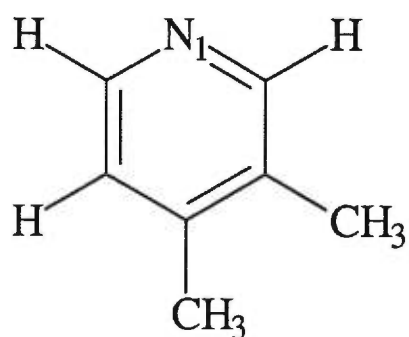
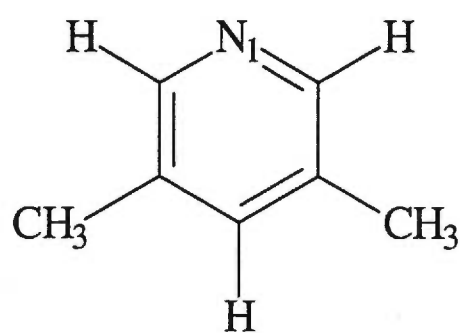
complexes de type  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec comme ligand L des imidazoles et des pyridines (Fig 1.3 et 1.8). Le choix du type de complexe nous a été dicté par la littérature abondante existant déjà sur ces complexes, ce qui ouvrait la possibilité d'examiner plusieurs complexes contenant des ligands légèrement différents sans changer la symétrie des complexes. Les ligands pyridine et imidazole ont été retenus pour la facilité d'interprétation en RMN  $^1\text{H}$  et parce que la synthèse des composés pentaamines avec ces ligands est assez simple et déjà connue.

Au moment où nous entreprenions nos recherches sur la RMN  $^1\text{H}$  de ces composés, les seules données disponibles étaient celles du complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]^{3+}$ .<sup>27</sup> Alors que nous complétons nos travaux, Clarke *et al.* ont publié une série d'articles sur la RMN  $^1\text{H}$  sur des complexes pentaamines de Ru(III) avec des imidazoles, des pyridines et d'autres ligands azotés.<sup>30,31,32</sup> Comme les résultats et les conclusions de nos travaux varient quelque peu par rapport à ceux du groupe de Clarke et que, de plus, nous présentons des résultats pour des ligands qu'ils n'ont pas étudiés, un chapitre sera consacré aux résultats de notre étude.

#### **1.4 COMPLEXES PENTAAMMINES DE Ru(III) AVEC LES PYRIDINES, LES IMIDAZOLES ET LES PURINES**

Les groupes de recherche de Taube et Clarke ont principalement travaillé sur les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+,3+}$  avec les pyridines, les imidazoles et les purines.

Taube<sup>33</sup> rapporte en 1968 la préparation de complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  (L =

**PYRIDINE (py)****2-PICOLINE (2-pic)****3-PICOLINE (3-pic)****4-PICOLINE (4-pic)****3,4- LUTIDINE (3,4-lut)****3,5-LUTIDINE (3,5-lut)**

Pyridines utilisées dans le présent travail.

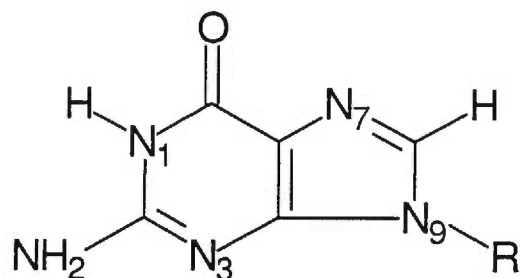
**Figure 1.8**

pyridine et quelques dérivés, pyrimidine, pyridazine, pyrazine) et  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3$ . Les composés Ru(II)-pyridine donnent une forte bande dans le visible ( $\lambda_{\text{max}} \approx 400 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = \sim 7700 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ), associée à une transition de transfert de charge métal→ligand. Cette bande est sensible aux substituants et absente pour l'analogie de Ru(III).

En 1970,<sup>34</sup> Taube note que la réduction de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  en  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  (L = pyridines) par  $\text{Cr}^{2+}$  est beaucoup plus rapide que celle des complexes analogues de Co(III). Ceci serait dû au fait que la réduction du Co(III) se ferait par un transfert en plusieurs étapes, alors que le transfert d'électrons se ferait directement avec le Ru(III), dont l'orbitale acceptrice est de symétrie  $\pi$  plutôt que  $\sigma$ , comme c'est le cas pour le Co(III).

En 1974, le groupe de Taube a étendu son étude aux complexes pentaammines et tétraammines de Ru(II) et Ru(III) avec l'imidazole et ses dérivés méthylés.<sup>35</sup> Contrairement à ceux des pyridines, les complexes pentaammines avec les imidazoles sont colorés pour Ru(II) et incolores pour Ru(III). Ces différences dans les spectres électroniques sont expliquées par le fait que l'imidazole est un moins bon accepteur  $\pi$  que la pyridine. Une étude sur la variation du pH a également démontré que les complexes de Ru(II) subissaient une aquation en milieu acide qui s'accompagne d'un changement du mode de coordination, où l'imidazole est maintenant lié au Ru(II) par l'atome de carbone C2 plutôt que par l'azote N3.

La même année, Clarke et Taube étudient les composés pentaammines de Ru(II) et Ru(III) avec la guanine, la guanosine (Fig. 1.9) et leurs dérivés méthylés.<sup>36</sup> Ils ont noté une grande ressemblance entre les spectres électroniques des composés d'un même



R = H: Guanine

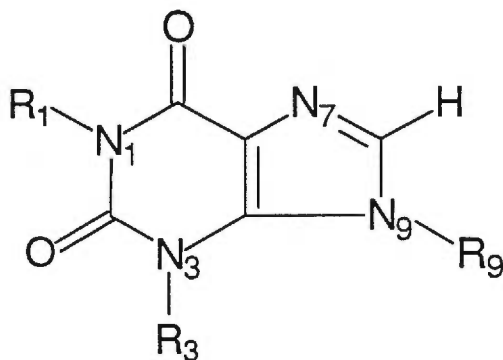
R = Ribose: Guanosine

Ligands guanine et guanosine.

**Figure 1.9**

degré d'oxydation. Comme certains dérivés étaient méthylés en position N1 et/ou N9, et qu'un substituant méthyle en N9 empêche généralement la coordination en N3, ils ont conclu que le site de coordination devrait être N7. Des études des propriétés acide-base ont montré que le site le plus acide de la purine est le N1-H, mais que la coordination du Ru(III) en N7 rend le site N9-H beaucoup plus acide que dans le ligand libre.

Les mêmes auteurs ont aussi examiné des complexes pentaammines de Ru(II) et Ru(III) avec des xanthines méthylées (Fig. 1.10).<sup>37</sup> Ils ont démontré, par spectroscopie électronique, que les composés méthylés en N9 étaient coordonnés exclusivement en N7, alors que ceux méthylés en N7 étaient coordonnés exclusivement en C8. La théophylline (méthylée en N1 et N3) peut, quant à elle, être coordonnée en N7 et en C8. Des études de  $pK_a$  sur les complexes dont le site de coordination est N7 ont démontré que, quel que soit

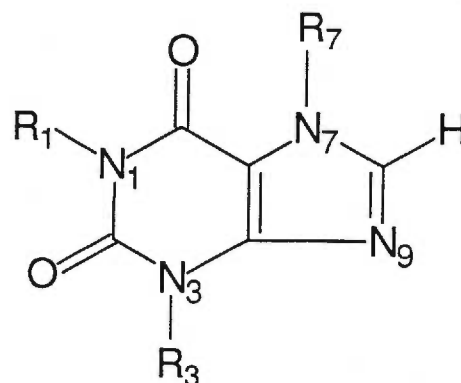


$R_1, R_3, R_9 = H$ : Xanthine

$R_1, R_3 = H; R_9 = \text{Ribose}$ : Xanthosine

$R_1, R_3 = Me; R_9 = H$ : Théophylline

$R_1, R_3, R_9 = Me$ : Isocaféine



$R_1 = H; R_3, R_7 = Me$ : Théobromoïne

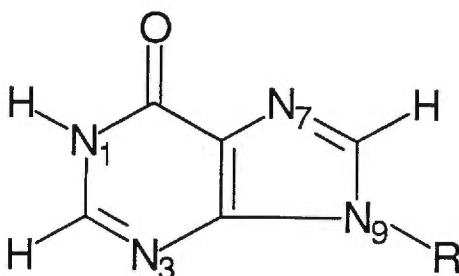
$R_1, R_3, R_7 = Me$ : Caféine

Quelques xanthines connues.

**Figure 1.10**

le site de déprotonation, l'addition d'un Ru augmente l'acidité du ligand, surtout lorsqu'il s'agit du Ru(III). Dans le cas des complexes à coordination en C8, la présence du Ru(III) augmente également l'acidité du ligand, bien que de façon moins importante que dans le cas précédent. Les auteurs notent cependant peu de différence par rapport au ligand libre lorsque la xanthine est coordonnée au Ru(II). Ils expliquent ce résultat par le fait qu'il y a une rétrodonation importante de densité électronique du Ru(II) vers le système  $\pi$  de la xanthine. L'électrochimie a finalement démontré que la stabilisation de Ru(II) par rapport à Ru(III) est beaucoup plus importante pour la coordination en C8 que pour celle en N7.

En 1977, Clarke étudie les complexes pentaammines de Ru(II) et Ru(III) avec l'hypoxanthine (Fig. 1.11) et ses dérivés méthylés.<sup>38</sup> La différence principale de ce



R = H: Hypoxanthine

R = Ribose: Inosine

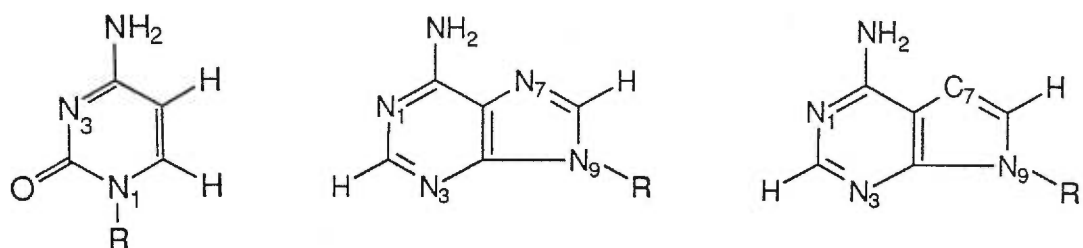
Ligands hypoxanthine et inosine.

**Figure 1.11**

travail par rapport au précédent est que ces ligands offrent plusieurs sites de coordination azotés. Dans tous les cas, il se forme plusieurs isomères de coordination, qui sont séparés par chromatographie d'échange d'ions. Comme la plupart des spectres électroniques se ressemblaient pour un même degré d'oxydation, cette méthode n'était pas suffisante à elle seule pour déterminer le site de coordination des différents complexes. L'auteur a utilisé la diffraction des rayons X, ainsi que les  $pK_a$  de déprotonation, pour déterminer les sites de coordination des différents isomères. En effet, lorsque le site de déprotonation est N1 et que le ligand est coordonné au Ru(III), le  $pK_a$  est abaissé de 4,2, 2,1 et 1,5 unités par rapport au ligand libre pour les sites de coordination N3, N7 et N9 respectivement. L'auteur en conclut que l'augmentation d'acidité est fonction de la proximité du Ru(III)

par rapport au site de déprotonation. Cependant, avec le Ru(II), l'augmentation de l'acidité du ligand est beaucoup moins importante. Finalement, une isomérisation a été observée pour le complexe de Ru(III) avec la 7-méthylhypoxanthine, où le site de coordination passe de N3 à N9 en milieu acide.

Un an plus tard, Clarke publie un autre article, cette fois, sur les complexes pentaamines de Ru(III) avec la cytidine, la guanine, l'adénosine, la tubercidine et leurs dérivés méthylés (Fig 1.12).<sup>39</sup> Une fois de plus, la spectroscopie électronique est utilisée pour déterminer le site de coordination des ligands. Dans le cas de la guanosine



R = H: Cytidine

R = H: Adénine

R = Ribose: Tubercidine

R = Ribose: Cytosine

R = Ribose: Adénosine

Représentation des ligands cytidine, cytosine, adénine, adénosine et tubercidine.

**Figure 1.12**

et de la guanine, une étude antérieure<sup>36</sup> avait montré que le site de coordination était N7. Pour l'adénosine, la cytidine, la tubercidine et leurs dérivés méthylés, l'auteur situe la coordination sur l'azote exocyclique déprotoné du cycle pyrimidine. Des études de  $pK_a$  ont montré que les complexes de cytidine et d'adénosine sont plus acides d'environ

9 unités par rapport aux ligands libres. Ce très grand changement d'acidité est expliqué par la perte d'un hydrogène sur l'azote exocyclique lors de la coordination, lequel, s'étant relocalisé sur l'azote adjacent au site de coordination (N3 pour la cytidine et N1 pour l'adénosine), crée une charge positive sur cet azote et rend l'hydrogène très acide. Des études de voltampérométrie cyclique indiquent que, hormis la 3-méthylcytidine et la 1-méthyladénosine, le mécanisme probable de formation des complexes avec la cytidine et l'adénosine procède d'abord par une coordination du Ru(II) sur un azote de l'hétérocycle, suivie d'une migration du métal sur l'azote exocyclique pendant l'oxydation en Ru(III).

## **1.5 DESCRIPTION DE LA THÈSE**

Cette thèse comprend, en plus de la présente introduction, un chapitre contenant la partie expérimentale, quatre chapitres qui présentent l'ensemble des résultats obtenus pendant ce travail et un chapitre de conclusion.

Le chapitre II, la partie expérimentale, décrit les conditions dans lesquelles les manipulations ont été effectuées ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées. Le chapitre III traite de la synthèse et de la caractérisation de complexes chlorés de Ru(III) avec la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine. Une étude par RMN  $^1\text{H}$  de la solvolysé de ces complexes dans l'eau et le méthanol suit au chapitre IV. Le chapitre V est consacré à la réactivité des complexes obtenus au chapitre III avec les imidazoles et les purines. Pour compléter cet ensemble de résultats, une étude des déplacements



chimiques de RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$  est présentée pour une série de complexes pentaammines de Ru(III) avec des imidazoles et des pyridines. Finalement, le chapitre de conclusion se veut un retour sur les résultats les plus importants de ce travail ainsi qu'un regard sur les possibilités de travaux futurs concernant ce projet.

## **CHAPITRE 2**

**Partie expérimentale.**

## 2.1 RÉACTIFS

Les ligands (imidazole et ses dérivés méthylés, pyridine et ses dérivés méthylés, inosine),  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , les sels ( $\text{KCl}$ ,  $\text{Me}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Ph}_4\text{PCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$  etc.),  $\text{Ag}_2\text{O}$  et l'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) ont été utilisés tels que reçus de Aldrich, Sigma ou Fisher Scientific Company. Le méthanol et les autres solvants étaient généralement de qualité "spectro" et ont été utilisés tels que reçus de ACP. Les solvants deutérés venaient de chez Aldrich, CDN Isotopes ou Cambridge Isotope Laboratories.

*Mise en garde: Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs et doivent être manipulés avec soin. Il est aussi préférable de les utiliser en petite quantité.*<sup>40</sup>

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  a été obtenu par réduction de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec Zn dans l'ammoniaque.<sup>41,42</sup>  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  a été préparé par oxydation de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  avec  $\text{Br}_2$ , suivie d'un reflux dans  $\text{HCl}$  6M.<sup>41</sup> La 9-méthyladénine a été obtenue par méthylation de l'adénine (Aldrich) avec  $\text{CH}_3\text{I}$ .<sup>43</sup> La 9-méthylhypoxanthine a été préparée par hydrolyse de la 9-méthyladénine via le sel de diazonium.<sup>44</sup> L'isocaféine a été préparée par réaction successive du 5,6-diamino-1,3-diméthyluracil (Sigma) avec  $\text{MeNCS}$ ,  $\text{HCl}$  concentré et le nickel de Raney.<sup>45</sup> La N,N-diméthyladénine a été obtenue par réaction de  $\text{NHMe}_2$  avec la 6-chloropurine (Aldrich).<sup>46</sup>

## 2.2 APPAREILS

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été obtenus avec les spectromètres Bruker AMX-300 ou ARX-400. La largeur spectrale variait de -160 à 160 ppm pour les deux appareils et les délais de relaxation respectifs étaient de 0,08 s pour le AMX-300 et de 0,65 s pour le ARX-400. Le signal résiduel du solvant ( $\text{D}_2\text{O} = 4,80$  ppm,  $\text{CD}_3\text{OD} = 3,30$  ppm) a été utilisé comme référence interne et les déplacements chimiques ont été convertis à l'échelle du  $\text{Me}_4\text{Si}$ . La présence d'un signal non-attribuable aux complexes étudiés a été détectée à 1,2 ppm dans tous les spectres RMN  $^1\text{H}$  pris dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ . La nature de l'impureté associée à ce signal nous est présentement inconnue. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont généralement été enregistrés sur des solutions saturées des complexes à analyser ( $\sim 0,01$  M). Les spectres UV-visibles (600-200 nm) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 5E. Les spectres infrarouges ( $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ) ont été enregistrés sur un appareil à transformée de Fourier Perkin-Elmer 1600 FT-IR à partir de pastilles de KBr ou CsI. Les microanalyses ont été effectuées par le Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal et par la Guelph Chemical Laboratories Ltd.

## 2.3 DIFFRACTION DES RAYONS X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Les radiations utilisées étaient celles du cuivre ( $\text{K}\alpha_1 = 1,54056$

Å) ou du molybdène ( $K\alpha_1 = 0,70930 \text{ \AA}$ ). Les mailles réduites ont été obtenues à partir d'une quinzaine de réflexions observées sur une photo de rotation. Lorsque la situation l'exigeait, cette maille réduite initiale a été transformée vers une symétrie supérieure en accord avec les indications des paramètres de Niggli. La symétrie de Laue de cette nouvelle maille a été vérifiée par la suite en enregistrant rapidement quelques groupes de réflexions équivalentes, pour s'assurer du choix du système cristallin. Le choix préliminaire du groupe spatial a été effectué à partir des extinctions systématiques notées lors d'enregistrements rapides. Finalement, les paramètres de maille ont été affinés par centrage de 25 réflexions observées à des valeurs d'angle  $\theta$  élevées ( $20^\circ$ - $25^\circ$  pour Cu et  $10^\circ$ - $12^\circ$  pour Mo).

La technique de balayage utilisée a été  $\omega/2\theta$ . Les largeurs de balayage étaient de  $(0,80 + 0,14 \tan \theta)^\circ$  pour Cu et  $(1,00 + 0,35 \tan \theta)^\circ$  pour Mo. Dans les deux cas (Cu et Mo), la vitesse de balayage était de  $16,48^\circ \text{ min}^{-1}$ . Pour chaque structure, cinq standards ont été mesurés pour vérifier la stabilité de l'intensité (à toutes les 30 ou 60 minutes) et de l'orientation (à toutes les 400 mesures).

La résolution des structures a été effectuée par méthodes directes au moyen de SHELXS-86.<sup>47</sup> L'affinement des paramètres a été effectué par moindres carrés, en utilisant les logiciels NRCVAX,<sup>48</sup> SHELX-76,<sup>49</sup> SHELXL-93<sup>50</sup> et SHELXL-96.<sup>51</sup> Dans les cas de NRCVAX et SHELX-76, l'affinement a été effectué sur  $|F|$ . La fonction minimisée était  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , où  $w$  était égal à  $1/[\sigma^2(F_o) + 0,0001 F_o^2]$  pour SHELX-76 et  $1/[\sigma^2(F_o) + x F_o^2]$  ( $x = 0,0001$  ou  $0,0002$ ) pour NRCVAX. Pour SHELXL-93 et SHELXL-96, l'affinement a été effectué sur  $|F|^2$ . Dans les deux cas, la

fonction minimisée était  $\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$  et le poids  $w$  était calculé à partir de l'équation  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$ , où  $a$  est une variable qui diffère selon les structures et  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

## 2.4 SYNTHÈSES

### 2.4.1 Composés avec l'imidazole

#### i- Préparation de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]\text{Cl}_3$ ( $L = \text{Im}, 1\text{-MeIm}, 2\text{-MeIm}, 4\text{-MeIm}$ et $1,2\text{-MeIm}$ )

Les complexes ont été synthétisés par la méthode de Sundberg *et al.*<sup>35</sup> avec quelques légères modifications.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (0,2 g) est dissous dans 4 ml d'une solution de  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$  (préalablement préparé en dissolvant et en chauffant légèrement 1 g de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans ~30 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  et 0,7 ml d'acide trifluoroacétique concentré) et le précipité de  $\text{AgCl}$  résultant est filtré. La solution est désoxygénée par barbotage d'un courant d'argon pendant 15 minutes et le pH de la solution est ajusté entre 3 et 5 à l'aide d'une solution de  $\text{NaOH}$  1 M. La solution est alors réduite par l'amalgame de zinc (~3 g) et agitée en présence de 1 équivalent de ligand pendant 30 minutes. Pendant cette période, on fait de nouveau barboter un courant d'argon dans la solution pour éviter sa réoxydation. Le zinc est ensuite filtré et le filtrat dilué avec 50 ml d'eau, puis réoxydé en y faisant passer un courant d'air pendant une heure. Le pH de la solution est alors ajusté entre 1 et 2. Un échange d'ion est effectué en utilisant la résine AG 50W-X2 (Bio-Rad Laboratories) sous sa forme  $\text{Li}^+$ . Pour obtenir la résine sous cette forme, on la lave successivement avec de

l'eau, une solution d'acide chlorhydrique 1 M, de l'eau, une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M, de l'eau, une solution de  $\text{LiOH}$  saturée et enfin de l'eau. Après avoir introduit l'échantillon, la colonne est éluée en utilisant des concentrations croissantes d'acide chlorhydrique (de 1 M à 2,8 M.). La bande significative, dont la couleur varie d'orange à rouge selon les composés, est éluée avec une solution de  $\text{HCl}$  2,8 M. L'éluat est évaporé complètement à l'évaporateur rotatif et le composé recristallisé dans un mélange eau-éthanol. Nous avons optimisé la pureté des produits au détriment des rendements, puisque pour notre étude c'était le facteur le plus important. Les données expérimentales sont fournies au Tableau 2.1.

#### 2.4.2 Composés avec la pyridine

##### i- Préparation de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ ( $L = \text{py}, 3\text{-pic}, 4\text{-pic}$ et $3,5\text{-lut}$ )

Les complexes ont été synthétisés par la méthode générale de Gaunder et Taube<sup>34</sup> avec quelques légères modifications.

La manipulation est la même que pour les composés des imidazoles jusqu'à la réduction par l'amalgame de zinc. Après la filtration de l'amalgame, une solution de  $\text{NaClO}_4$  saturée est ajoutée goutte à goutte au filtrat jusqu'à la précipitation du composé jaune vif,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ . Le complexe de  $\text{Ru}(\text{II})$  est filtré, lavé avec du méthanol et de l'éther, puis séché dans un dessiccateur sous vide mécanique.

Un échantillon (~0,1 g) du complexe de  $\text{Ru}(\text{II})$  est ensuite dissous dans ~1 ml d'eau et agité vigoureusement. Un excès d'environ 20% de  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est alors ajouté

**Tableau 2.1** Données expérimentales pour les composés  $[Ru(NH_3)_5L]Cl_3 \cdot xH_2O$ .

Ligand (L)	x H <sub>2</sub> O	Couleur	Analyse		Rendement (%)
			Théo. (%)	Exp. (%)	
Im	2,5	Orange	C: 8,88 H: 5,96 N: 24,17	C: 8,93 H: 6,00 N: 24,03	7,1
1-MeIm	2,5	Orange	C: 11,45 H: 6,24 N: 23,36	C: 11,49 H: 6,13 N: 23,25	17,0
2-MeIm	2,5	Rouge	C: 11,45 H: 6,24 N: 23,36	C: 11,51 H: 6,22 N: 23,20	16,2
5-MeIm	2,5	Rouge-vin	C: 11,45 H: 6,24 N: 23,36	C: 11,71 H: 6,07 N: 23,30	2,8
1,2-MeIm	3,0	Rouge-vin	C: 13,56 H: 6,60 N: 22,14	C: 13,68 H: 6,41 N: 21,98	2,5

à la solution. Après quelques minutes d'agitation, l'argent métallique est filtré et une solution saturée de NaClO<sub>4</sub> est ajoutée goutte à goutte à la solution, qui varie de jaune à orange pâle selon les ligands, jusqu'à la précipitation de  $[Ru(NH_3)_5L](ClO_4)_3$ . Les complexes sont lavés avec le méthanol et l'éther, puis séchés sous vide au dessiccateur. Ils sont par la suite recristallisés, avec une assez grande perte de rendement, dans une solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M à 50 °C, lavés encore avec le méthanol et l'éther, et finalement séchés sous vide au dessiccateur. Comme pour les composés des imidazoles, nous avons



**Tableau 2.2** Données expérimentales pour les composés  $[Ru(NH_3)_5L](ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ .

Ligand (L)	x H <sub>2</sub> O	Couleur	Analyse		Rendement (%)
			Théo. (%)	Exp. (%)	
py	1,0	Jaune pâle	C: 10,32 H: 3,81 N: 14,45	C: 10,31 H: 3,80 N: 14,61	3,7
2-pic	0,0	Beige	C: 12,47 H: 3,84 N: 14,55	C: 12,27 H: 3,97 N: 14,55	3,3
3-pic	1,0	Jaune	C: 12,10 H: 4,06 N: 14,11	C: 12,38 H: 4,18 N: 14,11	4,4
4-pic	0,0	Jaune pâle	C: 12,47 H: 3,84 N: 14,55	C: 12,50 H: 3,98 N: 14,39	18,4
3,4-lut	0,0	Orange	C: 14,21 H: 4,09 N: 14,20	C: 14,44 H: 4,20 N: 13,96	6,3
3,5-lut	0,0	Orange	C: 14,21 H: 4,09 N: 14,20	C: 14,50 H: 4,19 N: 14,08	3,1

optimisé la pureté des produits au détriment des rendements. Les données expérimentales sont fournies au Tableau 2.2.

## ii- Préparation de $[Ru(NH_3)_5(3,4-lut)](ClO_4)_3$

Dans le cas de la 3,4-lutidine, l'étape de la recristallisation dans une solution de

$\text{HClO}_4$  0,1 M ne fonctionne pas bien, le complexe étant trop soluble. Le seul moyen ayant permis d'obtenir un produit pur est d'évaporer lentement le filtrat de la réaction après la filtration du complexe précipité avec  $\text{NaClO}_4$ . Des cristaux oranges sont alors filtrés et séchés. Il faut prendre garde que  $\text{NaClO}_4$  devienne trop concentré dans la solution et qu'il n'apparaisse en premier lors de l'évaporation. Les données expérimentales sont fournies au tableau 2.2.

### iii- Préparation de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$

Avec la 2-picoline, le complexe de Ru(II) n'est pas stable à l'air. Donc 1 équivalent de  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est ajouté immédiatement après la filtration de l'amalgame de zinc et avant le premier ajout de solution saturée de  $\text{NaClO}_4$ . L'argent métallique est filtré et une solution de  $\text{NaClO}_4$  saturée est ajoutée goutte à goutte au filtrat pour faire précipiter le complexe beige de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$ . Il est par la suite lavé, recristallisé et séché de la même façon que les complexes des autres pyridines. Les données expérimentales sont fournies au tableau 2.2.

## 2.4.3 Composés avec la 9-méthylhypoxanthine

### i- $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

Environ 0,20 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est dissous dans 20 ml de méthanol et mis à reflux à l'air libre pour 2 heures. Par la suite, 1 équivalent de  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$  (0,29 g) et de 9-méthylhypoxanthine (0,11 g) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pour 1 h.

Le précipité orange est ensuite filtré et séché au dessiccateur. La réaction peut également se faire sans  $(C_6H_5)_4PCl$ , mais le composé s'est avéré d'une plus grande pureté lorsque le sel est ajouté. Rendement: 25-35%.

Analyse. Calculé pour  $C_8H_{14}Cl_3O_3N_4Ru$ : C 22,79, H 3,35, N 13,29, Cl 25,22. Trouvé: C 22,84, H 3,44, N 13,12, Cl 26,01.

**ii-  $(Me_4N)[RuCl_4L(CH_3OH)]$**

Environ 0,20 g de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  est dissous dans 25 ml de méthanol et amené à reflux à l'air libre pour 2 h.  $Me_4NCl$  (0,17 g, 2 équivalents) et 1 équivalent de 9-méthylhypoxanthine (0,11 g) sont ensuite ajoutés. Le mélange est chauffé pour 5 minutes et le solide orange-rouge est filtré et séché au dessiccateur. Rendement: 40-50%.

Analyse. Calculé pour  $C_{11}H_{22}Cl_4O_2N_5Ru$ : C 26,47, H 4,44, N 14,03, Cl 28,41. Trouvé: C 26,17, H 4,55, N 13,97, Cl 28,64.

**iii-  $Me_4N[RuCl_4L(H_2O)] \cdot H_2O$**

Le composé  $(Me_4N)[RuCl_4L(CH_3OH)]$  est dissous dans un minimum d'eau et recristallisé immédiatement par addition de THF. Les cristaux sont filtrés et séchés au dessiccateur. Rendement: 55-65%.

Analyse. Calculé pour  $C_{10}H_{20}Cl_4O_2N_5Ru \cdot H_2O$ : C 23,87, H 4,41, N 13,92, Cl 28,19. Trouvé: C 24,00, H 4,50, N 13,64, Cl 28,21.

iv-  $(C_6H_5)_4P[RuCl_4L(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$

Environ 0,20 g de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  est dissous dans 20 ml de méthanol et amené à reflux à l'air libre pour 2 h.  $(C_6H_5)_4P$ Cl (0,29 g, 1 équivalent) et 1 équivalent de 9-méthylhypoxanthine (0,11 g) sont ensuite ajoutés. Le mélange est chauffé pour 5 minutes et filtré. Le filtrat est alors évaporé lentement et des cristaux rouges de qualité médiocre se forment sur les parois du bécher. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

v-  $[RuCl_3L_2(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Environ 0,25 g de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  est dissous dans 20 ml de méthanol et amené à reflux à l'air libre pour 2 h. La 9-méthylhypoxanthine (0,29 g, 2 équivalents) est alors ajoutée et le mélange est laissé à reflux 2 h. Une poudre orange est finalement filtrée et séchée au dessiccateur. Rendement: 53 %

Analyse. Calculé pour  $C_{13}H_{16}Cl_3O_3N_8Ru \cdot H_2O$ : C 27,99, H 3,25, N 20,09. Trouvé: C 27,73, H 3,04, N 20,21.

#### 2.4.4 Composés avec l'isocaféine

i-  $[RuCl_3L(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH$

Environ 0,20 g de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  est dissous dans 25 ml de méthanol et amené à reflux à l'air libre pendant 2 h. L'isocaféine est alors ajoutée (0,15 g, 1 équivalent) et le mélange chauffé pour 30 minutes. La solution est laissée à l'air libre pour quelques

heures jusqu'à l'apparition de cristaux rouges, qui sont ensuite filtrés et caractérisés par diffraction des rayons X. Rendement: 30-40%.

**ii-  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]$**

Environ 0,20 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est dissous dans 25 ml de méthanol et amené à reflux à l'air libre pendant 2 heures. La solution est alors refroidie à la température de la pièce et 2 équivalents de  $\text{Me}_4\text{NCl}$  (0,17 g) sont ajoutés, suivis de 1 équivalent d'isocaféine (0,15 g). La solution est légèrement chauffée pour 20 minutes et évaporée à l'évaporateur rotatif au 1/5 de son volume initial. De l'acétone est ajoutée jusqu'à précipitation d'un solide orange. Le solide est filtré et séché au dessiccateur. Il est impossible d'obtenir ce produit exempt de  $\text{Me}_4\text{NCl}$ , qui précipite en même temps que le composé.

**iii-  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4\text{L}(\text{H}_2\text{O})]$**

Le composé  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]$  est dissous dans un minimum d'eau et recristallisé immédiatement par addition d'acétone ou de THF. Un précipité orange-rouge est filtré et séché au dessiccateur. Un peu de  $\text{Me}_4\text{NCl}$  reste présent comme impureté dans le composé.

## **CHAPITRE 3**

**Synthèse et caractérisation de complexes  
paramagnétiques chlorés de Ru(III) avec des  
purines.**

### 3.1 INTRODUCTION

Ce chapitre traite des complexes chlorés octaédriques *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>], *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] et *cis*-[RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>-</sup> qui ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopies infrarouge et RMN <sup>1</sup>H et par diffraction des rayons X.

L'objectif visé par l'étude des complexes chlorés de Ru(III) avec les purines était double. Premièrement, vu la ressemblance des purines avec l'imidazole (la purine contient un cycle imidazole), on peut envisager que ces composés présentent eux aussi une activité antitumorale. Deuxièmement, ces composés peuvent donner une bonne idée du mode de liaison qu'adoptent les complexes chlorés de Ru(III) lorsqu'ils se coordinent sur l'ADN.

Les deux purines choisies, soit la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine, possèdent un site de coordination en N7 qui s'avère crucial dans la fixation des complexes antitumoraux de Pt(II) sur l'ADN.<sup>52</sup> De plus, les autres sites de coordination étant soit méthylés, soit de médiocres bases de Lewis, la possibilité d'obtenir des espèces polynucléaires est ainsi minimisée. L'inosine et les hypoxanthines ayant leur site N9 bloqué sont connues pour se coordiner à différents métaux<sup>53,54,55,56</sup> via le site N7, l'atome O6 du groupe carbonyle jouant souvent le rôle d'accepteur dans des ponts hydrogène avec d'autres ligands de la sphère de coordination.<sup>57,58</sup> La coordination

de l'isocaféine a été étudiée jusqu'à maintenant sur des complexes de platine<sup>59,60,61,62</sup> et de ruthénium,<sup>37</sup> où le même mode de coordination via N7 a été observé.

### 3.2 COMPOSÉ *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (1)

Le complexe bis-méthanol neutre [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (1) a été préparé en faisant réagir 1 équivalent de 9-méthylhypoxanthine avec le RuCl<sub>3</sub> activé dans le méthanol. La purine est liée via le site N7 comme vu précédemment.<sup>53,54,55,56</sup> Le stéréoisomère *mer,cis* doit s'être formé puisque c'est la géométrie trouvée par diffraction des rayons X pour le complexe correspondant avec l'isocaféine (voir section 3.5).

Entre 4000 et 600 cm<sup>-1</sup>, on retrouve principalement les bandes du ligand, qui sont relativement peu affectées par la coordination et qui ne seront pas discutées en détail.<sup>63</sup> Les données principales des spectres infrarouges sont réunies au Tableau 3.1. Entre 600 et 250 cm<sup>-1</sup> (Fig. 3.1), on trouve trois signaux fins dus aux vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$ <sup>20,21,22,23,64,65</sup> à 312(F), 325(F) et 341(m) cm<sup>-1</sup>, ce qui correspond au nombre de bandes attendues pour la géométrie *mer,cis*. Une bande faible à 270 cm<sup>-1</sup> est attribuée à une vibration  $\nu(\text{Ru-N})$ .<sup>20,21,22,23</sup> Une bande faible et relativement large apparaît à 473 cm<sup>-1</sup>. Elle est probablement due à la vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  impliquant le méthanol coordonné, puisque c'est généralement dans cette région et avec la même forme que l'on retrouve les vibrations  $\nu(\text{Ru-O})$  des molécules d'eau coordonnées.<sup>64,65</sup> Trois autres bandes dans cette région (549(f), 530(f) et 390(m) cm<sup>-1</sup>) sont associées aux modes de vibration de la



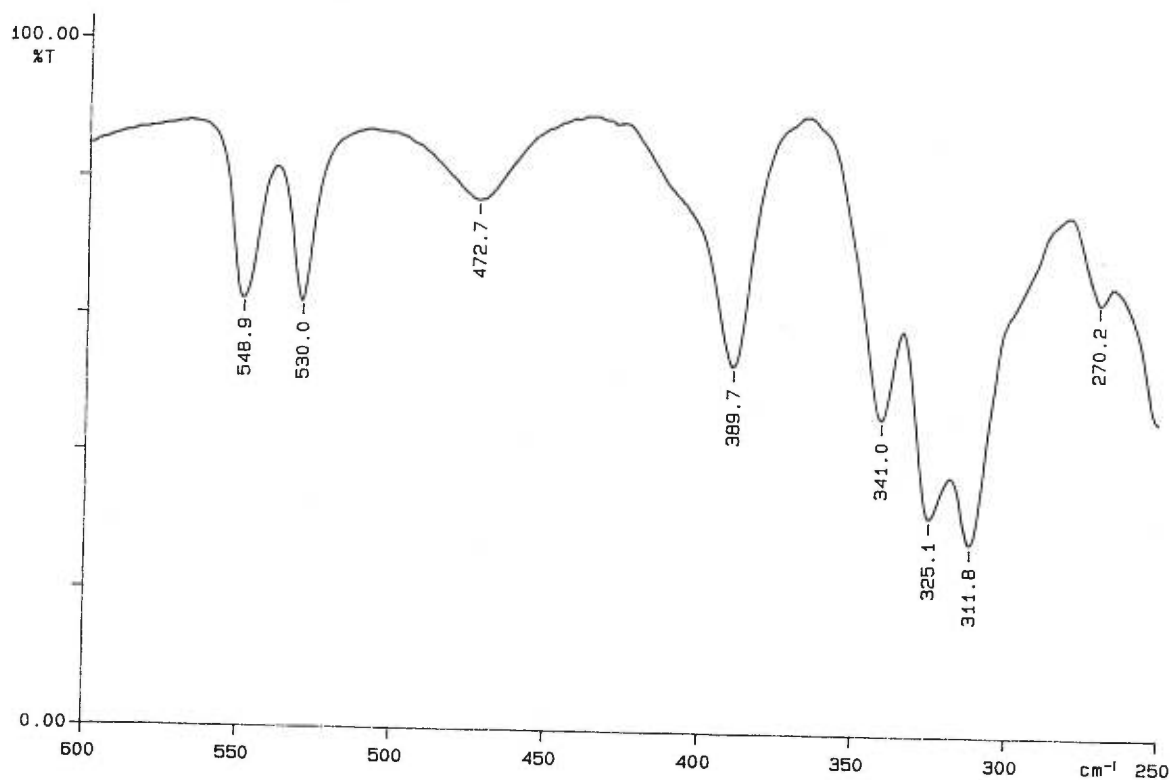
**Tableau 3.1** Principales bandes infrarouges ( $\text{cm}^{-1}$ ) des composés avec la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine.

1	2	3	(Voir page xxv)
996 FL	1018 FL	1002 FL	$\nu(\text{C-O})$
473 fL	457 mL	464 fL	$\nu(\text{Ru-O})$
341 m 325 F 312 F	326 ép 321 FL 302 FL	333 FL 296 f	$\nu(\text{Ru-Cl})$
270 f	277 m	280 f	$\nu(\text{Ru-N})$

L: large      f: faible      m: moyenne      F: forte      ép: épaulement

9-méthylhypoxanthine.<sup>63</sup> Une bande forte à  $996 \text{ cm}^{-1}$ , absente dans le spectre du complexe diaqua correspondant (voir chapitre suivant), est identifiée comme une élancement  $\nu(\text{C-O})$  du méthanol coordiné. Ce mode est observé à  $1029 \text{ cm}^{-1}$  pour le méthanol libre<sup>66</sup> et à  $1025 \text{ cm}^{-1}$  pour des complexes Fe(II)-méthanol.<sup>67</sup>

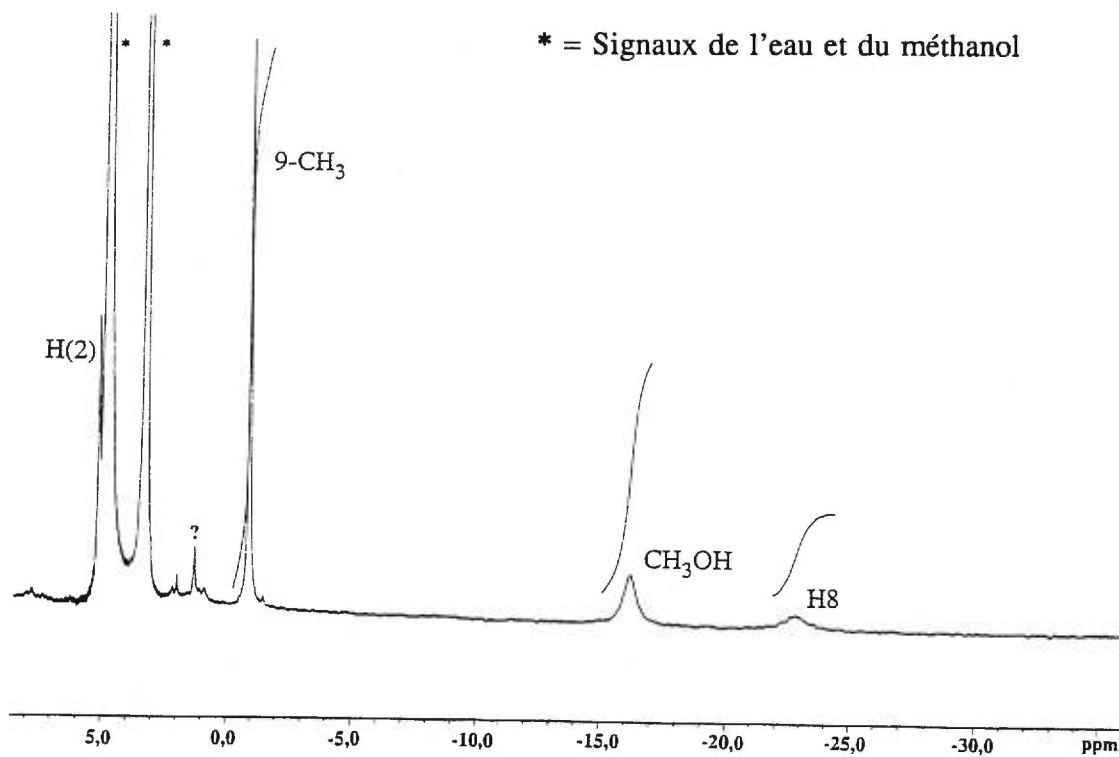
Malgré la présence d'un centre Ru(III) paramagnétique, un spectre RMN  $^1\text{H}$  de bonne qualité a été obtenu pour le composé dissous dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$  (Fig. 3.2). Les résultats relatifs à la RMN  $^1\text{H}$  sont donnés au Tableau 3.2. On retrouve un signal large à  $-22,6 \text{ ppm}$  pour le proton H8 adjacent au site de coordination, alors que le signal fin du groupement méthyle en N9, plus loin de ce site, est détecté à  $-0,9 \text{ ppm}$ . Un autre signal fin attribué au proton H2 se situe au pied du signal résiduel de  $\text{D}_2\text{O}$ , à  $5,2 \text{ ppm}$ . On peut remarquer la grande différence des déplacements chimiques par rapport à ceux du ligand libre ( $9\text{-CH}_3 = 3,9 \text{ ppm}$ ; H2 et H8 =  $8,1$  et  $8,3 \text{ ppm}$ ). Dans une solution fraîche, on



Spectre infrarouge du composé 1.

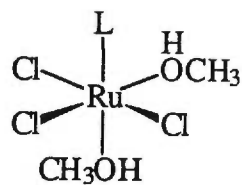
**Figure 3.1**

retrouve également un signal large intégrant pour trois protons à -15,8 ppm et attribué à un méthanol coordiné. Ce signal disparaît complètement après 3 heures à cause d'un échange lent avec CD<sub>3</sub>OD. Malgré la présence d'un seul signal pour le méthanol coordiné, on croit tout de même que l'espèce (1a) initialement présente dans cette solution est bien le complexe *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>L(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (Fig. 3.3) présent dans le solide. L'autre signal de méthanol est probablement devenu invisible à cause d'un échange très rapide avec CD<sub>3</sub>OD. Selon les résultats obtenus au chapitre suivant sur des solutions dans des



Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution fraîche du composé 1 dans CD<sub>3</sub>OD.

Figure 3.2



Géométrie *mer,cis* des espèces 1a et 3a.

Figure 3.3

**Tableau 3.2** Attributions des signaux RMN  $^1\text{H}$  des composés avec la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine.

Espèce	Solvant	H2 (ppm)	H8 (ppm)	3-CH <sub>3</sub> (ppm)	1-CH <sub>3</sub> (ppm)	9-CH <sub>3</sub> (ppm)	CH <sub>3</sub> OH (ppm)
<b>1a</b>	CD <sub>3</sub> OD	5,2	-22,6			-0,9	-15,8
<b>2</b>	CD <sub>3</sub> OD/D <sub>2</sub> O (70:30)	*	-28,1			-0,2	
<b>2f</b>	CD <sub>3</sub> OD/D <sub>2</sub> O (70:30)	*	-24,7			-0,2	
<b>3a</b>	CD <sub>3</sub> OD		-22,3	3,5	-0,1 et -1,3		-17,8

\* = masqué par le signal résiduel du D<sub>2</sub>O

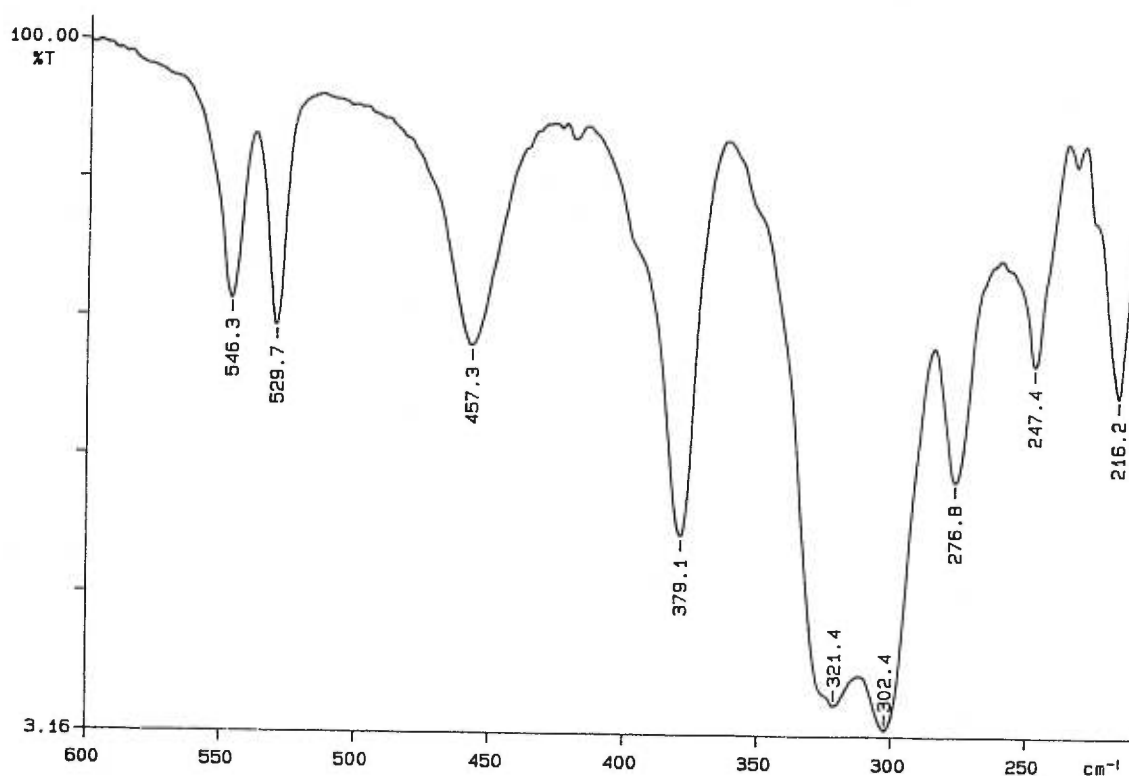
mélanges D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD, le méthanol labile serait en position *cis* par rapport à la 9-méthylhypoxanthine.

### 3.3 COMPOSÉ *cis*-(Me<sub>4</sub>N)[RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)] (2)

Lorsque le RuCl<sub>3</sub> activé réagit avec 1 équivalent de 9-méthylhypoxanthine dans le méthanol en présence de 1 équivalent Me<sub>4</sub>NCl, le sel (Me<sub>4</sub>N)[RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)] (2) est obtenu. Une structure par diffraction des rayons X avec en contre-ion (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup> (voir section 3.4) confirme le stéréoisomère *cis*.

En spectroscopie infrarouge, on observe sensiblement les mêmes bandes que pour le composé **1** (Tableau 3.1). On retrouve les trois bandes attribuées aux modes de

vibration du ligand à 546(f), 530(f) et 379(m)  $\text{cm}^{-1}$ , une vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  à 457  $\text{cm}^{-1}$ , une vibration  $\nu(\text{C-O})$  du méthanol coordiné à 1018  $\text{cm}^{-1}$ , deux larges vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$  à 321(F) et 302(F)  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement vers 326  $\text{cm}^{-1}$ , et une vibration  $\nu(\text{Ru-N})$  à 277(f)  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3.4). On s'attend à obtenir quatre bandes pour les vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$  dans cette symétrie. Probablement que la bande manquante est masquée par les deux larges bandes et l'épaulement présents dans le spectre. Les vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$  et  $\nu(\text{Ru-O})$  sont décalées vers des énergies inférieures par rapport au composé **1**, alors que  $\nu(\text{C-O})$  et  $\nu(\text{Ru-N})$  sont déplacées vers de plus hautes énergies. Martinez Lorente *et al.*

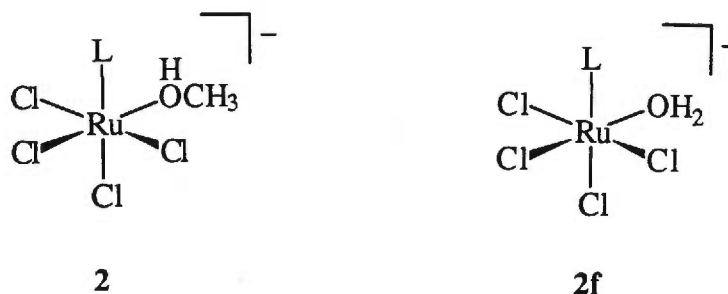


Spectre infrarouge du composé **2**.

Figure 3.4

croient que l'énergie de l'élongation C-O du méthanol coordiné diminue avec la force de la liaison hydrogène.<sup>67</sup> On peut donc supposer que la liaison hydrogène dans le présent complexe est moins forte qu'elle ne l'était pour le complexe 1.

Le composé 2 n'est pas assez soluble dans le CD<sub>3</sub>OD pour obtenir un spectre RMN <sup>1</sup>H dans ce solvant pur. Cependant, le spectre a pu être enregistré dans un mélange 70:30 de CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O (Fig. 3.6). On ne détecte pas de signal pour le méthanol, en accord avec la grande labilité de la position *cis* à la purine, observée pour le composé 1. Deux signaux d'à peu près égale intensité à -24,7 et -28,1 ppm ont été identifiés respectivement comme les protons H8 des composés monoaqua (2f) et monométhanol (2) (Fig. 3.5). On ne retrouve qu'un signal non résolu à -0,2 ppm pour le méthyle en C9,



Géométrie *cis* des espèces 2 et 2f.

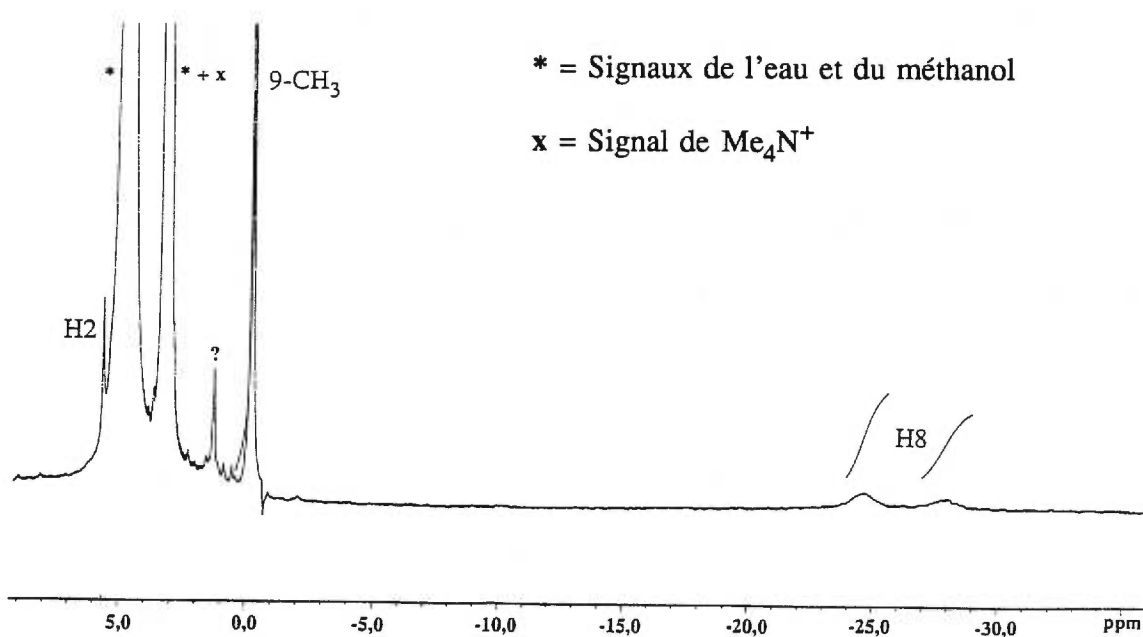
Figure 3.5

mais l'intégration indique qu'il appartient aux espèces 2 et 2f. On n'obtient qu'un signal de proton H2 à 5,6 ppm, l'autre étant probablement caché par le signal résiduel du D<sub>2</sub>O. Le signal fin du contre-ion Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> apparaît à 3,15 ppm, près du signal résiduel de CD<sub>3</sub>OD.

**3.4 STRUCTURE CRISTALLINE DE  $(C_6H_5)_4P[RuCl_4(9-MeHyp)(Solvant)] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$  ( $2^i$ ) (Solvant = 75%  $H_2O$  et 25%  $CH_3OH$ )**

Les cristaux ont été obtenus en faisant réagir  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  activé dans le méthanol (voir partie expérimentale) avec 1 équivalent de  $(C_6H_5)_4PCl$  et 1 équivalent de 9-méthylhypoxanthine pendant 5 minutes. La solution est alors filtrée et le filtrat est évaporé lentement. Des cristaux rouges de qualité médiocre sont alors récupérés sur les parois du contenant.

L'étude diffractométrique préliminaire a conduit à une maille réduite triclinique,



Spectre RMN  $^1H$  d'une solution fraîche du composé **2** dans un mélange 70:30 de  $CD_3OD:D_2O$ .

**Figure 3.6**

dont les paramètres de Niggli n'était en accord avec aucune symétrie supérieure, laissant seulement P1 et  $\bar{P}1$  comme groupes d'espace possibles. La structure a été résolue et affinée avec succès dans le groupe centrosymétrique  $\bar{P}1$ . Les données cristallographiques sont résumées au Tableau 3.3.

Les 9562 réflexions ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille 20 x 20 x 20, coefficient de transmission: 0,29-0,65) et moyennisées à 6878 réflexions indépendantes  $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $h\bar{k}l$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  ( $R_{int}$ : 0,030), desquelles 4472 étaient observées ( $I > 2 \sigma(I)$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont été appliquées.

Tous les atomes avec un facteur d'occupation de plus de 0,5, à l'exception des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par SHELXL-93.<sup>50</sup> Les occupations des 8 atomes désordonnés ont été déterminées en fixant leur facteur de température à une valeur moyenne et en affinant leur facteur d'occupation pour quelques cycles. Les atomes ayant un facteur d'occupation de 0,25 ont été affinés en mode isotrope. Les hydrogènes ont été fixés à des distances de 0,87 Å (N-H), 0,94 Å (C-H des cycles) ou 0,97 Å (C-H méthyles). Leurs facteurs de température ont été calculés à partir de celui de l'atome porteur selon  $U_{X-H} = 1,2 U_X$  et  $U_{CH3} = 1,5 U_C$ . La position des hydrogènes des molécules d'eau n'a pas été déterminée. Le fond continu dans la carte Fourier différence finale est sous  $\pm 0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,6-1,1| \text{ e } \text{Å}^{-3}$  demeurent près des atomes de Ru et Cl. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe I (Tableau S1-1).

La maille contient des cations tétraédriques  $(C_6H_5)_4P^+$  et des anions octaédriques



**Tableau 3.3** *Données cristallographiques pour  $(C_6H_5)_4P-[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .*

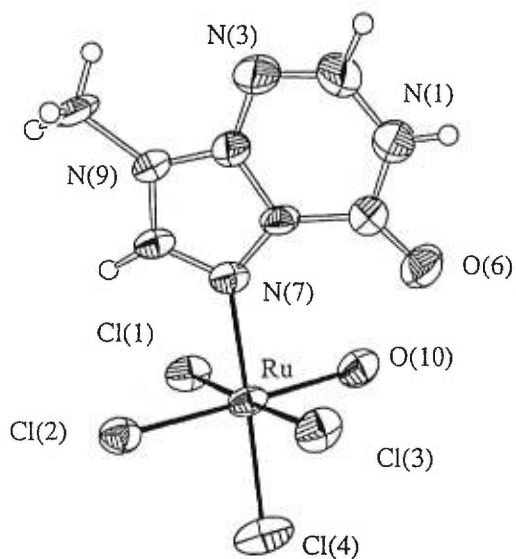
Formule	$C_{30,75}H_{34,5}Cl_4N_4O_{4,5}PRu$
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	805,96
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	$P\bar{1}$
a, Å	10,546(2)
b, Å	13,191(4)
c, Å	13,943(4)
$\alpha$ , °	94,06(3)
$\beta$ , °	92,48(2)
$\gamma$ , °	109,43(2)
V, Å <sup>3</sup>	1820,0(8)
$D_{calc}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,471
Z	2
Radiation, $\lambda$ (Å)	CuK $\alpha_1$ , 1,54056
F(000)	820
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	71,0
Dimensions du cristal, mm	0,38 x 0,10 x 0,08
2 $\theta$ max, °	140
No. de réflexions mesurées	9562
No. de réflexions indépendantes	6878
No. de réflexions observées	4472
Variation des standards, %	4,9
T, K	220
R <sup>a</sup>	0,0696
wR <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0,1926
S	0,955

$$^a R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum(|F_o|)}, \quad wR_2 = \left[ \frac{\sum[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum[w(|F_o|^2)^2]} \right]^{1/2}$$

*cis*-[RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(Solvant)]<sup>-</sup>. Dans 75% des anions, le ligand "Solvant" est H<sub>2</sub>O (Fig. 3.7a), qui est remplacé par CH<sub>3</sub>OH (Fig. 3.7b) au hasard dans 25% des cas. Ce type de désordre est fréquemment observé pour cette catégorie de composés, comme nous le verrons au chapitre suivant. Les déformations de l'octaèdre sont significatives, mais relativement faibles, tous les angles s'écartant au maximum de 2,9° ( $\sigma \sim 0,1-0,2^\circ$ ) des angles idéaux de 180 et 90° (Tableau 3.4). La régularité de l'octaèdre est également mise en évidence par le calcul des trois plans principaux (annexe I, Tableau S1-6): les écarts à la planéité sont significatifs, mais inférieurs à 0,02 Å pour Ru et 0,05 Å pour les atomes donneurs.

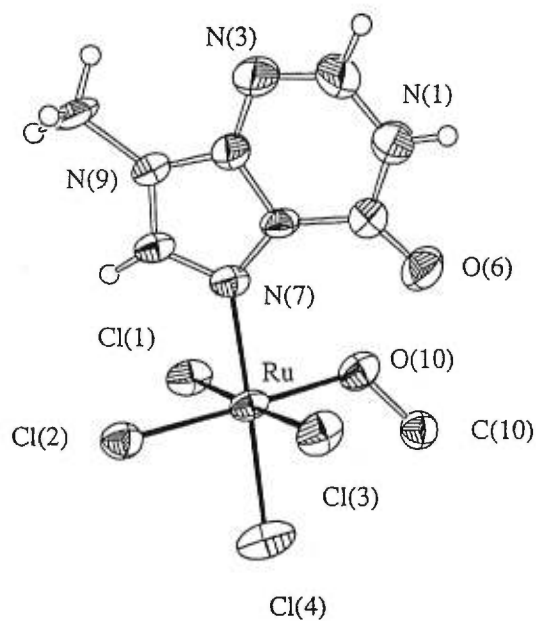
La distance Ru-N (2,096(6) Å) est légèrement plus longue que celle trouvée pour les complexes chlorés de ruthénium(III) avec les imidazoles<sup>19,20,21,22,23</sup> et les purines (2,044-2,088 Å, chapitres 3, 4 et 5 de la présente thèse pour les purines). Les distances Ru-Cl sont en bon accord avec celles trouvées pour d'autres composés de Ru(III)<sup>19,20,21,22,23,68,69,70,71,72</sup> (2,306-2,384 Å), mais plus petites, tel qu'attendu, que celles de complexes de Ru(II) (2,40-2,43 Å).<sup>15,69,73</sup> La distance Ru-O (2,108(6) Å) est dans le même domaine que dans d'autres systèmes de Ru(III) contenant des molécules d'eau ou de méthanol coordonnées (2,046-2,142 Å, voir chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse).<sup>72</sup>

L'angle Ru-O(10)-C(10) est de 121(1)°, ce qui correspond bien aux valeurs trouvées pour d'autres systèmes contenant des liens métal-méthanol (119,7-124,6°).<sup>74,75,76</sup> Le groupement méthyle du méthanol coordonné est orienté entre Cl(3) et Cl(4), avec des angles de torsion Cl(3)-Ru-O(10)-C(10) de 70(2)° et



Dessin ORTEP de l'octaèdre  $cis-[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)]^-$  (occupation: 75%).

**Figure 3.7a**



Dessin ORTEP de l'octaèdre  $cis-[RuCl_4(9-MeHyp)(CH_3OH)]^-$  (occupation: 25%).

**Figure 3.7b**

**Tableau 3.4** Principales distances (Å) et angles (°) pour  $(C_6H_5)_4P[RuCl_4 \cdot (9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .

Ru-Cl(1)	2,357(2)	C(4)-C(5)	1,399(9)
Ru-Cl(2)	2,333(2)	C(4)-N(9)	1,361(9)
Ru-Cl(3)	2,337(2)	C(5)-C(6)	1,42(1)
Ru-Cl(4)	2,388(2)	C(5)-N(7)	1,368(8)
Ru-O(10)	2,108(6)	C(6)-O(6)	1,253(9)
Ru-N(7)	2,096(6)	N(7)-C(8)	1,327(9)
N(1)-C(2)	1,36(1)	C(8)-N(9)	1,350(8)
N(1)-C(6)	1,40(1)	N(9)-C(9)	1,468(8)
C(2)-N(3)	1,29(1)	O(10)-C(10)	1,45(3)
N(3)-C(4)	1,341(9)		
Cl(1)-Ru-Cl(2)	92,01(8)	Ru-N(7)-C(8)	121,5(5)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	177,72(8)	C(5)-N(7)-C(8)	105,8(6)
Cl(1)-Ru-Cl(4)	88,35(8)	C(4)-N(9)-C(8)	106,9(6)
Cl(1)-Ru-O(10)	90,0(2)	C(4)-N(9)-C(9)	126,3(6)
Cl(1)-Ru-N(7)	89,1(2)	C(8)-N(9)-C(9)	126,6(6)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	90,25(8)	N(1)-C(2)-N(3)	124,9(8)
Cl(2)-Ru-Cl(4)	90,46(9)	N(3)-C(4)-N(9)	125,8(7)
Cl(2)-Ru-O(10)	177,1(2)	N(3)-C(4)-C(5)	127,8(7)
Cl(2)-Ru-N(7)	89,1(2)	N(9)-C(4)-C(5)	106,4(6)

**Tableau 3.4 (suite)**

Cl(3)-Ru-Cl(4)	91,93(8)	N(7)-C(5)-C(4)	108,6(6)
Cl(3)-Ru-O(10)	87,8(2)	N(7)-C(5)-C(6)	133,5(6)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,7(2)	C(4)-C(5)-C(6)	117,8(6)
Cl(4)-Ru-O(10)	91,7(2)	O(6)-C(6)-N(1)	119,7(7)
Cl(4)-Ru-N(7)	177,4(2)	O(6)-C(6)-C(5)	128,5(7)
O(10)-Ru-N(7)	88,8(2)	N(1)-C(6)-C(5)	111,7(7)
C(2)-N(1)-C(6)	124,4(7)	N(7)-C(8)-N(9)	112,2(6)
C(2)-N(3)-C(4)	112,9(7)	Ru-O(10)-C(10)	121,(1)
Ru-N(7)-C(5)	131,7(5)		

Cl(4)-Ru-O(10)-C(10) de  $-22(2)^\circ$ .

Les distances et angles dans la 9-méthylhypoxanthine sont normaux.<sup>53,54</sup> Les angles Ru-N(7)-C(5) ( $131,7(5)^\circ$ ) et Ru-N(7)-C(8) ( $121,5(5)^\circ$ ) sont inégaux, ce qui évite que le groupement carbonyle soit trop près des atomes O(10) et Cl(3) de l'octaèdre. Cette déformation est également observée par Sletten avec des complexes octaédriques de cuivre.<sup>53,54</sup>

Le système cyclique de la 9-méthylhypoxanthine n'est pas plan. La distorsion provient surtout de C(2), C(6), N(7) et N(9), qui sont déplacés du plan par  $0,044(9) \text{ \AA}$ ,  $-0,071(7) \text{ \AA}$ ,  $0,055(5) \text{ \AA}$  et  $-0,047(6) \text{ \AA}$ , respectivement. La planéité des cycles individuels est meilleure. Le cycle imidazole est plan à un écart maximum de  $0,016 \text{ \AA}$  ( $3,2\sigma$ ), mais le cycle pyrimidine est davantage déformé, les écarts maximum étant  $0,040(6) \text{ \AA}$  pour C(5) et  $-0,042(6) \text{ \AA}$  pour C(6). Ces deux plans font entre eux un angle dièdre de  $3,2(5)^\circ$ . Les substituants s'écartent considérablement du plan:  $-0,059(13) \text{ \AA}$  pour C(9) et  $-0,167(12) \text{ \AA}$  pour O(6). L'atome de Ru montre une déviation marquée ( $0,363(12) \text{ \AA}$ ) au plan de la purine, mais ce phénomène est également observé pour des complexes d'isocaféine (voir plus loin dans ce chapitre). Les angles de torsion O(10)-Ru-N(7)-C(5) et Cl(3)-Ru-N(7)-C(5) sont de  $-46,9(7)^\circ$  et  $40,8(7)^\circ$  respectivement. La 9-méthylhypoxanthine est donc orientée entre O(10) et Cl(3), mais un peu plus près du Cl(3).

Dans l'octaèdre, la distance O(6)⋯O(10) est très courte ( $2,608(8) \text{ \AA}$ ), ce qui indique qu'un pont hydrogène très fort s'établit entre la molécule de méthanol ou d'eau et l'atome O(6) de la purine. Les écarts à la planéité notés ci-dessus pour C(6) et O(6)

sont sans doute reliés à la formation de cette liaison hydrogène.

La géométrie du cation  $(C_6H_5)_4P^+$  est normale (annexe I, Tableau S1-4).<sup>21</sup> Les distances P-C varient de 1,794(8) à 1,815(8) Å et les angles C-P-C de 107,9(4) à 110,8(3)°. Les distances C-C (1,364 à 1,413 Å,  $\sigma = 0,015$  Å) et les angles C-C-C (117,6 à 122,1°,  $\sigma = 0,9^\circ$ ) sont également normaux. Les groupements phényles sont plans à un maximum de 0,022(8) Å, mais l'atome P s'écarte très significativement du plan, la distance au plan atteignant 0,192(12) Å (annexe I, Tableau S1-7).

Une vue de la maille est donnée à la figure 3.8a. La structure est constituée de couches parallèles au plan *ab*: les couches d'anions complexes sont centrées sur la face même de la maille ( $z = 0$ ), celles des cations se trouvent à  $z = 1/2$ . Dans les couches cationiques, les ions  $(C_6H_5)_4P^+$  participent à des contacts de van der Waals normaux. La connexion des octaèdres est assurée par un système de ponts hydrogène qui varie selon que le complexe est  $[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)]^-$  ou  $[RuCl_4(9-MeHyp)(CH_3OH)]^-$  (Tableau 3.5). Trois environnements locaux sont représentés aux figures 3.8b-d.

Dans tous les cas (Fig. 3.8b-d), la couche anionique est constituée de rubans orientés le long de l'axe *a* et dont la largeur comprend deux anions octaédriques. Entre ces rubans, on retrouve principalement des interactions dipôle-dipôle impliquant les groupes C-H de la purine et les ligands chloro.

Le premier environnement (Fig. 3.8b) a une population de 25% dans le cristal. On retrouve à l'intérieur du ruban le complexe  $[RuCl_4(9-MeHyp)(CH_3OH)]^-$ . Le méthanol coordonné forme une liaison hydrogène intramoléculaire comme donneur envers O(6), mais ne participe à aucune liaison hydrogène intermoléculaire. Pour une paire de complexe de

**Tableau 3.5** Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour  $(C_6H_5)_4P[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .

**Premier environnement**

<u>A...B</u>		<u>A...B...C</u>	
O(10)···O(6)	2,608(8)	Ru-O(10)···O(6)	102,5(3)
N(1)···O(52)	2,83(3)	Ru <sup>iii</sup> -Cl(1) <sup>iii</sup> ···O(52)	105,5(5)
O(52)···Cl(1) <sup>iii</sup>	3,15(3)	Cl(1) <sup>iii</sup> ···O(52)···N(1)	123,7(10)
O(52)···O(51) <sup>i</sup>	3,74(4)	Cl(1) <sup>iii</sup> ···O(52)···O(51) <sup>i</sup>	100,0(10)
O(51)···O(54)	2,71(4)	N(1)···O(52)···O(51) <sup>i</sup>	133,9(13)
O(54)···Cl(4)	3,30(3)	O(52)···O(51) <sup>i</sup> ···O(54) <sup>i</sup>	120,2(13)
		Ru-Cl(4)···O(54)	104,9(5)
		O(51)···O(54)···Cl(4)	88,1(10)

**Deuxième environnement**

<u>A...B</u>		<u>A...B...C</u>	
O(50)···O(10)	2,97(1)	Cl(1) <sup>iii</sup> ···O(52)···O(50) <sup>i</sup>	110,3(8)
O(52)···O(50) <sup>i</sup>	3,01(3)	N(1)···O(52)···O(50) <sup>i</sup>	122,0(9)
O(50)···O(55)	2,80(5)	O(52)···O(50) <sup>i</sup> ···O(10) <sup>i</sup>	108,1(5)
O(55)···Cl(3)	3,36(5)	Ru-O(10)···O(50)	105,6(3)
		O(50)···O(10)···O(6)	115,8(3)
		O(52)···O(50) <sup>i</sup> ···O(55) <sup>i</sup>	134,3(11)
		Ru-Cl(3)···O(55)	106,7(8)
		O(50)···O(55)···Cl(3)	85,5(12)
		O(55)···O(50)···O(10)	99,5(10)



Tableau 3.5 (suite)

## Troisième environnement

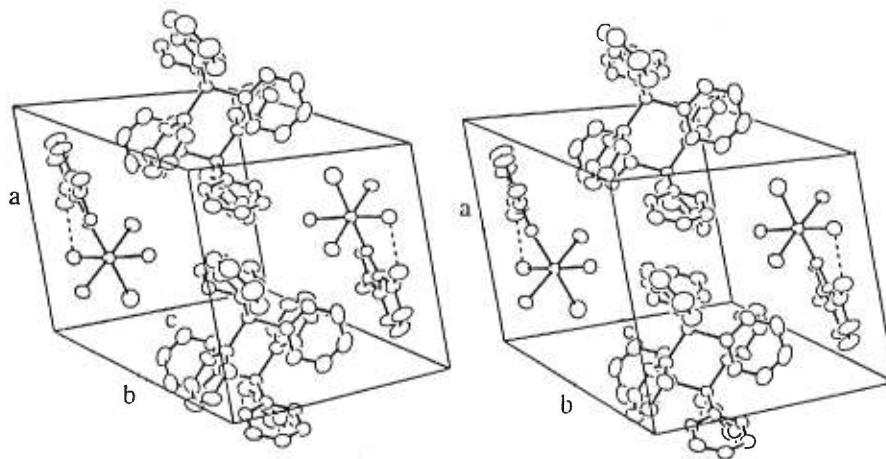
<u>A...B</u>		<u>A...B...C</u>	
N(1)...O(53)	2,87(2)	Ru <sup>iii</sup> -Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(53)	100,6(5)
O(53)...Cl(1) <sup>iii</sup>	3,22(2)	Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(53)...O(53) <sup>ii</sup>	106,7(11)
O(53)...O(53) <sup>ii</sup>	2,91(4)	N(1)...O(53)...O(53) <sup>ii</sup>	95,0(11)
O(53)...O(50) <sup>i</sup>	2,91(3)	O(53) <sup>ii</sup> ...O(53)...O(50) <sup>i</sup>	90,8(10)
		O(53)...O(50) <sup>i</sup> ...O(10) <sup>i</sup>	94,7(5)

Code de symétrie: (i) 1+x, y, z; (ii) 2-x, -y, -z; (iii) 1-x, -y, -z.

part et d'autre du centre d'inversion à (1/2,0,0), deux molécules d'eau équivalentes O(52) relient N(1)-H à Cl(1). Chaque molécule d'eau agit comme accepteur dans la liaison N(1)-H...O et comme donneur dans O-H...Cl(1). À partir de cette molécule d'eau, une série de liaisons hydrogène impliquant deux molécules de CH<sub>3</sub>OH relient une paire d'anions à la paire suivante selon *a*, selon la séquence O(52)-H...O(51)-H...O(54)-H...Cl(4). La distance O(54)...Cl(4) (3,30(3) Å) et l'angle O(51)...O(54)...Cl(4) (88,1(10)°) indiquent que le lien hydrogène entre O(54) et Cl(4) est assez faible.

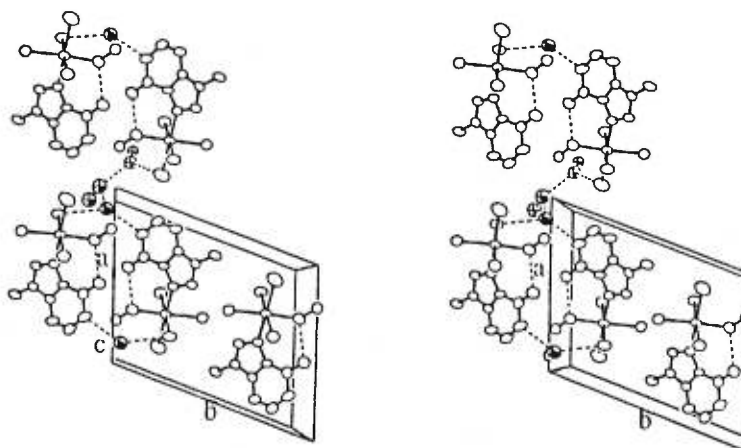
Le second environnement (Fig. 3.8c) a également une population de 25% dans le cristal. On y retrouve des complexes [RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>. Deux molécules d'eau non coordonnées O(50) et O(55) sont associées à chaque ion complexe. En plus de former une liaison intramoléculaire O-H...O(6), la molécule d'eau coordonnée agit comme donneur envers O(50). Cette dernière molécule de solvant est impliquée par la suite dans une autre liaison hydrogène avec une autre molécule d'eau non coordonnée O(55), laquelle est elle-même reliée au ligand Cl(3) de la même molécule de complexe. La molécule d'eau O(52) est impliquée dans la même séquence N(1)-H...O(52)-Cl(1) que pour le motif précédent. Finalement, une liaison hydrogène entre O(52) et O(50) permet de relier entre eux les ions complexes consécutifs selon l'axe *a*. Les distances O(55)...Cl(3) (3,36(5) Å) et O(52)...O(50) (3,01(3) Å), ainsi que les angles O(50)...O(55)...Cl(3) (85,5(12)°) et O(52)...O(50)...O(55) (134,3(11)°) indiquent que les liens hydrogène O(55)...Cl(3) et O(52)...O(50) sont assez faibles.

Le dernier environnement (Fig. 3.8d) a une population de 50% dans le cristal. On



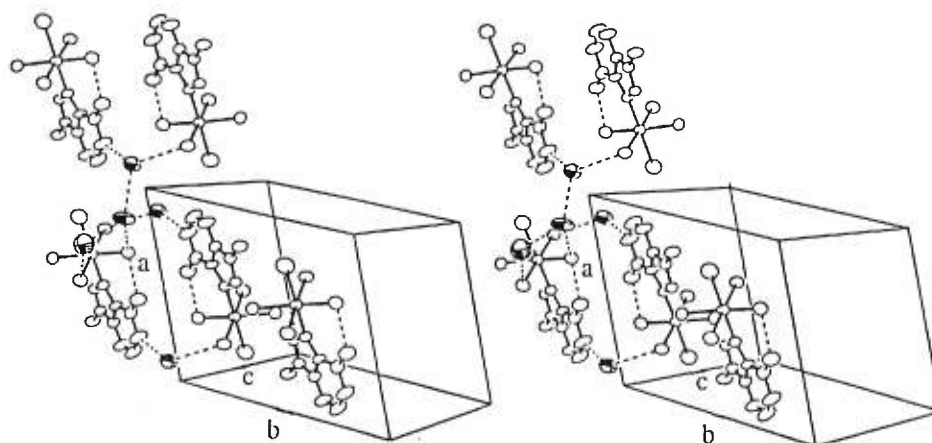
Vue ORTEP stéréo de la maille du composé  $2^i$ .

**Figure 3.8a**



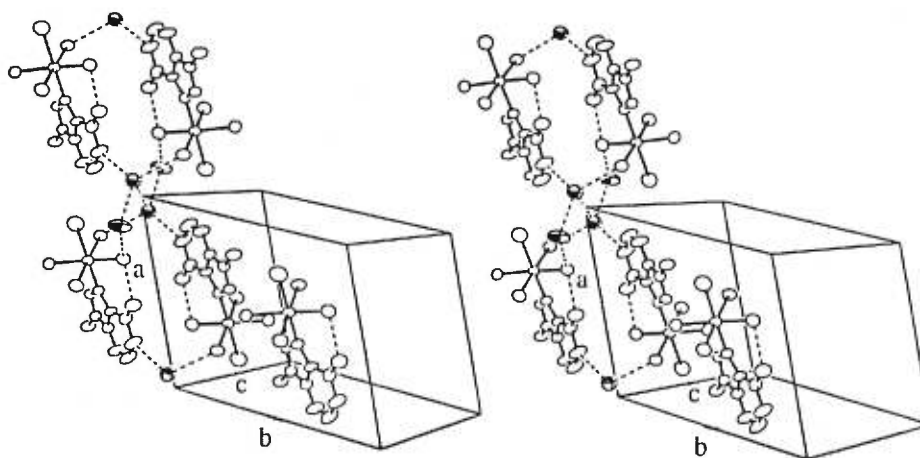
Vue ORTEP stéréo du premier environnement de la maille du composé  $2^i$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(51), O(52) et O(54) des molécules d'eau ou de méthanol de cristallisation.

**Figure 3.8b**



Vue ORTEP stéréo du deuxième environnement de la maille du composé  $2^I$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(50), O(52) et O(55) des molécules d'eau de cristallisation.

**Figure 3.8c**



Vue ORTEP stéréo du troisième environnement de la maille du composé  $2^I$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(50) et O(53) des molécules d'eau de cristallisation.

**Figure 3.8d**

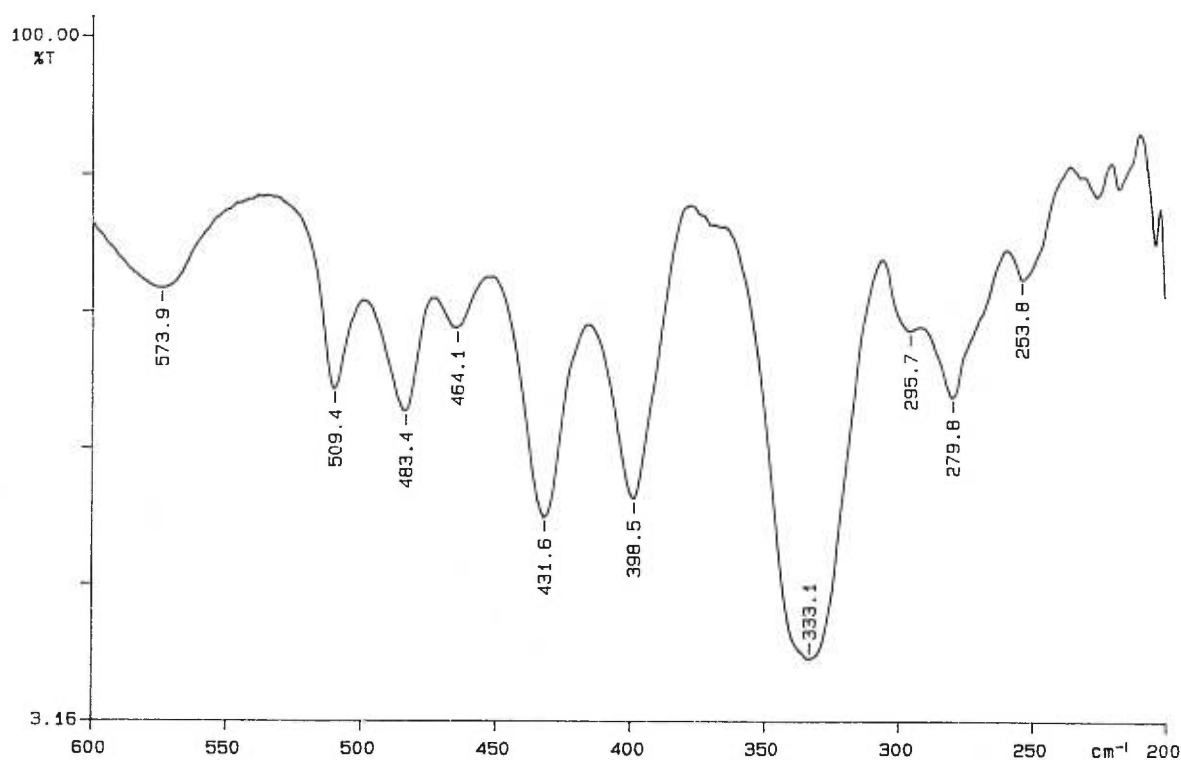
y retrouve encore des complexes  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})]^-$ . La molécule d'eau impliquée dans les séquences  $\text{N}(1)\text{-H}\cdots\text{O}\text{-H}\cdots\text{Cl}(1)$  est maintenant à une position  $\text{O}(53)$  différente de celle ci-dessus ( $\text{O}(52)$ ). La jonction entre anions successifs selon  $a$  se fait maintenant par liaison hydrogène entre deux de ces molécules d'eau.

### 3.5 COMPOSÉ *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3)

Le complexe est préparé de la même façon que son analogue avec la 9-méthylhypoxanthine. Une étude par diffraction des rayons X (ci-dessous) démontre que l'on obtient le stéréoisomère *mer,cis* et confirme la présence de méthanol non coordonné.

Les données principales du spectre infrarouge sont réunies au Tableau 3.1. Les bandes de l'isocaféine sont généralement peu affectées par la coordination.<sup>77</sup> Entre 600 et  $250\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.9) on retrouve une vibration  $\nu(\text{Ru-Cl})$  intense à  $333\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une autre, plus faible, à  $296\text{ cm}^{-1}$ . La troisième bande attendue pour cette géométrie doit être masquée par la bande à  $333\text{ cm}^{-1}$ , qui présente une nette asymétrie. Une vibration  $\nu(\text{Ru-N})$  de faible intensité apparaît à  $280\text{ cm}^{-1}$ . On note également la présence d'une large bande impliquant une vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  du méthanol coordonné à  $464\text{ cm}^{-1}$ . La région est complétée par cinq autres bandes associées à des modes propres au ligand ( $574(\text{L})$ ,  $509(\text{m})$ ,  $483(\text{m})$ ,  $432(\text{m})$  et  $399(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ ).

Deux bandes de fortes intensités situées à  $1002$  et  $1028\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\nu(\text{C-O})$  des méthanols. La bande à  $1002\text{ cm}^{-1}$  est probablement due à un méthanol coordonné, alors que celle à  $1028\text{ cm}^{-1}$  semble plutôt être le fait d'un méthanol

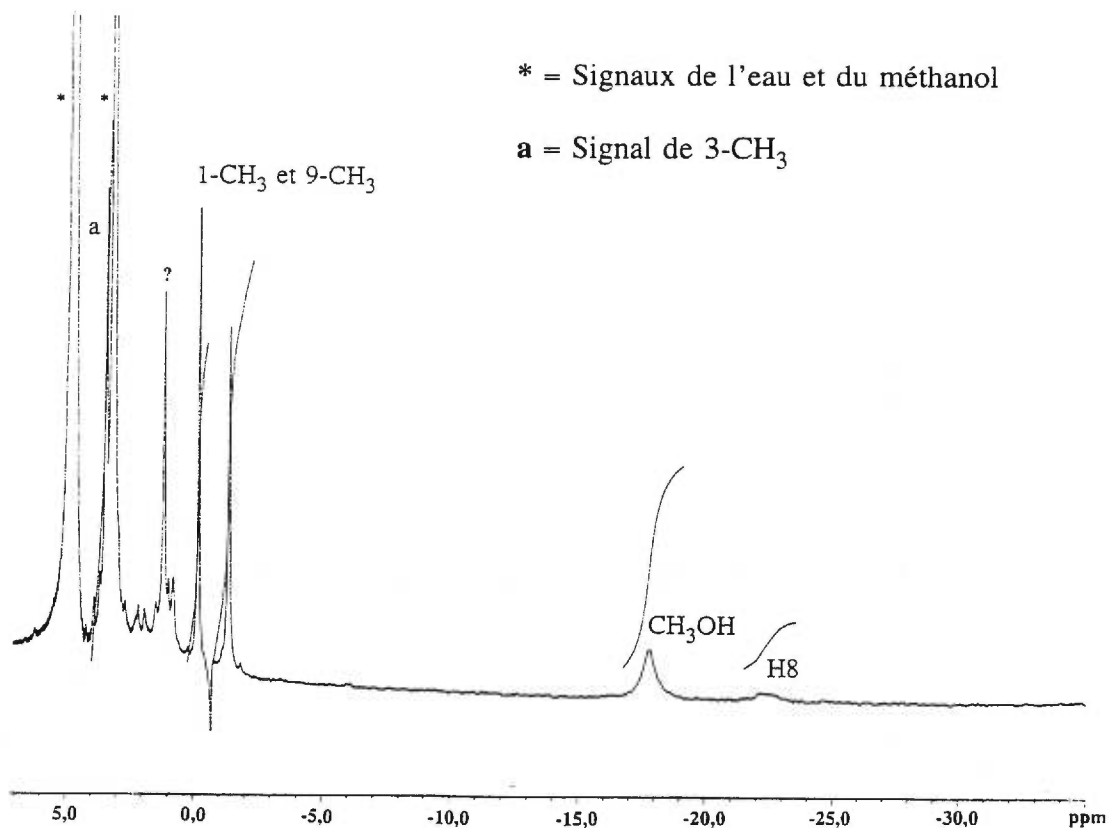


Spectre infrarouge du composé **3**.

**Figure 3.9**

non coordonné.<sup>66</sup>

Le composé **3** est assez soluble dans le CD<sub>3</sub>OD pour qu'un spectre de bonne qualité soit obtenu (Fig. 3.10). Les données principales du spectre RMN <sup>1</sup>H sont réunies au Tableau 3.2. Un signal large est observé à -22,3 ppm et attribué au proton H8. Les signaux fins des groupements méthyles apparaissent à -1,3 (9-CH<sub>3</sub> ou 1-CH<sub>3</sub>), -0,1 (1-CH<sub>3</sub> ou 9-CH<sub>3</sub>) et 3,5 (3-CH<sub>3</sub>) ppm. L'attribution a été faite en considérant que le groupement méthyle en N(3) était le plus éloigné du centre métallique, donc susceptible



Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **3** dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

**Figure 3.10**

d'être le moins affecté par le noyau paramagnétique. Une fois de plus, on peut remarquer la grande différence des déplacements chimiques par rapport à ceux du ligand libre ( $1\text{-CH}_3 = 3,3$  ppm;  $3\text{-CH}_3 = 3,7$  ppm;  $9\text{-CH}_3 = 3,9$  ppm;  $\text{H8} = 7,6$  ppm). Ces signaux sont ceux de l'espèce *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**3a**, Fig. 3.3). Dans une solution fraîche, un signal large à  $-17,8$  ppm, dont l'intégration est de 3:1 par rapport au proton  $\text{H8}$ , est attribué à un méthanol coordonné. Ce signal disparaît complètement après  $\sim 5$  h,

à cause d'un échange avec une molécule de  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Une fois de plus, le signal du second méthanol n'est pas observé, à cause d'un échange très rapide, tel qu'évoqué précédemment pour le composé **1**.

Des cristaux du complexe **3** ont été obtenus tel que décrit dans la partie expérimentale. La recherche préliminaire au diffractomètre a conduit à une maille réduite dont les paramètres de Niggli indiquaient clairement un réseau primitif monoclinique. La symétrie de Laue ( $2/m$ ) et les absences systématiques ( $h0l, l \neq 2n$ ;  $0k0, k \neq 2n$ ) identifient sans ambiguïté le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les données cristallographiques sont résumées au Tableau 3.6.

Une diminution de 10% de l'intensité des réflexions standards a été observée pendant l'enregistrement des données, due à la décomposition du cristal. La mise à l'échelle sur les standards a été appliquée pour contrer la diminution de l'intensité des réflexions. Un ensemble de 3734 réflexions a été collecté dans les octants  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$ . Elles ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille  $10 \times 10 \times 10$ , coefficient de transmission: 0,051-0,434) et moyennisées à 3499 réflexions ( $R_{\text{int}}$ : 0,070), desquelles 2914 étaient observées ( $I > 3\sigma(I)$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont également été appliquées.

Les quatre atomes de Ru ont été localisés sur une position générale. Les autres atomes ont été trouvés dans la carte de Fourier différence. Tous les atomes, exception faite des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par NRCVAX.<sup>48</sup> Les atomes d'hydrogène ont été trouvés dans la carte de Fourier différence et affinés en mode isotrope pour quelques cycles, puis fixés. Le fond continu trouvé dans la carte Fourier



**Tableau 3.6** *Données cristallographiques pour [RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>OH.*

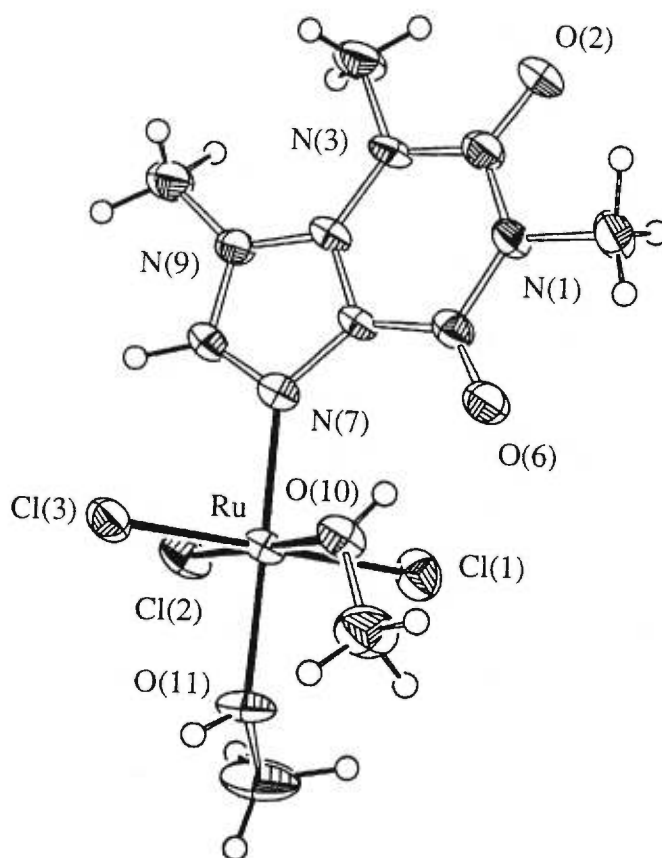
Formule	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Ru
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	497,74
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2 <sub>1</sub> /c
a, Å	7,729(1)
b, Å	12,078(3)
c, Å	20,257(8)
β, °	97,05(2)
V, Å <sup>3</sup>	1876,7(9)
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,762
Z	4
Radiation, λ (Å)	CuKα <sub>1</sub> , 1,54056
F(000)	1004
μ, cm <sup>-1</sup>	125,5
Dimensions du cristal, mm	0,32 x 0,61 x 0,08
2θ max, °	140
No. de réflexions mesurées	3734
No. de réflexions indépendantes	3499
No. de réflexions observées	2914
Variation des standards, %	10,0
T, K	203
R <sup>a</sup>	0,050
wR <sup>a</sup>	0,059
S	2,48

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum(|F_o|), wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$$

différence finale est sous  $\pm 0,5$  e  $\text{\AA}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,5-1,7|$  e  $\text{\AA}^{-3}$  demeurent près des atomes de Ru et Cl. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe I (Tableau S2-1).

La maille contient quatre octaèdres *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (Fig. 3.11) et quatre molécules de méthanol. Les angles *trans* dans l'octaèdre montrent une déviation maximale de 4,6° par rapport à l'angle idéal de 180°, alors que les angles *cis* montrent un écart maximal de 2,8° par rapport à 90° (Tableau 3.7). La déviation de 4,6° est observée pour l'angle Cl(1)-Ru-Cl(3) et elle tend à rapprocher ces deux atomes de chlore de l'atome O(10) du méthanol coordiné (Cl(1)-Ru-O(10) et Cl(3)-Ru-O(10) de 88,2(1)° et 87,3(1)° respectivement). Ceci est probablement attribuable aux différents ponts hydrogène auxquels les atomes de l'octaèdre sont confrontés. La distance Ru-N de 2,067(4) Å est comparable à celles trouvées pour des complexes de chlororuthénium(III) avec les imidazoles<sup>19,20,21,22,23</sup> et les purines (2,044-2,088 Å, chapitres 3, 4 et 5 de la présente thèse). Les distances Ru-Cl correspondent bien à celles trouvées dans des complexes de Ru(III) (2,306-2,384 Å) et plus petites que celles trouvées dans les complexes de Ru(II) (2,40-2,43 Å). La distance Ru-O(10) (2,081(4) Å) est significativement plus courte que la distance Ru-O(11) (2,111(4) Å), probablement à cause d'une différence dans les ponts hydrogène. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour d'autres systèmes contenant des molécules de méthanol ou d'eau coordonnées au Ru(III) (2,046-2,142 Å, voir chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse).<sup>72</sup>

Les angles Ru-O(10)-C(10) et Ru-O(11)-C(11) de 122,3(4)° et 124,8(4)°, respectivement, sont en accord avec ceux trouvés pour d'autres systèmes contenant des



Dessin ORTEP de l'octaèdre  $mer,cis-[RuCl_3(isocaf)(CH_3OH)_2]$ .

Figure 3.11

**Tableau 3.7** Principales distances (Å) et angles (°) pour  $[RuCl_3(isocaf)(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH$ .

Ru-Cl(1)	2,343(2)	N(3)-C(4)	1,367(6)
Ru-Cl(2)	2,316(2)	C(4)-C(5)	1,372(7)
Ru-Cl(3)	2,324(2)	C(4)-N(9)	1,370(7)
Ru-O(10)	2,081(4)	C(5)-C(6)	1,434(8)
Ru-O(11)	2,111(4)	C(5)-N(7)	1,398(7)
Ru-N(7)	2,067(4)	C(6)-O(6)	1,228(7)
N(1)-C(1)	1,470(7)	N(7)-C(8)	1,312(7)
N(1)-C(2)	1,385(7)	C(8)-N(9)	1,362(7)
N(1)-C(6)	1,401(7)	N(9)-C(9)	1,480(7)
C(2)-N(3)	1,381(8)	C(10)-O(10)	1,446(8)
C(2)-O(2)	1,220(7)	C(11)-O(11)	1,446(8)
N(3)-C(3)	1,465(7)	C(20)-O(20)	1,387(9)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	91,67(6)	Ru-N(7)-C(5)	133,7(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	175,42(6)	Ru-N(7)-C(8)	120,7(4)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,2(1)	C(5)-N(7)-C(8)	105,2(4)
Cl(1)-Ru-O(11)	90,3(1)	C(4)-N(9)-C(8)	105,9(4)
Cl(1)-Ru-N(7)	91,6(1)	C(4)-N(9)-C(9)	131,6(4)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92,77(6)	C(8)-N(9)-C(9)	122,4(5)

Tableau 3.7 (suite)

Cl(2)-Ru-O(10)	179,8(1)	O(2)-C(2)-N(1)	120,8(5)
Cl(2)-Ru-O(11)	90,8(1)	O(2)-C(2)-N(3)	121,7(5)
Cl(2)-Ru-N(7)	90,1(1)	N(1)-C(2)-N(3)	117,5(5)
Cl(3)-Ru-O(10)	87,3(1)	N(3)-C(4)-N(9)	128,4(5)
Cl(3)-Ru-O(11)	88,5(1)	N(3)-C(4)-C(5)	124,2(5)
Cl(3)-Ru-N(7)	89,4(1)	N(9)-C(4)-C(5)	107,4(4)
O(10)-Ru-O(11)	89,1(1)	N(7)-C(5)-C(4)	108,6(5)
O(10)-Ru-N(7)	90,0(2)	N(7)-C(5)-C(6)	130,9(5)
O(11)-Ru-N(7)	177,8(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120,2(5)
C(1)-N(1)-C(2)	115,7(4)	O(6)-C(6)-N(1)	120,0(5)
C(1)-N(1)-C(6)	117,2(5)	O(6)-C(6)-C(5)	127,3(5)
C(2)-N(1)-C(6)	127,0(5)	N(1)-C(6)-C(5)	112,6(5)
C(2)-N(3)-C(3)	118,2(4)	N(7)-C(8)-N(9)	112,8(5)
C(2)-N(3)-C(4)	118,2(4)	Ru-O(10)-C(10)	122,3(4)
C(3)-N(3)-C(4)	123,4(5)	Ru-O(11)-C(11)	124,8(4)

liens métal-méthanol ( $119,7^\circ$ - $124,6^\circ$ ).<sup>74,75,76</sup> Le groupement méthyle du méthanol *cis* à la purine se situe près du plan Ru-O(11)-Cl(2)-N(7)-O(10), l'angle de torsion O(11)-Ru-O(10)-C(10) étant de  $4,0(5)^\circ$ . Pour le méthanol *trans*, le groupement méthyle est en conformation décalée, approximativement à mi-chemin des atomes Cl(1) et Cl(2), comme le montrent les angles de torsions Cl(1)-Ru-O(11)-C(11) et Cl(2)-Ru-O(11)-C(11) de  $-49,5(6)^\circ$  et  $42,2(6)^\circ$  respectivement.

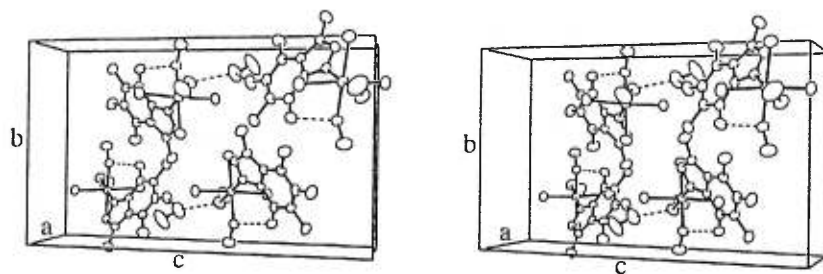
Les distances et angles dans l'isocaféine sont normaux.<sup>59,60,61,78</sup> Comme pour le complexe avec la 9-méthylhypoxanthine vu précédemment, les angles Ru-N(7)-C(5) ( $133,7(4)^\circ$ ) et Ru-N(7)-C(8) ( $120,7(4)^\circ$ ) sont inégaux à cause de la présence du groupement carbonyle qui est très près des atomes O(10) et Cl(1) de l'octaèdre. Ce type de déformation est également observé pour un complexe de platine avec l'isocaféine.<sup>60</sup>

Le squelette de la purine n'est pas plan (annexe I, Tableau S2-6). Comme pour le ligand libre,<sup>78</sup> le cycle imidazole est plan à un écart maximum de  $0,014 \text{ \AA}$  ( $2,0 \sigma$ ), alors que le cycle pyrimidine est plus déformé (déviation maximum de  $0,033(6) \text{ \AA}$  pour C(4)). L'angle dièdre entre les cycles est de  $5,3(2)^\circ$ , ce qui est plus grand que pour l'isocaféine libre ( $0,7^\circ$ ),<sup>78</sup> mais commun pour l'isocaféine coordonnée ( $2,3$ - $4,9^\circ$ ).<sup>60</sup> L'atome de Ru montre une forte déviation par rapport au plan du cycle imidazole ( $0,265(9) \text{ \AA}$ ), mais ceci est également observé pour les complexes de Pt ( $0,220$ - $0,265 \text{ \AA}$ ).<sup>60</sup> Les angles de torsion Cl(1)-Ru-N(7)-C(5) et O(10)-Ru-N(7)-C(5) sont de  $-43,6(4)^\circ$  et  $44,6(4)^\circ$ , respectivement. Ceci indique que la purine est alignée approximativement avec la bissectrice de l'angle Cl(1)-Ru-O(10).

Les trois molécules de méthanol forment des liens hydrogène avec des accepteurs

oxygènes. Le méthanol *cis* à la purine forme un pont hydrogène intramoléculaire avec le groupement carbonyle O(6) de la purine. La séparation O(6)⋯O(10) (2,592(5) Å) est très petite, indiquant un lien hydrogène très fort. Les deux autres ponts hydrogène impliquent l'atome O(20) du méthanol de cristallisation. Il agit premièrement comme un accepteur pour la molécule de méthanol coordonnée (O(11)⋯O(20) = 2,651(1) Å), puis comme donneur envers l'atome O(2) d'un groupement carbonyle de la purine (O(20)⋯O(2) = 2,722(6) Å).

Une vue de la maille est donnée à la Figure 3.12. Les molécules définissent des couches selon le plan *101* de la maille. À l'intérieur de ces couches, les liaisons hydrogène ci-dessus créent des rubans infinis parallèles au plan *ac*. Entre ces rubans et entre les couches, tous les autres types de contacts intermoléculaires sont normaux.



Vue ORTEP stéréo de la maille du composé 3.

**Figure 3.12**



## **CHAPITRE 4**

**Étude de la solvolysse de complexes  
paramagnétiques chlorés de Ru(III) avec des  
purines par RMN  $^1\text{H}$ .**

## 4.1 INTRODUCTION

Ce chapitre traite de la solvolysse, en particulier dans l'eau, des complexes chlorés de Ru(III) discutés au chapitre précédent. Cette étude est une suite logique aux travaux déjà entrepris dans notre laboratoire par Anderson, qui avait étudié la solvolysse dans l'eau, le méthanol et le DMSO des complexes antitumoraux<sup>19,20</sup>  $[\text{RuCl}_4\text{L}_2]^-$  et  $[\text{RuCl}_5\text{L}]^{2-}$  avec l'imidazole et ses dérivés méthylés.<sup>21,22,23</sup>

L'étude de l'aquation des complexes antitumoraux est d'une importance capitale puisque lorsqu'un tel composé est injecté dans le corps humain, il est susceptible de réagir avec l'eau. Ce sont donc ces espèces aqua qui interagissent en bout de ligne avec l'ADN. Un exemple typique est le mécanisme de fixation du Cisplatine sur l'ADN.<sup>52</sup> Cette molécule subit en effet la substitution d'un ou deux ligands chloro par des molécules d'eau avant de finalement interagir avec la position N7 de la guanine de l'ADN. Donc, ce sont les espèces chargées  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  qui sont véritablement actives, plutôt que le complexe neutre  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  initialement introduit. La présence d'une espèce chargée semble en effet avoir une grande importance, puisque l'attaque sur la guanine est précédée d'une attraction électrostatique entre le complexe de platine(II) chargé positivement et des groupements phosphodésoxyribose de l'ADN chargés négativement.

L'instrument principalement utilisé pour la caractérisation des différentes espèces

présentes en solution au cours de la solvolysé a été la RMN  $^1\text{H}$ . Cette technique a montré toute son efficacité dans l'étude similaire qu'Anderson a effectuée pour les complexes chlorés de Ru(III) avec les imidazoles.<sup>21,22,23</sup>

#### 4.2 SOLVOLYSE DU COMPLEXE *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (1) DANS CD<sub>3</sub>OD

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans une solution fraîche du composé **1** a été décrit au chapitre précédent (section 3.2). Il se produit peu de changements lorsqu'on laisse vieillir cette solution dans CD<sub>3</sub>OD. On note toujours la présence de l'espèce *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>L(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (**a**), dont les signaux sont donnés au tableau 4.1. Le seul changement qui se produit avec le temps est la disparition après 3 h, du signal du groupement méthyle du méthanol coordonné en position *trans* à la purine. Le spectre demeure inchangé après 5 jours, sans signe de décomposition du composé. Les ligands chloro ne sont donc pas déplacés par les molécules de CD<sub>3</sub>OD.

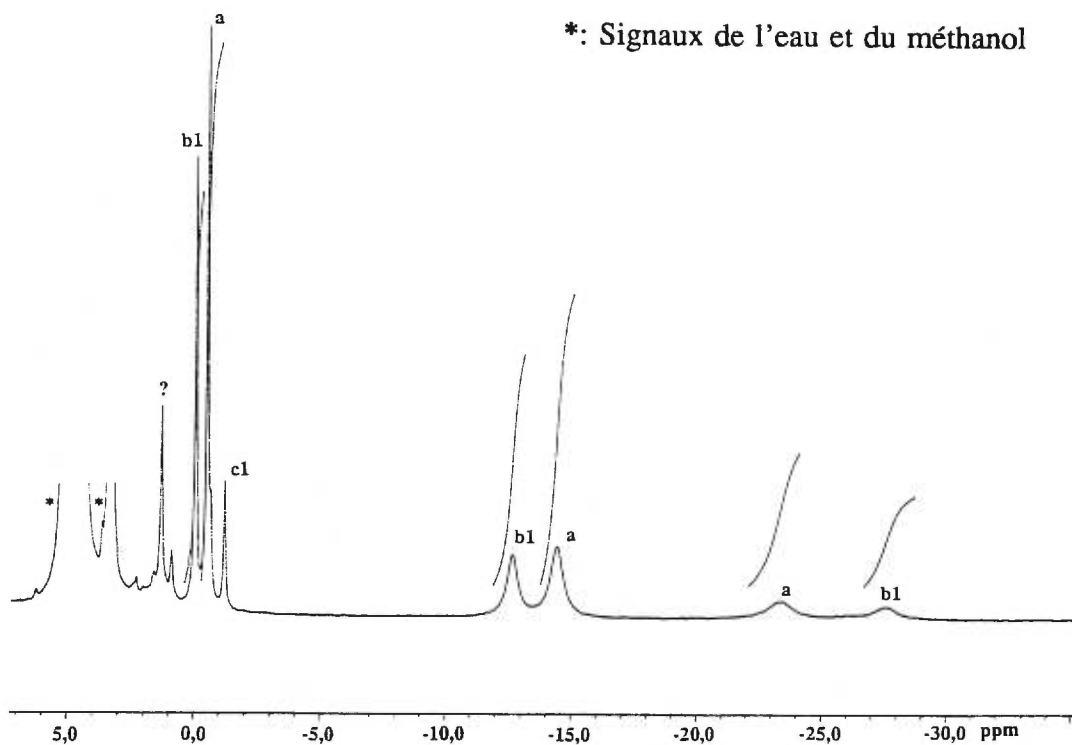
#### 4.3 SOLVOLYSE DU COMPOSÉ 1 DANS D<sub>2</sub>O

Dès que l'on ajoute une quantité appréciable de D<sub>2</sub>O à une solution du composé **1** dans CD<sub>3</sub>OD, le processus d'aquation prend place. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** fraîchement dissous dans une solution CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 95:5 (V/V) (Fig. 4.1) montre deux séries de signaux selon un rapport d'environ 1:1. Le signal d'un des protons H2 est

**Tableau 4.1** Déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  (ppm) pour les complexes avec la 9-méthylhypoxanthine dans  $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Espèce	9-CH <sub>3</sub>	H2	H8	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
<b>CD<sub>3</sub>OD pur</b>					
a	-0,9	5,2	-22,6	-15,8	
b2	-1,4	5,1	-22,6		
<b>CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 95:5</b>					
a	-0,5	-*	-23,6	-14,3	
b1	0,0	-*	-27,5	-12,4	
b2	-0,7	-*	-23,6		
c1	-1,3	-*	-29,2		
<b>CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 50:50</b>					
a	0,5	-*	-26,0	-10,1	
b1	1,0	-*	-30,0	-8,3	
c1	-0,1	-*	-28,5		
<b>D<sub>2</sub>O pur</b>					
b1	2,2	-*	-32,5	-3,8	
c1	1,0	-*	-30,2		
c2	0,95	-*	-19,0		
d1	2,2	-*	-25,0		
d2	2,0	-*	-34,0		
e	1,1	-*	-34,0		
f	0,2	4,9	-27,2		3,1

\* Masqué par un signal de D<sub>2</sub>O résiduel.



Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **1** dans un mélange  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  95:5.

**Figure 4.1**

masqué par le signal résiduel très large de  $\text{D}_2\text{O}$ . Les signaux attribués à l'espèce **a** à -23,6 (H8), -0,5 ( $\text{CH}_3$ ) et -14,3 ppm ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sont légèrement déplacés par rapport à ceux du même composé dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  pur à cause de l'effet de solvant dû à l'ajout du  $\text{D}_2\text{O}$ . Les signaux à -27,5 (H8), 0,0 ( $\text{CH}_3$ ) et -12,4 ppm ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sont attribués à une espèce aqua-méthanol  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  (**b1**, Tableau 4.1). Le ligand  $\text{CH}_3\text{OH}$  déplacé doit être celui situé en position *cis* par rapport à la purine, tel qu'observé pour

le complexe correspondant avec l'isocaféine (composé **3**, section 4.13). La substitution rapide à ce site est en bon accord avec l'échange rapide  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$  observé pour le composé **1** dans une solution de  $\text{CD}_3\text{OD}$  pur. Un état de pseudo-équilibre est vite atteint entre les espèces **a** et **b1**, puisque dans le spectre pris après 2 h, les signaux des purines de ces espèces demeurent pratiquement inchangés. Par contre, ceux des ligands  $\text{CH}_3\text{OH}$  coordonnés *trans* à la purine ont complètement disparu, ce qui est en accord avec l'observation faite pour le composé en solution dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ , où se produit le même phénomène.

Le rapport **a:b1** de 1:1 obtenu dans la solution pauvre en  $\text{D}_2\text{O}$  suggère que l'espèce aqua-méthanol **b1** est thermodynamiquement plus stable que le complexe bis-méthanol **a**. Cette interprétation est appuyée par le spectre pris dans une solution  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  50:50, où le rapport **a:b1** est maintenant d'environ 1:8.

Le schéma de la solvolysse du composé **1** dans  $\text{D}_2\text{O}$  pur est donné à la figure 4.2. Immédiatement après la dissolution du composé **1** dans  $\text{D}_2\text{O}$ , les signaux que l'on observe sont ceux de l'espèce **b1** à -32,5 (H8), 2,2 (9- $\text{CH}_3$ ) et -3,8 ppm ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Fig. 4.3 et Tableau 4.1). Un signal fin apparaît également à 3,3 ppm avec la même intégration que le signal du méthyle de la purine. Ce signal est attribué au méthanol déplacé par une molécule de  $\text{D}_2\text{O}$ .

Après quelques minutes, une nouvelle espèce **c1** commence à apparaître et après 1 h, le rapport **b1:c1** est à peu près de 1:1 (Fig. 4.4). L'espèce **c1** montre des signaux pour le proton H8 et le groupement méthyle à -30,2 et 1,0 ppm respectivement. Aucun signal n'est détecté pour le méthanol coordiné, mais le signal fin du méthanol à 3,3 ppm

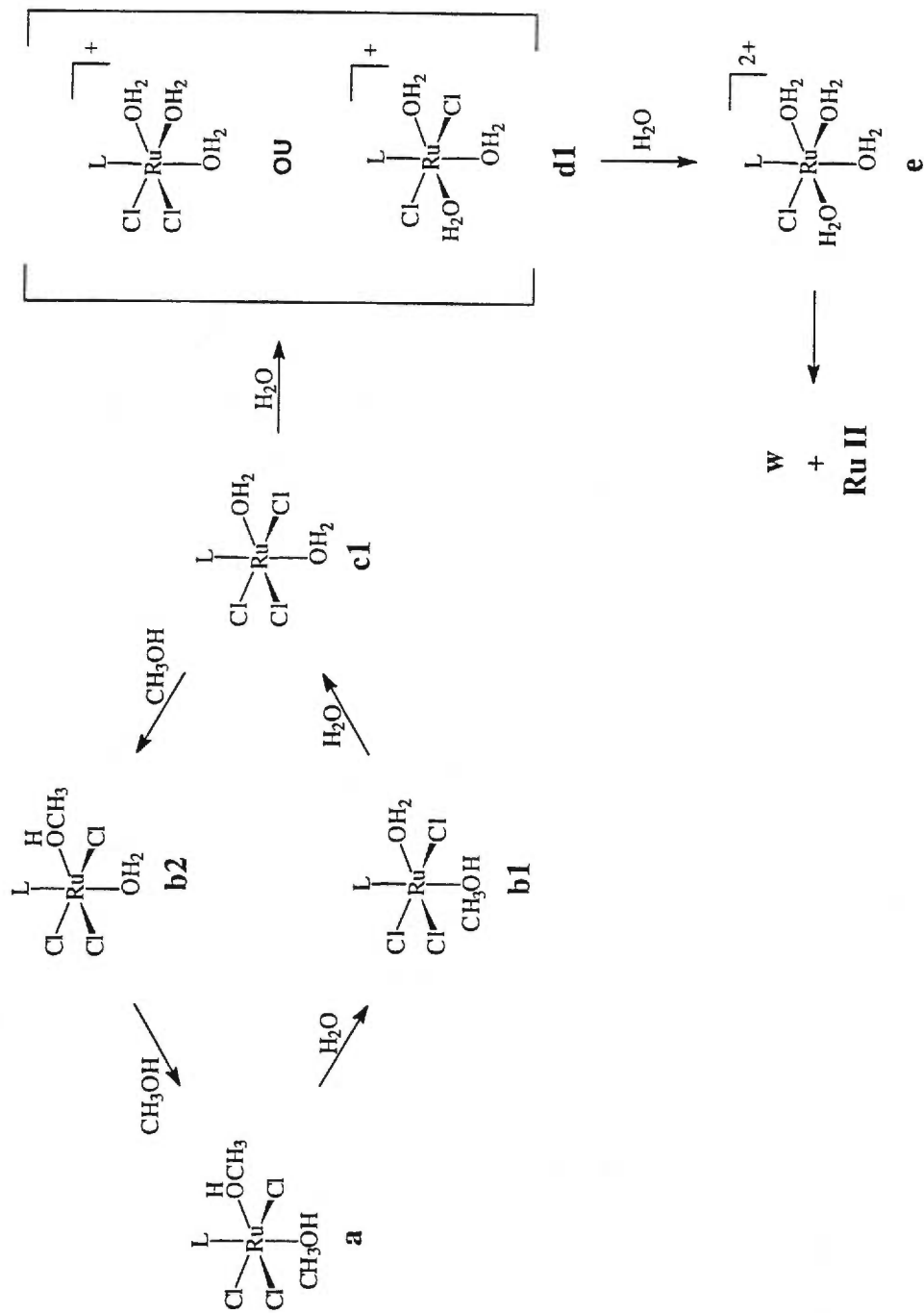
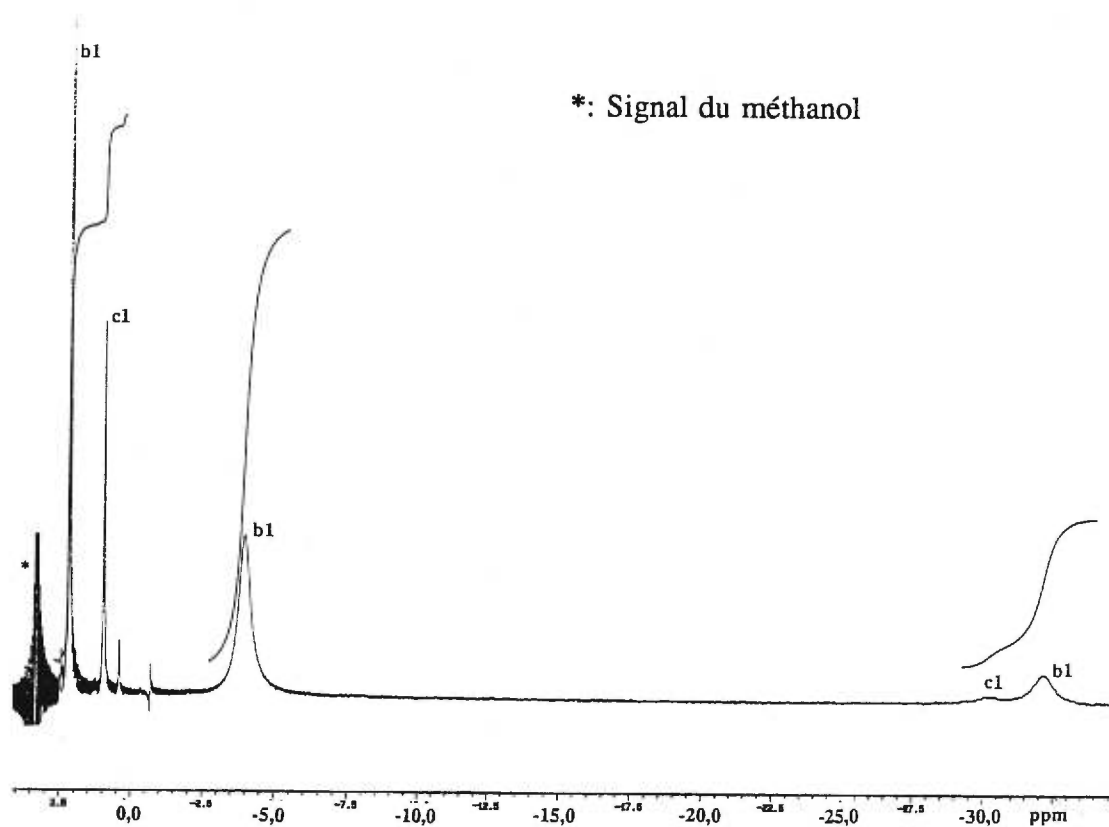


Schéma de la solvolysse du composé 1 dans l'eau.

Figure 4.2

a augmenté. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse que l'espèce **c1** soit la molécule *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>L(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], ce qui est confirmé par le spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution fraîche dans D<sub>2</sub>O des cristaux du composé **4** (voir section 4.7) caractérisé par diffraction des rayons X. Donc, en 1 h, la solvolysse a progressé jusqu'à mi-chemin du second processus d'aquation.

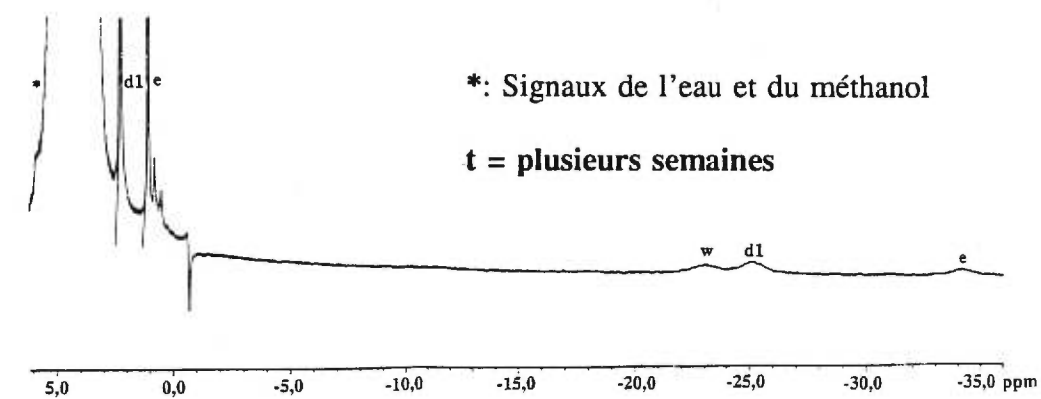
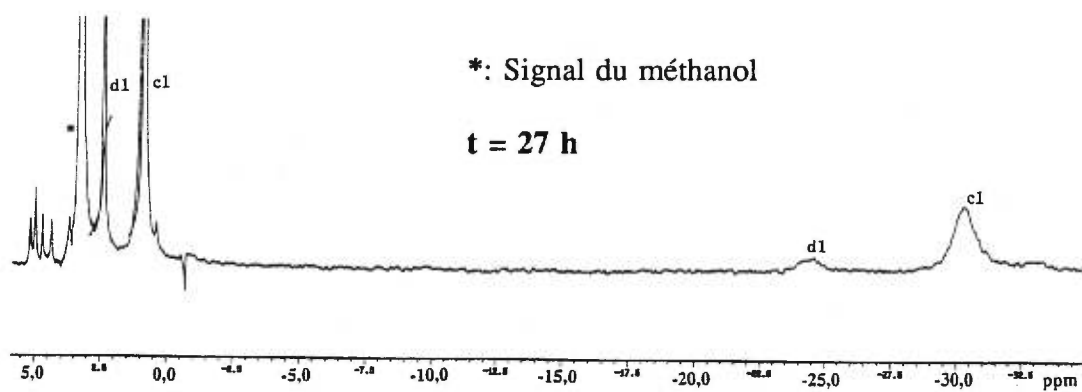
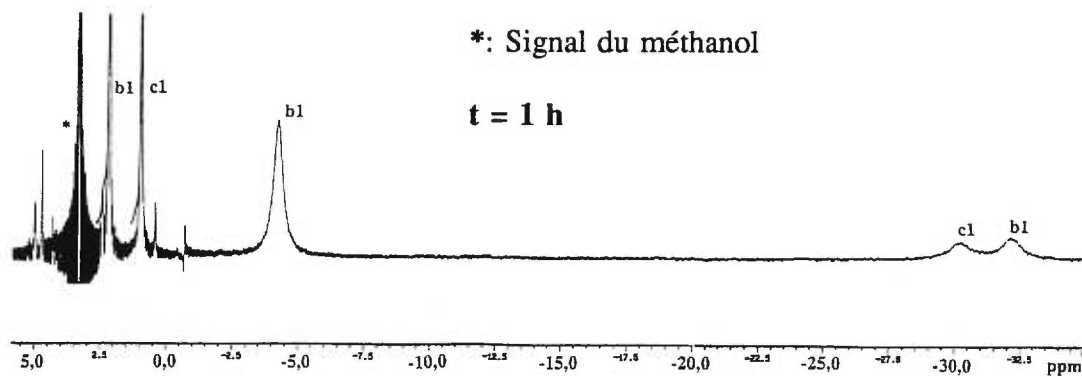
Après 7 h, l'espèce **b1** compte pour environ 14% de l'ensemble des complexes présents. L'espèce **c1** est maintenant prédominante avec une proportion d'environ 83%. Des signaux d'une nouvelle espèce (**d1**) commencent à apparaître à -25,0 (H8) et 2,2 ppm



Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution fraîche du composé **1** dans D<sub>2</sub>O.

Figure 4.3



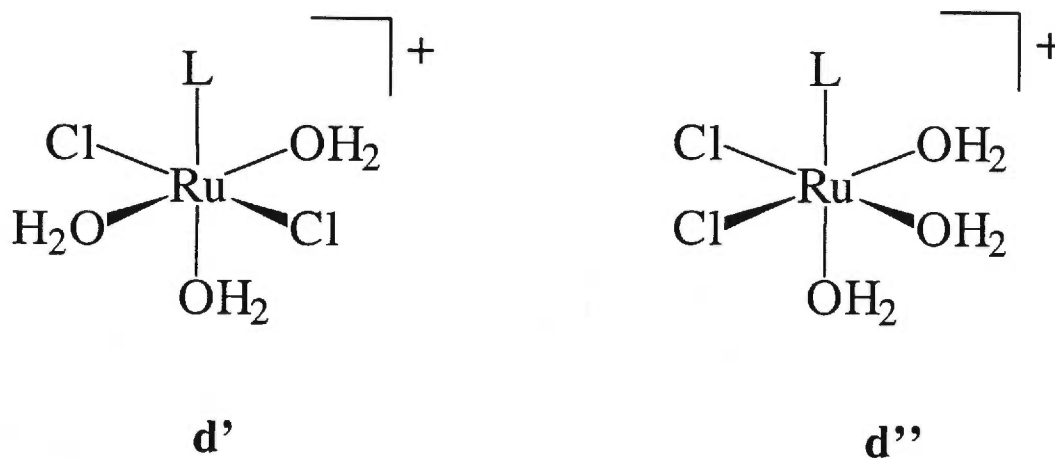


Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé 1 dans  $\text{D}_2\text{O}$  en fonction du temps.

Figure 4.4

(CH<sub>3</sub>). Après 27 h, **b1** a complètement disparu et un mélange 5:1 de **c1** et **d1** est obtenu. L'espèce **d1** est probablement le complexe triaqua [RuCl<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, résultant du déplacement d'un ligand Cl<sup>-</sup> par une molécule d'eau. En supposant que la stéréochimie ne change pas pendant la substitution, comme dans les systèmes avec les imidazoles,<sup>22,23</sup> deux isomères **d1'** et **d1''** (Fig. 4.5) sont possibles pour l'espèce **d1**. Après 4 jours, le rapport **c1:d1** est maintenant de 2:3 et une nouvelle série de signaux apparaît à -34,0 (H8) et 1,1 (CH<sub>3</sub>) ppm. Cette nouvelle série correspond probablement à une espèce tétraaqua (**e**) qui, toujours si la stéréochimie ne change pas avec la substitution, serait inévitablement l'isomère *cis*.

Après 5,8 jours, un signal large à -23,0 ppm (H8), ainsi qu'un petit signal à environ -0,8 (CH<sub>3</sub>) qui pourrait lui être associé, sont visibles dans le spectre. Plusieurs possibilités existent pour cette espèce (**w**) (complexe pentaqua, un stéréoisomère différent des espèces précédentes, des espèces polynucléaires hydroxo- ou oxo-pontés), mais aucune conclusion définitive ne peut être tirée pour le moment. Cependant, on remarque que le signal H8 se trouve approximativement au même endroit qu'une espèce **g** (H8 = -23,6 ppm) apparaissant dans le schéma de solvolysse du complexe [RuCl<sub>3</sub>L(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] avec l'isocaféine. Dans ce dernier cas, cette dernière espèce est présumée être un isomère triaqua autre que **d1** formé soit par réarrangement, soit par attaque d'un Cl<sup>-</sup> sur le composé tétraaqua (section 4.13). Quelques petits signaux trouvés dans la région diamagnétique (3,70, 8,00 et 8,30 ppm) indiquent également la présence d'une espèce diamagnétique, probablement un complexe de Ru(II). Après plusieurs semaines, **c1** a totalement disparu et le rapport **w:d1:e** est d'environ 2:3:1. Les signaux dans la région



Isomères possibles pour l'espèce **d1**.

**Figure 4.5**

diamagnétique ont également augmenté.

L'espèce **c1** a été isolée et caractérisée par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X.

#### 4.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET STRUCTURE CRISTALLINE DU [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (4)

Les données principales des spectres infrarouges sont réunies au Tableau 4.2. Le spectre infrarouge du composé [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (4) ne diffère que légèrement de celui du composé **1**. Entre 600 et 250 cm<sup>-1</sup> (Fig. 4.6), on note les bandes

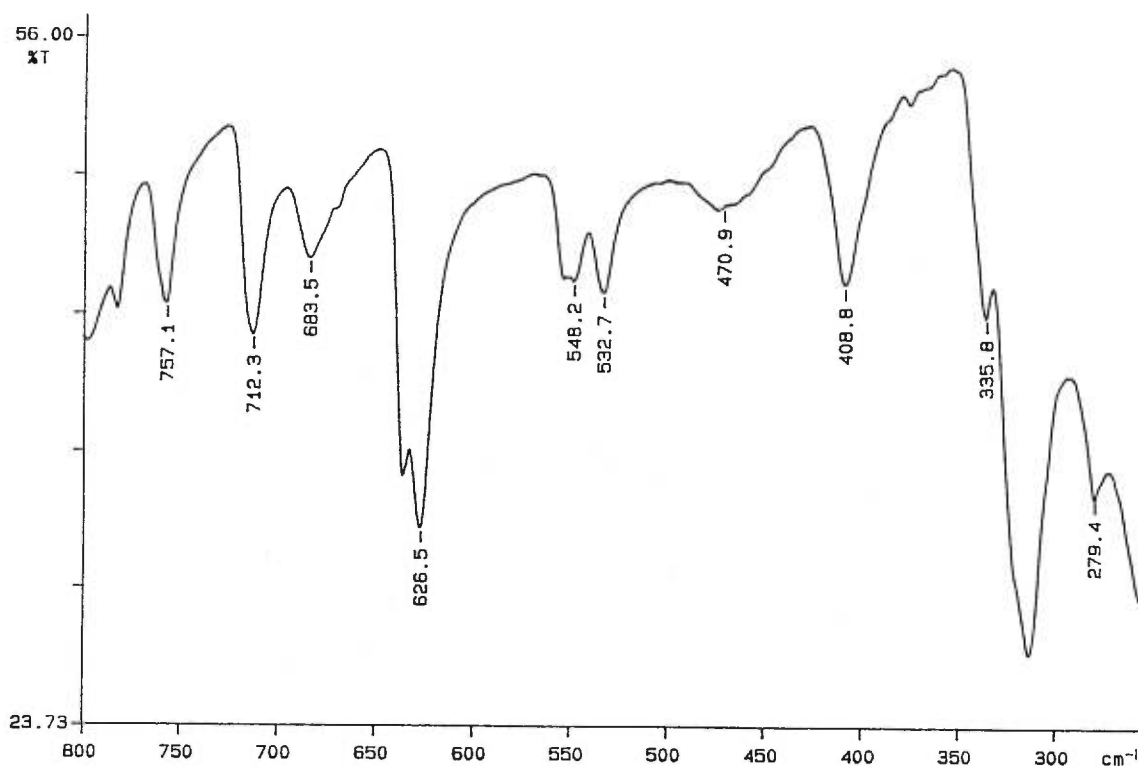
**Tableau 4.2** Principales bandes infrarouges ( $\text{cm}^{-1}$ ) des composés d'aquation avec la 9-méthylhypoxanthine et l'inosine.

4	5	6	(Voir page xxv)
—	—	993mL	$\nu(\text{C-O})$
471 fL	458 mL	?	$\nu(\text{Ru-O})$
314 F 325 é 336 f	337 é 310 FL	331 FL	$\nu(\text{Ru-Cl})$
279 f	282 FL	281 fL	$\nu(\text{Ru-N})$

L: large      f: faible      m: moyenne      F: forte      é: épaulement

dues aux vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$  à 314 et 336  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $\sim 325 \text{ cm}^{-1}$ . On observe la vibration  $\nu(\text{Ru-N})$  à 279  $\text{cm}^{-1}$ . Un large signal à 471  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  de la molécule d'eau coordonnée,<sup>64,65</sup> qui ne montre pas beaucoup de différence avec celle du méthanol coordiné (473  $\text{cm}^{-1}$ ) dans le composé **1**. Les bandes du ligand sont maintenant observées à 548, 533 et 409  $\text{cm}^{-1}$ . On note également la présence d'un léger dédoublement à 548  $\text{cm}^{-1}$ , peut-être dû à une vibration "wagging" de la molécule d'eau déjà observée dans cette région pour le complexe *trans*-trichlorotriaquaruthénium(III).<sup>64</sup> On peut en outre constater la disparition du signal intense dû à l'élongation  $\nu(\text{C-O})$  que l'on obtenait à 996  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **1**.

Des cristaux rouges ont été obtenus en dissolvant le composé **1** dans un minimum de THF et en laissant évaporer lentement la solution à 5° C pour plusieurs semaines. La



Spectre infrarouge du composé 4.

**Figure 4.6**

recherche préliminaire au diffractomètre a conduit à une maille triclinique primitive, dont les paramètres de Niggli n'étaient en accord avec aucune symétrie supérieure, laissant seulement  $P1$  et  $P\bar{1}$  comme groupes d'espace possibles. La structure a été résolue et affinée avec succès dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P\bar{1}$ . Les données cristallographiques sont résumées au Tableau 4.3.

Les 10525 réflexions ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille 10 x 10 x 10, coefficient de transmission: 0,02-0,24) et moyennisées à 5346

**Tableau 4.3** *Données cristallographiques pour [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O.*

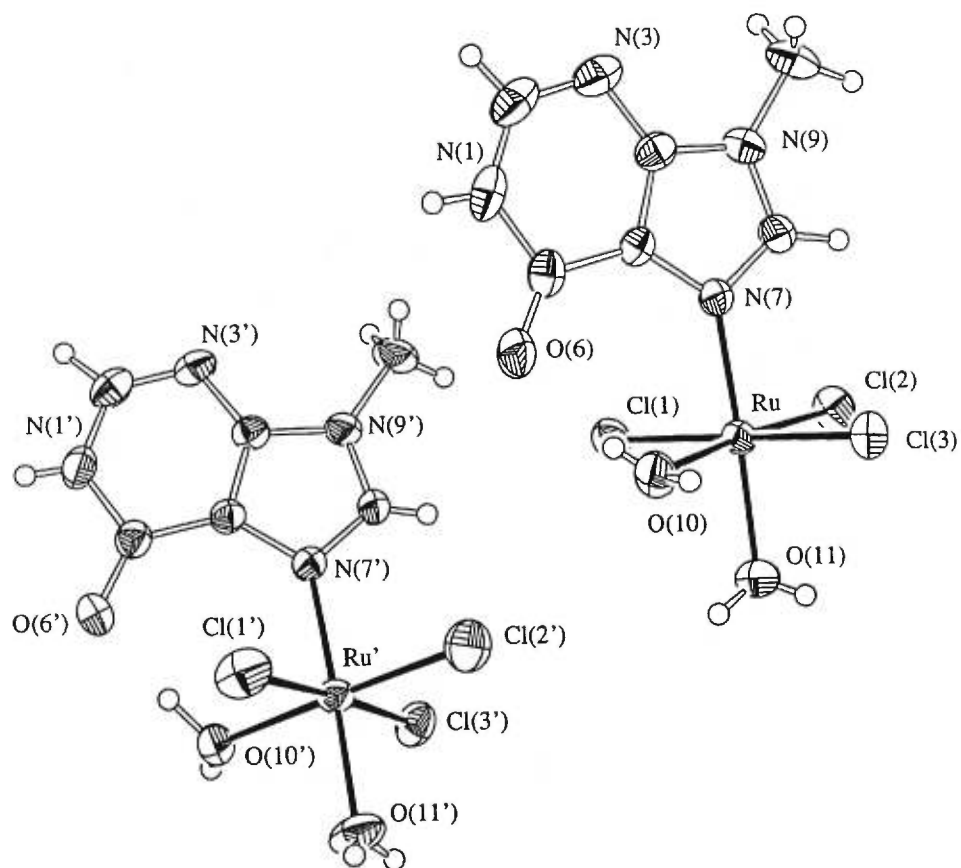
Formule	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Ru
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	429,62
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P $\bar{1}$
a, Å	8,894(1)
b, Å	9,390(1)
c, Å	17,296(2)
$\alpha$ , °	83,97(1)
$\beta$ , °	81,44(1)
$\gamma$ , °	83,16(1)
V, Å <sup>3</sup>	1412,6(3)
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	2,020
Z	4
Radiation, $\lambda$ (Å)	CuK $\alpha_1$ , 1,54056
F(000)	852
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	145,8
Dimension du cristal, mm	0,27 x 0,53 x 0,33
2 $\theta$ max, °	140
No. de réflexions mesurées	10525
No. de réflexions indépendantes	5346
No. de réflexions observées	4907
Variation des standards, %	0,7
T, K	273
R <sup>a</sup>	0,0367
wR <sup>a</sup>	0,0451
S	2,55

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum(|F_o|), wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$$

réflexions indépendantes  $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $h\bar{k}l$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  ( $R_{\text{int}}$ : 0,042), desquelles 4907 étaient observées ( $I > 3\sigma(I)$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont été appliquées.

Tous les atomes, à l'exception des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par SHELX-76.<sup>49</sup> Les atomes d'hydrogène ont été trouvés dans la carte de Fourier différence et affinés en mode isotrope. Les résidus de densité électronique trouvés dans la carte  $\Delta F$  finale sont sous  $\pm 0,4$  e  $\text{\AA}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,4-0,7|$  e  $\text{\AA}^{-3}$  demeurent près des atomes de Ru et Cl. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe II (Tableau S3-1).

Le motif asymétrique contient deux octaèdres  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Fig. 4.7) et quatre molécules d'eau, tous situés sur des équipoints généraux. Les deux complexes octaédriques ont la configuration *mer,cis*, et bien qu'ils soient symétriquement indépendants, leur géométrie est très voisine (Tableau 4.4) et présente plusieurs points commun avec celle de l'ion  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH})]^-$  décrit au chapitre précédent. Les angles autour du métal s'écartent significativement des valeurs idéales de  $180^\circ$  et  $90^\circ$ , mais les écarts restent faibles: les angles entre liaisons *trans* varient de  $175,2(1)^\circ$  à  $177,7(1)^\circ$ , alors que ceux entre liaisons *cis* se trouvent entre  $93,96(5)^\circ$  et  $85,4(1)^\circ$ . Ces légères différences par rapport aux angles idéaux peuvent être la conséquence de la présence de ponts hydrogène inter et intramoléculaires. Les distances Ru-N ( $2,058(3)$  et  $2,059(3)$   $\text{\AA}$ ) sont dans le même domaine que celles trouvées pour des complexes chlorés de Ru(III) avec les imidazoles<sup>19,20,21,22,23</sup> et les purines ( $2,044$ - $2,096$   $\text{\AA}$ ), voir chapitre 3,4 et 5 de cette thèse pour les purines). Les distances Ru-Cl ( $2,308(1)$ - $2,366(1)$   $\text{\AA}$ ) correspondent bien au domaine attendu ( $2,306$ - $2,384$   $\text{\AA}$ ) pour des



Dessin ORTEP des deux octaèdres *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] symétriquement indépendants.

Figure 4.7



**Tableau 4.4** Principales distances (Å) et angles (°) pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

Ru-Cl(1)	2,337(1)	Ru'-Cl(1')	2,343(1)
Ru-Cl(2)	2,328(1)	Ru'-Cl(2')	2,308(1)
Ru-Cl(3)	2,360(1)	Ru'-Cl(3')	2,366(1)
Ru-O(10)	2,068(4)	Ru'-O(10')	2,053(3)
Ru-O(11)	2,092(3)	Ru'-O(11')	2,067(4)
Ru-N(7)	2,058(3)	Ru'-N(7')	2,059(3)
N(1)-C(2)	1,349(8)	N(1')-C(2')	1,362(7)
N(1)-C(6)	1,382(6)	N(1')-C(6')	1,385(6)
C(2)-N(3)	1,282(8)	C(2')-N(3')	1,291(7)
N(3)-C(4)	1,359(6)	N(3')-C(4')	1,352(5)
C(4)-C(5)	1,378(6)	C(4')-C(5')	1,384(6)
C(4)-N(9)	1,356(6)	C(4')-N(9')	1,366(6)
C(5)-C(6)	1,431(7)	C(5')-C(6')	1,424(6)
C(5)-N(7)	1,387(6)	C(5')-N(7')	1,397(5)
C(6)-O(6)	1,239(6)	C(6')-O(6')	1,252(5)
N(7)-C(8)	1,328(6)	N(7')-C(8')	1,320(6)
C(8)-N(9)	1,339(6)	C(8')-N(9')	1,340(5)
N(9)-C(9)	1,471(6)	N(9')-C(9')	1,464(6)

Tableau 4.4 (suite)

Cl(1)-Ru-Cl(2)	93,96(5)	Cl(1')-Ru'-Cl(2')	90,93(5)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	176,34(5)	Cl(1')-Ru'-Cl(3')	177,18(4)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,56(10)	Cl(1')-Ru'-O(10')	86,73(12)
Cl(1)-Ru-O(11)	90,00(10)	Cl(1')-Ru'-O(11')	89,83(14)
Cl(1)-Ru-N(7)	87,78(10)	Cl(1')-Ru'-N(7')	91,42(12)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	89,64(4)	Cl(2')-Ru'-Cl(3')	90,79(5)
Cl(2)-Ru-O(10)	175,17(10)	Cl(2')-Ru'-O(10')	176,58(11)
Cl(2)-Ru-O(11)	89,05(11)	Cl(2')-Ru'-O(11')	92,07(12)
Cl(2)-Ru-N(7)	91,61(11)	Cl(2')-Ru'-N(7')	91,06(10)
Cl(3)-Ru-O(10)	87,89(10)	Cl(3')-Ru'-O(10')	91,45(12)
Cl(3)-Ru-O(11)	90,71(10)	Cl(3')-Ru'-O(11')	87,88(14)
Cl(3)-Ru-N(7)	91,47(10)	Cl(3')-Ru'-N(7')	90,78(11)
O(10)-Ru-O(11)	86,83(14)	O(10')-Ru'-O(11')	85,44(14)
O(10)-Ru-N(7)	92,61(14)	O(10')-Ru'-N(7')	91,49(13)
O(11)-Ru-N(7)	177,72(13)	O(11')-Ru'-N(7')	176,61(15)
C(2)-N(1)-C(6)	125,8(5)	C(2')-N(1')-C(6')	125,3(4)
C(2)-N(3)-C(4)	111,5(4)	C(2')-N(3')-C(4')	112,3(4)
Ru-N(7)-C(5)	131,9(3)	Ru'-N(7')-C(5')	132,9(3)
Ru-N(7)-C(8)	122,9(3)	Ru'-N(7')-C(8')	122,4(3)
C(5)-N(7)-C(8)	104,8(3)	C(5')-N(7')-C(8')	104,7(3)

Tableau 4.4 (suite)

C(4)-N(9)-C(8)	107,3(4)	C(4')-N(9')-C(8')	106,8(4)
C(4)-N(9)-C(9)	126,1(4)	C(4')-N(9')-C(9')	126,6(4)
C(8)-N(9)-C(9)	126,6(5)	C(8')-N(9')-C(9')	126,6(4)
N(1)-C(2)-N(3)	125,5(5)	N(1')-C(2')-N(3')	124,6(4)
N(3)-C(4)-N(9)	125,0(4)	N(3')-C(4')-N(9')	125,0(4)
N(3)-C(4)-C(5)	128,3(5)	N(3')-C(4')-C(5')	128,3(4)
N(9)-C(4)-C(5)	106,8(4)	N(9')-C(4')-C(5')	106,7(4)
N(7)-C(5)-C(4)	108,7(4)	N(7')-C(5')-C(4')	108,6(4)
N(7)-C(5)-C(6)	133,0(4)	N(7')-C(5')-C(6')	133,4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118,2(4)	C(4')-C(5')-C(6')	118,0(4)
O(6)-C(6)-N(1)	120,3(5)	O(6')-C(6')-N(1')	119,2(4)
O(6)-C(6)-C(5)	129,2(4)	O(6')-C(6')-C(5')	129,4(4)
N(1)-C(6)-C(5)	110,5(4)	N(1')-C(6')-C(5')	111,4(4)
N(7)-C(8)-N(9)	112,3(4)	N(7')-C(8')-N(9')	113,2(4)

liens Ru-Cl dans les composés de Ru(III)<sup>19,20,21,22,23,68,69,70,71,72</sup> et sont plus courtes que celles de complexes de Ru(II) (2,40-2,43 Å).<sup>15,69,73</sup> Dans l'une des molécules, la distance Ru-O(10) (2,068(4) Å) est significativement plus petite que la distance Ru-O(11) (2,092(3) Å), probablement à cause d'une participation différente à des ponts hydrogène. Dans l'autre molécule, les distances Ru'-O(10') et Ru'-O(11') sont similaires (2,053(3) et 2,067(4) Å). Dans les deux cas, les distances Ru-O sont dans le domaine (2,046-2,142 Å) rapporté pour d'autres systèmes de Ru(III) contenant des molécules de méthanol ou d'eau coordonnées (voir chapitres 3,4 et 5 de cette thèse).<sup>72</sup>

Les distances et les angles dans les ligands 9-méthylhypoxanthine (Tableau 4.4) diffèrent peu entre les deux molécules et s'apparentent à ceux obtenus pour d'autres complexes.<sup>53,54</sup> Les angles Ru-N(7)-C(5) (131,9(3) et 132,9(3)°) et Ru-N(7)-C(8) (122,4(3) et 122,9(3)°) sont inégaux à cause de la présence du groupement carbonyle qui est très près des atomes de O(10) et Cl(1) de l'octaèdre. Cette déformation est également observée par Sletten avec des complexes octaédriques de cuivre.<sup>53,54</sup>

Dans la molécule "prime", le système à deux cycles est plan à un écart maximum de 0,014 Å (2,8  $\sigma$ ), mis à part l'atome C(6') qui se situe à 0,028(5) Å du plan, à cause d'un lien hydrogène qui déplace l'atome O(6') de 0,109(6) Å par rapport à ce même plan. Même l'atome Ru' reste près du plan (0,029(5) Å). Le ligand de l'autre octaèdre est plus déformé. La distorsion implique principalement les atomes N(1), C(2) et C(6) du cycle pyrimidine, qui sont déplacés du plan par 0,021(6), 0,033(7) et 0,046(6) Å, respectivement. Comme pour la molécule "prime", les ponts hydrogène affectent beaucoup l'atome O(6), qui est déplacé du plan de 0,176(6) Å. Les autres atomes dans

le système à deux cycles sont plans à  $3,5 \sigma$  près. L'atome de Ru est également plus éloigné du plan ( $0,213(5) \text{ \AA}$ ) que dans la molécule "prime".

Les angles de torsion O(10)-Ru-N(7)-C(5), Cl(1)-Ru-N(7)-C(5), O(10')-Ru'-N(7')-C(5') et Cl(1')-Ru'-N(7')-C(5') sont de  $-38,4(4)$ ,  $50,1(4)$ ,  $32,4(4)$  et  $-54,4(4)^\circ$ , respectivement. Par conséquent dans les deux cas, la 9-méthylhypoxanthine est décalée entre O(10) (ou O(10')) et Cl(1) (ou Cl(1')), mais plus près de O(10). Cette orientation favorise la formation d'un pont hydrogène intramoléculaire entre l'atome carbonyle O(6) de la purine et l'hydrogène H(10b) de la molécule d'eau O(10) coordonnée en position *cis*. Les séparations O(6)⋯O(10) et O(6')⋯O(10') ( $2,606(5)$  et  $2,605(5) \text{ \AA}$ , respectivement) sont très courtes indiquant qu'il s'agit d'un lien hydrogène fort comme dans les composés décrits au chapitre 3. Tous les autres atomes d'hydrogène des molécules d'eau, à l'exception de H(22b) et H(23a) forment eux aussi des ponts hydrogène avec d'autres molécules d'eau ou de chlore (Tableau 4.5).

Une vue stéréo de la maille est montrée à la figure 4.8a. La structure peut être décrite comme des doubles couches d'octaèdres parallèles à la face *ab* et d'épaisseur  $c/2$ , contenant un nombre égal des deux types de complexes, ainsi que la molécule d'eau O(22). L'une de ces couches est représentée à la figure 4.8b. Dans ces couches, les ligands 9-méthylhypoxanthine sont à peu près parallèles à la face *ab* et la connexion entre des molécules du même type est établie selon l'axe *a* via un lien N(1)-H⋯Cl. La séparation N(1)⋯Cl(3)<sup>iii</sup> de  $3,178(5) \text{ \AA}$  est typique d'un pont hydrogène N-H⋯Cl.<sup>79</sup> La séparation N(1')⋯Cl(3')<sup>iii</sup> de  $3,326(4) \text{ \AA}$  indique une liaison hydrogène plus faible. L'atome O(22) d'une molécule d'eau relie l'atome O(11) avec l'atome Cl(2') du second

**Tableau 4.5** Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
N(1)-H(1)···Cl(3) <sup>iii</sup>	2,39(5)	3,178(5)	161(5)
N(1')-H(1')···Cl(3') <sup>iii</sup>	2,54(4)	3,326(4)	171(5)
O(10)-H(10b)···O(6)	1,91(4)	2,606(5)	167(5)
O(10)-H(10a)···O(21) <sup>ii</sup>	1,88(4)	2,697(6)	163(4)
O(11)-H(11a)···O(22)	1,91(4)	2,731(6)	156(4)
O(11)-H(11b)···O(23) <sup>i</sup>	1,97(4)	2,704(6)	162(4)
O(10')-H(10'a)···O(20) <sup>v</sup>	1,75(5)	2,683(5)	161(4)
O(10')-H(10'b)···O(6')	1,66(5)	2,605(5)	165(5)
O(11')-H(11'a)···O(20) <sup>iv</sup>	1,90(5)	2,662(6)	171(5)
O(11')-H(11'b)···Cl(1) <sup>iv</sup>	2,47(5)	3,138(4)	144(4)
O(20)-H(20a)···Cl(2)	2,63(5)	3,279(4)	139(4)
O(20)-H(20b)···O(6') <sup>vi</sup>	2,24(5)	2,870(5)	167(7)
O(21)-H(21a)···O(23)	2,31(6)	2,993(8)	141(4)
O(22)-H(22a)···Cl(2')	2,44(4)	3,201(5)	150(5)
O(23)-H(23b)···O(6)	2,04(5)	2,795(6)	155(6)

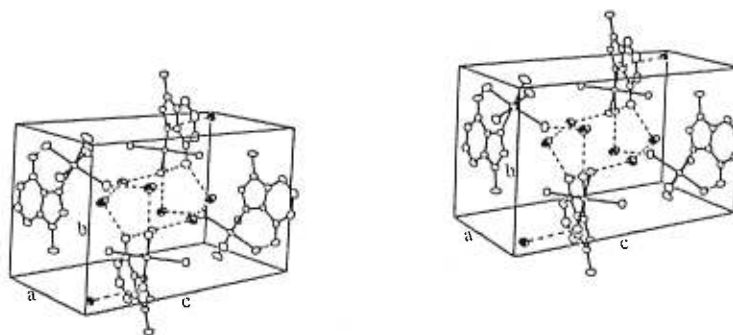
A...B...C

Ru-O(10)···O(6)	102,8(2)
Ru-O(10)···O(21) <sup>ii</sup>	119,7(2)
O(21) <sup>ii</sup> ···O(10)···O(6)	114,9(2)
Ru'-O(10')···O(6')	104,7(2)
Ru'-O(10')···O(20) <sup>v</sup>	138,5(2)
O(20) <sup>v</sup> ···O(10')···O(6')	106,3(2)
Ru-O(11)···O(22)	128,2(2)

Tableau 4.5 (suite)

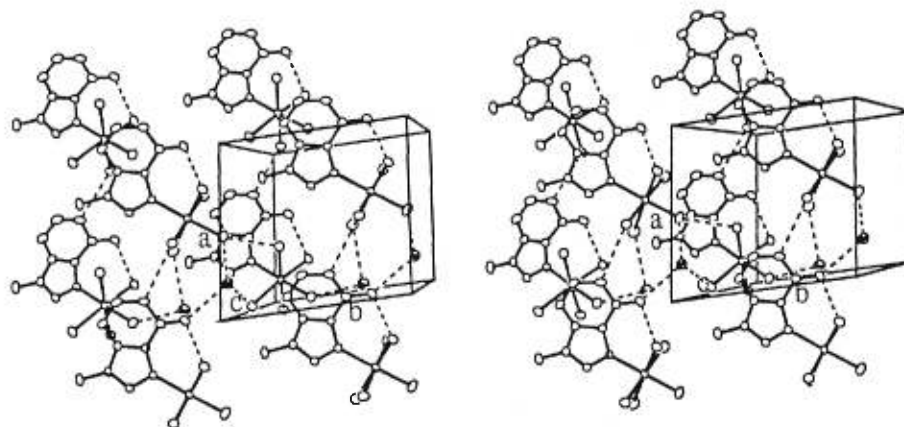
<u>A...B...C</u>	
Ru-O(11)···O(23) <sup>i</sup>	124,9(2)
O(23) <sup>i</sup> ···O(11)···O(22)	85,4(2)
Ru'-O(11')···Cl(1) <sup>iv</sup>	149,9(2)
Ru'-O(11')···O(20) <sup>iv</sup>	121,1(2)
Cl(1) <sup>iv</sup> ···O(11')···O(20) <sup>iv</sup>	86,4(1)
O(6') <sup>vi</sup> ···O(20)···Cl(2)	92,8(1)
O(6') <sup>vi</sup> ···O(20)···O(11') <sup>vii</sup>	120,3(2)
O(6') <sup>vi</sup> ···O(20)···O(10') <sup>v</sup>	103,4(2)
O(10') <sup>v</sup> ···O(20)···Cl(2)	144,1(2)
O(10') <sup>v</sup> ···O(20)···O(11') <sup>vii</sup>	109,7(2)
O(11') <sup>vii</sup> ···O(20)···Cl(2)	88,1(2)
O(10) <sup>ii</sup> ···O(21)···O(23)	135,4(2)
O(11) <sup>ii</sup> ···O(22)···Cl(2')	93,5(2)
O(6)···O(23)···O(21)	107,8(2)
O(6)···O(23)···O(11) <sup>iii</sup>	118,6(2)
O(21)···O(23)···O(11) <sup>iii</sup>	81,7(2)
Ru <sup>iv</sup> -Cl(1) <sup>iv</sup> ···O(11')	113,4(1)
Ru-Cl(2)···O(20)	116,2(1)
Ru'-Cl(2')···O(22)	138,6(1)
Ru <sup>iii</sup> -Cl(3) <sup>iii</sup> ···N(1)	110,7(1)
Ru' <sup>iii</sup> -Cl(2') <sup>iii</sup> ···O(22)	115,5(1)

Code de symétrie: (i) -1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) 1+x, y, z; (iv) x, 1+y, z; (v) 1-x, 1-y, -z; (vi) -1+x, -1+y, z; (vii) x, -1+y, z.



Vue ORTEP stéréo de la maille du composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20), O(21), O(22) et O(23) des molécules d'eau de cristallisation.

Figure 4.8a



Vue ORTEP stéréo de la double couche de molécules parallèle au plan  $ab$  dans la maille du composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20) et O(22) des molécules d'eau de cristallisation.

Figure 4.8b



type d'octaèdre. La molécule d'eau O(20) relie le ligand Cl(2) d'un octaèdre à la molécule d'eau O(11') coordonnée dans un octaèdre de l'autre type déplacé d'une translation parallèle à *b*. La cohésion entre les couches est établie principalement via des ponts hydrogène entre les diverses molécules d'eau. Dans la région à  $z = 1/2$ , ( Fig. 4.8a) deux séquences O(6)···H-O(23)···H-O(21)···H-O(10) entre les couches définissent, en incluant les ponts hydrogène intramoléculaires O(6)···H-O(10), un grand cycle autour du centre d'inversion à  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Dans le plan *ab*, l'atome O(20) d'une molécule d'eau agit comme jonction intermoléculaire quadruple; en plus des interactions intracouches mentionnées ci-dessus avec Cl(2) et O(11'), elle agit comme donneur de ponts hydrogène avec O(6') et comme accepteur avec la molécule d'eau coordonnée O(10') de deux octaèdres différents dans l'autre couche. Tous les autres contacts sont de type van der Waals.

#### 4.5 STRUCTURE CRISTALLINE DU $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce composé a été obtenu en tentant d'isoler un sel complexe  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  en cristallisant  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  en présence de  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ . L'étude cristallographique montre toutefois que l'espèce de départ a seulement subi deux aquations sans que le ligand chloro ne parvienne à entrer dans la sphère de coordination. À partir des paramètres de Niggli, on a conclu que le composé est triclinique et que  $P1$  et  $P\bar{1}$  sont les seuls groupes spatiaux possibles. La

structure a été résolue et affinée avec succès dans le groupe centrosymétrique  $P\bar{1}$ . Les données cristallographiques sont résumées au Tableau 4.6.

Les 6374 réflexions ont été moyennisées à 3175 réflexions indépendantes  $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $h\bar{k}l$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  ( $R_{int}$ : 0,026), desquelles 2130 étaient observées ( $I > 2\sigma(I)$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont également été appliquées. Les données n'ont pas été corrigées pour l'absorption à cause de la mauvaise définition des faces du cristal.

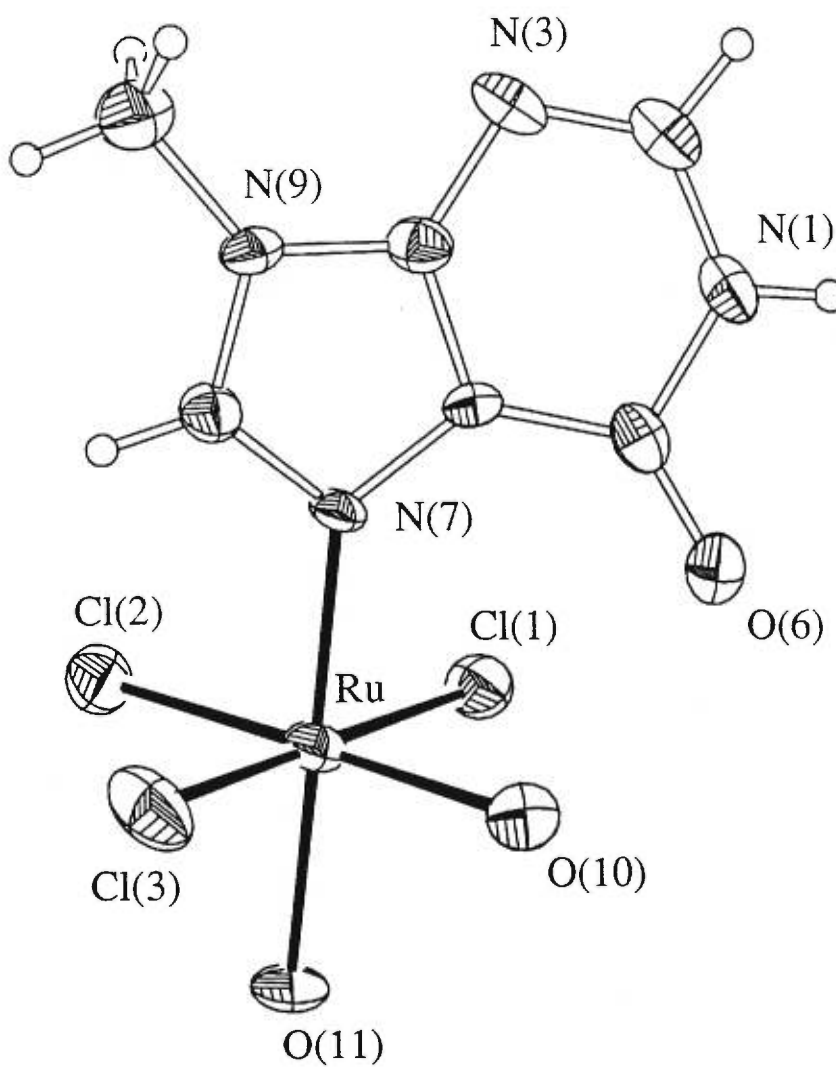
Tous les atomes, à l'exception des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par SHELXL-93.<sup>50</sup> Les atomes d'hydrogène ont été fixés à des distances de 0,93 Å pour les liens des cycles, 0,89 Å pour le lien N-H du ligand et de 0,96 Å pour les liens C-H du groupe méthyle. Leurs facteurs de température ont été calculés à partir de ceux de l'atome porteur selon  $U_{X-H} = 1,2 U_X$  et  $U_{CH_3} = 1,5 U_C$ . Les résidus de densité électronique trouvés dans la carte  $\Delta F$  finale sont inférieurs à  $\pm 0,4 e \text{ \AA}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,4-0,9| e \text{ \AA}^{-3}$  demeurent près des atomes de Ru et Cl. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe II (Tableau S4-1).

Le motif asymétrique contient un octaèdre *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Fig. 4.9), deux molécules d'eau, un anion Cl<sup>-</sup> et un cation (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, tous situés sur des équipoints généraux. La molécule octaédrique possède la même stéréochimie *mer,cis* que celle du composé sans (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>. Tous les angles autour du ruthénium sont un peu moins déformés dans ce cas-ci, les écarts aux angles idéaux de 180 ou 90° sont inférieurs à 2,9° (Tableau 4.7). Les distances Ru-Cl (2,354(3), 2,299(3) et 2,312(3) Å) sont en moyenne plus grandes dans l'autre composé (2,337(1)-2,343(1), 2,308(1)-2,328(1) et 2,360(1)-2,366(1) Å) et ne suivent pas la même distribution, Ru-Cl(1) étant la liaison la

**Tableau 4.6** Données cristallographiques pour  $[RuCl_3(9\text{-méthyp})(H_2O)_2] \cdot (C_6H_5)_4PCl \cdot 2H_2O$ .

Formule	$C_{30}H_{34}Cl_4N_4O_5PRu$
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	804,45
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	$P\bar{1}$
a, Å	11,246(5)
b, Å	12,269(4)
c, Å	14,327(3)
$\alpha$ , °	68,94(2)
$\beta$ , °	68,37(3)
$\gamma$ , °	74,07(3)
V, Å <sup>3</sup>	1692(1)
$D_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,579
Z	2
Radiation, $\lambda$ (Å)	MoK $\alpha_1$ , 0,70930
F(000)	818
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	86,0
Dimension du cristal, mm	0,25 x 0,20 x 0,10
2 $\theta$ max, °	40
No. de réflexions mesurées	6374
No. de réflexions indépendantes	3175
No. de réflexions observées	2130
Variation des standards, %	5,7
T, K	298
R <sup>a</sup>	0,0503
wR <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0,1357
S	0,841

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum(|F_o|), wR_2 = [\sum[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum[w(|F_o|^2)^2]]^{1/2}$$



Dessin ORTEP de l'octaèdre  $mer,cis-[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2]$ .

Figure 4.9

plus longue dans le cas présent. La liaison Ru-N(7) (2,032(7) Å) semble ici légèrement plus courte (2,058(3) Å et 2,059(3) Å), alors que les liaisons Ru-O(10) et Ru-O(11), respectivement de 2,101(6) et 2,142(6) Å, sont plus longues (2,053(3)-2,068(4) Å et 2,067(4)-2,092(3) Å). Toutes ces différences sont sans doute attribuables à l'empilement tout à fait différent dans les deux composés, notamment l'absence totale de participation des ligands chloro à la formation de ponts hydrogène dans ce cas-ci.

Les distances et angles dans la 9-méthylhypoxanthine sont normaux (Tableau 4.7).<sup>53,54</sup> Comme pour le composé sans (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PCl, les angles Ru-N(7)-C(5) (131,8(6)°) et Ru-N(7)-C(8) (123,0(6)°) sont inégaux à cause de la présence du groupement carbonyle qui est très près des atomes O(10) et Cl(1) de l'octaèdre.

Le système à deux cycles de la 9-méthylhypoxanthine n'est pas plan, mais pour chacun des cycles pris individuellement, les écarts sont faibles (annexe II, Tableau S4-5). Le cycle imidazole est plan à un écart maximum de 0,009 Å (1,8 σ). L'atome de Ru montre une déviation marquée du plan (0,290(13) Å), mais ceci est également observé pour un composé avec l'isocaféine (Chapitre 3, Section 3.5). Pour le cycle pyrimidine, les écarts atteignent 0,034(6) Å pour C(6), alors que O(6) est déplacé de 0,196(12) Å du même côté du plan, à cause du pont hydrogène.

La séparation O(6)⋯O(10) (2,617(9) Å), une fois de plus, est très courte, indiquant un pont hydrogène fort. Les angles de torsion O(10)-Ru-N(7)-C(5) et Cl(1)-Ru-N(7)-C(5) de 46,5(8)° et -42,3(7)°, respectivement, indiquent que la 9-méthylhypoxanthine est orientée selon la bissectrice entre les liens Ru-O(10) et Ru-Cl(1), comme dans le composé sans (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PCl.

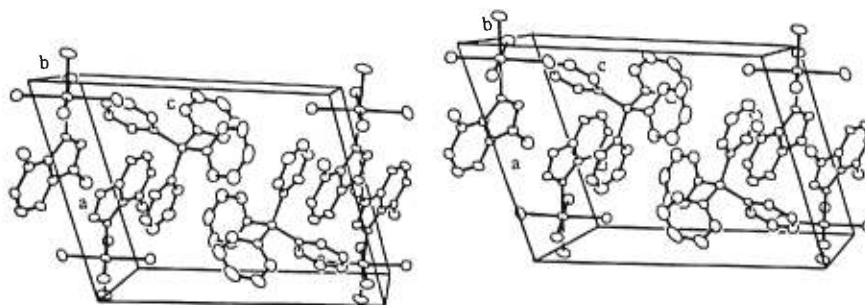
**Tableau 4.7** Principales distances (Å) et angles (°) pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot (C_6H_5)Pcl \cdot 2H_2O$ .

Ru-Cl(1)	2,354(3)	N(3)-C(4)	1,356(11)
Ru-Cl(2)	2,299(3)	C(4)-C(5)	1,381(12)
Ru-Cl(3)	2,312(3)	C(4)-N(9)	1,372(11)
Ru-O(10)	2,101(6)	C(5)-C(6)	1,408(12)
Ru-O(11)	2,142(6)	C(5)-N(7)	1,398(10)
Ru-N(7)	2,032(7)	C(6)-O(6)	1,232(11)
N(1)-C(2)	1,367(12)	N(7)-C(8)	1,320(10)
N(1)-C(6)	1,413(11)	C(8)-N(9)	1,359(11)
C(2)-N(3)	1,310(10)	N(9)-C(9)	1,452(12)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	90,1(1)	Ru-N(7)-C(5)	131,8(6)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	177,1(1)	Ru-N(7)-C(8)	123,0(6)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,8(2)	C(5)-N(7)-C(8)	104,4(7)
Cl(1)-Ru-O(11)	90,7(2)	C(4)-N(9)-C(8)	105,6(7)
Cl(1)-Ru-N(7)	88,6(2)	C(4)-N(9)-C(9)	129,1(8)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92,6(1)	C(8)-N(9)-C(9)	125,3(8)
Cl(2)-Ru-O(10)	178,1(2)	N(1)-C(2)-N(3)	123,9(9)
Cl(2)-Ru-O(11)	88,5(2)	N(3)-C(4)-N(9)	123,9(9)
Cl(2)-Ru-N(7)	90,7(2)	N(3)-C(4)-C(5)	128,8(9)
Cl(3)-Ru-O(10)	88,5(2)	N(9)-C(4)-C(5)	107,3(8)
Cl(3)-Ru-O(11)	90,4(2)	N(7)-C(5)-C(4)	108,9(8)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,3(2)	N(7)-C(5)-C(6)	131,4(8)
O(10)-Ru-O(11)	90,0(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119,4(9)
O(10)-Ru-N(7)	90,8(3)	O(6)-C(6)-N(1)	119,0(9)
O(11)-Ru-N(7)	178,9(3)	O(6)-C(6)-C(5)	130,9(9)
C(2)-N(1)-C(6)	126,0(8)	N(1)-C(6)-C(5)	109,9(9)
C(2)-N(3)-C(4)	111,7(9)	N(7)-C(8)-N(9)	113,7(8)

La géométrie du cation  $(C_6H_5)_4P^+$  est normale (annexe II, Tableau S4-4).<sup>21</sup> Les distances P-C varient de 1,764(10) à 1,810(9) Å et les angles C-P-C de 107,5(4) à 111,3(4)°. Les distances C-C (1,35(2) à 1,403(14) Å) et les angles C-C-C (117,6(9) à 123,0(12)°) sont également normaux. Les groupements phényles du cation tétraphénylphosphonium sont plans à un écart maximum de 0,017 Å (2,5  $\sigma$ ).

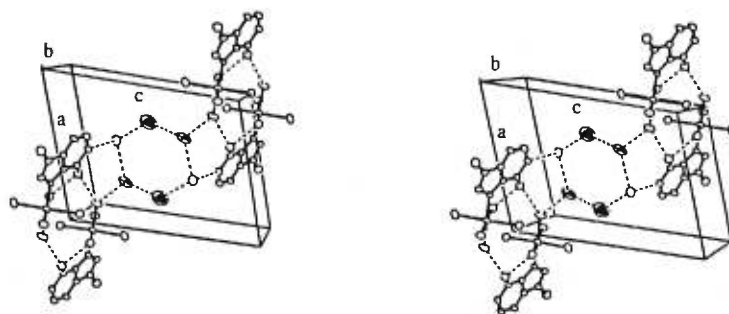
À chaque molécule de complexe est attaché un ion chlorure Cl(10) formant un lien hydrogène avec l'atome N(1)-H de la 9-méthylhypoxanthine. La distance N(1)⋯Cl(10) (3,143(8) Å) correspond à un lien hydrogène N-H⋯Cl typique (Annexe II, Tableau S4-4).<sup>79</sup>

Une vue stéréo de la maille est montrée à la figure 4.10a. On observe deux ions tétraphénylphosphonium au centre de la maille et les octaèdres près des coins de la maille. Cette dernière contient aussi des molécules d'eau O(20) et O(21) dont le rôle peut être décrit à partir de la vue stéréo montrée à la figure 4.10b. À chaque coin de la maille, deux molécules de complexes s'associent par formation de liaisons hydrogène O(11)-H⋯O(6) complémentaires, qui sont toutefois assez faibles. La jonction entre deux paires de molécules dans la face *ac* se fait au moyen des molécules d'eau. La molécule O(20) est connectée à une molécule d'eau coordonnée O(11) par une liaison hydrogène forte (O(11)⋯O(20) = 2,619(11) Å) et à un ion Cl<sup>-</sup> par une liaison plus faible (Cl(10)⋯O(20) = 3,189(10) Å), en plus de participer à une liaison hydrogène avec l'autre molécule d'eau non coordonnée (O(20)⋯O(21) = 2,86(2) Å). Cette dernière forme une liaison hydrogène additionnelle O(21)⋯Cl(10) de 3,017(13) Å avec un ion chlorure associé à une molécule dans une autre paire du plan *ac*.



Vue ORTEP stéréo de la maille du composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$  ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  omis).

**Figure 4.10a**



Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène dans la maille du composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20) et O(21) des molécules d'eau de cristallisation ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$  omis).

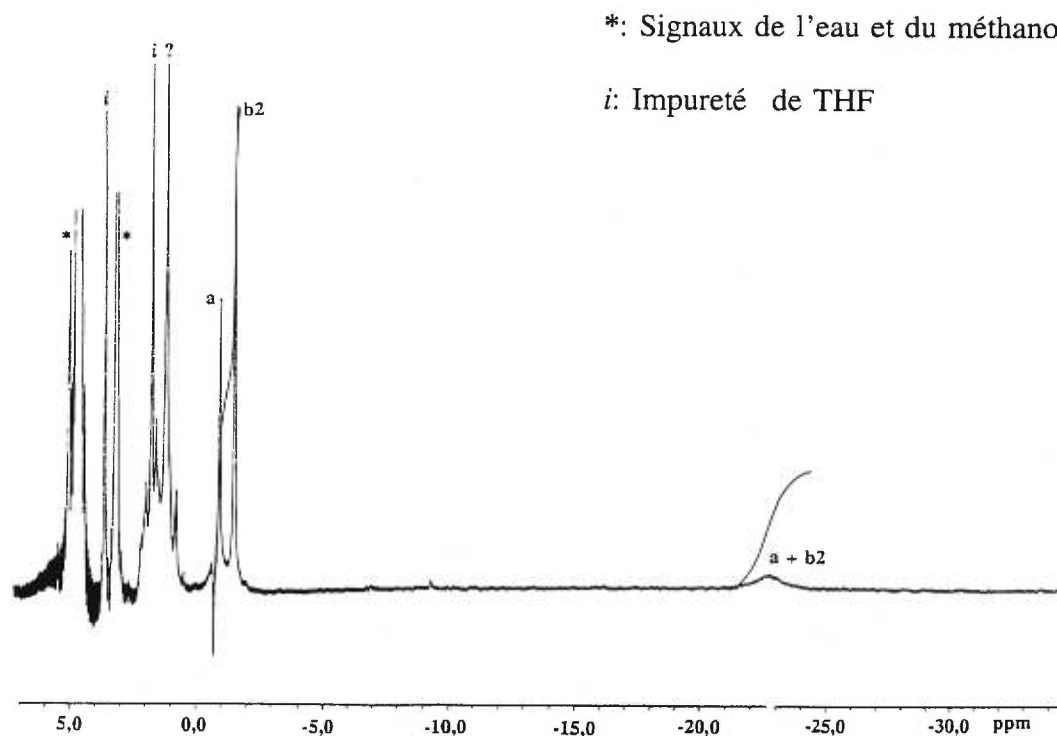
**Figure 4.10b**



#### 4.6 SOLVOLYSE DU *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (**4**) DANS CD<sub>3</sub>OD

Lorsque les cristaux de [RuCl<sub>3</sub>(9-méthyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (**4**) sont dissous dans CD<sub>3</sub>OD (Fig. 4.11), on retrouve dans le spectre RMN <sup>1</sup>H de la solution fraîche des signaux attribuables à l'espèce bis-méthanol (**a**), ainsi que des nouveaux signaux à -1,4 (CH<sub>3</sub>) et 5,1 (H<sub>2</sub>) ppm. Les nouveaux signaux de CH<sub>3</sub> indiquent une proportion de 3:2 par rapport à l'espèce **a**. Le signal attribuable au proton H8 pour cette nouvelle espèce semble se situer à la même place que celui de l'espèce **a** (-22,6 ppm), puisqu'on ne retrouve aucun autre signal dans cette région et que son intégration correspond à peu près au double de celle qu'aurait le signal de l'espèce **a** seule. Compte tenu de la grande labilité notée précédemment pour le ligand oxygéné coordiné en position *cis* de la purine, il est probable que cette nouvelle espèce, **b2** (Fig. 4.2), corresponde au complexe [RuCl<sub>3</sub>L(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>OH)], dans lequel les positions des molécules d'eau et de méthanol sont interchangées par rapport à l'espèce **b1**. Bien entendu, aucun signal n'est détecté pour les molécules de CD<sub>3</sub>OD coordonnées. Après 6 h, la conversion vers l'espèce bis-méthanol **a** est quantitative et le spectre reste inchangé par la suite.

Lorsqu'on enregistre dans CD<sub>3</sub>OD le spectre d'un échantillon du solide **1** ayant été laissé à l'air libre pendant plusieurs semaines, ce dernier ressemble beaucoup à celui du composé **4** (espèce **c1**) puisqu'on retrouve les espèces **a** et **b2**, mais cette fois dans des proportions de 1:1. Comme l'espèce **a** est la seule présente dans le spectre d'un échantillon frais de **1**, ceci prouve que le composé **1** à l'état solide subit lentement



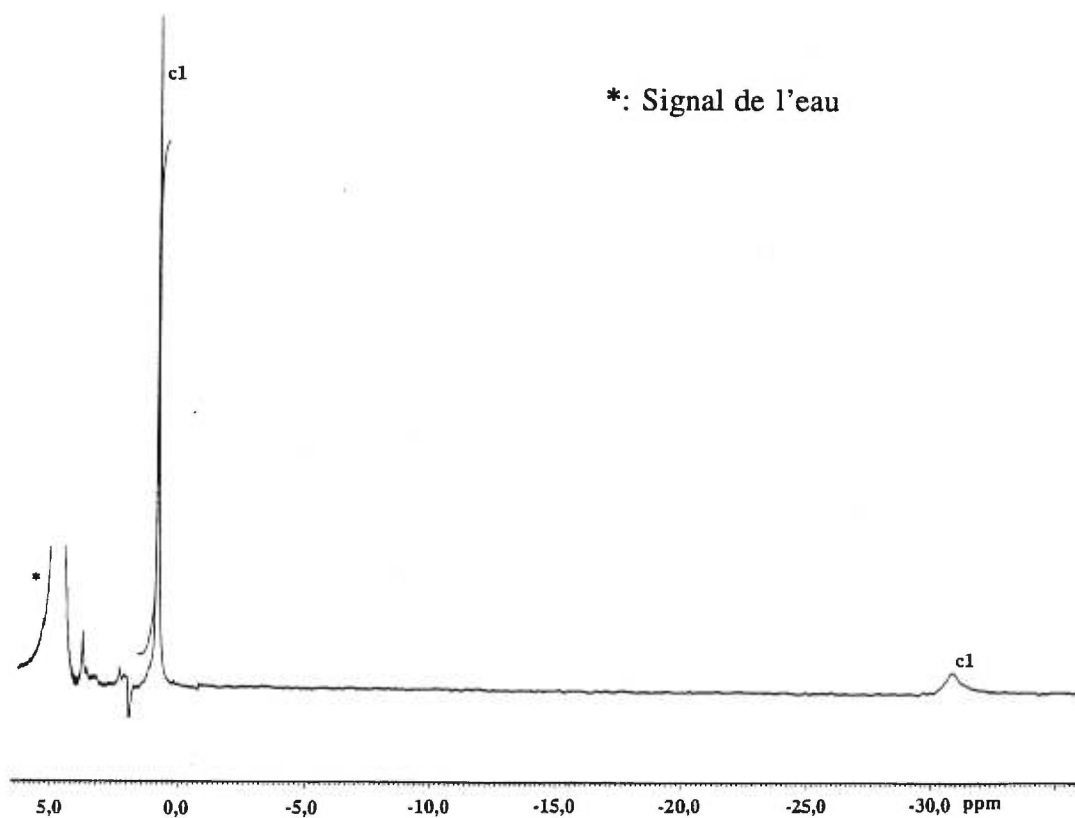
Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **4** dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

**Figure 4.11**

l'aquation sous l'action de l'humidité de l'air. Le spectre comporte en outre un signal vers -16,5 ppm, d'intégration à peu près égale à celle du signal à -0,9 ppm et attribuable au méthanol coordonné en position *trans* de la purine de l'espèce **a**. Cette espèce n'est donc pas générée par un complexe diaqua parce qu'elle ne contiendrait pas de méthanol non-deutéié. Elle est plutôt générée par l'espèce **b1**, présente dans l'échantillon de **1** vieilli, qui retourne vers l'espèce **a** une fois dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

#### 4.7 SOLVOLYSE DU COMPOSÉ 4 DANS D<sub>2</sub>O

Le spectre d'une solution fraîche du composé **4** dissous dans D<sub>2</sub>O (Fig. 4.12) contient les signaux attribués précédemment à l'espèce **c1**. Après 24 h, ceux de l'espèce **d1** commencent à apparaître avec une intensité correspondant à 20% de celle de **c1**. Par la suite, le processus d'aquation est le même que déjà mentionné pour le composé **1** dans D<sub>2</sub>O, à la seule exception que l'on ne retrouve pas de signal à 3,3 ppm pour le méthanol libre, tel que prévu.

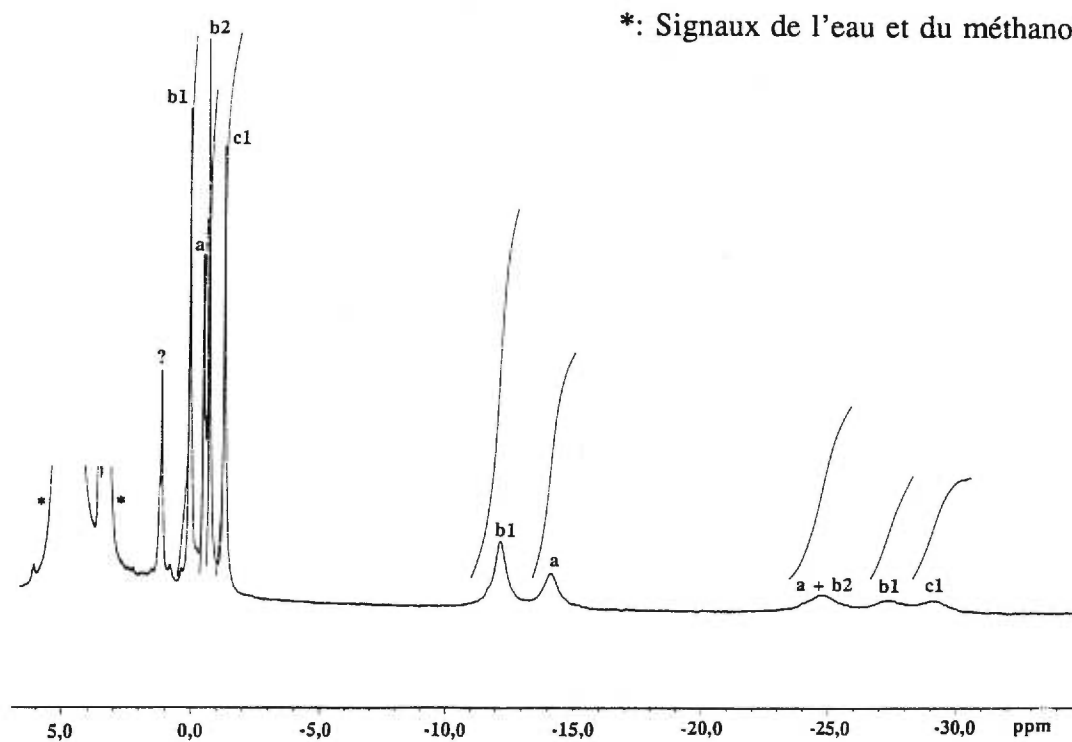


Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution fraîche du composé **4** dans D<sub>2</sub>O.

**Figure 4.12**

Le spectre d'un échantillon du solide **1** vieilli montre la présence des espèces **b1** et **c1** dans D<sub>2</sub>O dans un rapport 1:1, alors qu'avec un échantillon du composé **1** récemment synthétisé, ce rapport est de 5:1. Ceci démontre une fois de plus que le composé **1** a déjà commencé à subir une aquation à l'état solide lorsqu'il était laissé à l'air libre.

Lorsqu'on prend le spectre du solide **1** vieilli en solution dans CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 95:5 (Fig. 4.13), on obtient quatre séries de signaux dans la région des groupes méthyle de la 9-méthylhypoxanthine. Ces séries de signaux, dont les déplacements chimiques sont



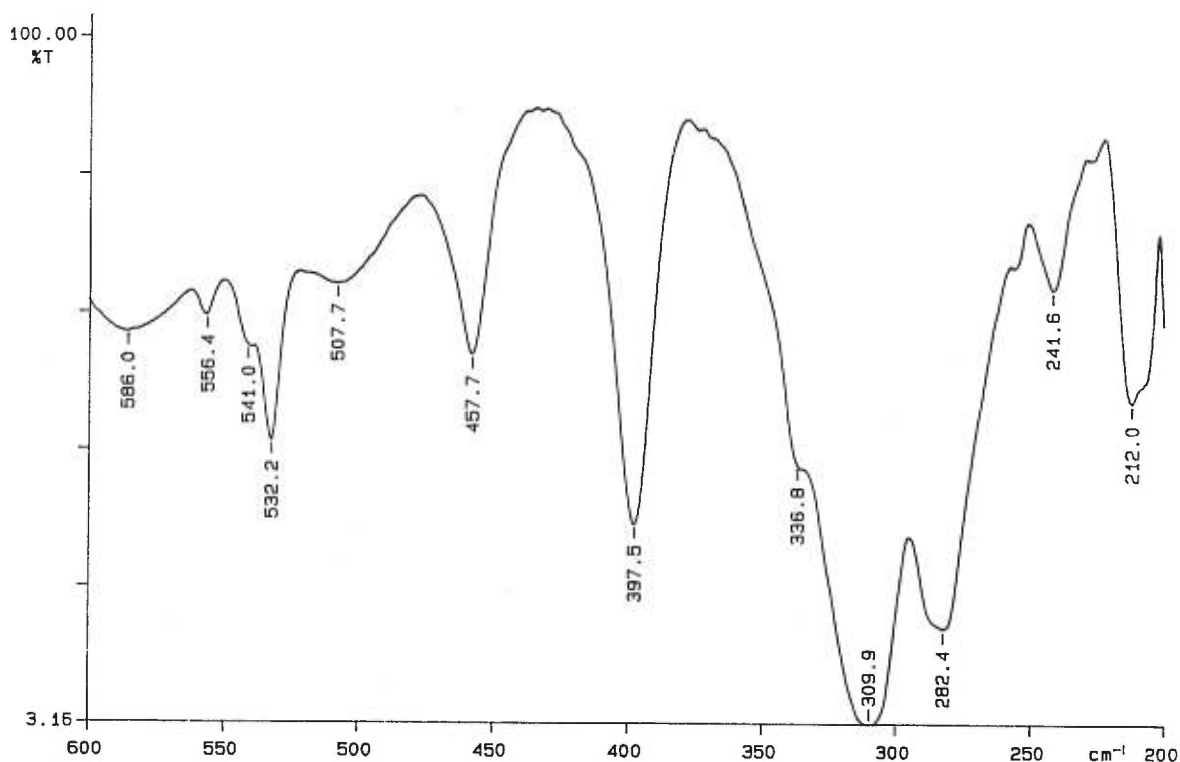
Spectre RMN <sup>1</sup>H du solide **1** vieilli enregistré immédiatement après sa dissolution dans un mélange CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 95:5.

**Figure 4.13**

donnés au Tableau 4.1, correspondent aux espèces  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**a**),  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**c1**) et aux deux formes de  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**b1** et **b2**) (Fig. 4.2). Dans tous les cas, les signaux des protons H2 sont masqués par le signal intense du  $\text{D}_2\text{O}$  à 4,8 ppm. Le spectre montre clairement que la position *cis* à la purine est la plus labile. L'aquation de  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**a**) vers  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**c1**) implique l'intermédiaire *cis*-aqua-*trans*-méthanol **b1**, alors que la méthanolyse de  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**c1**) vers  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**a**) implique l'espèce *cis*-méthanol-*trans*-aqua (**b2**).

#### 4.8 SOLVOLYSE DU $(\text{Me}_4\text{N})[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})\text{Y}]$ ( $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ , **5**; $\text{CH}_3\text{OH}$ , **2**) DANS $\text{D}_2\text{O}$

Quand on dissout  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**2**) dans l'eau et qu'on reprecipite avec THF, le méthanol coordiné est remplacé par  $\text{H}_2\text{O}$  et on isole le complexe  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})]$  (**5**). Le spectre infrarouge du composé **5** (Tableau 4.2, Fig. 4.14) diffère quelque peu de celui du composé  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (**2**) (voir chapitre précédent). On note premièrement dans la région de  $4000$  à  $600\text{ cm}^{-1}$ , la disparition de la bande intense à  $1018\text{ cm}^{-1}$  qui était attribuée à une élongation C-O du méthanol coordiné. Trois bandes faibles à  $852$ ,  $850$  et  $774\text{ cm}^{-1}$ , qui se trouvaient dans le spectre du composé **2**, disparaissent également. La région de  $600$  à  $250\text{ cm}^{-1}$  montre en outre plusieurs petites différences. Les vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$  donnent une bande forte à  $310\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement à  $\sim 337\text{ cm}^{-1}$ , comparativement à des bandes à  $302$  et  $321\text{ cm}^{-1}$  pour le composé **2**. Une bande est présente à  $282\text{ cm}^{-1}$  pour la vibration



Spectre infrarouge du composé **5**.

**Figure 4.14**

$\nu(\text{Ru-N})$ , comparativement à  $277\text{ cm}^{-1}$  pour le composé **2**. La bande attribuée à une vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  de la molécule d'eau coordonnée<sup>64,65</sup> apparaît cependant à la même position ( $458\text{ cm}^{-1}$ ) que celle attribuée à la vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  de la molécule de méthanol coordonnée ( $457\text{ cm}^{-1}$ ). Deux des bandes dues aux modes de vibration du ligand apparaissent à  $398$  et  $532\text{ cm}^{-1}$ , comparativement à  $379$  et  $530\text{ cm}^{-1}$  pour le composé **2**. La troisième bande due au ligand, qui se trouve à  $546\text{ cm}^{-1}$  dans le composé **2**, semble s'être dédoublée à  $541$  et  $556\text{ cm}^{-1}$  dans le composé **5**. On remarque enfin deux

nouvelles bandes à 508 et 586  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du composé **5**, qu'on ne retrouve pas dans le composé **2**. La bande large à 586  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à une vibration "wagging" de la molécule d'eau, que Durig *et al.* ont rapportée pour le complexe *cis*-trichlorotriaquaruthénium(III) (578  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>64</sup> Aucune attribution n'a pu être faite pour la bande à 508  $\text{cm}^{-1}$ .

Les composés **2** et **5** ne sont pas assez solubles dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  pour que leur solvolysse puisse être étudiée par RMN  $^1\text{H}$  dans ce solvant. On peut toutefois les étudier dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Le schéma de la solvolysse du composé **2** dans  $\text{D}_2\text{O}$  pur est donné à la figure 4.15. Lorsque le composé **2** est dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$ , le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la solution fraîche (Fig. 4.16) présente une série de signaux à -27,2 (H8), 0,2 ( $\text{CH}_3$ ) et 4,9 ppm (H2) pour une nouvelle espèce **f**. On retrouve les mêmes signaux pour la solution fraîche du composé **5** dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$ . La solution du composé **2** comporte en outre un signal à 3,30 ppm, d'intensité approximativement égale à celle du groupement méthyle du ligand coordonné, qui est attribué au méthanol libre. L'absence de ce dernier signal dans le spectre du composé **5** confirme que le méthanol coordonné de **2** a été complètement déplacé par  $\text{D}_2\text{O}$  et que les signaux correspondent à l'espèce  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})]^-$  (**f**). On retrouve également pour les deux composés le signal intense du contre-ion tétraméthylammonium à 3,1 ppm.

Après 5 h dans  $\text{D}_2\text{O}$ , les composés **2** et **5** montrent deux séries de signaux d'intégration à peu près égale. Une de ces séries correspond à l'espèce **c1**, vue précédemment pour la solvolysse du composé **1** dans  $\text{D}_2\text{O}$ . L'autre série à -19,0 (H8) et 0,9 (9- $\text{CH}_3$ ) ppm correspond à une nouvelle espèce (**c2**), qui devrait être un stéréoisomère

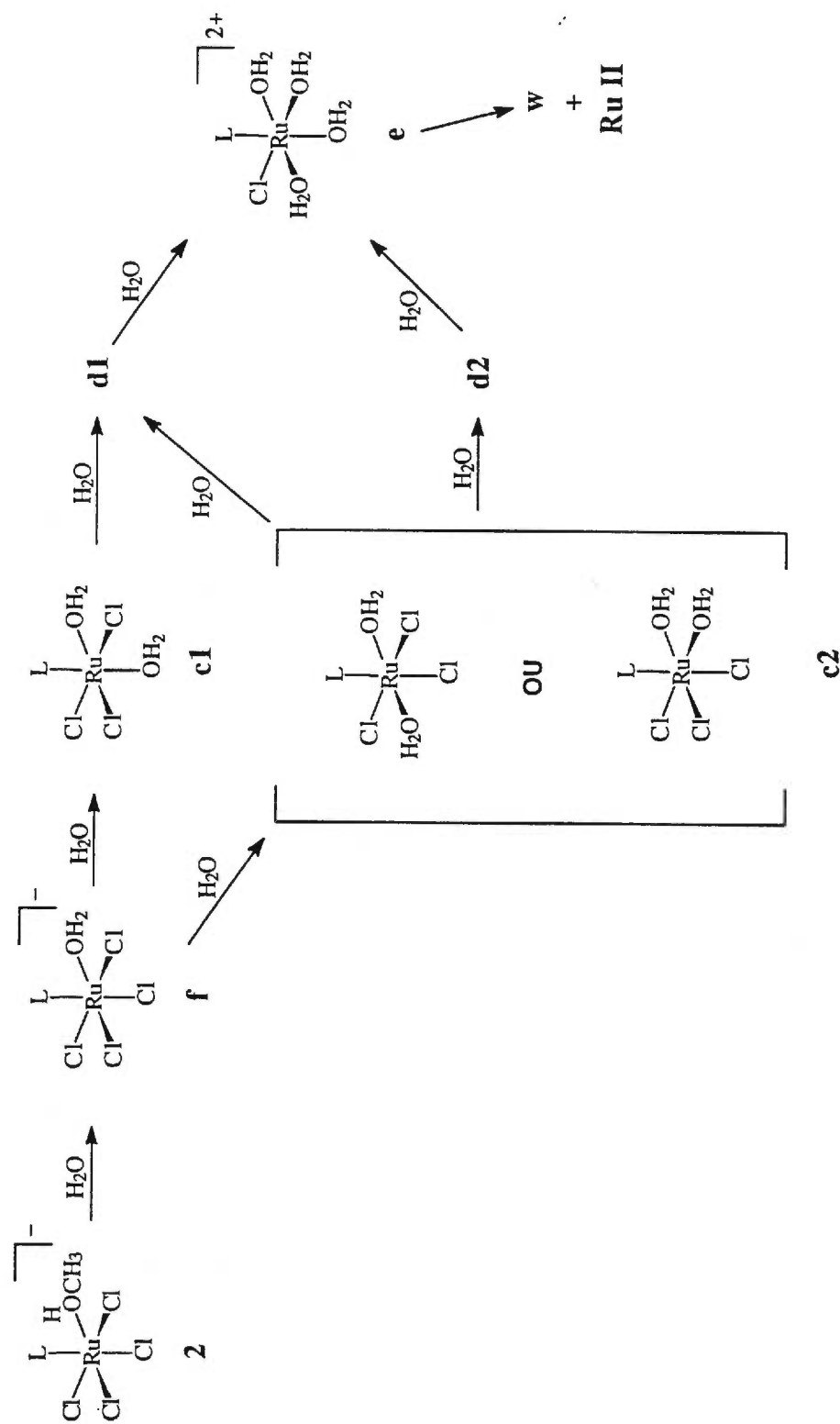
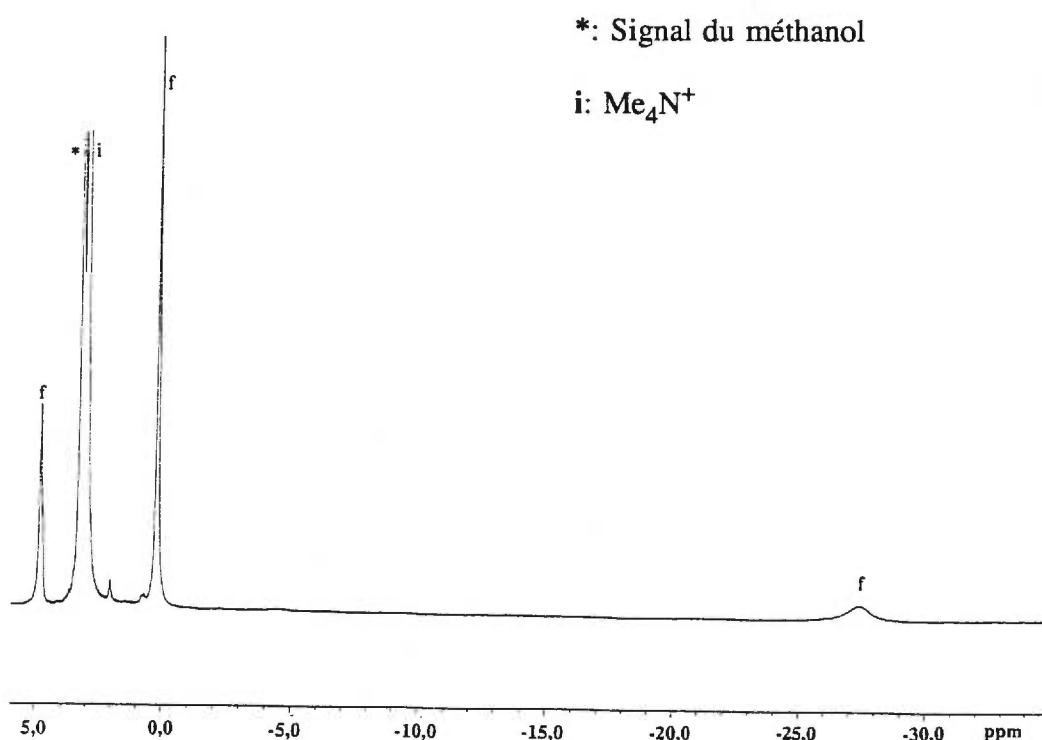


Schéma de la solvolysse du composé **2** dans l'eau.

Figure 4.15



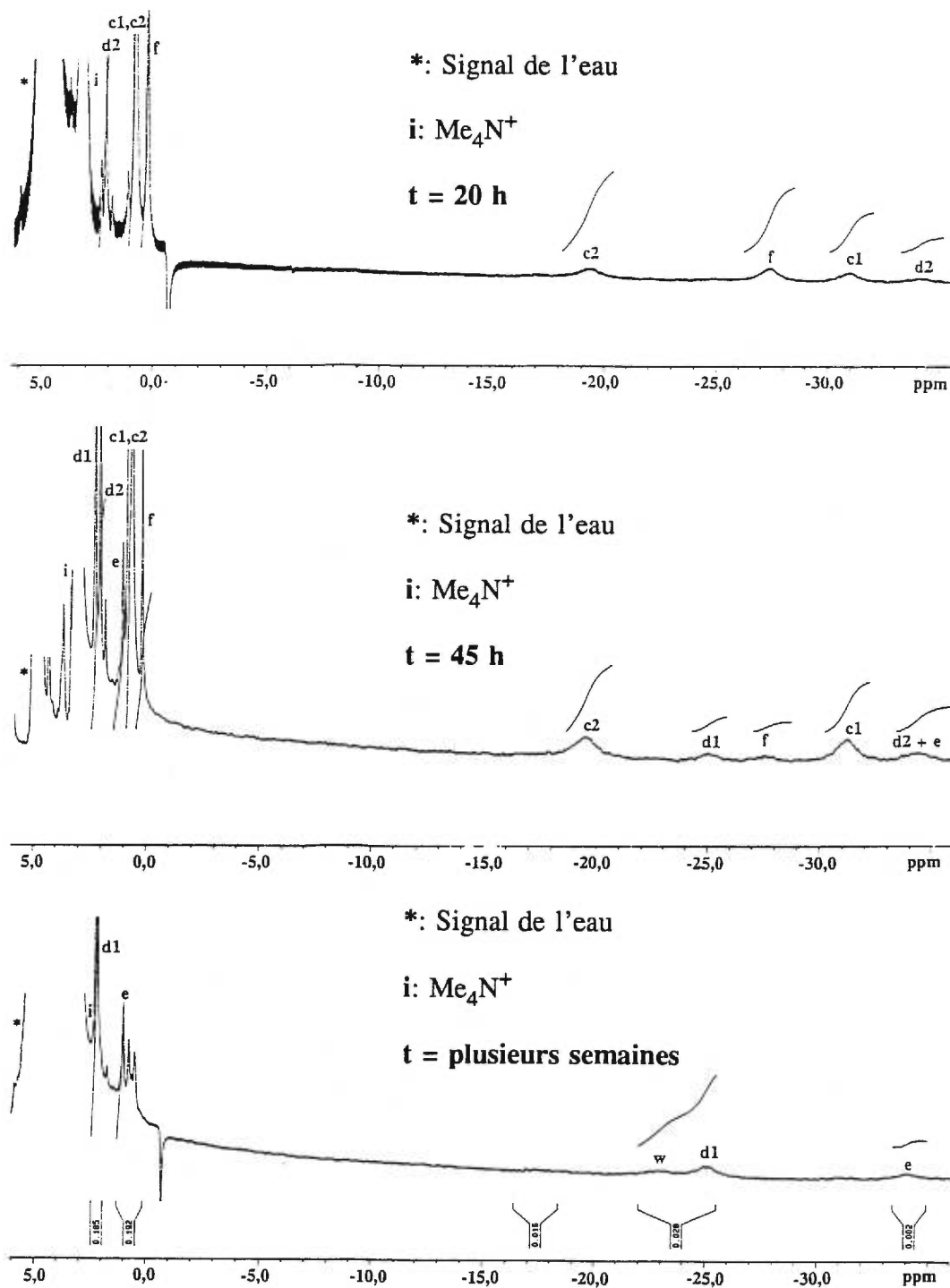


Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution fraîche du composé **2** dans D<sub>2</sub>O.

**Figure 4.16**

de l'espèce **c1**, contenant un ligand chloro *trans* à la purine. Comme le montre la figure 4.18, deux isomères (**c2'** et **c2''**) sont possibles pour cette nouvelle espèce, mais nos résultats ne permettent pas de préciser laquelle s'est formée.

On peut noter que l'aquation dans ce cas est moins rapide qu'elle ne l'était pour le composé **1**. Après 5h, 35% du composé **5** (ou **2**) a déjà subi une première aquation (ou une seconde pour le composé **2**) et 95% de l'aquation est atteinte après 48 h, alors que 86% du composé **1** avait déjà subi une seconde aquation après seulement 7 h. Après 20 h (Fig. 4.17), les signaux d'une nouvelle espèce (**d2**) commencent à apparaître à -34,0



Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé 2 (ou 5) dans  $\text{D}_2\text{O}$  en fonction du temps.

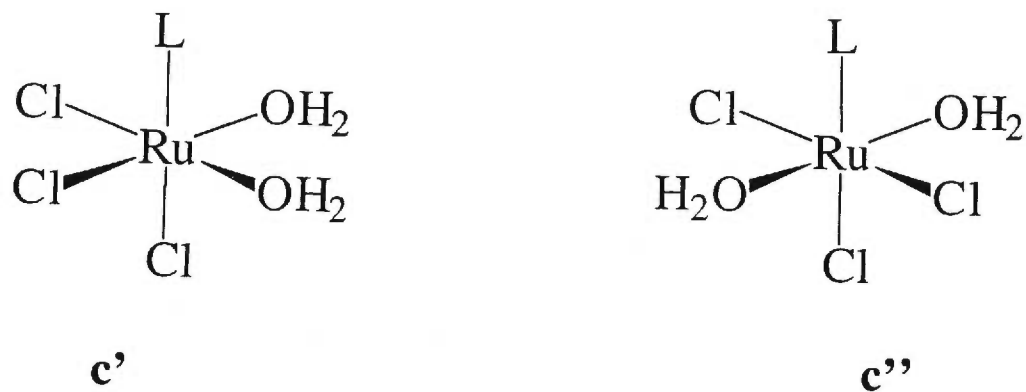
Figure 4.17

(H8) et 2,0 ppm (CH<sub>3</sub>). Ils sont attribués à une espèce triaqua, différente de l'espèce **d1** et probablement dérivée de **c2**, puisque seulement **d1** était formé lorsque **c1** seul était présent. En fait, puisqu'on ne connaît pas la stéréochimie de **c2** et **d1**, trois isomères sont possibles pour l'espèce **d2**, soit les deux retenus précédemment pour **d1** (**d'** et **d''**) ainsi qu'un nouvel isomère **d'''** (Fig. 4.19). Après 45 h, les espèces **d1** et **e** commencent à apparaître. On se retrouve donc avec 6 espèces présentes simultanément, dans un rapport **f:c1:c2:d1:d2:e** d'environ 1:4:4:2:2:1. Après plusieurs semaines, le processus a atteint à peu près le même point que pour l'aquation du composé **1**, **d1** et **e** étant les espèces majoritaires. L'espèce triaqua **d2** a complètement disparu.

#### 4.9 SOLVOLYSE DU COMPOSÉ 1 DANS D<sub>2</sub>O EN PRÉSENCE DE KCl

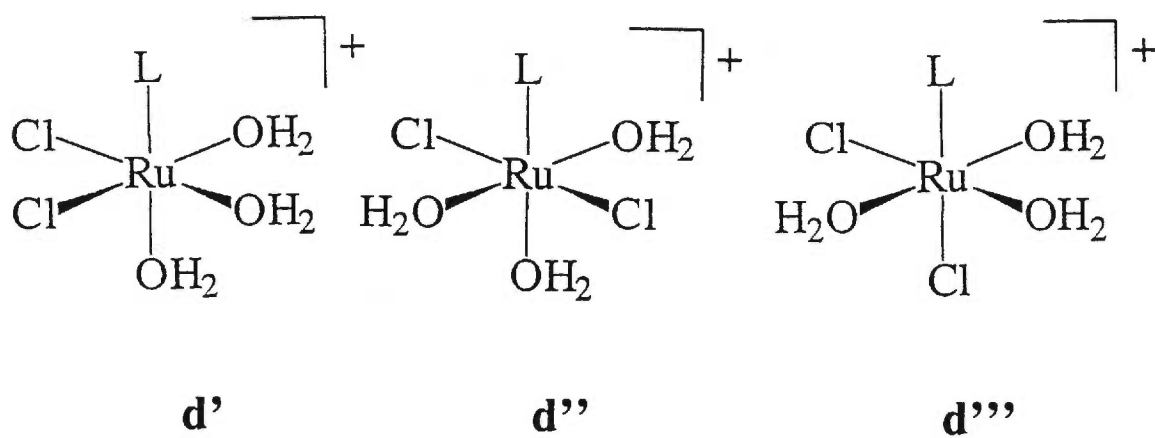
Les études de solvololyse en présence de KCl ont été effectuées dans l'espoir d'obtenir l'espèce [RuCl<sub>5</sub>L]<sup>2-</sup> via la substitution des molécules de méthanol par des ligands chloro, afin de pouvoir ensuite étudier le mécanisme de solvololyse de cette espèce et de le comparer avec le mécanisme observé par Anderson pour des composés analogues avec l'imidazole.<sup>22</sup>

Le schéma de la solvololyse en présence de KCl est donné à la figure 4.20. Les spectres RMN <sup>1</sup>H du composé **1** dans une solution saturée de KCl en fonction du temps sont donnés en annexe (Annexe II, Fig. S8-2). Lorsqu'on enregistre le spectre du composé **1** dissous dans une solution saturée de KCl, on retrouve trois signaux à -33,1 (H8), 3,5 (CH<sub>3</sub>) et 5,4 ppm (H2) (Tableau 4.8). Ces déplacements chimiques sont



Isomères possibles pour l'espèce  $c_2$ .

Figure 4.18



Isomères possibles pour l'espèce  $d_2$ .

Figure 4.19

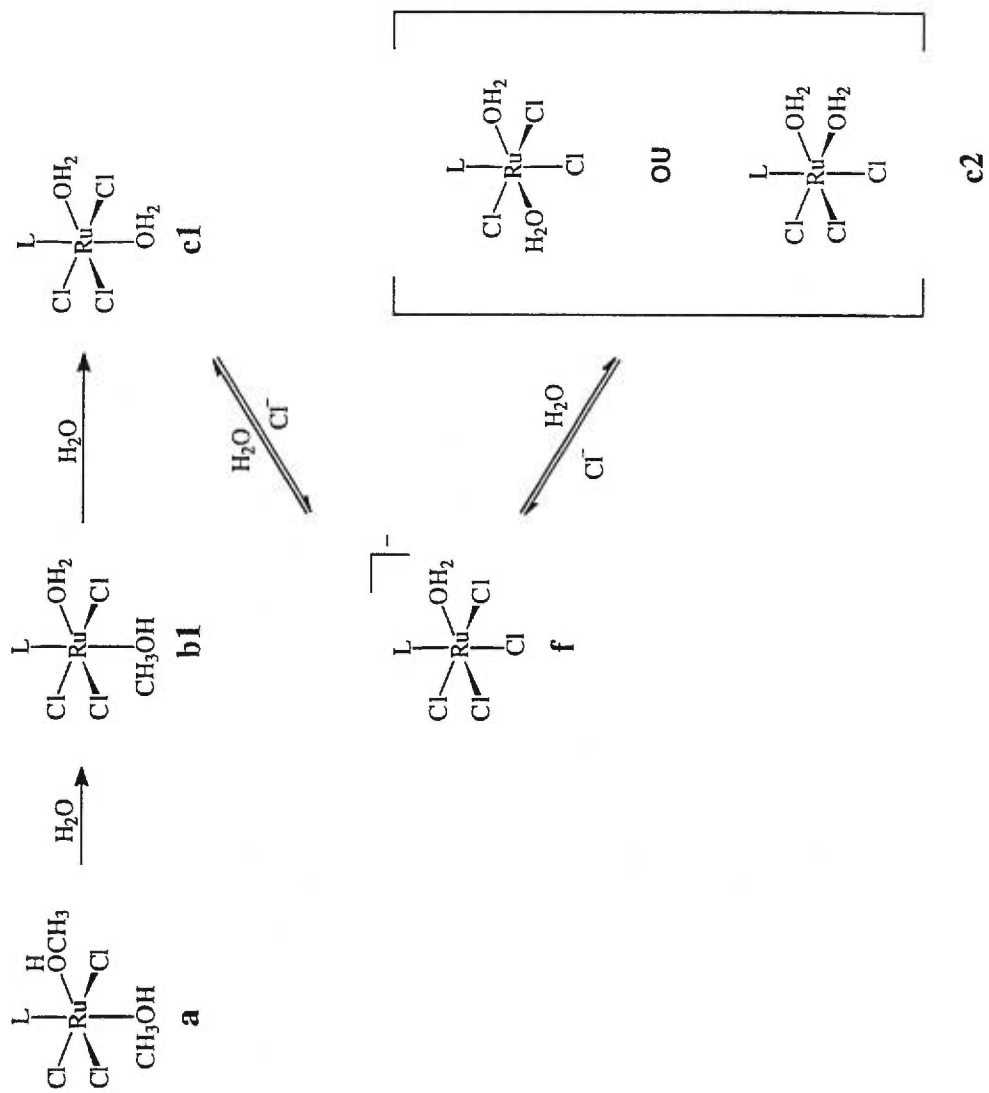


Schéma de la solvolyse du composé 1 dans une solution saturée de KCl.

Figure 4.20

semblables à ceux trouvés pour l'espèce **b1** dans  $D_2O$ . Une légère différence dans les déplacements chimiques est communément observée en présence de grandes concentrations de sels. On remarque que le signal H2, auparavant masqué par celui de  $D_2O$ , est juste assez déplacé (5,4 ppm) pour que l'on puisse maintenant l'observer. L'absence du signal à -3,8 ppm pour le méthanol coordiné était surprenant au départ. Cependant, des spectres pris à des concentrations différentes de KCl (Annexe II, Fig. S8-1) ont montré que même si les signaux de la purine sont peu déplacés par le changement de concentration de KCl (0-1,5 ppm), celui du méthanol coordiné est très sensible à ce changement. Ce signal, à -3.8 ppm dans  $D_2O$ , passe à -2.0 ppm dans KCl 1 M et à 0,0 ppm dans KCl 2M, ce déplacement étant accompagné d'un élargissement progressif. Une extrapolation à une solution saturée l'amènerait sous les signaux intenses des solvants. La raison pour laquelle le signal du MeOH coordiné est sensible nous est encore inconnue.

Après environ 5 h dans une solution de KCl saturée, les signaux attribués à **b1** ont totalement disparu et sont remplacés par ceux de **c1** (Tableau 4.8). Ces signaux sont formellement attribués à **c1** par comparaison avec un spectre du composé **4** dans une solution fraîche de KCl saturée. De la même manière, une comparaison avec le spectre du composé **2** dans une solution fraîche de KCl saturée a permis d'identifier une nouvelle série de signaux qui commencent à apparaître (-28,0 (H8), 1,5 ( $CH_3$ ) et 5,5 ppm (H2)): ils appartiennent à l'espèce **f**, vue précédemment dans la solvolysé des composés **2** et **5** dans  $D_2O$ . La proportion de l'espèce **f** devient de plus en plus importante avec le temps et, après 24 h, le rapport **f:c1** est de 3:2. Après 5 jours, ce rapport est désormais de 3:1.

**Tableau 4.8** Déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  (ppm) pour les complexes avec la 9-méthylhypoxanthine dans des solutions de KCl.

Composé	9-CH <sub>3</sub>	H2	H8	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
<b>Solution de KCl saturée</b>					
<b>b1</b>	3,5	5,4	-33,1	-*	
<b>c1</b>	2,0	5,3	-31,3		
<b>f</b>	1,5	5,5	-28,0		3,5
<b>c2</b>	1,5	-*	-19,5		
<b>Solution ~1M KCl</b>					
<b>b1</b>	2,4	5,0	-32,7	-2,5	
<b>Solution ~2M KCl</b>					
<b>b1</b>	3,0	5,2	-33,0	0,0	

\* Masqué par les signaux des solvants.

À ce moment, un signal faible à -19,5 ppm est obtenu avec une intensité similaire au signal à -33,1 ppm de **b1**. Cette nouvelle espèce est identifiée comme étant **c2**, l'isomère de **c1** identifié lors de la solvolysse dans D<sub>2</sub>O du composé **2**.

De ces résultats, on peut conclure que le composé **1** dans une solution saturée de KCl subit d'abord deux aquations successives pour donner l'espèce **c1**, comme pour son aquation dans D<sub>2</sub>O. La molécule d'eau en *trans* de la purine est ensuite substituée par un ligand chloro pour générer l'espèce **f**. Finalement, l'espèce **f** subit elle-même une aquation et donne l'espèce **c2**, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre **f**, **c1** et **c2** dans un rapport de 3:1:1.

Aucun signal n'a été détecté qui puisse être attribué à un composé de type [RuCl<sub>5</sub>L]<sup>2-</sup>. On peut noter que la présence du KCl semble augmenter la vitesse d'aquation du composé **1**, puisque après seulement 5 h, l'espèce **b1** est déjà totalement transformée en **c1**.

#### 4.10 SOLVOLYSE DU COMPOSÉ 2 DANS D<sub>2</sub>O EN PRÉSENCE DE KCl

Lorsque le composé **2** est dissous dans une solution saturée de KCl, le méthanol coordiné est vite remplacé par une molécule d'eau, comme prévu. Cependant, la molécule d'eau n'est pas à son tour remplacée par un chloro. Le spectre nous montre seulement une série de signaux pour l'espèce **f**. Après 24 h, les signaux de **c1** et **c2** commencent à apparaître comme pour la solvolysse du même composé dans D<sub>2</sub>O. Le ratio **f:c1:c2** est alors de 3:1:1. Après 48 h, l'aquation n'a fait aucun progrès et aucun autre signal n'apparaît. L'équilibre est atteint.



Si le KCl est ajouté après que l'aquation soit commencée, les signaux de l'espèce **f** commencent à grossir aux dépens de **c1** et **c2**, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Une fois de plus, on ne réussit pas à retourner à l'espèce  $[\text{RuCl}_5\text{L}]^{2-}$ , mais les progrès de l'aquation sont freinés puisqu'on n'atteint jamais les espèces  $[\text{RuCl}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , comme c'est le cas dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### 4.11 SOLVOLYSE DU COMPOSÉ *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) DANS $\text{CD}_3\text{OD}$

Lorsque le composé **3** est dissous dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ , on note la présence des signaux de l'espèce *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**a**) (Tableau 4.9), tel que mentionné au chapitre précédent (section 3.5). Comme pour le composé **1**, on n'observe pas de grand changement avec le temps. Le seul changement qui se produit, comme pour le cas du composé **1**, est la disparition après environ 5 h du signal du groupement méthyle du méthanol coordonné *trans* à la purine à cause de l'échange avec  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Le spectre demeure inchangé après 121 h.

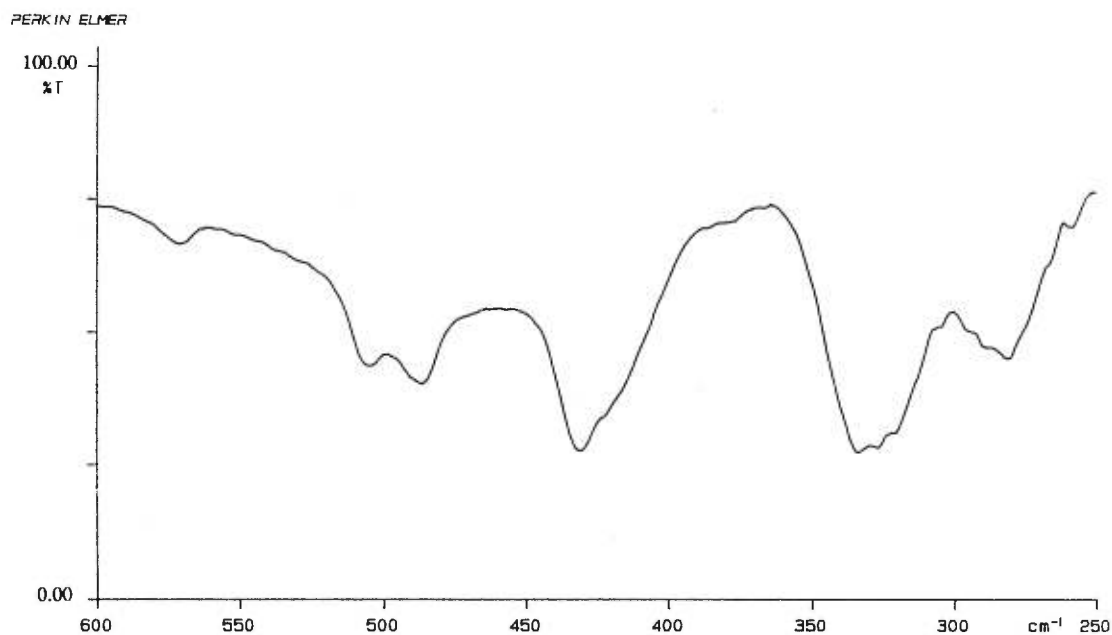
#### 4.12 SOLVOLYSE DU COMPOSÉ **3** DANS $\text{D}_2\text{O}$

Le composé **6** est obtenu en dissolvant le maximum de composé *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**3**) dans une goutte d'eau. En laissant évaporer à l'air libre pour une heure, on obtient des cristaux orangés. La diffraction des rayons X

**Tableau 4.9** Déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  (ppm) pour les complexes avec l'isocaïne dans  $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Composé	3- $\text{CH}_3$	1- $\text{CH}_3$ ou 9- $\text{CH}_3$	H8	$\text{CH}_3\text{OH}$
<b><math>\text{CD}_3\text{OD}</math> pur</b>				
<b>a</b>	3,5	-0,1 et -1,3	-22,3	-17,8
<b>b2</b>	3,3	-1,5 et -1,7	-22,3	
<b><math>\text{D}_2\text{O}</math> pur</b>				
<b>b1</b>	4,2	1,1 et 0,9	-32,9	-5,8
<b>c1</b>	4,0	0,5 et 0,2	-30,7	
<b>d1</b>	4,0	1,6 et 1,2	-25,7	
<b>e</b>	3,6	3,0 et 2,4	-34,2	
<b>g</b>	4,3	2,9 et 2,1	-23,6	

(section 4.14) démontre que ces cristaux sont composés de 35 % d'octaèdres  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_2]$  et de 65% d'octaèdres  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$  où l'eau est *cis* à la purine. Pour les deux complexes, la géométrie demeure *mer,cis*. Le spectre infrarouge du composé **6** n'est pas très bien résolu entre 600 et 200  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 4.21). On retrouve pratiquement les mêmes bandes que pour le composé **3**. Un signal très large apparaît à 333  $\text{cm}^{-1}$  dû aux vibrations  $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$ . Une autre bande à 281  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{Ru}-\text{N})$ . Pour les modes de vibrations propres à l'isocaféine, on ne retrouve qu'un signal très large comparativement à deux signaux plus étroits à 431 et 399



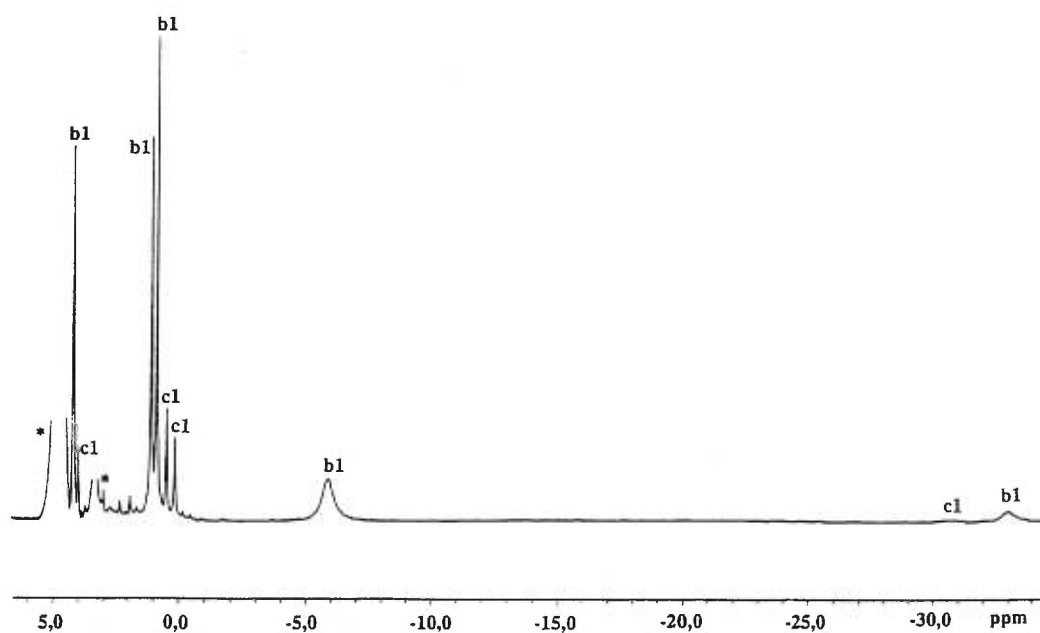
Spectre infrarouge du composé **6**.

**Figure 4.21**

$\text{cm}^{-1}$  pour le composé **3**. Les trois autres signaux se retrouvent à 571, 505 et 488  $\text{cm}^{-1}$ . On ne voit pas de vibrations  $\nu(\text{Ru-O})$  probablement à cause d'un recouvrement par les bandes larges à 488 et 431  $\text{cm}^{-1}$ . On remarque également un signal assez large à 993  $\text{cm}^{-1}$  qui pourrait être attribué à l'élongation C-O d'une molécule de méthanol coordonnée.

Le schéma de la solvolysse pour le composé **3** est pratiquement le même que celui du composé **1**, donné à la figure 4.2. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **3** en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$  pur (Fig. 4.22) montre un signal pour le proton H8 à -32,9 ppm, ainsi que trois signaux fins pour les groupements méthyles de la purine à 4,2, 1,1 et 0,9 ppm.

\*: Signaux de l'eau et du méthanol



Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **3** dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Figure 4.22

L'attribution des signaux est donnée au tableau 4.9. Dans une solution fraîche, un autre signal large intégrant pour trois protons est obtenu à -5,8 ppm pour la molécule de méthanol coordonnée en position *trans* à la purine. Comme pour le composé **1**, aucun signal n'est détecté pour le second méthanol coordonné, qui s'est échangé avec une molécule de D<sub>2</sub>O. La preuve à cet effet provient du spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **6** dans le D<sub>2</sub>O.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **6** dans D<sub>2</sub>O donne deux séries de signaux dont l'une, attribuée à l'espèce [RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>OH)] (**b1**), correspond à celle trouvée dans le spectre d'une solution fraîche du composé **3** dans D<sub>2</sub>O. Ceci confirme également l'hypothèse énoncée précédemment d'une substitution rapide d'un ligand méthanol par une molécule d'eau pour le composé **1**. L'autre série de signaux à -30,7 (H8), 4,0, 0,5 et 0,2 ppm (groupements méthyles de la purine) dans le spectre du composé **6** dans D<sub>2</sub>O est attribuée à l'espèce [RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**c1**).

Après 1 h dans D<sub>2</sub>O (Fig. 4.23), le spectre du composé **3** indique que les espèces **c1** et **b1** sont dans une proportion d'environ 1:2. Après 4 h, les signaux de **c1** sont devenus un peu plus intenses que ceux de **b1**, et de nouveaux signaux, attribués à l'espèce **d1**, apparaissent à -25,7 (H8), 1,2 et 1,6 ppm (CH<sub>3</sub> de la purine). Ces signaux, comme dans le cas de la 9-méthylhypoxanthine, sont attribués à un produit triaqua pour lequel deux stéréoisomères sont possibles (voir solvolysé dans D<sub>2</sub>O du composé **1**, section 4.3). Le spectre pris après 28 h montre les signaux de l'espèce triaqua prédominants comparativement à ceux de l'espèce **c1** (rapport 6:1), alors que ceux de **b1** sont complètement disparus. On peut voir aussi un signal intense à 4,0 ppm qui semblait

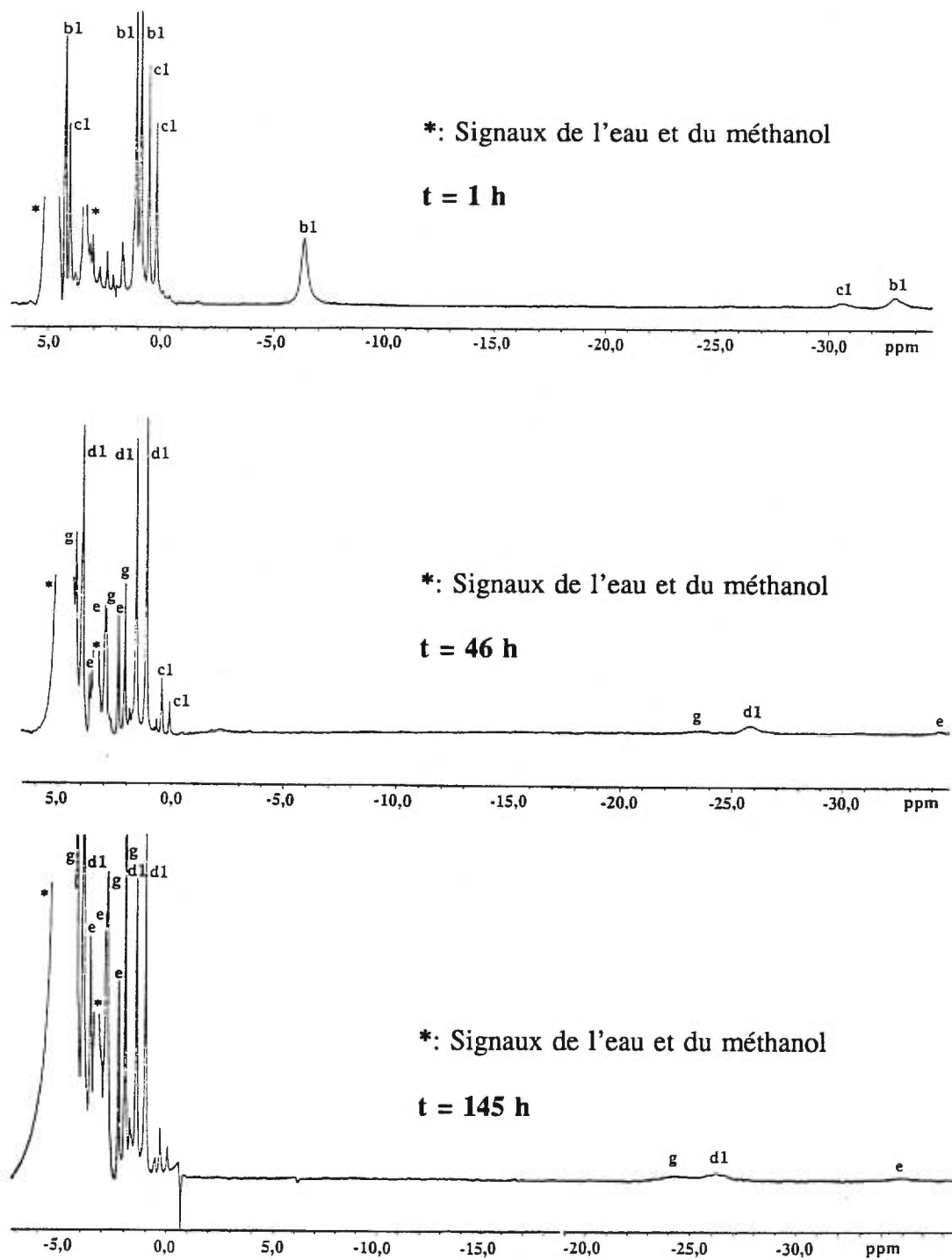


Figure 4.23

manquer à la série de l'espèce **d1**, parce qu'il était masqué par celui d'un des groupements méthyles de la purine de l'espèce **c1**. Plusieurs signaux faibles apparaissent à -34,2 ppm (H8) et dans la région des méthyles, entre 4,3 et 2,1 ppm.

Après 46 h, les signaux faibles se sont intensifiés et un autre signal H8 est apparu à -23,6 ppm. Les signaux ont pu être regroupés en suivant les variations d'intensité en fonction du temps et en respectant le rapport d'intensité 3:1 entre le signal méthyle et le signal H8 d'une même espèce. L'ensemble de signaux à -34,2, 2,4, 3,0 et 3,6 ppm est attribué à l'espèce tétraaqua **e** parce que le signal H8 apparaît à peu près au même endroit que pour l'espèce correspondante de la 9-méthylhypoxanthine. L'autre ensemble (-23,6, 2,1, 2,9 et 4,3 ppm) appartient à une nouvelle espèce **g**. Dans le spectre enregistré après 46 h, le rapport **e:g:d1** est de 1:1:3. Après 96 h, les signaux de **g** ont augmenté plus rapidement que ceux de **e**. L'espèce **g** est maintenant presque aussi abondante que **d1**, alors que le rapport d'environ 1:3 est maintenu entre **e** et **d1**. Aucune progression n'est notée après 145 h.

Le processus d'aquation du composé **6** est exactement le même que pour le composé **3**. Il est difficile de comprendre l'apparition de l'espèce **g** alors qu'un seul isomère du composé tétraaqua a été observé avec la 9-méthylhypoxanthine (voir la solvolysse du composé **1** dans D<sub>2</sub>O). L'hypothèse la plus probable est qu'un autre stéréoisomère de l'espèce triaqua **d1** se forme soit par réarrangement, soit par attaque de Cl<sup>-</sup> sur le composé tétraaqua.

On peut également remarquer que, comme pour le composé solide **1**, lorsque le composé **3** est laissé longtemps à l'air libre, il subit l'aquation. Le spectre RMN <sup>1</sup>H

d'une solution fraîche dans CD<sub>3</sub>OD d'un vieil échantillon du composé **5** montre trois nouveaux signaux pour les groupements méthyles de la purine à -1,5, -1,7 et 3,3 ppm, attribués à l'espèce **b2**, [RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(CH<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O)], dont la molécule d'eau est *trans* à la purine. Comme pour le composé **1**, il n'y a pas de nouveau signal pour le proton H8, ce qui veut dire que le signal apparaît à la même place que pour l'espèce **a**.

#### 4.13 STRUCTURE CRISTALLINE DU [RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(H<sub>2</sub>O)<sub>1,35</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>0,65</sub>]<sub>2</sub> · 3,2H<sub>2</sub>O · 0,25CH<sub>3</sub>OH (6)

Les cristaux orangés ont été obtenus comme décrit précédemment. Les paramètres de Niggli de la maille déterminée au diffractomètre ont clairement indiqué une maille simple monoclinique. La symétrie de Laue (*2/m*) et les extinctions systématiques (*h0l*, *h+l ≠ 2n*; *0k0*, *k ≠ 2n*) ont identifié sans ambiguïté le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/*n* et la résolution dans ce groupe n'a causé aucun problème. Les données cristallographiques sont présentées au Tableau 4.10.

Les 22679 réflexions ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille 10 x 10 x 10, domaine de transmission: 0,091-0,599) et moyennisées à 6541 réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}}$ : 0,063), desquelles 4700 étaient observées ( $I > 3 \sigma(I)$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont été appliquées.

Les huit atomes de Ru ont été localisés sur deux équipoints généraux. Les autres atomes ont été trouvés dans la carte de Fourier différence. Les occupations des atomes désordonnés ont été déterminées en fixant leur facteur de température à une valeur



**Tableau 4.10** Données cristallographiques pour  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35} \cdot (CH_3OH)_{0,65}]_2 \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH$ .

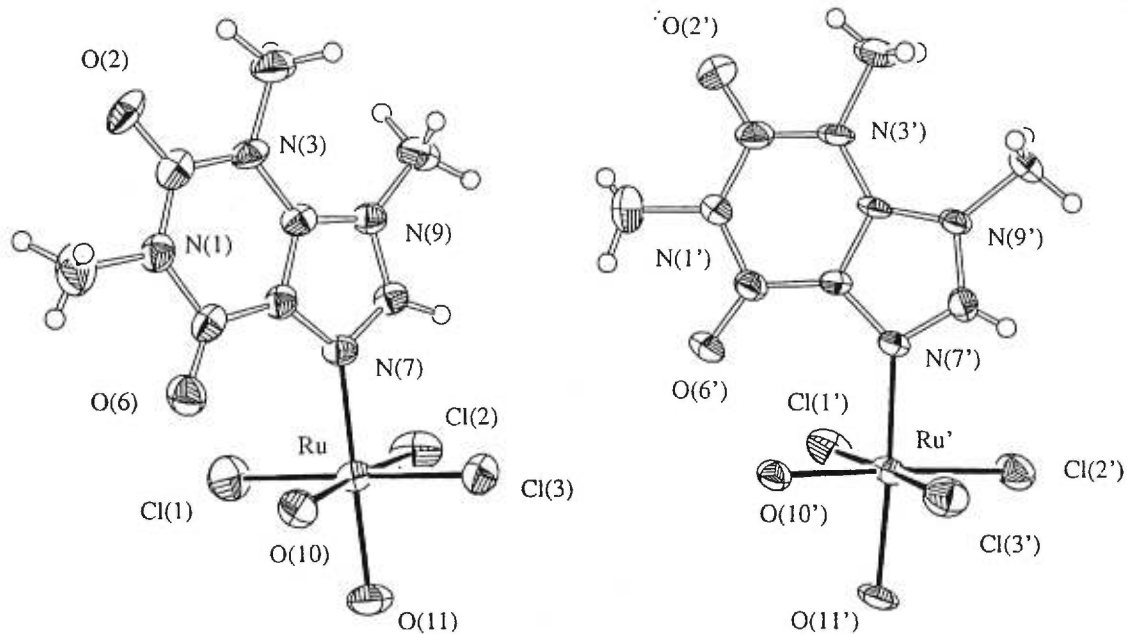
Formule	$C_{17,55}H_{38}Cl_6N_8O_{11,45}Ru_2$
Masse moléculaire, $g\ mol^{-1}$	959,20
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	$P2_1/n$
a, Å	14,622(3)
b, Å	17,561(4)
c, Å	14,810(3)
$\beta$ , °	114,56(1)
V, Å <sup>3</sup>	3459(1)
$D_{calc}$ , $g\ cm^{-3}$	1,842
Z	4
Radiation, $\lambda$ (Å)	$CuK\alpha_1$ , 1,54056
F(000)	1923,31
$\mu$ , $cm^{-1}$	121,9
Dimension du cristal, mm	0,30 x 0,10 x 0,05
$2\theta$ max, °	140
No. de réflexions mesurées	22679
No. de réflexions indépendantes	6541
No. de réflexions observées	4700
Variation des standards, %	2,7
T, K	220
$R^a$	0,046
$wR^a$	0,052
S	1,86

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum(|F_o|), wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$$

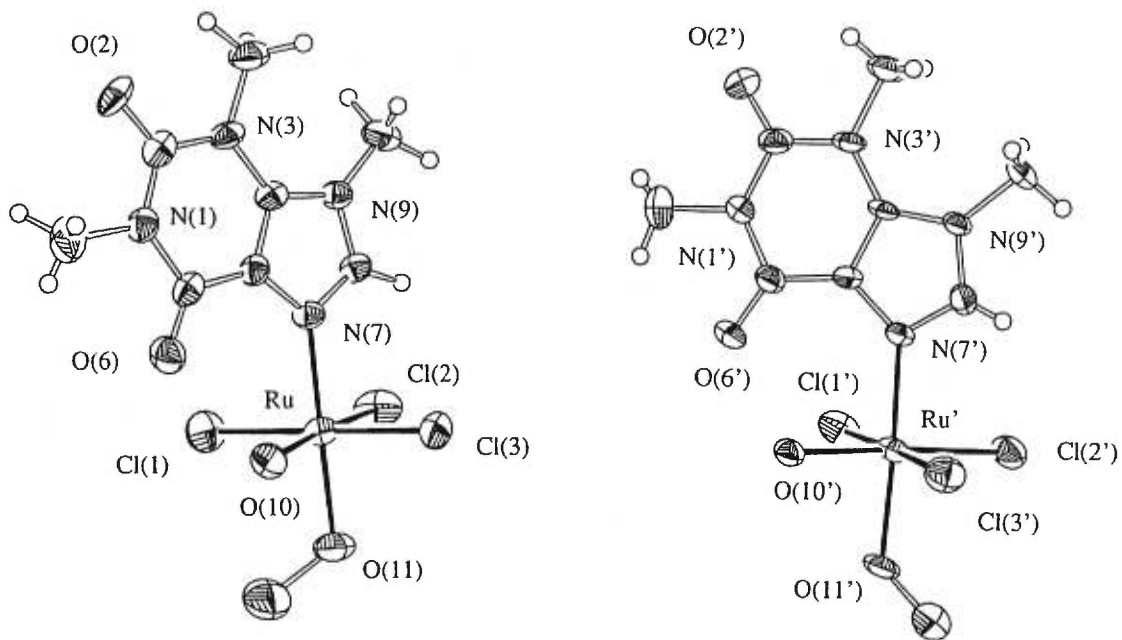
moyenne et en affinant leur facteur d'occupation pour quelques cycles. Tous les atomes ayant un facteur d'occupation plus grand que 0,5, exception faite des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par NRCVAX.<sup>48</sup> Les autres ont été affinés en mode isotrope. Les atomes d'hydrogène des purines ont été trouvés dans la carte  $\Delta F$  finale et affinés en mode isotrope pour quelques cycles, puis fixés. Les résidus électroniques trouvés dans la carte  $\Delta F$  finale sont inférieurs à  $\pm 0,6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,6-1,0| \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  restent près des atomes de Ru et Cl. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe II (Tableau S5-1).

Le motif asymétrique comprend deux complexes octaédriques  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$  indépendant, qui possèdent toutefois les mêmes caractéristiques (Fig. 4.24a et b): les ligands  $\text{Cl}^-$  adoptent l'arrangement *mer*, une molécule d'eau occupe l'autre positions *cis* par rapport à la purine et le ligand X *trans* à la purine est  $\text{CH}_3\text{OH}$  65% du temps et  $\text{H}_2\text{O}$  35% du temps. Il s'agit donc d'une structure désordonnée constituée de molécules  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  et  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Ces molécules présentent de nombreux points communs avec les composés de la 9-méthylhypoxanthine décrits précédemment. Les distances et les angles dans les deux molécules indépendantes sont données au Tableau 4.11. Les angles *trans* sont compris entre  $174,8(1)^\circ$  et  $178,3(2)^\circ$ , alors que les angles *cis* sont à moins de  $3,8^\circ$  de la valeur idéale de  $90^\circ$ . Ces écarts sont significatifs, mais relativement faibles, compte tenu de la présence de plusieurs types de ligand et des différents ponts hydrogène inter et intramoléculaires auxquels ils participent. Les distances Ru-N ( $2,067(6)$  et  $2,059(6) \text{ \AA}$ ) sont dans le même domaine ( $2,044-2,096 \text{ \AA}$ ) que celles trouvées pour d'autres complexes



Dessin ORTEP des octaèdres *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (occupation: 35%).



Dessin ORTEP des octaèdres *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>OH)] (occupation: 65%).

**Figure 4.24b**

**Tableau 4.11** Principales distances (Å) et angles (°) pour  
 $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35}(CH_3OH)_{0,65}]_2 \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH$ .

Ru-Cl(1)	2,309(2)	Ru'-Cl(1')	2,323(2)
Ru-Cl(2)	2,325(2)	Ru'-Cl(2')	2,338(2)
Ru-Cl(3)	2,342(2)	Ru'-Cl(3')	2,333(2)
Ru-O(10)	2,115(5)	Ru'-O(10')	2,069(5)
Ru-O(11)	2,083(5)	Ru'-O(11')	2,120(5)
Ru-N(7)	2,067(6)	Ru'-N(7')	2,059(6)
N(1)-C(1)	1,474(11)	N(1')-C(1')	1,473(10)
N(1)-C(2)	1,386(10)	N(1')-C(2')	1,387(9)
N(1)-C(6)	1,409(10)	N(1')-C(6')	1,380(10)
C(2)-N(3)	1,367(10)	C(2')-N(3')	1,377(10)
C(2)-O(2)	1,227(9)	C(2')-O(2')	1,221(9)
N(3)-C(3)	1,469(10)	N(3')-C(3')	1,481(9)
N(3)-C(4)	1,377(9)	N(3')-C(4')	1,359(9)
C(4)-C(5)	1,371(10)	C(4')-C(5')	1,378(9)
C(4)-N(9)	1,351(9)	C(4')-N(9')	1,359(9)
C(5)-C(6)	1,415(10)	C(5')-C(6')	1,423(10)
C(5)-N(7)	1,379(9)	C(5')-N(7')	1,388(9)
C(6)-O(6)	1,234(9)	C(6')-O(6')	1,232(8)
N(7)-C(8)	1,304(9)	N(7')-C(8')	1,309(8)
C(8)-N(9)	1,364(9)	C(8')-N(9')	1,344(9)
N(9)-C(9)	1,476(10)	N(9')-C(9')	1,471(9)
O(11)-C(11)	1,54(2)	O(11')-C(11')	1,41(2)
O(21)-C(21)	1,24(7)		

Tableau 4.11 (suite)

Cl(1)-Ru-Cl(2)	92,56(9)	Cl(1')-Ru'-Cl(2')	91,18(8)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	174,83(8)	Cl(1')-Ru'-Cl(3')	176,75(7)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,83(15)	Cl(1')-Ru'-O(10')	89,99(15)
Cl(1)-Ru-O(11)	92,33(16)	Cl(1')-Ru'-O(11')	87,44(16)
Cl(1)-Ru-N(7)	88,94(17)	Cl(1')-Ru'-N(7')	90,10(16)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92,52(8)	Cl(2')-Ru'-Cl(3')	91,83(8)
Cl(2)-Ru-O(10)	176,18(16)	Cl(2')-Ru'-O(10')	177,56(14)
Cl(2)-Ru-O(11)	89,65(17)	Cl(2')-Ru'-O(11')	90,11(14)
Cl(2)-Ru-N(7)	91,44(16)	Cl(2')-Ru'-N(7')	92,04(16)
Cl(3)-Ru-O(10)	86,15(15)	Cl(3')-Ru'-O(10')	86,96(15)
Cl(3)-Ru-O(11)	88,64(16)	Cl(3')-Ru'-O(11')	91,33(16)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,00(17)	Cl(3')-Ru'-N(7')	91,01(16)
O(10)-Ru-O(11)	86,8(2)	O(10')-Ru'-O(11')	87,8(2)
O(10)-Ru-N(7)	92,1(2)	O(10')-Ru'-N(7')	90,1(2)
O(11)-Ru-N(7)	178,3(2)	O(11')-Ru'-N(7')	176,8(2)
C(1)-N(1)-C(2)	116,3(7)	C(1')-N(1')-C(2')	116,7(7)
C(1)-N(1)-C(6)	117,7(7)	C(1')-N(1')-C(6')	116,0(6)
C(2)-N(1)-C(6)	126,0(6)	C(2')-N(1')-C(6')	127,1(6)
C(2)-N(3)-C(3)	118,0(6)	C(2')-N(3')-C(3')	116,7(6)
C(2)-N(3)-C(4)	118,7(6)	C(2')-N(3')-C(4')	119,0(6)
C(3)-N(3)-C(4)	123,2(6)	C(3')-N(3')-C(4')	124,2(6)
Ru-N(7)-C(5)	134,0(5)	Ru'-N(7')-C(5')	132,1(4)
Ru-N(7)-C(8)	120,6(5)	Ru'-N(7')-C(8')	122,1(5)
C(5)-N(7)-C(8)	105,3(6)	C(5')-N(7')-C(8')	105,1(6)

Tableau 4.11 (suite)

C(4)-N(9)-C(8)	105,3(6)	C(4')-N(9')-C(8')	105,8(5)
C(4)-N(9)-C(9)	134,0(6)	C(4')-N(9')-C(9')	132,0(6)
C(8)-N(9)-C(9)	120,7(6)	C(8')-N(9')-C(9')	122,2(6)
O(2)-C(2)-N(1)	121,0(7)	O(2')-C(2')-N(1')	120,8(7)
O(2)-C(2)-N(3)	121,4(7)	O(2')-C(2')-N(3')	122,5(7)
N(1)-C(2)-N(3)	117,6(7)	N(1')-C(2')-N(3')	116,7(6)
N(3)-C(4)-N(9)	128,5(6)	N(3')-C(4')-N(9')	128,6(6)
N(3)-C(4)-C(5)	123,6(7)	N(3')-C(4')-C(5')	123,7(6)
N(9)-C(4)-C(5)	107,9(6)	N(9')-C(4')-C(5')	107,7(6)
N(7)-C(5)-C(4)	108,5(6)	N(7')-C(5')-C(4')	107,9(6)
N(7)-C(5)-C(6)	131,2(7)	N(7')-C(5')-C(6')	132,3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120,3(7)	C(4')-C(5')-C(6')	119,7(6)
O(6)-C(6)-N(1)	118,3(7)	O(6')-C(6')-N(1')	119,7(6)
O(6)-C(6)-C(5)	128,2(7)	O(6')-C(6')-C(5')	126,8(7)
N(1)-C(6)-C(5)	113,5(6)	N(1')-C(6')-C(5')	113,5(6)
N(7)-C(8)-N(9)	113,0(6)	N(7')-C(8')-N(9')	113,5(6)
Ru-O(11)-C(11)	118,2(7)	Ru'-O(11')-C(11')	122,8(7)

de chlororuthénium(III) avec les imidazoles<sup>19,20,21,22,23</sup> et les purines (voir chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse pour les purines). Les distances Ru-Cl dans les deux types d'octaèdre sont caractéristiques des liens Ru-Cl trouvés dans d'autres complexes de Ru(III) et plus petites que celles attribuées aux composés de Ru(II). Tel que noté pour les complexes de la 9-méthylhypoxanthine, les écarts relativement faibles mais significatifs entre les distances Ru-Cl ne sont pas reliés à la position du chlore dans l'octaèdre, mais à sa participation à des liaisons hydrogène. Dans l'un des octaèdres, la distance Ru'-O(10') (2,069(5) Å) est nettement plus petite que celle de Ru'-O(11') (2,120(5) Å), alors que, dans l'autre octaèdre, la distance Ru-O(10) (2,115(5) Å) est plus grande que la distance Ru-O(11) (2,083(5) Å). Encore une fois, ces écarts peuvent être attribués à des participations différentes à la formation de liaison hydrogène. Dans les deux cas, les distances Ru-O sont dans le domaine (2,046-2,142 Å) rapporté pour d'autres systèmes de Ru(III) contenant des molécules de méthanol ou d'eau coordonnées (voir chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse).<sup>72</sup>

Les angles Ru-O(11)-C(11) et Ru'-O(11')-C(11') sont respectivement de 118,2(7)° et 122,8(7)°, ce qui correspond bien avec d'autres systèmes contenant des liens métal-méthanol (119,7-124,6°).<sup>74,75,76</sup> Les angles de torsion (annexe II, Tableau S5-8) C(11)-O(11)-Ru-Cl(1) et C(11)-O(11)-Ru-O(10) de -41,0(10) et 47,7(10)° respectivement, montrent que le lien O(11)-C(11) adopte une conformation décalée et se trouve au-dessous de la bissectrice de l'angle Cl(1)-Ru-O(10). Dans l'autre molécule, les angles C(11')-O(11')-Ru'-Cl(3') et C(11')-O(11')-Ru'-Cl(2') de -32,5(9) et 59,3(9)° correspondent aussi à une conformation décalée, cette fois entre Ru'-Cl(3') et Ru'-Cl(2'),

plus près de Ru-Cl(3').

Les distances et les angles ne diffèrent pas beaucoup entre les deux types d'isocaféine et sont normaux.<sup>59,60,61,78</sup> Comme pour les complexes avec la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine vus précédemment, les angles Ru-N(7)-C(5) ( $134,0(5)^\circ$  et  $132,1(4)^\circ$ ) et Ru-N(7)-C(8) ( $120,6(5)^\circ$  et  $122,1(5)^\circ$ ) sont inégaux à cause de la présence du groupement carbonyle qui est très près des atomes O(10) et Cl(1) de l'octaèdre. Ce type de déformation est également observé pour un complexe de platine avec l'isocaféine.<sup>60</sup>

Dans la molécule "prime", le cycle imidazole est plan à un écart maximum de  $0,004(9)$  Å (annexe II, tableau S5-6). Pour le cycle pyrimidine, les écarts atteignent  $0,036(9)$  Å pour C(6'), alors que O(6') est déplacé de  $0,149(10)$  Å du même côté du plan, à cause du pont hydrogène. L'autre molécule est plus déformée. Comme pour la molécule d'isocaféine libre,<sup>78</sup> le cycle imidazole est plan à un écart maximum de  $-0,013(9)$  Å. Les écarts à la planéité du cycle pyrimidine sont reliés à ceux beaucoup plus grand des substituants (C(2) =  $-0,036(10)$  Å, O(2) =  $-0,068(10)$  Å; C(6) =  $0,033(10)$  Å, O(6) =  $0,113(10)$  Å; N(3) =  $0,025(8)$  Å; C(3) =  $0,168(12)$  Å). Pour la molécule "prime", l'angle dièdre entre les plans des deux cycles ( $1,2(3)^\circ$ ) est très faible comme pour l'isocaféine libre ( $0,7^\circ$ ).<sup>78</sup> Dans l'autre molécule, cet angle est de  $2,9(3)^\circ$ , ce qui est semblable à ceux trouvés pour des complexes avec l'isocaféine ( $2,3-4,9^\circ$ ).<sup>60</sup> Les atomes de Ru montrent, dans les deux cas, une déviation marquée du plan de l'imidazole ( $0,156(12)$  et  $0,243(11)$  Å), mais ceci est également observé pour les complexes de Pt ( $0,220-0,265$  Å)<sup>60</sup> et courant dans ceux de la 9-méthylhypoxanthine. Les angles de

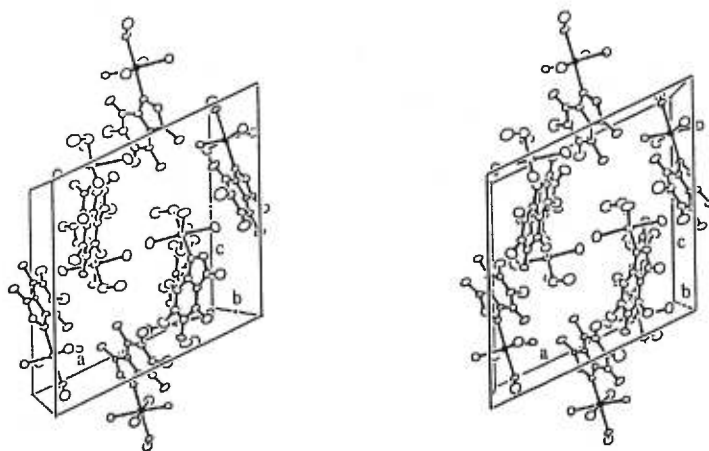


torsion O(10)-Ru-N(7)-C(5), Cl(1)-Ru-N(7)-C(5), O(10')-Ru'-N(7')-C(5') et Cl(1')-Ru'-N(7')-C(5') sont de -33,9(5), 54,9(5), -42,5(5) et 47,5(5)°, respectivement (annexe II, tableau S5-8). Donc, dans les deux cas, l'isocaféine est orientée entre O(10) (ou O10') et Cl(1) (ou Cl1'), mais plus près de l'atome O(10). On retrouve, dans les deux octaèdres, un pont hydrogène entre l'atome O(6) du groupement carbonyle de la purine et la molécule d'eau coordonnée en position *cis* à la purine. Une fois de plus, les séparations O(6)⋯O(10) et O(6')⋯O(10') (2,519(8) et 2,536(7) Å) sont très courtes, indiquant des liaisons hydrogène fortes.

La maille renferme des molécules d'eau et de méthanol de cristallisation, qui comme celles qui sont coordonnées au métal, forment des ponts hydrogène entre elles, ainsi qu'avec des atomes de chlore de l'octaèdre et d'oxygène du ligand.

Le contenu de la maille est représenté à la figure 4.25 sans les molécules de solvant de cristallisation. La structure peut être décrite comme étant constituée de couches d'octaèdres parallèles au plan 201, à l'intérieur desquelles les ligands isocaféine tendent à s'orienter parallèlement au plan *bc*, sans toutefois le faire parfaitement. Différents réseaux de liaisons hydrogène relient ces molécules, selon qu'elles contiennent ou non du méthanol coordonné et selon les molécules de solvant entourant la molécule d'eau de cristallisation O(21). Trois vues stéréo différentes illustrent l'ensemble des ponts hydrogène dans certains environnements locaux (Fig. 4.26b,c,d).

Certaines liaisons hydrogène ne sont pas affectées par le désordre et existent dans tout l'ensemble de la structure (Tableau 4.12, Fig. 4.26a). En plus de former une liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupement carbonyle, la molécule d'eau *cis* à la



Vue ORTEP stéréo de la maille du composé **6** sans les molécules de solvant de cristallisation.

**Figure 4.25**

purine forme une liaison hydrogène avec une molécule de complexe de l'autre type:  $O(10)-H\cdots Cl(2')$  et  $O(10')-H\cdots O(2)$ . Le ligand *trans* à la purine, qui est soit  $H_2O$  ou  $CH_3OH$ , participe toujours à un lien hydrogène avec le solvant de cristallisation. Dans le cas de  $O(11)$ , c'est avec la molécule d'eau  $O(20)$ , qui fait elle-même deux autres liaisons hydrogène avec  $Cl(3')$  et  $O(2')$ , reliant ainsi trois octaèdres différents. Quant à  $O(11')$ , il établit une liaison  $O(11')-H\cdots O(21)$  où l'atome  $O(21)$  peut appartenir à une molécule d'eau ou de méthanol.

La figure 4.26b représente l'un des environnements locaux probables, où le complexe présent est toujours  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)(CH_3OH)]$  et l'atome  $O(21)$  appartient à une molécule d'eau. Cette figure est semblable à 4.26a, mais on y a ajouté les liaisons hydrogène propres à cet environnement. Le méthanol coordonné ne forme qu'une seule liaison hydrogène, déjà mentionnée ci-dessus. La molécule d'eau  $O(21)$ , déjà impliquée dans une interaction  $O(11')-H\cdots O(21)$  forme une liaison hydrogène supplémentaire avec une autre molécule d'eau  $O(22)$ , elle-même liée à  $Cl(3')$ .

Dans la figure 4.26c, les molécules contenant  $Ru'$  sont du type  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)(CH_3OH)]$ , les autres du type  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_2]$ , et  $O(21)$  est une molécule d'eau. Dans ce cas, l'eau coordonnée  $O(11)$  forme une deuxième liaison hydrogène avec l'eau de cristallisation  $O(23)$  qui participe à une autre interaction  $O(23)-H\cdots Cl(1)$ . La molécule d'eau voisine de  $O(21)$  occupe maintenant le site  $O(24)$  et forme une liaison hydrogène avec  $Cl(2')$ .

Dans la figure 4.26d, les complexes sont tous du type  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_2]$  et l'atome  $O(21)$  fait maintenant partie d'une molécule de méthanol de cristallisation

**Tableau 4.12** Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35}(CH_3OH)_{0,65}] \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH$ .

**Liaisons hydrogène toujours présentes**

<u>A...B</u>		<u>A...B...C</u>	
O(10)···O(6)	2,519(8)	Ru-O(10)···O(6)	102,5(2)
O(10)···Cl(2') <sup>ii</sup>	3,271(5)	Ru-O(10)···Cl(2') <sup>ii</sup>	131,7(2)
O(10')···O(6')	2,536(7)	Ru'-O(10')···O(6')	102,3(2)
O(10')···O(2) <sup>iii</sup>	2,644(7)	Ru'-O(10')···O(2) <sup>iii</sup>	118,5(2)
O(11)···O(20) <sup>iii</sup>	2,565(9)	Ru-O(11)···O(20) <sup>iii</sup>	131,4(3)
O(11')···O(21) <sup>iii</sup>	2,650(9)	Ru'-O(11')···O(21) <sup>iii</sup>	118,1(3)
O(20)···Cl(3') <sup>iv</sup>	3,391(7)	O(11) <sup>iv</sup> ···O(20)···O(2') <sup>vi</sup>	116,8(3)
O(20)···O(2') <sup>vi</sup>	2,923(9)	O(11) <sup>iv</sup> ···O(20)···Cl(3') <sup>iv</sup>	105,3(3)
		Cl(3') <sup>iv</sup> ···O(20)···O(2') <sup>vi</sup>	137,8(3)
		O(10) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···Ru'	139,9(1)
		O(20) <sup>iii</sup> ···Cl(3')···Ru'	100,9(1)

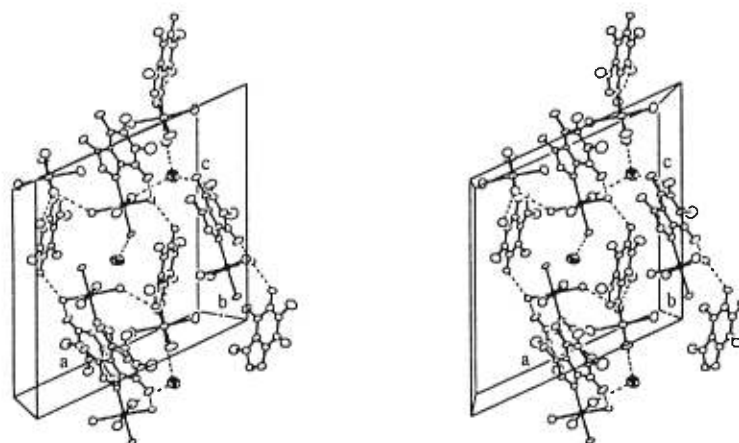
**Liaisons hydrogène occasionellement présentes**

<u>A...B</u>		<u>A...B...C</u>	
O(11)···O(23)	2,46(2)	Ru-O(11)···O(23)	121,3(5)
O(11')···O(25)	2,70(2)	Ru'-O(11')···O(25)	116,8(5)
O(21)···O(22)	2,67(2)	O(11') <sup>iv</sup> ···O(21)···O(22)	106,3(4)
O(21)···O(24)	2,74(3)	O(11') <sup>iv</sup> ···O(21)···O(24)	98,9(6)
O(22)···Cl(3') <sup>ii</sup>	3,12(1)	O(11') <sup>iv</sup> ···O(21)···C(21)	106(3)

Tableau 4.12 (suite)

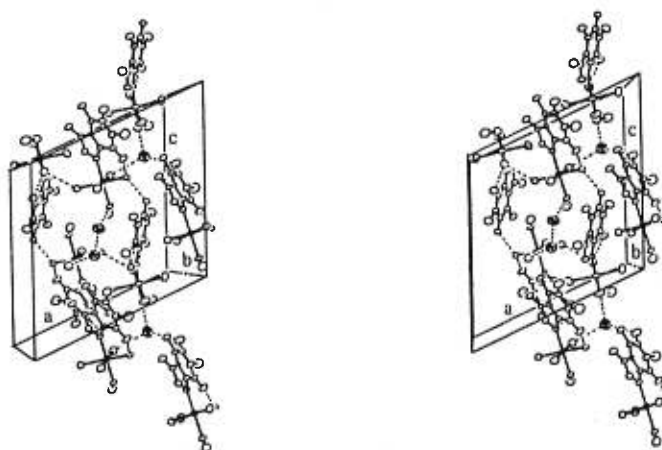
O(23)···Cl(1) <sup>i</sup>	3,24(2)	O(21)···O(22)···Cl(3') <sup>ii</sup>	133,4(5)
O(24)···Cl(2') <sup>ii</sup>	3,29(3)	O(11)···O(23)···Cl(1) <sup>i</sup>	117,2(6)
O(25)···Cl(2') <sup>v</sup>	3,24(2)	O(21)···O(24)···Cl(2') <sup>ii</sup>	125,8(9)
		O(11')···O(25)···Cl(2') <sup>v</sup>	120,9(7)
		O(10) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···O(24) <sup>ii</sup>	71,8(4)
		O(10) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···O(25) <sup>v</sup>	97,6(4)
		Ru'-Cl(2')···O(24) <sup>ii</sup>	104,6(4)
		Ru'-Cl(2')···O(25) <sup>v</sup>	121,3(4)
		O(24) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···O(25) <sup>v</sup>	78,6(6)
		O(20) <sup>iii</sup> ···Cl(3')···O(22) <sup>ii</sup>	149,7(3)
		Ru'-Cl(3')···O(22) <sup>ii</sup>	109,3(3)
		Ru-Cl(1)···O(23) <sup>i</sup>	132,4(3)

Code de symétrie: (i) -x, -y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, y, -1+z; (iv) x, y, 1+z;  
(v) 1-x, -y, -1-z; (vi) -0,5+x, 0,5-y, 0,5+z; (vii) 0,5+x, 0,5-y, 0,5+z;  
(viii) 0,5-x, -0,5+y, -0,5-z.



Vue ORTEP stéréo de la maille du composé **6** représentant les liaisons hydrogène toujours présentes. Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20) et O(21) des molécules d'eau ou de méthanol de cristallisation.

**Figure 4.26a**



Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène du premier environnement local dans la maille du composé **6**. Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20), O(21) et O(22) des molécules d'eau de cristallisation.

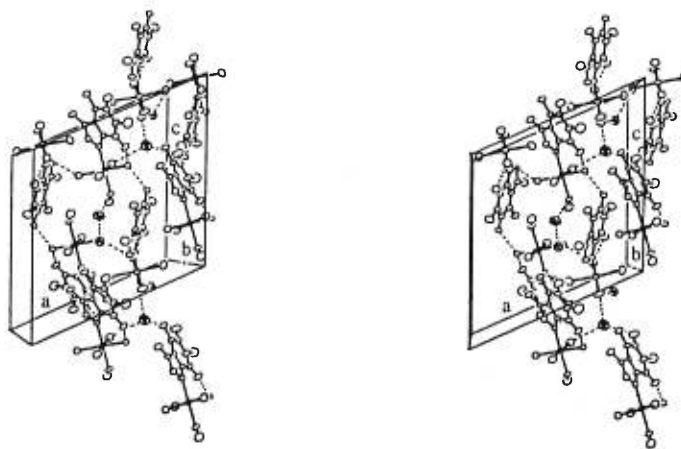
**Figure 4.26b**

contenant l'atome C(21). Cette molécule de méthanol ne forme pas de liaison hydrogène autre que O(11')-H...O(21). L'eau coordonnée O(11') forme une liaison hydrogène supplémentaire avec une molécule d'eau O(25), elle-même reliée à Cl(2') d'un autre octaèdre du même type.

Même si ces trois ensembles sont les plus probables, ils ne représentent pas tous les agencements possibles de liaisons hydrogène. C'est pourquoi il ne faut pas chercher à établir un lien entre les populations des ensembles et les populations totales des espèces dans la maille.

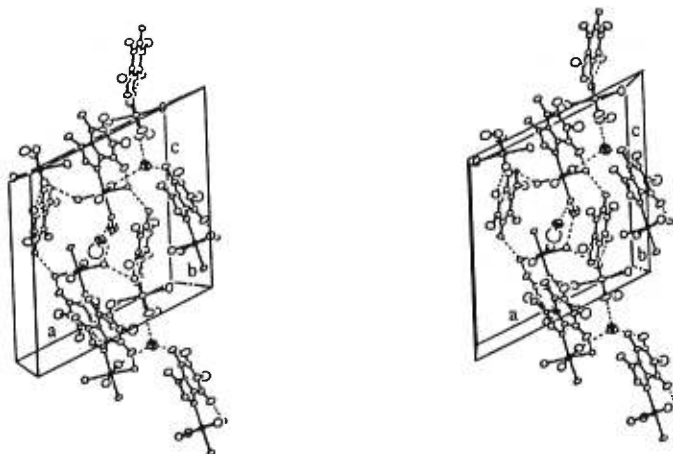
#### 4.14 CONCLUSION

Avec la 9-méthylhypoxanthine, le complexe *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>L(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (**a**) dissous dans l'eau subit d'abord assez rapidement la substitution de ses molécules de méthanol coordonnées par des molécules d'eau, pour donner l'espèce *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>L(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**c1**). La première substitution se produit immédiatement après la dissolution du complexe, à la position *cis* par rapport à la purine. La substitution de la position *trans* commence quelques minutes après la dissolution. Après environ 7 h, un premier ligand chloro est déplacé par une molécule d'eau pour donner l'espèce [RuCl<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**d1**). Après 4 jours, un second ligand chloro commence à être déplacé pour donner l'espèce [RuClL(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**e**). La solvolysse du complexe *cis*-[RuCl<sub>4</sub>L(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>-</sup> dans l'eau se fait un peu différemment. D'abord, immédiatement après la dissolution du complexe le ligand méthanol est substitué par une molécule d'eau.



Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène du second environnement local dans la maille du composé **6**. Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20), O(21), O(23) et O(24) des molécules d'eau de cristallisation.

**Figure 4.26c**



Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène du troisième environnement local dans la maille du composé **6**. Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(20), O(21), et O(25) des molécules d'eau ou de méthanol de cristallisation.

**Figure 4.26d**



Après 5 h, un ligand chloro est substitué par une molécule d'eau et deux stéréoisomères de l'espèce  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**c1** et **c2**) apparaissent, dont l'un est identifié comme le complexe *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**c1**), déjà vu précédemment. Après 20 h, une nouvelle espèce triaqua (**d2**) dérivée de **c2** est détectée et après 45 h les espèces **d1** et **e** vues précédemment apparaissent. Dans les deux cas, la solvolysse se termine avec l'apparition, après plusieurs jours, d'une nouvelle espèce **w** qu'on ne peut pas identifier pour le moment. La substitution en *cis* de la purine est donc rapide lorsque le ligand à cette position a la possibilité de faire un pont hydrogène avec le groupement carbonyle de la purine (ex.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Si le ligand ne peut pas faire de pont hydrogène avec le groupement carbonyle de la purine (ex.  $\text{Cl}^-$ ), la substitution se produit alors à la position *trans* de la purine. La solvolysse dans une solution de  $\text{KCl}$  a montré que l'on ne revient jamais à une espèce  $[\text{RuCl}_5\text{L}]^{2-}$ , mais le processus d'aquation est arrêté après la seconde aquation.

La solvolysse du complexe *mer,cis*- $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**a**) avec l'isocaféine est pratiquement la même que celle du complexe analogue de la 9-méthylhypoxanthine. On y retrouve cependant une espèce non identifiée **g**, qui apparaît en même temps que l'espèce tétraqua **e**. L'hypothèse la plus probable concernant l'identité de cette espèce est qu'un autre stéréoisomère de l'espèce triaqua **d1** se forme soit par réarrangement, soit par attaque de  $\text{Cl}^-$  sur le composé tétraqua **e**.

## **CHAPITRE 5**

**Étude de la solvolysse à pH neutre et de la réactivité avec l'imidazole et les purines de complexes chlorés de Ru(III) avec des purines.**

## 5.1 INTRODUCTION

Ce chapitre décrit un certain nombre d'expériences entreprises dans le but de préciser comment les complexes étudiés aux chapitres précédents voient leur comportement modifié par une variation du pH et comment ils réagissent avec d'autres purines ou ligands apparentés. Ces deux aspects présentent une grande importance dans une étude globale visant à mieux comprendre les mécanismes d'interaction de complexes potentiellement antitumoraux depuis leur injection dans l'organisme jusqu'à leur fixation dans la cellule.

Lors des études décrites plus haut, les propriétés acides-bases des espèces présentes conduisaient rapidement à une stabilisation du pH vers 3,5. Comme les milieux biologiques sont voisins de la neutralité, il paraissait important d'étudier la solvolysse dans l'eau à pH neutre des complexes chlorés de Ru(III), afin de se rapprocher davantage des conditions biologiques. Keppler *et al.* avec le complexe  $\text{HIm}[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^{25}$  et Mestroni *et al.* avec des complexes Ru(III)-DMSO<sup>80</sup> ont déjà fait des études similaires. L'étude en milieu neutre s'est avérée difficile, mais quelques conclusions qualitatives ont pu être dégagées. Par ailleurs, une série d'expérience dans HCl dilué ont permis de préciser le comportement en milieu acide.

Comme l'activité antitumorale est reliée à la fixation du métal sur l'ADN, il est également important d'explorer la réactivité de nos composés avec des purines, principaux

sites de coordination des complexes de Ru sur l'ADN,<sup>52</sup> ou avec des ligands contenant le noyau réactif de la purine, comme les imidazoles. À la fin des années 1970, Taube et son groupe étudiaient déjà la réactivité à température ambiante du complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)] avec les purines et l'imidazole dans une solution diluée de NaCl 0,10 M à pH neutre.<sup>81</sup> Ils ont déterminé les constantes de vitesse des réactions de substitution de la molécule d'eau coordonnée du complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)] par l'imidazole et les purines pour différentes concentrations de ligand. Par la suite, au milieu des années 1980, la réactivité du RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O et des complexes [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+,3+</sup> avec l'ADN et l'ARN a été étudiée par différents groupes.<sup>82,83,84,85</sup> Ces études ont démontré qu'il y avait bien coordination du Ru avec l'ADN, préférentiellement sur le site N7 de la guanine. Après 1985, les études de réactivité avec l'ADN se sont étendues à d'autres complexes de Ru, démontrant surtout l'aptitude des nouveaux complexes à se coordiner sur l'ADN.<sup>86,87</sup>

## 5.2 SOLVOLYSE DU [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] DANS L'EAU À pH 7

L'étude par RMN <sup>1</sup>H à pH neutre et basique a été entreprise dans le but de déterminer les propriétés acides-bases des complexes. On sait que le pK<sub>a</sub> du proton N1-H de la guanosine et de l'inosine est abaissé de plusieurs unités par coordination de Ru(III) en N7.<sup>36,38</sup> Par ailleurs, les travaux d'Anderson et Beauchamp<sup>23</sup> ont permis de situer vers 4,4 le pK<sub>a</sub> de l'eau coordonnée dans les espèces chloro-aqua du Ru avec les imidazoles. Nous avons donc tenté d'enregistrer des spectres RMN <sup>1</sup>H à pH ≥ 7 dans l'espoir de

déterminer les  $pK_a$  et d'identifier les sites acides correspondants. Nous nous sommes aperçus rapidement qu'il était impossible d'obtenir ces  $pK_a$  étant donnée la très grande vitesse à laquelle les phénomènes d'aquation se déroulaient à pH neutre. Néanmoins, nous avons fait quelques expériences en vue de faire la lumière sur ces différents phénomènes.

Deux points majeurs ont causé de grands problèmes lors de cette étude. Premièrement, le pH est difficile à stabiliser sans utiliser des tampons. Les tampons phosphates ont d'abord été utilisés, mais il était difficile de déterminer si les grands changements observés sur la position des signaux étaient dus au changement de pH, plutôt qu'à un effet de sel associé à la forte concentration d'électrolyte en solution. De plus, les sels de  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  introduisaient une grande quantité de protons non-deutérés dans la solution, rendant le spectre indéchiffrable tellement le signal de HOD devenait énorme. Cette option a donc été abandonnée et le pH a été ajusté au pHmètre en ajoutant NaOD. Toutefois, même en utilisant NaOD/D<sub>2</sub>O pour faire monter le pH, on n'arrivait pas à attribuer les signaux, qui ne correspondaient à aucune espèce déjà connue, probablement parce qu'ils se déplacent avec le changement de l'état d'ionisation. Pour contourner ces problèmes, la stratégie utilisée fut de monter le pH à 7 avec une solution de NaOD, de le maintenir à cette valeur pour un certain temps, puis de le redescendre à 4 avec une solution de DCl, pour pouvoir identifier les espèces présentes à partir des signaux déjà connus à ce dernier pH.

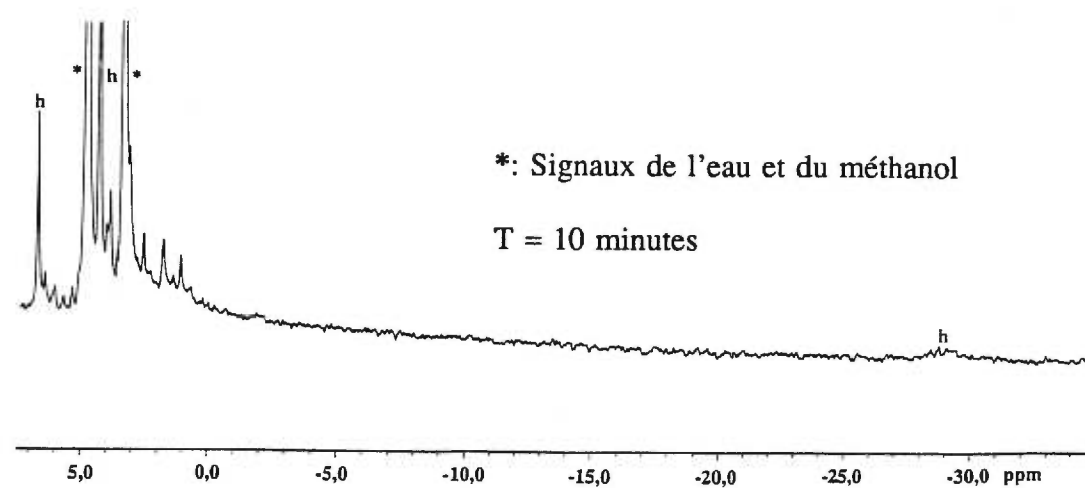
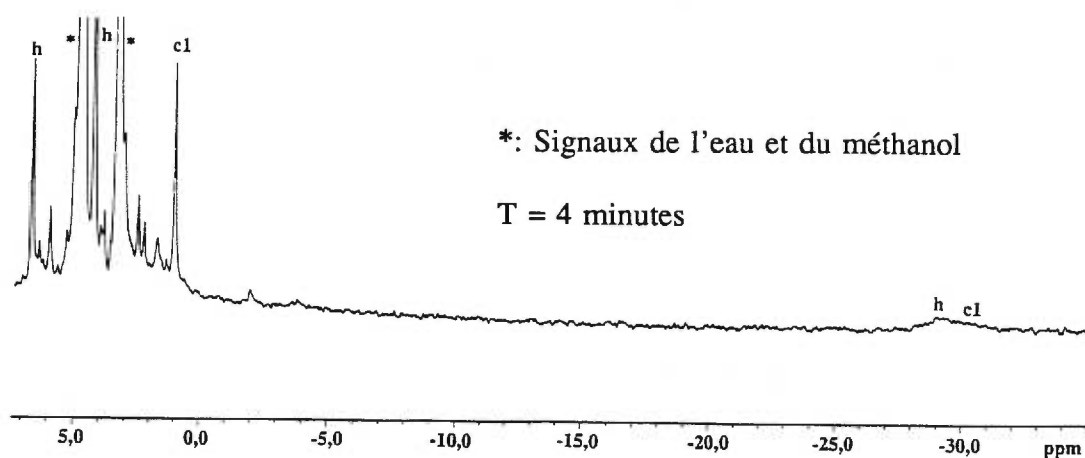
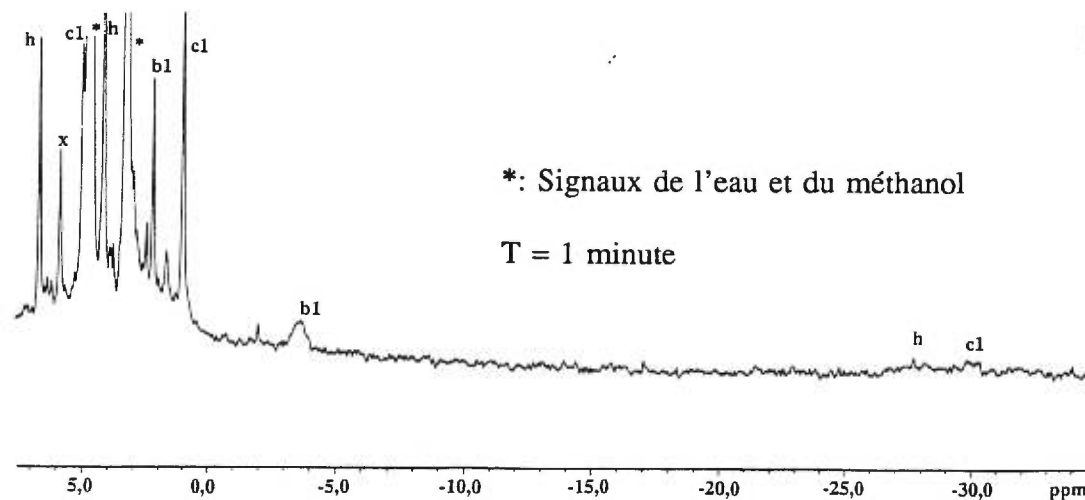
L'étude a été menée avec le composé  $[RuCl_3(9-MeHyp)(CH_3OH)_2]$  (**1**) qui offre l'avantage de ne pas avoir trop de signaux, contrairement à son homologue avec

l'isocaféine, et qui ne suit qu'un seul chemin dans sa solvolysé dans l'eau à pH ~4, contrairement au complexe  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]^-$  (**2**).

Lorsque le composé **1** est amené à pH 7 pendant 1 minute, puis redescendu à pH 4, le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 5.1) montre la présence de trois espèces dans le rapport 1:2:2,7 :  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  (**b1**) ( $\text{CH}_3$  à 2,3 ppm et  $\text{CH}_3\text{OH}$  à -3,6 ppm),  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**c1**) ( $\text{CH}_3$  à 1,1 ppm et H2 à 5,1 ppm) et une nouvelle espèce inconnue (**h**) dont les signaux apparaissent à 4,2 ( $\text{CH}_3$ ), 6,7 (H2) et -29,5 (H8) ppm. On remarque également un signal supplémentaire (**x**) non-attribué à 5,7 ppm. Lorsqu'on laisse la solution à pH 7 pendant 4 minutes, le composé de première aquation a pratiquement disparu et  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  est maintenant dans une proportion de 1:3 avec la nouvelle espèce **h**, alors que le signal à 5,7 ppm a beaucoup diminué. Enfin, après 10 minutes à pH 7, on ne retrouve pratiquement que les signaux de **h** (Fig. 5.1), ainsi que des petits signaux entre 3,9 et 4,0 ppm et entre 8,0 et 8,5 ppm, pouvant correspondre à des espèces diamagnétiques de Ru(II).

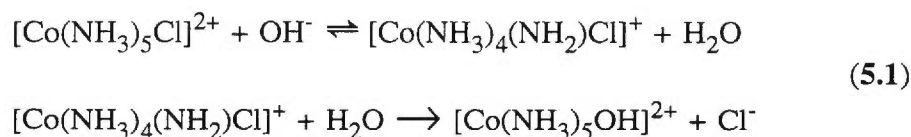
On constate qu'en moins de 10 minutes, on a pu franchir deux aquations alors qu'à pH 4, il fallait environ 7 heures pour former l'espèce  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Par conséquent, le fait que les espèces contiennent des groupements méthoxo et hydroxo plutôt que méthanol ou aqua accélère le processus d'aquation. Ce phénomène a également été observé par Anderson et Beauchamp<sup>22</sup> pour des composés de Ru(III) avec l'imidazole. Une catalyse basique faisant intervenir une base conjuguée comme intermédiaire est bien connue dans la substitution de complexes Co-ammine (Éq. 5.1).<sup>88</sup>

De plus, la présence d'une nouvelle espèce indique que le processus d'aquation



Spectre RMN  $^1\text{H}$  à pH 4 d'une solution du composé 1 ayant passé T minutes à pH 7.

Figure 5.1



suit probablement un tout autre mécanisme qu'à pH acide. Le mécanisme de catalyse basique avec Co(III) semble favoriser la substitution d'un ligand chloro en *cis* de l'ammine déprotonée. On pourrait donc imaginer un mécanisme semblable, où un chloro en *cis* d'un groupement hydroxo ou méthoxo serait substitué par une molécule d'eau, menant ainsi à un isomère triaqua différent de **d1**, qui pourrait correspondre à la nouvelle espèce **h**. Un changement de coordination de la 9-méthylhypoxanthine est peu probable pour cette nouvelle espèce, puisque les signaux RMN sont très similaires à ceux des espèces ayant une coordination en N7. Par contre, le signal non identifié à 5,7 ppm pourrait correspondre à une nouvelle espèce coordonnée en N1 ou C8.

Il est intéressant de noter que lorsque l'on met le composé **1** en présence d'un léger excès d'imidazole (pH ~ 6-7) pendant 10 minutes et que l'on ramène par la suite le pH à 4 avec une solution de DCl, on obtient un spectre où les signaux principaux sont une fois de plus ceux de la nouvelle espèce inconnue **h** observés précédemment à 4,2, 6,7 et -29.5 ppm. Aucun signal susceptible de correspondre à un nouveau complexe contenant l'imidazole n'est obtenu. L'imidazole ne semble donc intervenir que par ses propriétés acides-bases sans pour autant réagir avec le complexe.

Les études à pH basique n'ont pas été poussées plus loin, vu l'impossibilité de précipiter et d'isoler les nouvelles espèces et, de ce fait même, de les caractériser. De



plus, la grande vitesse des aquations ne permet pas de faire des mesures pour obtenir les  $pK_a$  de l'espèce de départ en solution.

### 5.3 RÉACTIVITÉ DES COMPLEXES AVEC L'IMIDAZOLE ET SOLVOLYSE EN MILIEU ACIDE

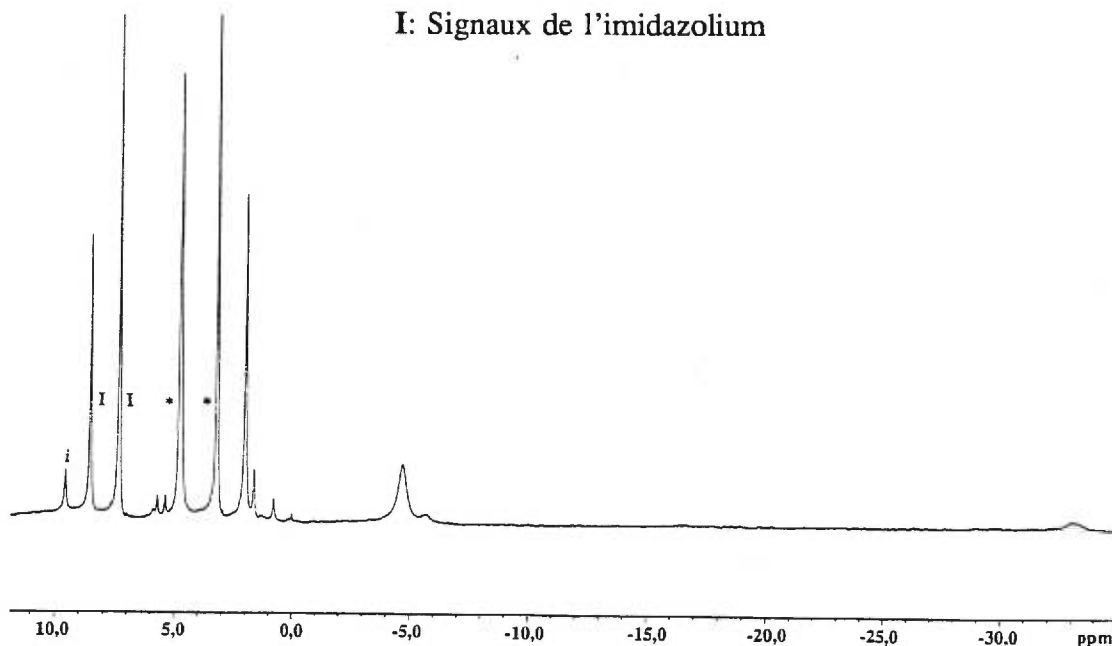
Cette étude a été menée dans l'espoir de former des complexes mixtes purine-imidazole. Les travaux précédents ayant montré que l'imidazole ( $pK_a \sim 7$ ) faisait monter le pH et accélérât la solvolyse sans qu'il y ait fixation d'imidazole, nous avons fait une série d'expériences en ajoutant DCl afin de ralentir la solvolyse et de laisser à l'imidazole le temps de réagir. Nous n'avons pas réussi à former de complexes mixtes, mais ces résultats permettent de connaître l'influence du pH sur la solvolyse en milieu acide.

#### 5.3.1 $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (**1**) ( $\sim 0,012$ M)

On a mis le composé **1** en solution dans DCl 0,12 M en présence d'imidazole  $\sim 0,012$  M. On note initialement la présence de signaux à 8,6 et 7,4 ppm pour l'imidazole protoné, alors que les signaux à 2,0, -4,7 et -32,7 ppm correspondent à l'espèce  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  (**b1**), déjà identifiée dans un chapitre précédent (Fig 5.2). Deux signaux faibles à 1,7 et -5,5 ppm correspondent sans doute à un léger restant de  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  n'ayant pas encore subi d'aquation. Un autre petit signal à 0,79 ppm correspond au groupement méthyle de la purine du composé de seconde aquation **c1** qui commence à apparaître. Cet échantillon contenait également une impureté de

\*: Signaux de l'eau et du méthanol

I: Signaux de l'imidazolium



Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **1** dans DCl 0,12 M en présence d'imidazole.

**Figure 5.2**

$[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ , identifiée d'après les petits signaux à 9,6 et 5,7 ppm et il n'avait apparemment pas été séché parfaitement, ce qui explique que le signal du méthanol libre à 3,22 ppm, dont la concentration devrait être égale avec celle du complexe, se trouve en fait dans un rapport  $\sim 2:1$ . Ce spectre montre que la substitution initiale de la molécule de méthanol *cis* à la purine se fait par une molécule d'eau plutôt que par l'imidazole.

Après 1 h, le spectre est pratiquement inchangé, mise à part l'augmentation des

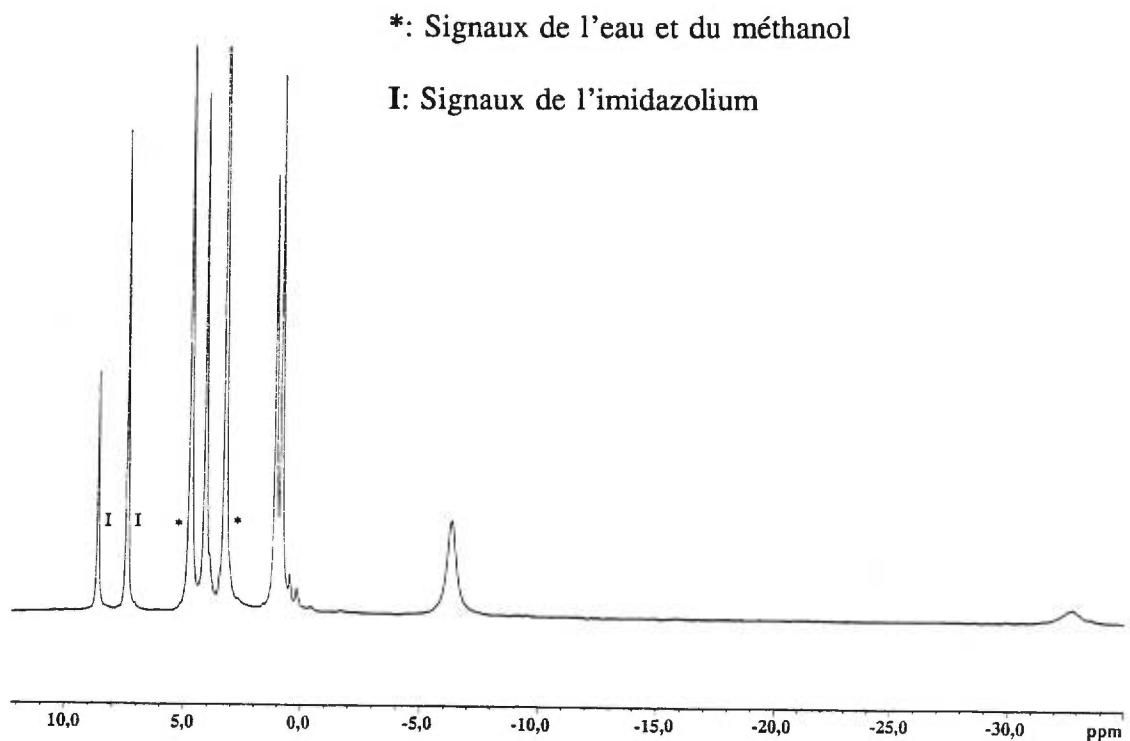
signaux de **c1** au détriment de ceux de **b1**. On commence à apercevoir le signal H8 de **c1** à -30,1 ppm. Les signaux à 1,7 et -5,5 ppm ont totalement disparu. Après 2 h on remarque seulement une progression des signaux de **c1** au détriment de ceux de **b1**. Ces espèces sont maintenant dans un rapport 0,6:1. Aucun signal ne laisse présager la formation d'un composé contenant l'imidazole.

Après 21,5 h, le composé monoqua a presque entièrement disparu et le signal à 5,0 ppm du proton H2 de **c1** est devenu visible. Après 44,5 h, les signaux de **b1** ont disparu et ceux de **d1** ont commencé à apparaître à 5,2, 2,5 et -24,1 ppm. Après 140 h, l'équilibre semble atteint et le rapport **d1:c1** est maintenant de 0,9:1. À aucun moment on a noté des signaux pouvant correspondre à un composé contenant de l'imidazole.

### 5.3.2 $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (**3**) (~0,02 M)

Les résultats obtenus avec le composé **3** sont très similaires à ceux obtenus pour le composé **1**. Au départ, on observe les pics de l'ion imidazolium à 8,6 et 7,4 ppm et les signaux à 4,1, 1,1, 0,9, -6,3 et -32,7 ppm correspondant à **b1** (Fig. 5.3). La proportion d'imidazolium par rapport au complexe est d'environ 1,3:1. On remarque également un signal intense pour le méthanol libre à 3,3 ppm, indiquant un séchage imparfait du composé de départ.

Après 1 h, on voit apparaître les signaux de **c1**, identifiés dans un chapitre précédent, à 3,9, 0,5, 0,2 et -30,1 ppm. Comme pour le composé **1**, aucun signal d'un composé contenant l'imidazole n'est observé. On remarque également la présence de petits signaux à 1,6 et -2,3 ppm pouvant correspondre à l'espèce  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

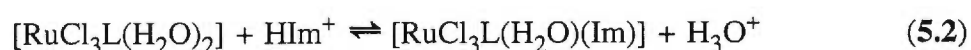


Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **3** dans DCl 0,12 M en présence d'imidazole.

**Figure 5.3**

n'ayant pas encore subi d'aquation. Après 2 h, les espèces **b1** et **c1** ont atteint un rapport de 1:0,5 et après 22 h, les signaux de **b1** sont pratiquement disparus. Les signaux du composé de troisième aquation (**d1**) à 4,0, 1,6, 1,2 et -25,5 ppm sont alors dans une proportion voisine de 1:1 avec ceux de **c1**. On voit également les signaux à 4,2 et 2,9 ppm correspondant à l'espèce **g**, vue au chapitre précédent. Après 120 h, les signaux de **d1** sont maintenant deux fois plus intenses que ceux de **c1**. On peut également noter la disparition des signaux à 4,2 et 2,9 ppm.

Comme dans le cas précédent, on voit simplement apparaître les produits d'aquation, comme si l'imidazole était absent. Il n'y a aucune trace de composé contenant de l'imidazole. On en conclut donc qu'à cette concentration d'acide, l'équilibre hypothétique de l'équation 5.2 est trop déplacé vers la gauche et l'imidazole est trop protoné pour réagir avec les composés.



Nous avons fait des expériences à concentration plus faible en DCl pour le composé **1**, mais seule une variation de la vitesse d'apparition des espèces a été notée. La vitesse d'apparition des différentes espèces selon la concentration de DCl est donnée au Tableau 5.1. On observe que la solvolysse est plus lente à concentration de DCl 0,12 M qu'à concentration de DCl 0,06 M. Par contre, il existe peu de différence dans les vitesses de solvolysse entre les concentrations en DCl de 0,06 M et 0,012 M.

À des concentrations plus petites que 0,012 M de DCl, les propriétés acides-bases de l'imidazole commencent à être importantes et l'augmentation du pH ne nous permet plus de tirer de conclusions des spectres puisque les processus d'aquation ainsi que la position des différents signaux change totalement, comme vu précédemment dans ce chapitre.

**Tableau 5.1** Proportions des produits d'aquation en fonction du temps à différentes concentrations de DCl, pour la solvolysé du composé 1 (0,012 M) en présence d'imidazole (0,012 M).

i: DCI 0,12 M

t (heures)	a	b1	c1	d1
0	0,1	1	0,05	---
1	---	1	0,3	---
2	---	1	0,6	---
21,5	---	0,05	1	0,08
44,5	---	---	1	0,25
140	---	---	1	0,9

ii: DCI 0,06 M

t (heures)	a	b1	c1	d1
0	0,05	1	0,1	---
1	---	1	0,4	---
2	---	1	1	---
25	---	---	1	0,1
71	---	---	1	0,4

iii: DCI 0,012 M

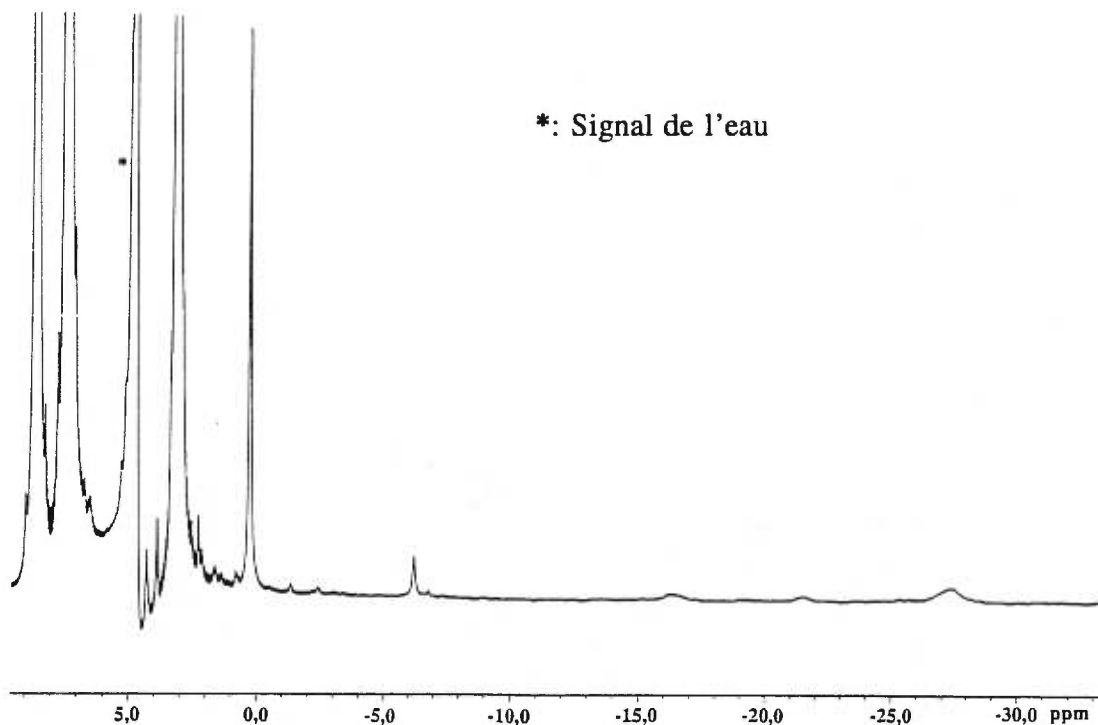
t (heures)	a	b1	c1	d1
0	0,1	1	0,1	---
1	---	1	0,4	---
2	---	1	1	---
24	---	---	1	0,1
71	---	---	1	0,4

### 5.3.3 Réactivité du composé $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) avec un grand excès d'ions imidazolium

Les complexes **1** et **3** ne réagissant pas avec un équivalent d'imidazolium en milieu acide, on a cherché à utiliser des conditions plus vigoureuses. Le composé **2**, même s'il conduit à un mécanisme d'aquation plus complexe (voir chapitre précédent), présente l'avantage d'être beaucoup plus soluble que les deux autres complexes. On a donc effectué une expérience en utilisant ce complexe, qu'on a mis en présence de 10 équivalents d'ions imidazolium.

On dissout environ  $4,5 \times 10^{-4}$  M (0,225 g) de **2** dans un mélange contenant  $4,5 \times 10^{-3}$  M d'imidazole, le même nombre de mole de HCl (0,38 ml de HCl 12 M) et 2 ml d'eau. La solution est agitée 5 minutes, puis filtrée pour enlever le complexe non dissous. Le filtrat est laissé à l'air libre et le lendemain, on obtient une poudre orangée dont le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$  (Fig. 5.4) montre, en plus des signaux attribués à l'espèce  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})]^-$  et aux ions  $\text{Me}_4\text{N}^+$  et  $\text{HIm}^+$ , les signaux faibles d'une nouvelle espèce à environ -6,0, -16,0 et -21,4 ppm. Cette espèce a été observée et identifiée par Anderson<sup>23</sup> comme étant le complexe *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ . On a donc réussi à introduire deux imidazoles dans le complexe, mais la 9-méthylhypoxanthine n'est pas restée coordonnée sur le complexe. Fait à noter, on passe du complexe *cis*- $[\text{RuCl}_4\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^-$  à une espèce *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ . Le mécanisme de la réaction n'est pas bien compris pour le moment.

Si le mélange ci-dessus est chauffé modérément ~15 minutes, puis évaporé à ~1 ml à l'évaporateur rotatif, on récupère des cristaux rouges après 1 jour. Le spectre RMN



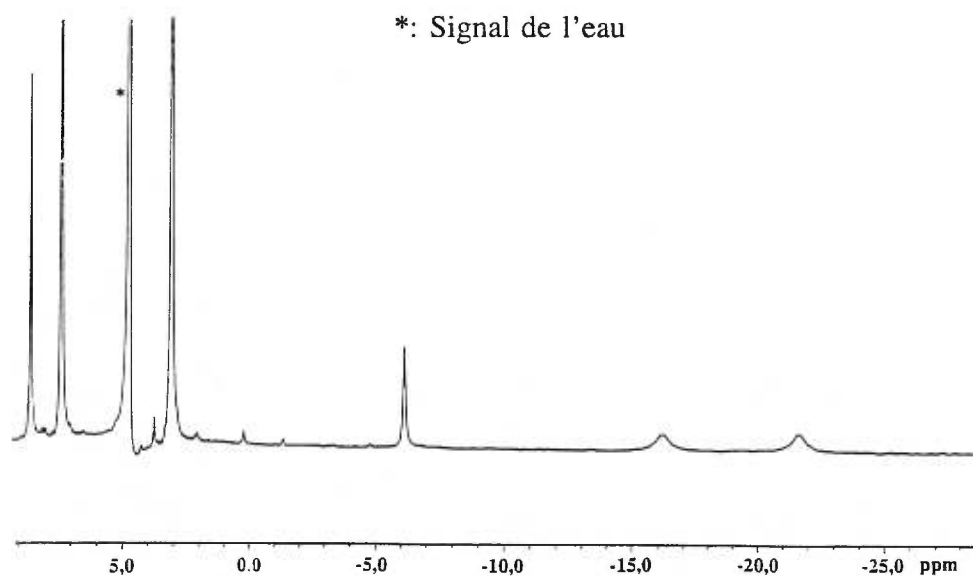
Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  du produit de la réaction à température ambiante du composé **2** avec un excès d'imidazolium.

**Figure 5.4**

$^1\text{H}$  des cristaux dans le  $\text{D}_2\text{O}$  (Fig. 5.5) montre uniquement les signaux de l'espèce *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$  en plus de ceux des contre-ions imidazolium et de  $\text{Me}_4\text{N}^+$ . Il y a donc introduction de deux imidazoles et expulsion de la purine, mais cette fois-ci, il ne reste plus de  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})]^-$ . On obtient le même résultat lorsque la manipulation est effectuée avec le 1-méthylimidazole à la place de l'imidazole.

Par conséquent, bien qu'Anderson ait réussi à produire des complexes mixtes par réaction de purines avec  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ , il ne semble pas que la chose soit possible en introduisant un imidazole dans un composé de purine. La basicité beaucoup plus grande





Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  du produit de la réaction avec chauffage du composé **2** avec un excès d'imidazolium.

**Figure 5.5**

de l'imidazole semble conduire à un déplacement de la purine.

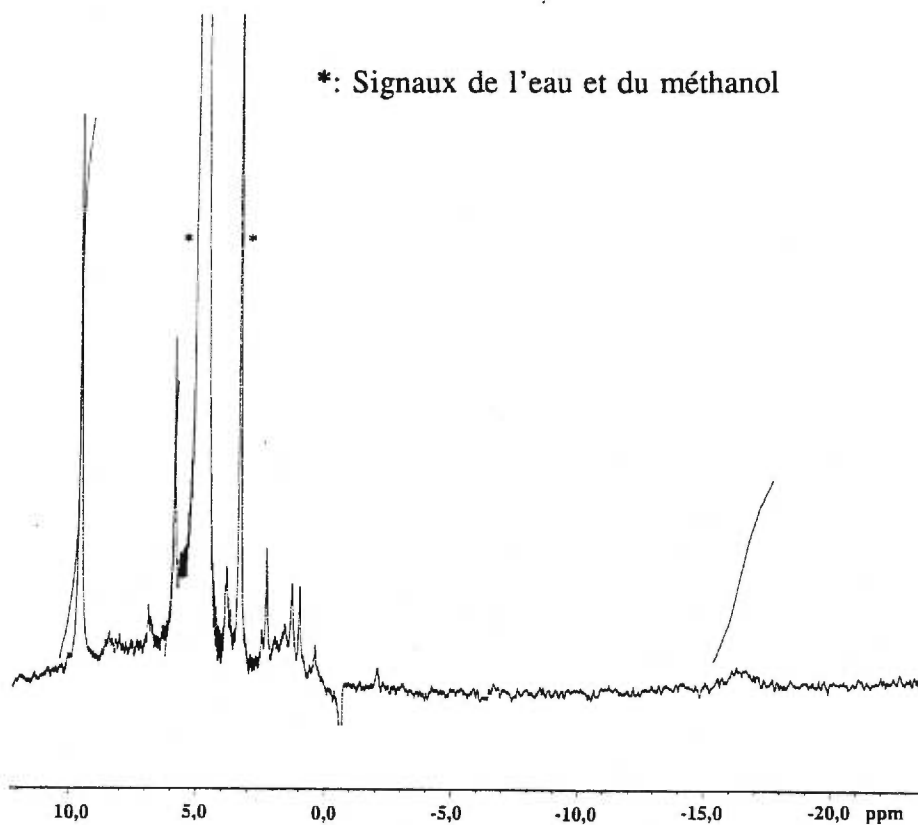
#### 5.4 PRÉPARATION ET STRUCTURE DES COMPOSÉS *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) et *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8)

Suite aux résultats obtenus avec les imidazoles, nous avons cherché à déterminer s'il serait possible d'introduire une seconde molécule de purine dans la sphère de

coordination sans déplacer l'autre. Dans un premier temps, les conditions vigoureuses menant à la préparation de  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ont été utilisées.

Le composé *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (7) est obtenu sous forme d'une poudre orangée en mettant à reflux  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  activé dans le méthanol en présence de 2 équivalents de 9-méthylhypoxanthine pendant 2 h. L'analyse élémentaire du composé correspond à  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mais ne permet pas de faire la différence avec  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Lorsque cette poudre est dissoute dans l'eau, on obtient après 24 h des cristaux orangés et la diffraction des rayons X (voir ci-dessous) indique qu'il s'agit du composé *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (8).

Un spectre RMN  $^1\text{H}$  a pu être enregistré pour le composé 7 dans  $\text{D}_2\text{O}$  (Fig. 5.6), mais il est de qualité assez médiocre car le composé est très peu soluble. On voit un signal large à -16,5 ppm attribuable au proton H8, alors qu'un signal fin de même intégration à 5,9 ppm est attribué au proton H2. Finalement, un signal fin à 9,6 ppm ayant une intensité triple est associé au groupement méthyle de la purine. On ne retrouve pas de signal pour le méthanol coordonné, mais seulement un signal à 3,3 ppm pour le méthanol libre. L'espèce présente dans  $\text{D}_2\text{O}$  est donc vraisemblablement *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , celle qui est présente dans le solide 8, où les deux purines sont équivalentes<sup>2</sup> par symétrie. Cependant, il n'a pas été possible de le confirmer en faisant le spectre des cristaux de *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , car une fois sous sa forme cristallisée, le composé 8 est complètement insoluble. Nous croyons que le complexe 7 mis en solution contenait l'espèce *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$  et que



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **7** dans une solution fraîche de  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Figure 5.6**

l'absence du signal pour le méthanol coordiné dans le spectre RMN résulte de la substitution rapide par  $\text{D}_2\text{O}$ , comme c'est le cas dans les composés contenant un méthanol coordiné *cis* à une purine, discutés aux chapitres précédents.

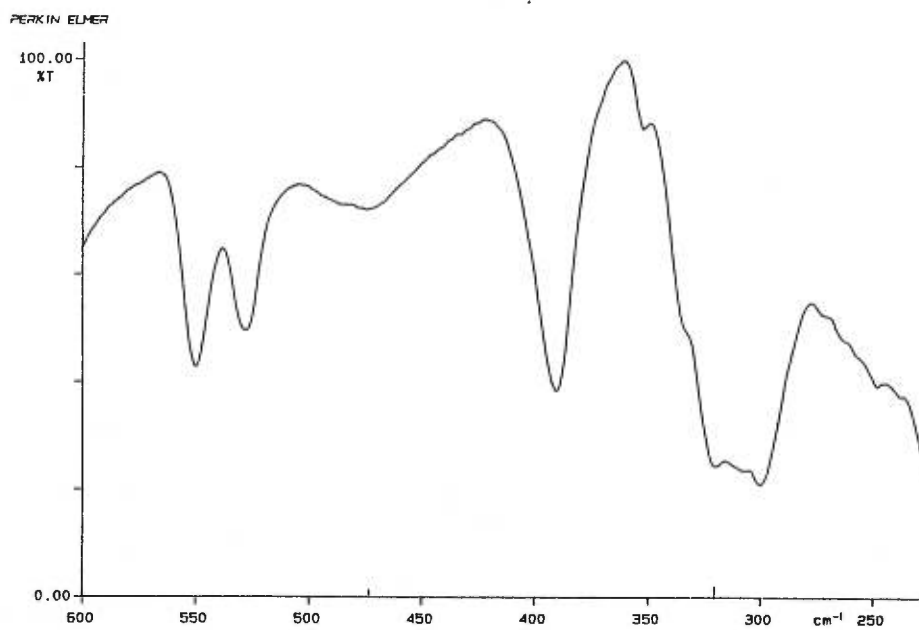
La très grande ressemblance des spectres infrarouges des composés **7** et **8** entre 4000 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  appuie l'hypothèse ci-dessus à l'effet que les composés ont la même stéréochimie. La seule différence notable est la bande à 1025  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **7**, pouvant correspondre à une élancement  $\nu(\text{C-O})$  du méthanol coordiné, qui est absente pour le composé **8**. Les données principales des spectres infrarouges sont réunies au Tableau

5.2. Entre 600 et 250  $\text{cm}^{-1}$ , on note que le spectre du composé **8** (Fig. 5.8) semble beaucoup mieux défini que celui du composé **7** (Fig. 5.7). On remarque dans le spectre du composé **8** trois signaux dus aux vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$  à 295, 318 et 329  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est en accord avec ce qu'on attend pour cette symétrie. Le spectre du composé **7** montre deux bandes mal définies et larges à 300 et 321  $\text{cm}^{-1}$ . On retrouve une vibration  $\nu(\text{Ru-N})$  à 279  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **8**, qui n'est pas bien définie dans le spectre du composé **7**. On retrouve pour les deux composés une large vibration  $\nu(\text{Ru-O})$  à 467  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **8** et à 473  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **7**. On observe trois bandes associées aux modes de vibration de la 9-méthylhypoxanthine<sup>63</sup> à 553, 528 et 390  $\text{cm}^{-1}$ , dont deux (celles à 553 et 390  $\text{cm}^{-1}$ ) semblent légèrement dédoublées. Ces bandes se retrouvent également dans le spectre du composé **7** (550, 527 et 390  $\text{cm}^{-1}$ ). On ne remarque pratiquement pas de différence entre les positions des vibrations  $\nu(\text{Ru-Cl})$ ,  $\nu(\text{Ru-N})$  et  $\nu(\text{Ru-O})$  de ces complexes *fac* et celles des complexes *mer,cis* vus aux chapitres précédents.

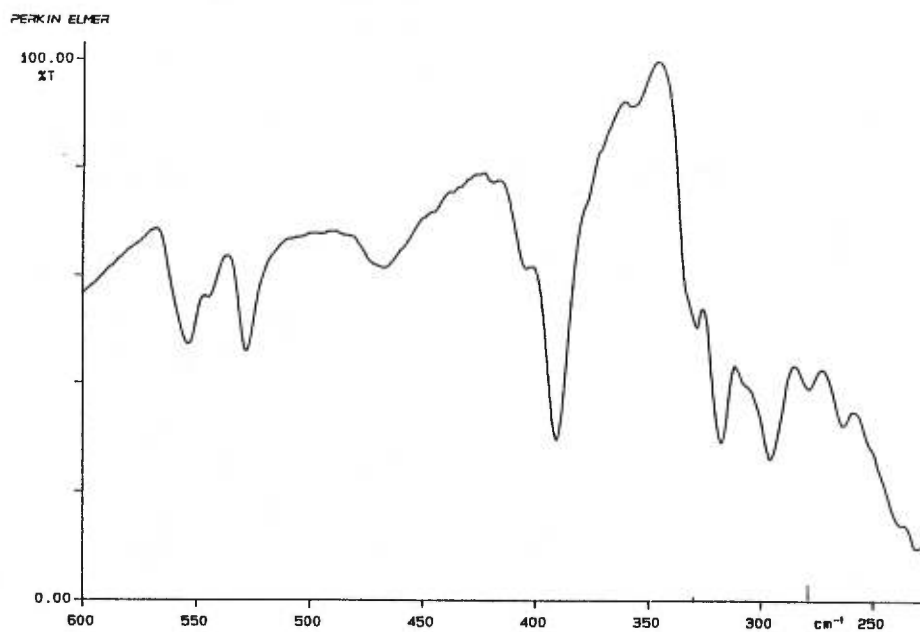
On a donc réussi à introduire deux purines, mais le changement de stéréochimie (*mer,cis*  $\rightarrow$  *fac*) indique que dans les conditions vigoureuses de la réaction il s'est probablement formé plusieurs espèces intermédiaires et que la réaction aboutit au produit le plus insoluble. Une réaction similaire a été tentée avec l'isocaféine, mais aucune espèce n'a pu être isolée vu la plus grande solubilité des complexes de ce ligand.

#### 5.4.1 Structure cristalline du *fac*- $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Les cristaux orangés apparaissent après environ 24 h lorsque le composé **7** est



Spectre infrarouge du composé 7.

**Figure 5.7**

Spectre infrarouge du composé 8.

**Figure 5.8**

**Tableau 5.2** Principales bandes infrarouges ( $\text{cm}^{-1}$ ) des composés 7 et 8.

COMPOSÉS	7	8	(Voir page xxv)
	1025 mL	—	v(C-O)
	473 mL	467 mL	v(Ru-O)
	---	329 mL	v(Ru-Cl)
	321 F	318 FL	
	300 FL	295 FL	
	—	279 m	v(Ru-N)

L: large      f: faible      m: moyenne      F: forte

laissé dans l'eau. Les paramètres de Niggli de la maille réduite déterminée au diffractomètre ont clairement indiqué un réseau primitif orthorhombique. La symétrie de Laue (mmm) et les absences systématiques ( $hk0$ ,  $h \neq 2n$ ;  $h0l$ ,  $l \neq 2n$ ;  $0kl$ ,  $k \neq 2n$ ) identifiaient sans ambiguïté le groupe d'espace  $Pbca$ . Les données cristallographiques sont résumées au Tableau 5.3.

Une diminution de 7,3% des intensités a été observée pendant l'enregistrement des données, due à la décomposition du cristal. Un ensemble de 7620 réflexions a été collecté dans les octants  $hkl$  et  $hk\bar{l}$ . Elles ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille 10 x 10 x 10, domaine de transmission: 0,121-0,813) et moyennisées à 3813 réflexions ( $R_{\text{int}}$ : 0,081), desquelles 2649 étaient observées ( $I > 3\sigma(I)$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont été appliquées.

Les huit atomes de Ru ont été localisés sur un équipoint général. Les autres atomes ont été trouvés dans la carte  $\Delta F$ . Tous les atomes, exception faite des hydrogènes,

**Tableau 5.3** *Données cristallographiques pour fac-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 2H<sub>2</sub>O.*

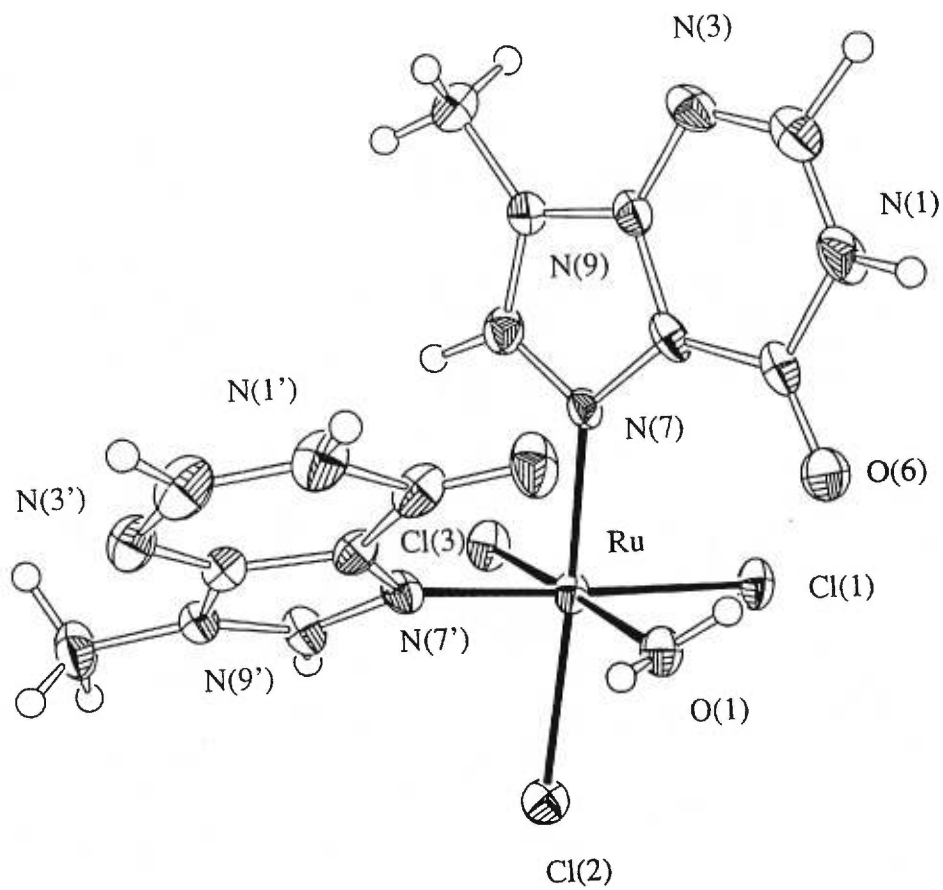
Formule	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Ru
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	561,75
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	<i>Pbca</i>
a, Å	13,990(6)
b, Å	15,660(3)
c, Å	18,371(3)
α, β, γ, °	90
V, Å <sup>3</sup>	4025(2)
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,854
Z	8
Radiation, λ (Å)	CuKα <sub>1</sub> , 1,54056
F(000)	2248
μ, cm <sup>-1</sup>	106,2
Dimension du cristal, mm	0,01 x 0,27 x 0,54
2θ max, °	140
No. de réflexions mesurées	7620
No. de réflexions indépendantes	3813
No. de réflexions observées	2649
Variation des standards, %	7,3
T, K	213
R <sup>a</sup>	0,038
wR <sup>a</sup>	0,039
S	1,48

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum(|F_o|), wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$$

ont été affinés en mode anisotrope par NRCVAX.<sup>48</sup> Les atomes d'hydrogène ont été trouvés dans la carte  $\Delta F$  et affinés en mode isotrope quelques cycles, puis fixés. Le fond continu trouvé dans la carte  $\Delta F$  final est sous  $\pm 0,5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,5-1,0| \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  demeurent près de l'atome de Ru. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe III (Tableau S6-1).

Le motif asymétrique consiste en un octaèdre *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (Fig. 5.9) et deux molécules d'eau de cristallisation. Les distances et les angles sont donnés au Tableau 5.4. Les angles entre liaisons *trans* sont compris entre 174,7(1)° et 176,9(1)°, alors que les angles *cis* sont dans l'intervalle 85,1(1)-94,6(1)°. Ces écarts sont semblables à ceux qu'on a observés aux chapitres précédents. Les distances Ru-N (2,076(5) et 2,070(5) Å) et Ru-Cl (2,331(2), 2,360(2) et 2,396(2) Å) sont semblables à celles trouvées dans les composés des chapitres précédents (Ru-N: 2,032(7)-2,096(6) Å; Ru-Cl: 2,299(3)-2,388(2) Å). On peut remarquer que les liaisons Ru-Cl des ligands chloro *trans* aux purines (2,360(2) et 2,396(2) Å) sont légèrement plus longues que celle du ligand chloro *trans* à la molécule d'eau coordonnée (2,331(2) Å). Cet effet a également été observé pour le complexe [RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(Solvant)]<sup>-</sup> (Chapitre 3, section 3.4). La distance Ru-O (2,046(4) Å) est légèrement plus petite que celles trouvées dans d'autres systèmes de Ru(III) contenant des molécules de méthanol ou d'eau coordonnées (2,053(3)-2,142(6) Å, voir chapitres 3 et 4 de cette thèse).<sup>72</sup> Les distances et les angles (Tableau 5.4) ne diffèrent que très peu entre les deux ligands 9-méthylhypoxanthine et sont semblables à ceux des autres complexes décrits auparavant. Comme pour les complexes des chapitres précédents, les angles Ru-N(7)-C(5) (133,1(4)° et 132,3(4)°) et Ru-N(7)-C(8) (122,3(4)°





Dessin ORTEP de l'octaèdre *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].

**Figure 5.9**

**Tableau 5.4** Principales distances (Å) et angles (°) pour *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 2H<sub>2</sub>O.

Ru-Cl(1)	2,360(2)	N(7)-C(8)	1,320(8)
Ru-Cl(2)	2,396(2)	C(8)-N(9)	1,353(8)
Ru-Cl(3)	2,331(2)	N(9)-C(9)	1,457(9)
Ru-O(1)	2,048(4)	N(1')-C(2')	1,357(9)
Ru-N(7)	2,076(5)	N(1')-C(6')	1,397(8)
Ru-N(7')	2,069(5)	C(2')-N(3')	1,308(9)
N(1)-C(2)	1,350(9)	N(3')-C(4')	1,360(8)
N(1)-C(6)	1,405(8)	C(4')-C(5')	1,369(9)
C(2)-N(3)	1,295(9)	C(4')-N(9')	1,366(8)
N(3)-C(4)	1,350(8)	C(5')-C(6')	1,460(9)
C(4)-C(5)	1,389(9)	C(5')-N(7')	1,392(8)
C(4)-N(9)	1,355(8)	C(6')-O(6')	1,214(8)
C(5)-C(6)	1,427(9)	N(7')-C(8')	1,326(8)
C(5)-N(7)	1,398(7)	C(8')-N(9')	1,324(8)
C(6)-O(6)	1,234(8)	N(9')-C(9')	1,472(8)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	94,56(6)	Ru-N(7)-C(5)	133,1(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	90,31(6)	Ru-N(7)-C(8)	122,3(4)
Cl(1)-Ru-O(1)	86,28(12)	C(5)-N(7)-C(8)	104,6(5)
Cl(1)-Ru-N(7)	89,21(14)	N(7)-C(8)-N(9)	113,4(5)
Cl(1)-Ru-N(7')	176,92(14)	C(4)-N(9)-C(8)	106,3(5)

Tableau 5.4 (suite)

Cl(2)-Ru-Cl(3)	91,12(6)	C(4)-N(9)-C(9)	126,9(5)
Cl(2)-Ru-O(1)	85,09(13)	C(8)-N(9)-C(9)	126,9(5)
Cl(2)-Ru-N(7)	175,94(15)	C(2')-N(1')-C(6')	128,0(5)
Cl(2)-Ru-N(7')	88,44(14)	N(1')-C(2')-N(3')	123,8(6)
Cl(3)-Ru-O(1)	174,68(13)	C(2')-N(3')-C(4')	111,6(5)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,37(14)	N(3')-C(4')-C(5')	129,1(6)
Cl(3)-Ru-N(7')	90,31(14)	N(3')-C(4')-N(9')	124,3(6)
O(1)-Ru-N(7)	93,66(18)	C(5')-C(4')-N(9')	106,5(5)
O(1)-Ru-N(7')	93,31(18)	C(4')-C(5')-C(6')	119,1(5)
N(7)-Ru-N(7')	87,77(19)	C(4')-C(5')-N(7')	109,0(5)
C(2)-N(1)-C(6)	125,1(5)	C(6')-C(5')-N(7')	131,8(6)
N(1)-C(2)-N(3)	125,4(6)	N(1')-C(6')-C(5')	108,3(5)
C(2)-N(3)-C(4)	112,5(6)	N(1')-C(6')-O(6')	121,4(6)
N(3)-C(4)-C(5)	127,3(6)	C(5')-C(6')-O(6')	130,3(6)
N(3)-C(4)-N(9)	125,2(6)	Ru-N(7')-C(5')	132,3(4)
C(5)-C(4)-N(9)	107,4(5)	Ru-N(7')-C(8')	123,4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119,2(5)	C(5')-N(7')-C(8')	104,3(5)
C(4)-C(5)-N(7)	108,3(5)	N(7')-C(8')-N(9')	113,0(5)
C(6)-C(5)-N(7)	132,4(6)	C(4')-N(9')-C(8')	107,2(5)
N(1)-C(6)-C(5)	110,3(6)	C(4')-N(9')-C(9')	125,1(5)
N(1)-C(6)-O(6)	119,3(6)	C(8')-N(9')-C(9')	127,4(5)
C(5)-C(6)-O(6)	130,4(6)		

et  $123,4(4)^\circ$ ) sont inégaux à cause des groupements carbonyles des purines qui sont près des autres ligands dans l'octaèdre.

Le système à deux cycles du ligand 9-méthylhypoxanthine "prime" est plan à un écart maximum de  $0,019(7)$  Å (Annexe III, Tableau S6-6). Même le Ru reste près du plan ( $0,011(7)$  Å). L'autre molécule de 9-méthylhypoxanthine est plus déformée. Le cycle imidazole est plan à un écart maximum de  $0,007(8)$  Å. Dans le cycle pyrimidine la distorsion vient principalement de l'atome C(6) ( $0,031(8)$  Å) et elle est probablement la conséquence d'un pont hydrogène fort entre l'atome O(6) de la purine et l'eau coordonnée O(1). L'atome O(6) est déplacé de  $0,148(9)$  Å du plan de la pyrimidine, comparativement à  $0,016(8)$  Å pour la molécule "prime", qui ne participe pas à ce type de pont hydrogène.

Les angles de torsion Cl(1)-Ru-N(7)-C(5) et O(1)-Ru-N(7)-C(5), de  $-58,1(5)$  et  $28,1(5)^\circ$  respectivement (Annexe III, Tableau S6-8), indiquent que la molécule "non-prime" est décalée par rapport aux liaisons Ru-Cl(1) et Ru-O(1), mais plus près de O(1). Pour la molécule "prime", les angles de torsion O(1)-Ru-N(7')-C(5') et N(7)-Ru-N(7')-C(5') sont de  $41,0(5)$  et  $-52,5(6)^\circ$  respectivement. Donc la purine est en conformation décalée, entre O(1) et N(7), mais un peu plus près de O(1).

Il est à noter que le pont hydrogène entre l'eau coordonnée O(1) et l'atome O(6) du groupement carbonyle est très fort (séparation  $O(1)\cdots O(6) = 2,587(6)$  Å). Par contre, dans la série de complexes de la 9-méthylhypoxanthine, on observe pour la première fois qu'un ligand ("prime") ne fait aucun lien hydrogène intramoléculaire par l'intermédiaire de son groupement carbonyle.

Une vue stéréo de la maille est montrée à la figure 5.10a. Les octaèdres sont

regroupés en couches parallèles à la face *ab* et d'épaisseur d'environ  $c/2$ . Dans les couches, les purines "primes" sont à peu près parallèles à la face *ab*, alors que les autres font grossièrement face au plan *bc*. La connectivité entre octaèdres consécutif selon *b* est établie *via* des ponts hydrogène N(1)-H...Cl. Les distances entre les atomes d'azote et de chlore (N(1)...Cl(1)<sup>iii</sup> = 3,227(5) Å, N(1')...Cl(2)<sup>iv</sup> = 3,218(5) Å) sont typiques pour ce type de lien hydrogène (Tableau 5.5).<sup>79</sup> À la figure 5.10b, on a ajouté les molécules d'eau de cristallisation. Elle forment des séquences de ponts hydrogène O(1)...O(2)...N(3') et O(1)...O(2)...O(3)...N(3) avec les molécules d'eau de cristallisation et les atomes N(3) des purines, établissant ainsi une liaison entre les octaèdres de couches différentes.

## 5.5 ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS 1, 2 ET 3 AVEC QUELQUES PURINES

On a tenté de voir s'il était possible d'introduire une seconde purine dans des conditions plus douce. On a donc examiné par RMN <sup>1</sup>H les réactions de [RuCl<sub>3</sub>L(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (L = 9-méthylhypoxanthine (1) et isocaféine (3)) et [RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>-</sup> (2) avec quelques purines dans l'eau à température ambiante. En utilisant les oxopurines inosine et isocaféine, on introduisait un ligand de basicité égale ou voisine à celle de la purine déjà présente dans le complexe, en espérant éviter la substitution notée avec l'imidazole. La 6-diméthylaminopurine (ou N,N-diméthyladénine, DMAD) est une purine de basicité semblable, pour laquelle des

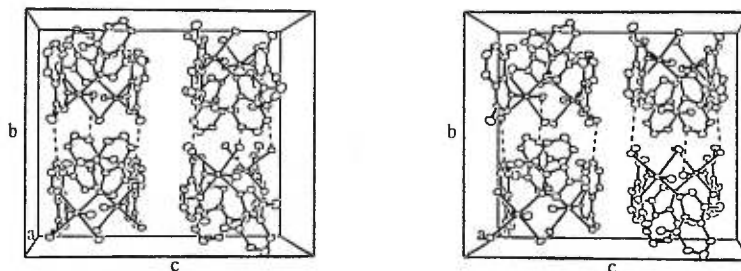
**Tableau 5.5** Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ .

<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
O(1)-H(O1a)···O(6)	1,77	2,587(6)	151
O(1)-H(O1b)···O(2) <sup>i</sup>	1,90	2,651(7)	165
O(2)-H(O2a)···N(3') <sup>v</sup>	2,13	2,863(7)	155
O(2)-H(O2b)···O(3) <sup>ii</sup>	1,70	2,762(7)	170
O(3)-H(O3a)···N(3)	1,90	2,853(8)	158
N(1)-H(1)···Cl(1) <sup>iii</sup>	2,55	3,227(5)	130
N(1')-H(1')···Cl(2) <sup>iv</sup>	2,46	3,218(5)	172

A···B···C

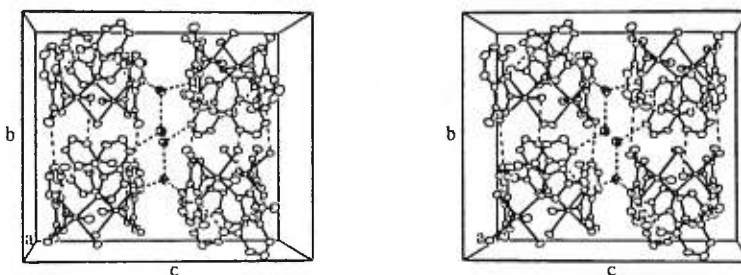
Ru-O(1)···O(6)	105,5(2)
Ru-O(1)···O(2) <sup>i</sup>	124,2(2)
O(6)···O(1)···O(2) <sup>i</sup>	118,4(2)
O(1) <sup>vi</sup> ···O(2)···O(3) <sup>ii</sup>	110,1(2)
O(1) <sup>vi</sup> ···O(2)···N(3') <sup>v</sup>	81,9(2)
O(3) <sup>ii</sup> ···O(2)···N(3') <sup>v</sup>	118,2(2)
O(2)···O(3) <sup>ii</sup> ···N(3) <sup>ii</sup>	123,6(3)
Ru <sup>iii</sup> -Cl(1) <sup>iii</sup> ···N(1)	94,8(1)
Ru <sup>iv</sup> -Cl(2) <sup>iv</sup> ···N(1')	122,6(1)

Code de symétrie: (i) 1/2-x, y-1/2, z-1; (ii) x, 3/2-y, 1/2+z; (iii) -x, 1/2+y, 1/2-z;  
(iv) 1/2-x, 1/2+y, z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) 1/2-x, 1/2+y, z+1.



Vue ORTEP stéréo de la maille du composé  $fac\text{-}[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sans les molécules d'eau de cristallisation).

**Figure 5.10a**



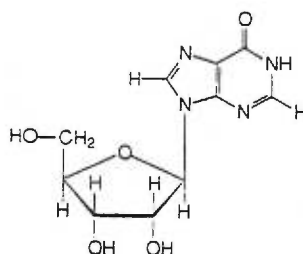
Vue ORTEP stéréo illustrant les ponts hydrogène des molécules d'eau de cristallisation dans la maille du composé  $fac\text{-}[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(2) et O(3) des molécules d'eau de cristallisation.

**Figure 5.10b**

complexes mixtes ont déjà été observés par Anderson.<sup>22</sup>

### 5.5.1 Inosine

Ce nucléoside (Fig. 5.11) contenant la purine hypoxanthine fut choisi en raison de sa solubilité dans l'eau. Pour favoriser le plus possible la réactivité, l'étude a été menée avec une solution contenant un maximum d'inosine.



Molécule d'inosine.

**Figure 5.11**

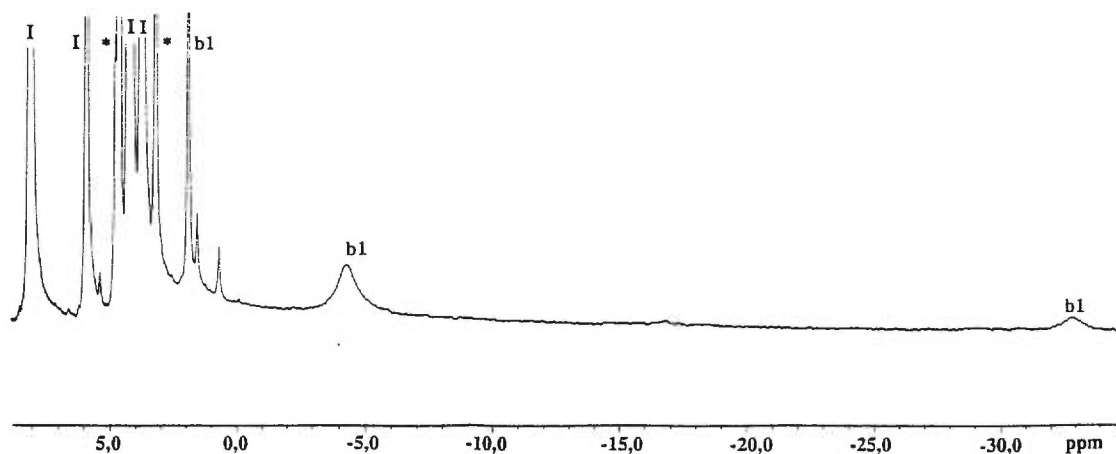
#### i- Composé 1 ([RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>])

Le spectre RMN <sup>1</sup>H a été enregistré en fonction du temps pour une solution de **1** contenant 10 équivalents d'inosine. Les couplages entre les protons du ribose de l'inosine ne sont malheureusement pas observés, même pour le ligand libre. Cela est en fait dû aux conditions d'acquisition des spectres, notamment au délai de relaxation utilisé pour l'obtention de spectres paramagnétiques. Le spectre de la solution fraîche (Fig. 5.12) contient les signaux de l'inosine libre: deux signaux à 8,3 et 8,2 ppm pour les protons H8 et H2 de la purine, trois signaux à 6,0, 4,4 et 4,3 ppm pour les protons du cycle ribose et un signal d'intensité double à 3,9 ppm pour le méthylène du groupe CH<sub>2</sub>OH. On



\*: Signaux de l'eau et du méthanol

I: Signaux de l'inosine libre



Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **1** dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence d'un excès d'inosine.

**Figure 5.12**

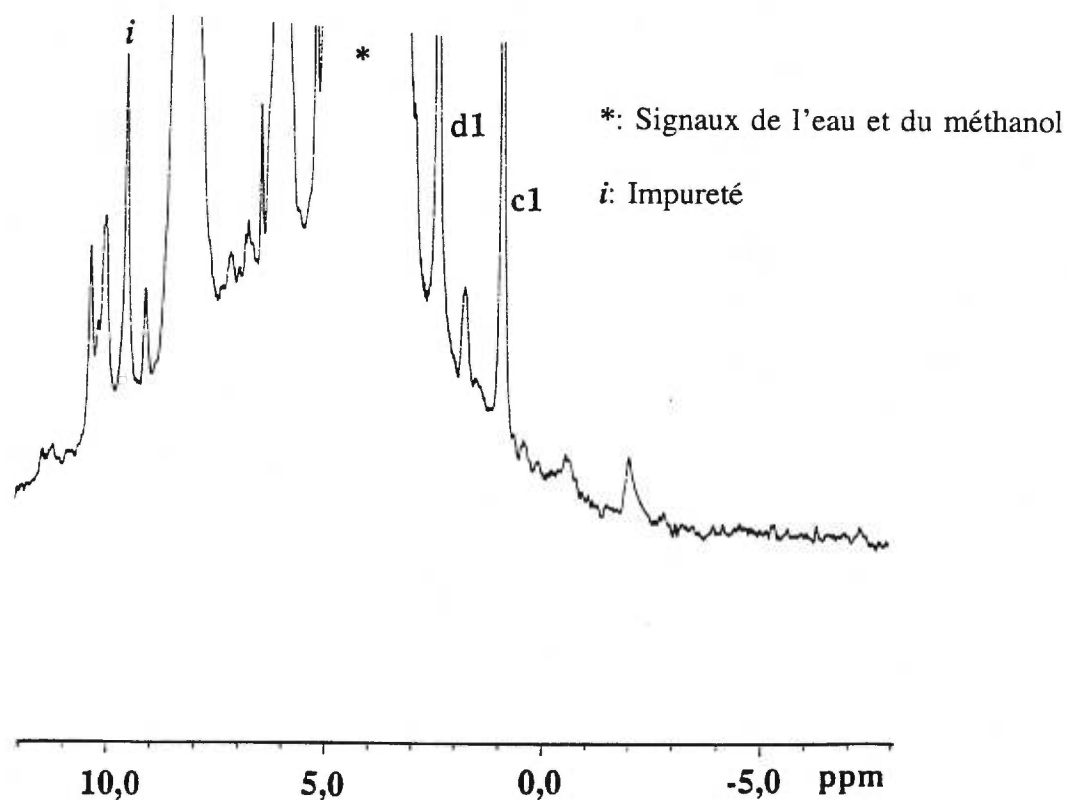
trouve en outre les signaux de l'espèce **b1** à 2,0, -4,7 et -32,7 ppm, et une autre série de petits signaux à 9,6 et 5,7 et -16,5 ppm dus à une impureté de  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

Au cours des deux premières heures, les signaux de **c1** à 0,79 et  $\sim$ -30,0 ppm augmentent et après 2 h, ils sont dans un rapport de 1:1 avec ceux de **b1**. On ne remarque toujours pas de signaux susceptibles d'indiquer la présence d'inosine coordonnée.

Après 24 h, l'espèce **b1** est à peu près disparue, l'espèce **c1** est nettement majoritaire et des signaux à 2,5 et -24,0 ppm commencent à apparaître pour l'espèce triaqua **d1**. Après 47 h, les espèces **c1** et **d1** sont dans un rapport d'environ 1:2 et il

apparaît deux nouveaux signaux vers -10,0 ppm qui pourraient être attribués à une espèce contenant deux purines.

Après 76 h l'aquation a peu progressé. Par contre, on note clairement à 11,3, 10,3, 9,5, -0,5 et -2,0 ppm, ainsi que dans la région de 7,5 ppm, de nouveaux signaux pouvant être attribués à des espèces contenant deux purines. Les nouveaux signaux vers 10,0 et 7,5 ppm sont dans la même zone que ceux attribués à l'espèce  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Après 142 h, les espèces **c1** et **d1** sont dans un rapport ~1:1. On peut voir (Fig. 5.13) des signaux à 10,4, 10,0, 9,1, 7,2, 6,8, 6,5, -0,5 et -2,0 ppm



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence d'un excès d'inosine après

142 h.

**Figure 5.13**

pouvant être attribués à des espèces contenant deux purines, dont l'intensité a augmenté par rapport à celle des produits d'aquation. Le taux de conversion reste cependant très faible (~10%) et il se forme plusieurs espèces que nous n'avons pas tenté d'identifier. On peut cependant affirmer que le composé **1** n'a pas réagi dans sa forme de départ (**b1**), mais que c'est avec l'apparition des dérivés diaqua (**c1**) ou triaqua (**d1**) que la réaction a débuté.

## ii- Composé 3 ( $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ )

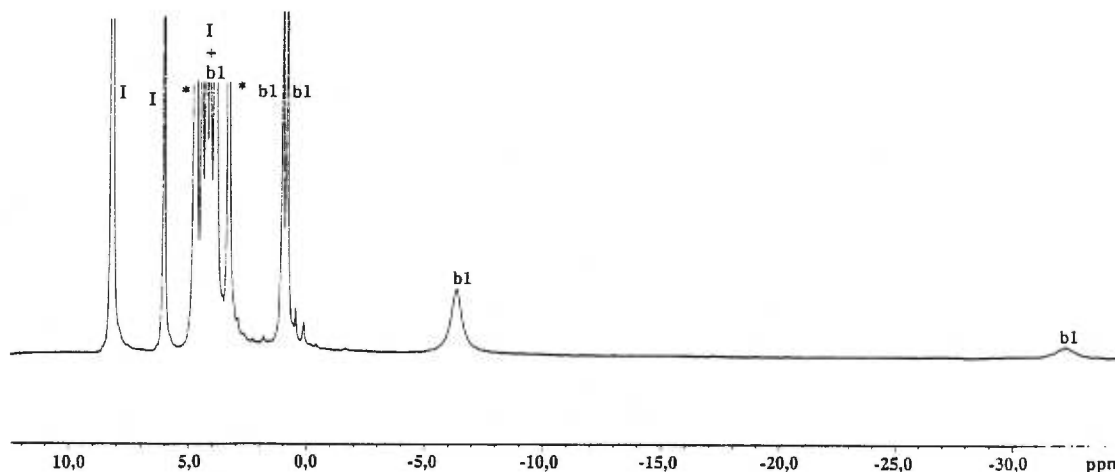
L'évolution d'une solution de  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**3**) dans l'eau en présence de 5 équivalents d'inosine a été suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre de la solution fraîche (Fig. 5.14) donne les signaux de l'inosine libre, ainsi que ceux de **b1** à 4,2, 1,1, 0,9, -6,3 et -32,0 ppm.

Après 1 h, on note la présence de l'espèce diaqua **c1** au moyen des signaux à 0,5 et 0,2 ppm, alors qu'un petit signal à 1,7 ppm suggère un début de troisième aquation.

Après 24 h, l'allure du spectre est complètement changée. L'espèce **b1** a disparu et l'espèce **c1** est maintenant minoritaire (proportion de 1:2) par rapport au composé de troisième aquation **d1**, dont on voit les signaux caractéristiques à 1,7, 1,2 et -25,0 ppm. On remarque également plusieurs nouveaux signaux à 10,0, 9,6, 9,4, 8,9, 8,8, 7,7, 6,9, 6,7, -0,4 et -2,1 ppm pouvant être attribués à des espèces contenant l'inosine coordonnée. Le signal à -25,0 ppm est beaucoup plus gros que s'il s'agissait simplement du proton H8 de **d1**, laissant supposer que le proton H8 d'au moins une autre espèce contenant de l'inosine coordonnée apparaît au même endroit. On aperçoit également quelques signaux

\*: Signal de l'eau et du méthanol

I: Signaux de l'inosine libre

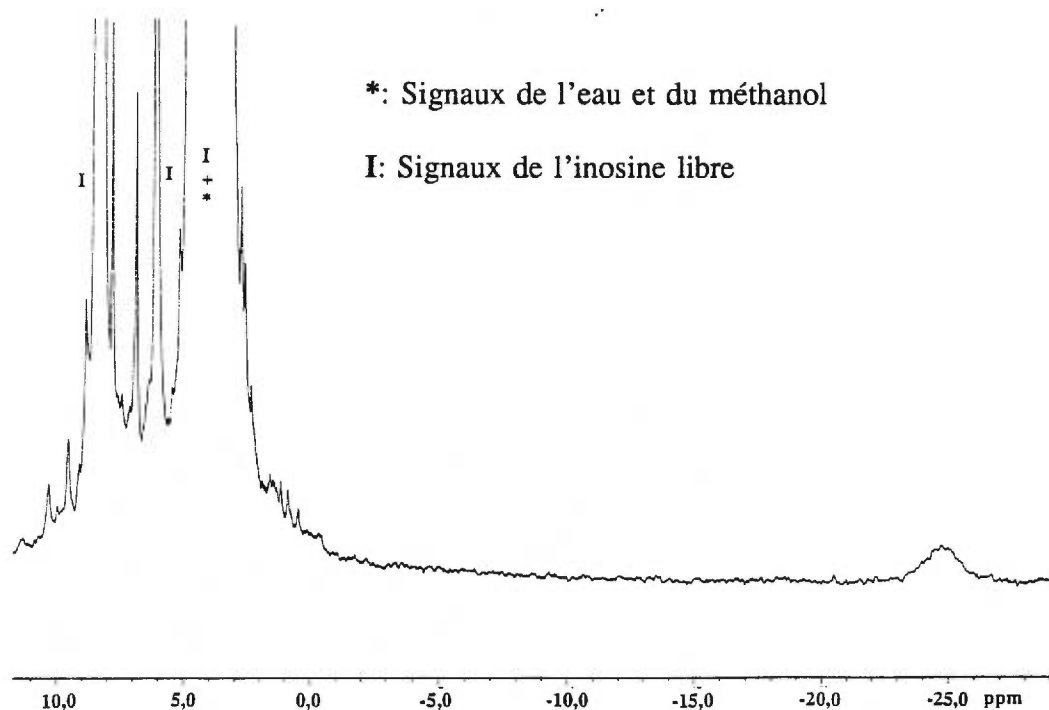


Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **3** dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence d'un excès d'inosine.

**Figure 5.14**

entre 2 et 3 ppm, mais il est difficile de dire s'il s'agit de la continuation de l'aquation ou de la formation de nouvelles espèces contenant l'inosine.

Après 120 h, le spectre (Fig. 5.15) montre que les signaux de **c1** et **d1** sont pratiquement disparus. On observe toujours à -25,0 ppm un signal attribuable à un proton H8 d'une purine, ainsi que les autres signaux observés après 24 h pour les nouvelles espèces. Ces signaux n'ont pas gagné en intensité au même degré, ce qui nous laisse supposer qu'il se forme plusieurs nouvelles espèces en même temps. On remarque trois nouveaux signaux d'intensité équivalente à celle des signaux des protons du cycle ribose



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **3** dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence d'un excès d'inosine après  
120 h.

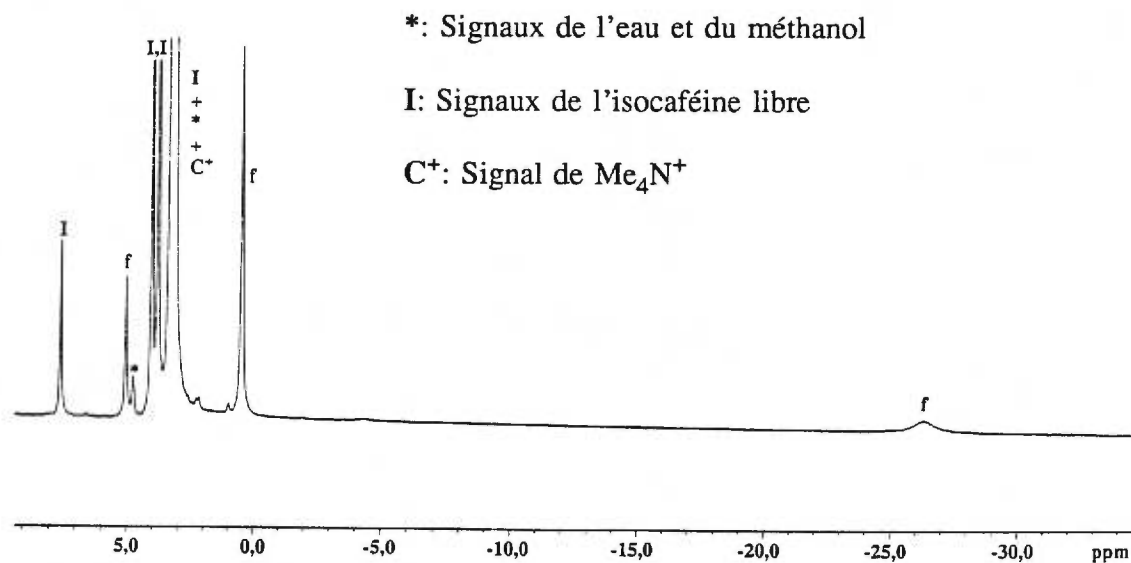
**Figure 5.15**

de l'inosine libre entre 3,5 et 4,1 ppm. Ceci laisse présager qu'il y a probablement plus d'une inosine qui se coordine au Ru. À ce point, il s'est donc formé des nouveaux composés contenant l'inosine et, probablement, l'isocaféine. La réaction semble se faire mieux qu'avec la 9-méthylhypoxanthine. Comme précédemment, on en arrive à la conclusion que les espèces réactives sont **c1** et **d1**. La présence des nombreux signaux forts dus à l'excès d'inosine dans la même région que ceux des nouvelles espèces gêne cependant l'interprétation des spectres.

### 5.5.2 Isocaféine

Pour éviter les inconvénients notés dans l'expérience précédente, on a effectué une expérience en utilisant l'isocaféine, qui présente moins de signaux que l'inosine, et on a utilisé un seul équivalent pour ne pas surcharger le spectre. De plus, le composé  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ , plus soluble, a été utilisé.

Au départ, on retrouve dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 5.16) les signaux de l'isocaféine libre à 7,6 (H8), 4,1 et 3,8 ppm ( $\text{CH}_3$ ), ainsi que ceux de  $[\text{RuCl}_4\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^-$  (f) à 0,5 ( $\text{CH}_3$ ), -26,2 (H8) et 5,1 ppm (H2). Des signaux à 3,4 ppm pour le méthanol libre



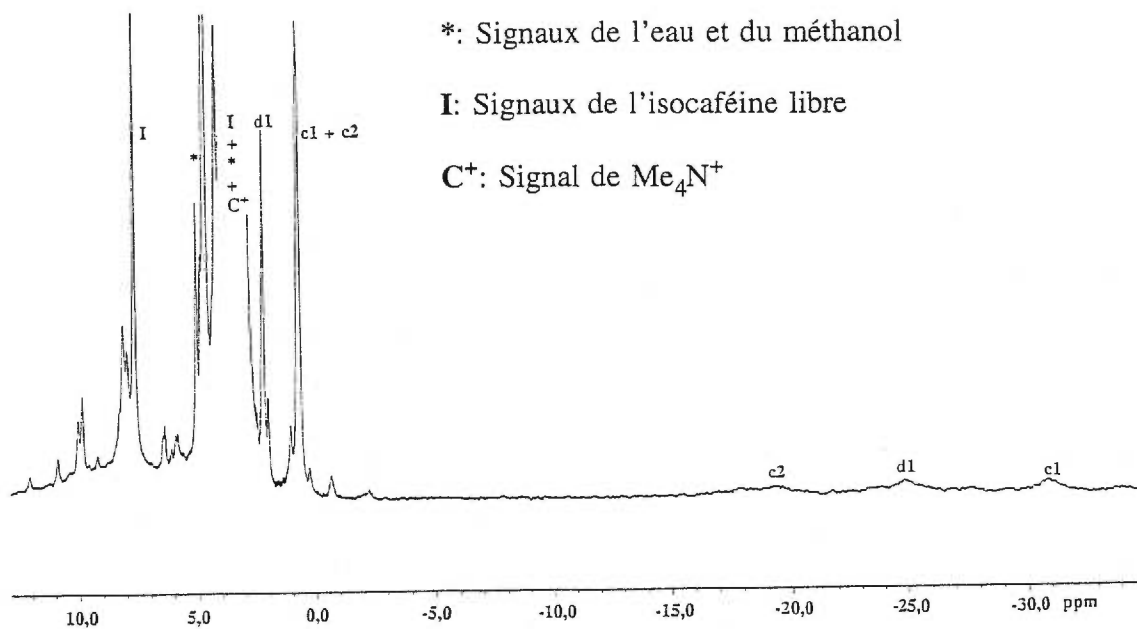
Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution fraîche du composé **2** dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence d'un équivalent d'isocaféine.

Figure 5.16

et à 3,2 ppm pour l'ion tétraméthylammonium masquent un des signaux méthyles de l'isocaféine libre. Après 1 h, on ne note aucun changement si ce n'est l'apparition d'un petit signal à 1,0 ppm pour les méthyles de **c1** et **c2**.

Après 24 h, les deux espèces diaqua **c1** et **c2**, vues au chapitre précédent, sont maintenant dans une proportion de 1:1 avec **b1**. Cependant, on aperçoit de nouveaux signaux à 10,0, 8,0 et 5,9 ppm pouvant être attribués à l'isocaféine dans une nouvelle espèce. Après 48 h, on n'observe pas de grand changement, mis à part le processus normal d'aquation qui continue.

Après 168 h (Fig. 5.17), en plus des signaux dus au processus d'aquation, on retrouve plusieurs nouveaux signaux dans la région entre 12 et 5 ppm, ainsi que des signaux à 4,3 -0,6 et -2,2 ppm, attribuables à des espèces contenant l'isocaféine. Avec le temps, ces signaux ne se modifient que légèrement. On peut donc en conclure que l'isocaféine se coordine probablement sur le complexe, et la région dans laquelle on aperçoit les nouveaux signaux laisse présager qu'il y a probablement plus qu'une purine sur le complexe. Comme pour l'inosine, on doit cependant attendre la deuxième aquation avant que l'on puisse apercevoir quelque chose. Les nouveaux signaux ne nous permettent pas de dire si on a obtenu un complexe mixte contenant l'isocaféine et la 9-méthylhypoxanthine ou si on a seulement des nouveaux complexes d'isocaféine sans 9-méthylhypoxanthine coordonnée. Cependant, les signaux entre 12 et 5 ppm nous laissent penser, par analogie avec la position des signaux du complexe  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , que les complexes contiennent probablement deux purines.



Spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **2** dans D<sub>2</sub>O en présence d'un équivalent d'isocaféine après 168 h.

**Figure 5.17**

### 5.5.3 N,N-Diméthyladénine

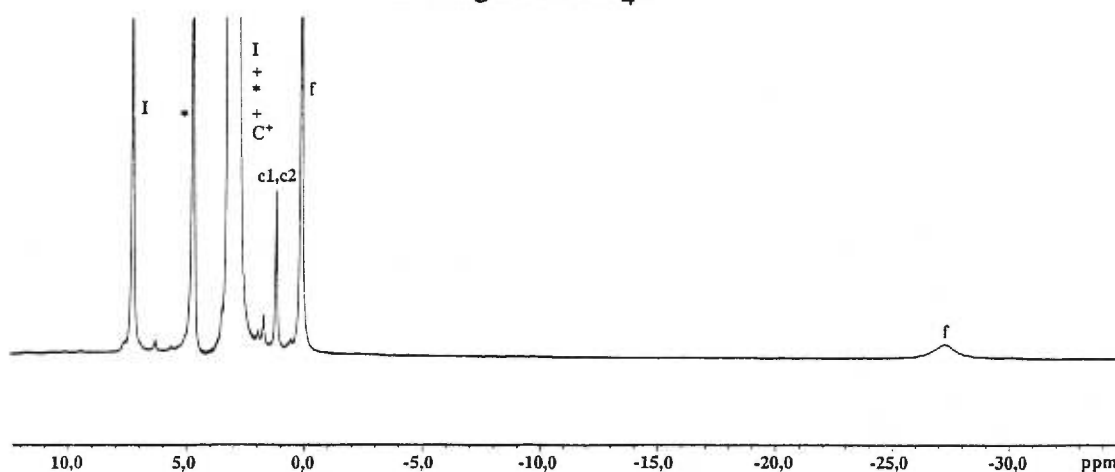
L'expérience de la section précédente a été reprise en utilisant cette fois la N,N-diméthyladénine. Au départ, on retrouve les signaux de la N,N-diméthyladénine libre à 7,4 (H2 et H8) et 2,9 ppm (CH<sub>3</sub>) ainsi que ceux de **f** à 0,2 (CH<sub>3</sub>) et -27,2 ppm (H8) (Fig. 5.18). Un petit signal vers 1,2 ppm est attribuable aux méthyles de **c1** et **c2**. Après 26 h (Fig. 5.19), on retrouve les signaux de **c1**, **c2** et **d1**, plusieurs nouveaux signaux entre 10 et 27 ppm, ainsi que quelques autres signaux nouveaux entre 5,5 et 8 ppm. Tous ces signaux appartiennent probablement à des nouvelles espèces contenant la



\*: Signaux de l'eau et du méthanol

I: Signaux de la N,N-diméthyladénine libre

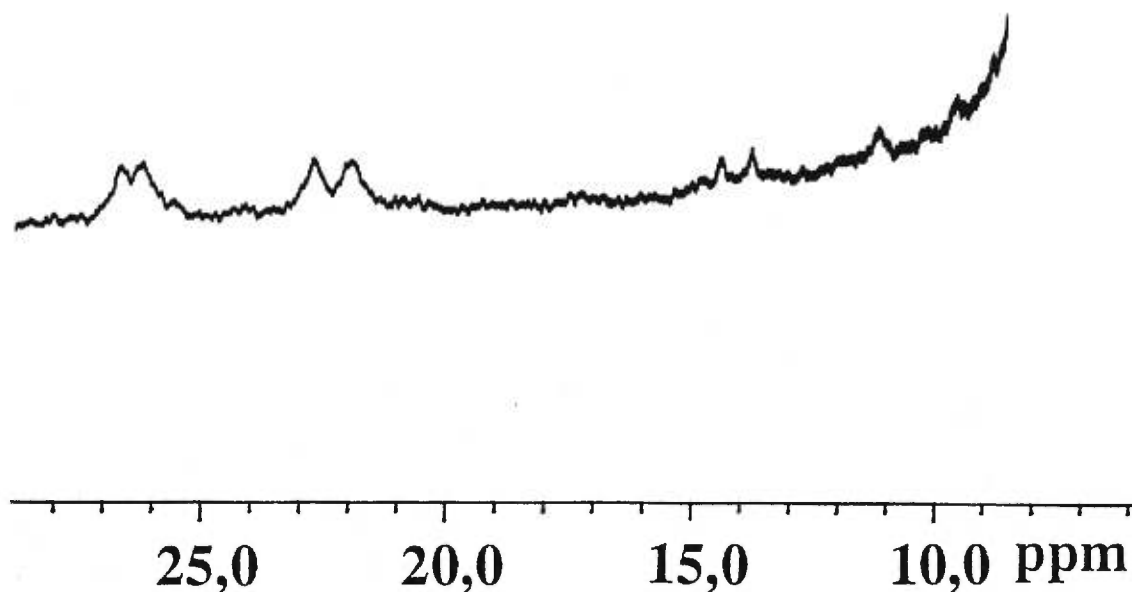
C<sup>+</sup>: Signal de Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>



Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution fraîche du composé **2** dans D<sub>2</sub>O en présence d'un équivalent de N,N-diméthyladénine.

**Figure 5.18**

N,N-diméthyladénine coordonnée. En faisant réagir un excès de N,N-diméthyladénine avec le complexe [RuCl<sub>4</sub>(Im)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dans D<sub>2</sub>O, Anderson a obtenu le complexe *mer,trans*-[RuCl<sub>3</sub>(Im)<sub>2</sub>(DMAD)]<sup>22</sup> qui, en solution dans D<sub>2</sub>O, donne des signaux RMN <sup>1</sup>H à 33 (N-CH<sub>3</sub>), 28 (N-CH<sub>3</sub>) et 14 (H8) ppm pour la N,N-diméthyladénine. Le signal de H2 n'est pas observé, probablement masqué sous un signal de N,N-diméthyladénine libre ou de solvant. La région concernée par les changements dans nos spectres (entre 10 et 27 ppm) est donc la même que celle où Anderson a aperçu les signaux de la N,N-diméthyladénine coordonnée. En se basant sur ces résultats, on peut attribuer les quatre



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **2** dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence d'un équivalent de  $\text{N,N}$ -diméthyladénine après 26 h.

**Figure 5.19**

signaux observés entre 27 et 21 ppm aux groupements méthyles de deux  $\text{N,N}$ -diméthyladénine coordonnées, alors que les deux petits signaux observés entre 13 et 15 ppm peuvent être assignés aux protons H8 correspondant à ces deux purines. Cependant, il est impossible de dire si l'on a obtenu deux espèces différentes contenant une  $\text{N,N}$ -diméthyladénine coordonnée ou s'il s'agit d'une espèce contenant deux  $\text{N,N}$ -diméthyladénines coordonnées non-équivalentes. De plus, on ne peut pas confirmer si la 9-méthylhypoxanthine est toujours présente dans le complexe, bien que la présence de signaux entre 5,5 et 8 ppm nous le laisse croire. Avec le temps, on retrouve de plus

en plus de signaux dans cette région, indiquant que les nouvelles espèces subissent une aquation ou que d'autres espèces contenant de la N,N-diméthyladénine coordonnée sont créées avec de nouveaux produits d'aquation du composé **2**. On peut noter, une fois de plus, que la N,N-diméthyladénine est entrée dans la sphère de coordination seulement une fois que la seconde aquation a été atteinte.

## 5.6 CONCLUSION

Les études à pH neutre et basique ont montré que les réactions d'aquation étaient beaucoup plus rapides qu'à pH acide. De plus, la présence de nouveaux signaux par rapport à l'aquation en milieu acide laisse présager que le mécanisme d'aquation est différent de celui observé en milieu acide. En présence d'imidazole (pH ~6-7), on observe simplement les processus d'aquation ayant lieu à pH neutre, sans que le ligand azoté entre dans la sphère de coordination. Dans des conditions vigoureuses, l'imidazole trop basique déplace les purines pour ne donner que le complexe  $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$ .

Dans des conditions douces, les purines réagissent lentement avec les complexes chlorés de Ru(III) contenant la 9-méthylhypoxanthine et l'isocaféine. Plusieurs espèces se forment pendant ces réactions et les mécanismes de substitutions semblent compliqués. Cependant, on a pu noter que les purines réagissaient toujours avec les produits de deuxième et troisième aquation. Pour des études futures, la N,N-diméthyladénine serait probablement le meilleur candidat, vu sa bonne réactivité et ses signaux faciles à distinguer en RMN  $^1\text{H}$ .

## CHAPITRE 6

**RMN  $^1\text{H}$  de complexes paramagnétiques du type  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec les pyridines et les imidazoles.**

## 6.1 INTRODUCTION

Cette partie de nos travaux constitue une tentative en vue de mieux comprendre, voire de rationaliser, les caractéristiques des spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes octaédriques paramagétiques de ruthénium(III). Pour cette étude, on se devait de choisir des systèmes où les paramètres géométriques, très importants en RMN  $^1\text{H}$  de composés paramagnétiques, varieraient au minimum. Ce critère, ainsi que l'abondance de la littérature sur les composés pentaammines de Ru(II) et Ru(III), nous ont amené à étudier les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec des ligands simples, soit la pyridine et ses dérivés méthylés, ainsi que l'imidazole et ses dérivés méthylés.

La synthèse des complexes avec l'imidazole et ses dérivés renfermant le chlorure comme contre-ion a été effectuée par Sundberg *et al.*<sup>35</sup> La même méthode nous a permis de préparer les composés avec d'autres dérivés méthylés. Le complexe avec la pyridine a été préparé pour la première fois par le groupe de Taube<sup>33</sup> sous forme de dithionate, puis refait plus tard par le même groupe<sup>34</sup> avec le perchlorate comme contre-ion.

Au moment où ces travaux ont été entrepris, seul le composé avec l'imidazole avait été caractérisé en RMN  $^1\text{H}$  par Toi *et al.*<sup>89</sup> Un peu plus tard, Clarke *et al.*<sup>30</sup> étendaient cette étude à certains dérivés méthylés de l'imidazole, mais ils ne discutaient que des signaux du proton ou du méthyle en  $\beta$  du site de coordination et certains de leurs résultats différaient des nôtres. Très récemment, Clarke *et al.*<sup>31</sup> publiaient une étude détaillée sur la RMN  $^1\text{H}$  de complexes des purines, en y incluant ceux de la pyridine et

deux de ses dérivés méthylés. Toutefois, certains des composés que nous avons préparés n'ont pas été étudiés par le groupe de Clarke.

Nous présentons ici l'ensemble de nos résultats, que nous comparerons à ceux de Clarke *et al.* et nous discuterons de tous les signaux observés. Deux études cristallographiques permettront de faire un peu de lumière sur les anomalies notées pour les complexes avec des ligands  $\alpha$ -méthylés.

## 6.2 THÉORIE

### 6.2.1 Déplacement isotrope

Le déplacement isotrope, ou déplacement paramagnétique, peut être défini comme étant la différence entre la position de la résonance observée et la position de la résonance que la molécule aurait si elle était diamagnétique (éq. 6.1).

$$(\Delta \nu/\nu)_{\text{isotrope}} = (\Delta \nu/\nu)_{\text{observé}} - (\Delta \nu/\nu)_{\text{diamagnétique}} \quad (6.1)$$

Naturellement, un composé diamagnétique a un déplacement isotrope nul, puisqu'il sert de référence. Le déplacement isotrope est la résultante d'une composante due au contact de Fermi et d'une autre due au couplage dipôle-dipôle (éq. 6.2).

Les équations relatives aux contributions dipôle-dipôle et de contact (éq.6.3 et 6.4)

$$(\Delta \nu/\nu)_{\text{isotrope}} = (\Delta \nu/\nu)_{\text{contact}} + (\Delta \nu/\nu)_{\text{dipolaire}} \quad (6.2)$$

sont données ci-dessous.<sup>90</sup>

$$(\Delta v/v)^i_{dipolaire} = \frac{\mu_0 \beta^2 S(S+1)}{4\pi 18kT r_i^3} \{ [2g_{zz}^2 - (g_{xx}^2 + g_{yy}^2)] (3\cos^2\theta^i - 1) + 3(g_{yy}^2 - g_{xx}^2) \sin^2\theta \cos 2\Omega \} \quad (6.3)$$

$$(\Delta v/v)^i_{contact} = \{A_{con}\}^i \frac{\bar{g}\beta S(S+1)}{3g_n \hbar kT} \quad (6.4)$$

$\mu_0$  = Perméabilité du vide

$\beta$  = Magnéton de Bohr

$S$  = Nombre quantique de moment de spin angulaire total

$k$  = Constante de Boltzmann

$T$  = Température

$r$  = Distance métal-noyau

$\hbar$  = Constante de Planck

$g$  = Facteur d'anisotropie magnétique électronique selon les axes

$\bar{g}$  = Facteur d'anisotropie magnétique moyen

$g_n$  = Facteur d'anisotropie magnétique nucléaire

$\theta, \Omega$  = Angles définis selon le schéma de la figure 6.1

$A_{con}$  = Constante de couplage hyperfin

$i$  = Indice montrant qu'une variable différente peut être nécessaire pour chaque noyau

Pour mieux comprendre les variables géométriques intervenant dans ces équations, un schéma est donné à la figure 6.1. Il ne sera pas donné ici d'explications exhaustives sur tous les termes qui régissent ces équations, mais seulement un bref aperçu des tendances générales qui interviennent.

On peut d'abord remarquer que, tant pour le contact de Fermi que pour le couplage dipôle-dipôle, on retrouve au numérateur les termes  $S(S+1)$ ,  $\beta$  et  $g$ . Ceci implique que plus il y a d'électrons célibataires, plus le déplacement isotrope devrait être

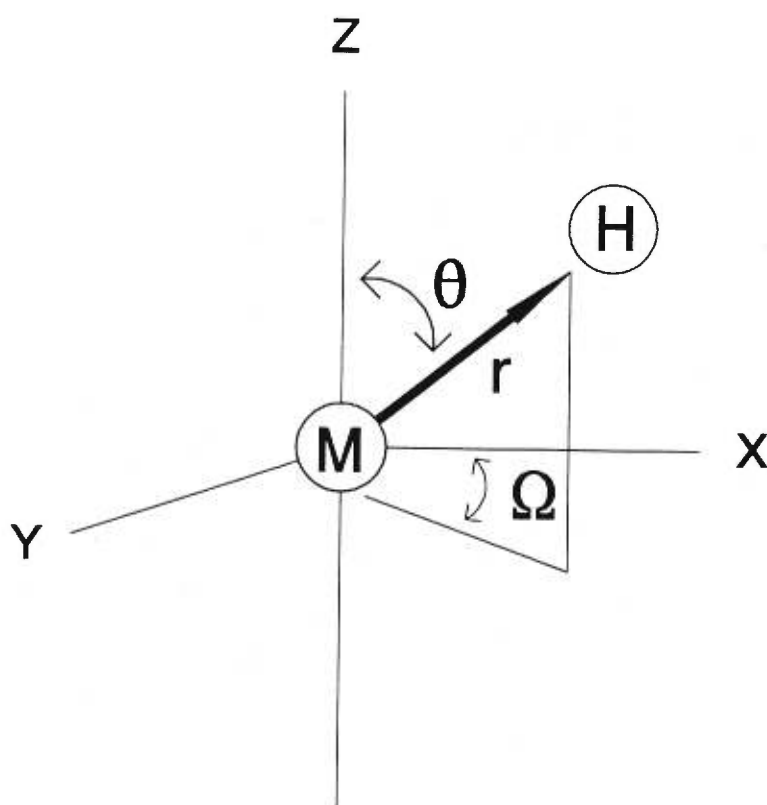


Schéma illustrant les variables géométriques utilisées dans les équations du déplacement isotrope.

**Figure 6.1**



grand. Dans les deux cas, la température  $T$  apparaît au dénominateur. Une augmentation de la température devrait donc donner des déplacements isotropes moins importants.

Dans le cas particulier où il y a une symétrie axiale, l'équation 6.3 pour le couplage dipôle-dipôle se ramène à l'équation 6.5.<sup>90,91</sup>

$$(\Delta\nu/\nu)^i_{\text{dipolaire}} = \frac{\mu_0 \beta^2 S(S+1)}{4\pi 9kT} [g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2] \frac{(3\cos^2\theta^i - 1)}{r_i^3} \quad (6.5)$$

Dans cette situation, le couplage dipôle-dipôle est proportionnel à  $(3\cos^2\theta-1)/r^3$ , communément nommé "terme géométrique". Ce terme contient le rayon  $r$ , la distance entre le métal et le noyau, ainsi que  $\theta$ , l'angle entre le vecteur  $r$  et l'axe de symétrie supérieur (Fig. 6.1). À une valeur de  $54,74^\circ$ ,  $\theta$  est appelé "angle magique" puisque le numérateur est alors de 0, rendant la contribution du couplage dipôle-dipôle nulle. Lorsque le noyau passe de l'intérieur à l'extérieur du cône décrit par cet angle de  $54,74^\circ$ , le numérateur change de signe, inversant ainsi le blindage du noyau. En résumé, le couplage dipôle-dipôle dépend du nombre d'électrons célibataires ( $S$ ,  $g$ ,  $\beta$ ), de la température ( $T$ ), ainsi que de la géométrie de la molécule ( $r, \theta$ ).

Par ailleurs, le couplage par contact de Fermi contient le terme  $(A_{\text{con}})^i$ , appelé constante de couplage hyperfin. Il s'agit en fait d'une constante de couplage au même sens que pour le couplage nucléaire spin-spin "J" à la différence que le couplage se fait entre un électron et un noyau donné. Cette constante peut être différente pour chaque noyau dans un composé, ce qui explique pourquoi elle porte un indice dans l'équation 6.4. L'idée associée à cette constante est qu'une interaction entre l'orbitale  $d$  du métal contenant l'électron célibataire et le ligand doit être présente pour assurer une

délocalisation de la densité du spin. Sans interaction, la valeur de la constante de couplage hyperfin devient nulle, ainsi que la contribution du couplage par contact de Fermi.

### 6.2.2 Élargissement des bandes

L'élargissement des bandes est fonction des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ .  $T_1$  est défini comme le temps de relaxation longitudinal, c'est-à-dire une constante de temps associée à l'établissement de l'équilibre de magnétisation macroscopique le long du champ appliqué (axe  $z$ ).  $T_2$  est défini comme le temps de relaxation transversal, c'est-à-dire une constante de temps associée à la décomposition de la phase dans le plan  $xy$ . Lorsque l'on a l'inverse de  $T_1$  et  $T_2$ , c'est-à-dire  $T_1^{-1}$  et  $T_2^{-1}$ , on parle alors de vitesse de relaxation et les unités de temps sont inversées. Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  ne sont pas exclusifs aux noyaux, mais peuvent être également appliqués aux électrons. On aura donc des temps de relaxation nucléaire, définis comme  $T_1(I)$  et  $T_2(I)$ , ainsi que des temps de relaxation électronique, définis comme  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$ . Des équations pour  $T_1^{-1}(I)$  et  $T_2^{-1}(I)$  sont définies ci-dessous (éq. 6.6 et 6.7).<sup>92</sup>

$$\begin{aligned}
 T_1^{-1}(I) = & \frac{2}{15} \left[ \frac{S(S+1)\gamma_I^2 g^2 \beta^2}{r^6} \right] \left[ \frac{\tau_c}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \\
 & + \frac{2}{3} \left[ \frac{S(S+1)A_{con}^2}{\hbar^2} \right] \left[ \frac{\tau_e}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_e^2} \right]
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

$$T_2^{-1}(I) = \frac{1}{15} \left[ \frac{S(S+1)\gamma_I^2 g^2 \beta^2}{r^6} \right] \left[ 4\tau_c + \frac{\tau_c}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+\omega_S^2 \tau_c^2} \right. \\ \left. + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] + \left[ \frac{S(S+1)A_{con}^2}{3\hbar^2} \right] \left[ \tau_e + \frac{\tau_e}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_e^2} \right] \quad (6.7)$$

$\gamma_I$  = Rapport magnétogyrique nucléaire

$r$  = Distance électron-noyau

$\omega_I$  = Fréquence de résonance nucléaire

$\omega_S$  = Fréquence de résonance électronique

$\tau_c$  = Constante de temps de la fonction d'autocorrélation de l'interaction dipolaire

$\tau_e$  = Constante de temps de la fonction d'autocorrélation de l'interaction de contact

Satterlee<sup>92</sup> donne une équation reliant la largeur d'une bande avec les temps de relaxation dans le cas particulier où  $T_1(I) = T_2(I)$  (éq. 6.8).

$$\Delta_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (6.8)$$

Cette condition ( $T_1(I) = T_2(I)$ ) n'est satisfaite que lorsqu'il y a un mouvement très rapide de la molécule: le produit de  $\tau_c$ , la constante de temps de la fonction d'autocorrélation (fonction qui décrit le mouvement de la molécule), et de  $\omega_I$ , la fréquence de résonance nucléaire, est de beaucoup inférieur à 1. Bien que particulière, cette équation montre bien le lien entre la largeur d'une bande et les temps de relaxation. Satterlee<sup>92</sup> explique également comment aborder le problème de l'élargissement des bandes lorsque le composé est paramagnétique. Premièrement, un électron célibataire (spin  $S = 1/2$ ) a un moment magnétique 658 fois plus grand que celui d'un noyau (spin  $I = 1/2$ ). Donc, les interactions magnétiques entre le noyau et l'électron vont surtout

dépendre des facteurs qui affectent les électrons. Un grand moment magnétique électronique produira une grande fluctuation du champs magnétique local, affectant ainsi le temps de relaxation nucléaire. La figure 6.2 illustre bien cette interaction entre le noyau et l'électron. En premier lieu, la figure montre séparément les niveaux d'énergie électronique (S) et nucléaire (I) dans un champ magnétique. En l'absence d'interaction entre le moment magnétique de l'électron et le moment magnétique nucléaire, on n'obtiendrait qu'un seul signal pour chacun des spectres. Dans les deux cas, la transition est régie par une relaxation longitudinale impliquant  $T_{1e}$  pour l'électron et  $T_1(I)$  pour le noyau. Sur la droite (Fig. 6.2), on représente un système où les moments magnétiques électronique et nucléaire sont couplés. Les états énergétiques dépendent donc et du spin électronique et du spin nucléaire. Dans ce cas, le spectre nucléaire et le spectre électronique contiendront chacun deux signaux. L'espacement entre les deux signaux dépendra de la constante de couplage hyperfin définie précédemment ( $A_{\text{con}}/h$ ). En pratique, on ne verra jamais deux bandes dans un spectre RMN  $^1\text{H}$  à cause de la trop grande vitesse de la transition du spin électronique, caractérisée par  $T_{1e}$ . La figure 6.3 illustre les différents cas possibles. Si  $T_{1e}$  était plus grand que  $10^{-4}$  s, on verrait deux signaux. Pour  $T_{1e}$  d'environ  $10^{-6}$  s, on verrait les deux signaux fusionner pour donner une bande très large. Avec  $T_{1e}$  d'environ  $10^{-8}$  s, la bande devient de moins en moins large. Finalement, avec  $T_{1e}$  plus petit que  $10^{-10}$  s, on retrouverait une bande de largeur normale, puisque le spin nucléaire détecte seulement la moyenne du moment magnétique électronique. Pour la plupart, les métaux paramagnétiques ont des valeurs de  $T_{1e}$  se situant entre  $10^{-8}$  et  $10^{-12}$  s.<sup>93</sup> Donc, leurs signaux seront observables et plus ou moins

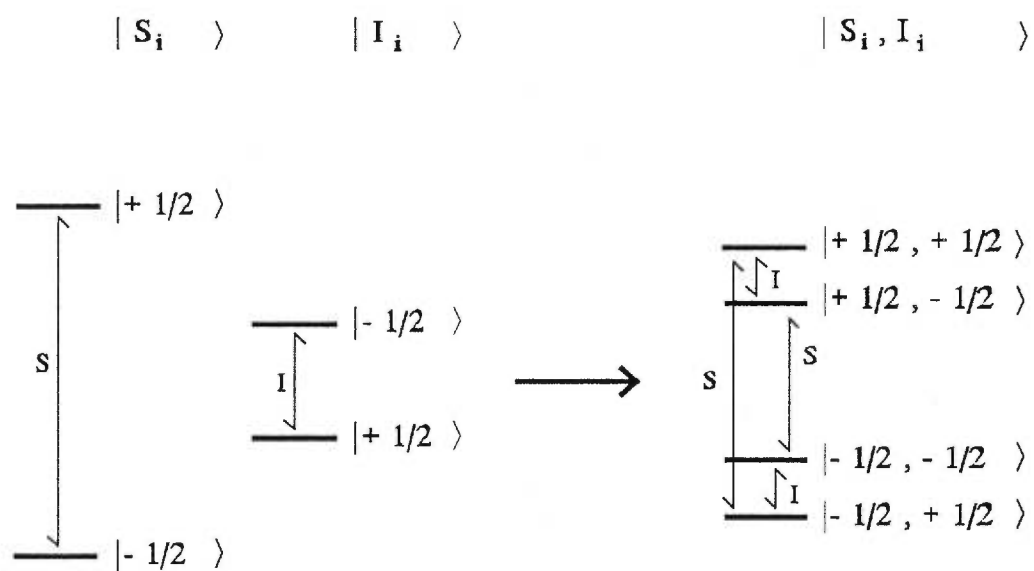
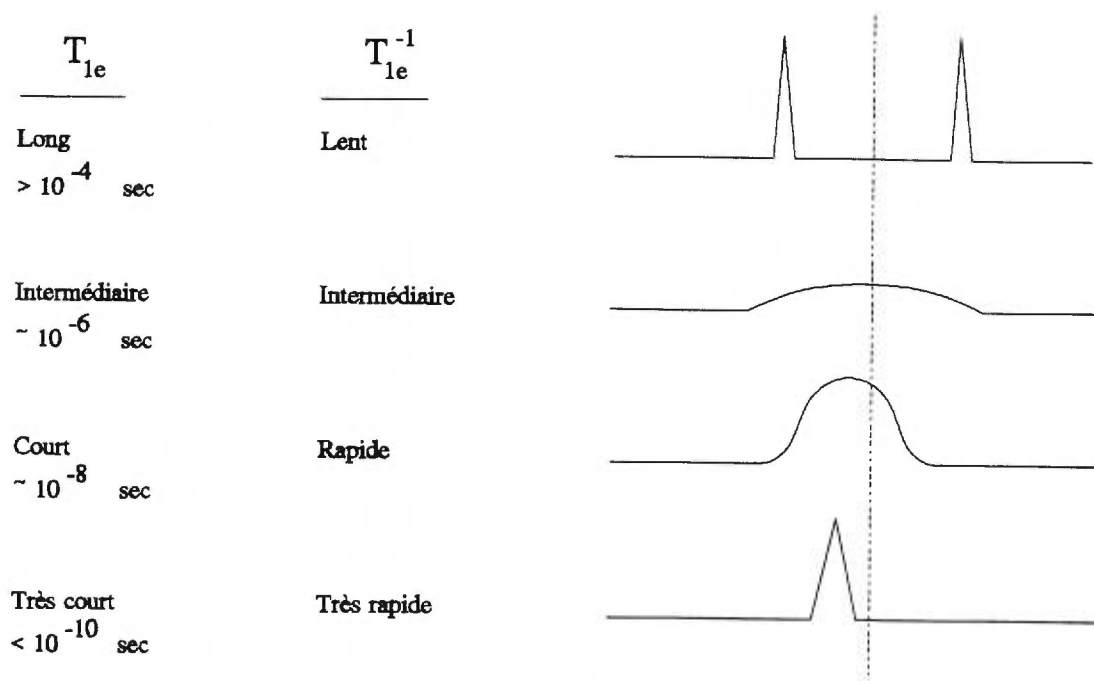


Schéma illustrant les niveaux d'énergie dans le couplage des moments magnétiques nucléaire et électronique.

**Figure 6.2**



Largeur des signaux RMN en fonction de  $T_{1e}$ .

Figure 6.3

larges, mais jamais on n'observera deux signaux. Pour sa part, le Ru(III) a une valeur de  $T_{1e}$  se situant entre  $10^{-11}$  et  $10^{-12}$  s,<sup>31</sup> ce qui signifie que les signaux seront observables puisqu'ils ne seront pas larges au point de se confondre dans la ligne de base.

Il est intéressant de noter que lorsqu'on observe des signaux fins en RMN, on n'observera généralement pas de signaux en résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette exclusion s'explique par le fait que les temps de relaxation requis pour observer une bande qui ne se confonde pas avec la ligne de base en RPE ( $T_{1e} \geq 10^{-9}$  s) sont plus longs que ceux qui permettent d'observer des signaux fins ( $T_{1e} \leq 10^{-10}$  s) en RMN. Un dernier point important à mentionner concerne le terme dipolaire dans les équations de  $T_1^{-1}(I)$  et  $T_2^{-1}(I)$ . On y note le facteur  $r^6$  au numérateur, où  $r$  est la distance entre l'électron et le noyau. Ceci veut dire que plus l'électron est loin du noyau observé, plus  $T_1(I)$  et  $T_2(I)$  seront grand. En se basant sur l'équation 6.8, on conclut donc que plus l'électron est éloigné du noyau observé, plus le signal sera étroit.

## 6.3 SPECTROSCOPIE RMN $^1\text{H}$

### 6.3.1 Imidazoles

Le spectre du complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]^{3+}$  est illustré à la figure 6.4. Ceux des autres composés sont réunis dans l'annexe IV. La liste des déplacements chimiques est donnée au Tableau 6.1. Ils sont en bon accord avec ceux trouvés par Clarke *et al.*,<sup>30</sup> sauf dans le cas du composé avec l'imidazole proprement dit, pour lequel nos valeurs sont les

**Tableau 6.1** Résultats RMN  $^1\text{H}$  pour les composés  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]\text{Cl}_3$  avec les imidazoles.

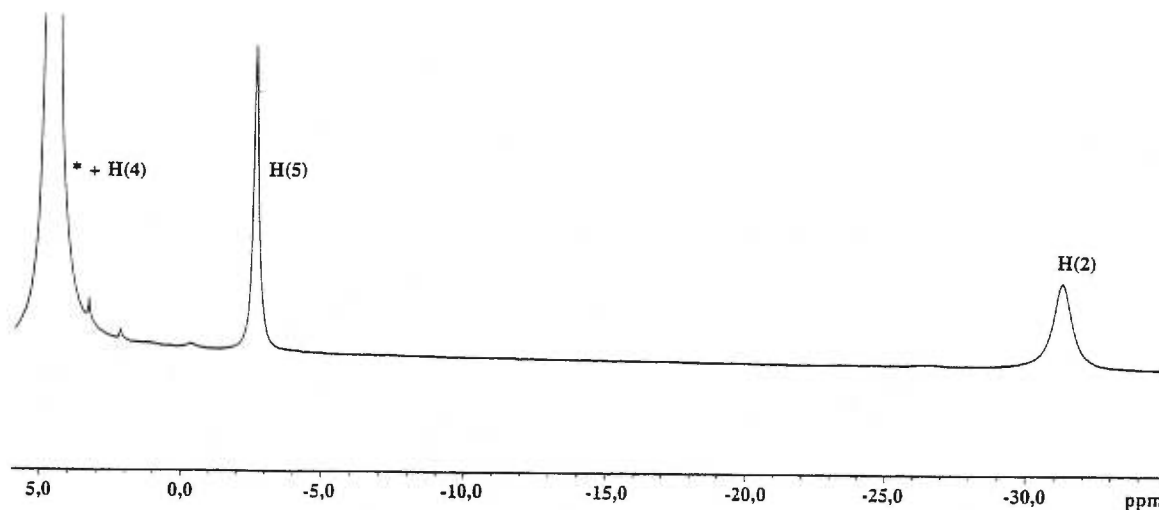
Ligand	Proton	$\delta$ (ppm)	$\delta_{\text{dia}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\delta_{\text{dip}}$ (ppm)	$\delta_{\text{con}}$ (ppm)
Im	H(2)	-31,3	7,54	-38,8	15,5	-54,3
	H(4)	4,8	6,90	-2,1	13,6	-15,7
	H(5)	-2,6	6,90	-9,5	14,6	-24,1
1-MeIm	CH <sub>3</sub> (1)	25,2	3,51	21,7	8,8	12,9
	H(2)	-28,6	7,41	-36,0	12,6	-48,6
	H(4)	3,6	6,86	-3,3	10,9	-14,2
	H(5)	-3,9	6,91	-10,8	13,5	-24,3
2-MeIm	CH <sub>3</sub> (2)	57,8	2,10	55,7	-7,2	62,9
	H(4)	17,6	6,83	10,8	6,0	4,8
	H(5)	-5,7	6,83	-12,5	12,6	-25,1
5-MeIm	H(2)	-40,4	7,43	-47,8	9,4	-57,2
	H(4)	9,3	6,61	2,7	7,9	-5,2
	CH <sub>3</sub> (5)	19,2	2,01	17,2	8,0	9,2
1,2-MeIm	CH <sub>3</sub> (1)	27,4	3,55	23,9	8,8	15,1
	CH <sub>3</sub> (2)	58,5	2,29	56,2	-6,4	62,6
	H(4)	16,1	6,82	9,3	7,2	2,1
	H(5)	-6,4	6,96	-13,4	12,9	-26,3

mêmes que celles trouvées par Toi *et al.*<sup>89</sup> à pH 5,9. Aucune donnée RMN  $^1\text{H}$  n'est disponible dans la littérature pour le composé avec le 1,2-diméthylimidazole.

L'attribution des signaux a été faite en considérant la relation inverse entre la distance du proton au métal et l'élargissement du signal, ainsi qu'en comparant entre eux les différents composés méthylés. Dans tous les cas, le signal du proton H(2) est très large (450-550 Hz) et est grandement déplacé à haut champ (entre -28,6 et -40,4 ppm) en comparaison du ligand libre. Le signal du proton H(4) est également assez large (450-750 Hz), mais par rapport au ligand libre il est déplacé parfois à haut champ légèrement



\*: Signal de l'eau



Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]\text{Cl}_3$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Figure 6.4**

(1-MeIm, Im: 3,6 et 4,8 ppm), parfois à bas champ (2-MeIm, 4-MeIm, 1,2-MeIm: entre 9,3 et 17,6 ppm). Le signal du proton H(5) est fin (240-360 Hz) et modérément déplacé à haut champ par rapport au ligand libre (entre -2,6 et -6,4 ppm). Pour chacune des positions du cycle, les protons d'un groupement méthyle sont déplacés dans la direction opposée à celle du proton qui occuperait la même position sur le cycle. Ainsi, les signaux des protons méthyles en C(2) sont larges (700-750 Hz) et grandement déplacés à bas champ (57,8 et 58,5 ppm) et ceux du groupement méthyle en C(5) sont fins (450 Hz) et déplacés modérément à bas champ (19,2 ppm). Les signaux du groupement méthyle en N(1) sont fins (400-450 Hz) et déplacés à bas champ (25,2 et 27,4 ppm) par

rapport à ceux du ligand libre.

Le calcul de la contribution dipolaire au déplacement chimique a été fait à l'aide de l'équation 6.3. En remplaçant les constantes de l'équation par leur valeurs, en attribuant  $S = 1/2$  et en fixant la température à 293 K, variables qui ne changeront pas dans notre étude, l'équation 6.3 peut s'écrire comme suit (éq. 6.9):

$$(\Delta \nu/\nu)^i_{\text{dipolaire}} = \frac{88.588}{r_i^3} \{ [2g_{zz}^2 - (g_{xx}^2 + g_{yy}^2)] (3\cos^2\theta^i - 1) + 3(g_{yy}^2 - g_{xx}^2) \sin^2\theta \cos 2\Omega \} \quad (6.9)$$

Dans cette équation, les termes  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  et  $g_{zz}$  sont les facteurs d'anisotropie magnétique électronique selon les différents axes. Ces facteurs peuvent être obtenus, dans des conditions assez difficiles, par résonance paramagnétique électronique (RPE). N'ayant pas d'appareil RPE à notre disposition, nous avons pris les valeurs dans la littérature lorsque celles-ci étaient disponibles. Clarke *et al.*<sup>30</sup> ont déterminé des valeurs de  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  et  $g_{zz}$  pour tous les composés d'imidazole étudiés, mis à part le 1,2-diméthylimidazole. Comme la valeur de  $g$  la plus basse ne pouvait être déterminée à partir d'un signal résolu, ils l'ont approximés par calculs, en soustrayant du spectre expérimental, le spectre calculé en utilisant les deux autres valeurs de  $g$  disponibles. Nous avons donc utilisé ces données pour nos calculs de contribution dipolaire (Tableau 6.2). Dans le cas du 1,2-diméthylimidazole, on a utilisé la moyenne des  $g$  des composés avec le 1-MeIm et le 2-MeIm ( $g_{xx} = 0,57$ ,  $g_{yy} = 2,14$  et  $g_{zz} = 2,91$ ). Cette approximation a été faite en considérant qu'il n'y avait que très peu de différence dans les valeurs de  $g$  correspondantes pour les différents composés et que cette différence pouvait entrer dans

l'erreur expérimentale sur les valeurs de  $g$ . Les valeurs de  $r$  et  $\theta$  (Tableau 6.3) ont été déterminées à partir de la structure du *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Im)(isonicotinamide)]<sup>3+</sup>,<sup>94</sup> dans laquelle un groupement méthyle était ajouté au besoin, mis à part les composés avec le 2-MeIm et le 1,2-MeIm, où les valeurs de  $r$  et  $\theta$  ont été prises dans la structure cristallographique du complexe [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(2-MeIm)]<sup>3+</sup> (section 6.5). Les calculs des termes dipolaires pour les hydrogènes des groupements méthyles des imidazoles substitués ont été faits en considérant une valeur de  $r$  et un angle  $\theta$  pour une position moyenne des protons. Le système d'axes que l'on a utilisé est le même que celui utilisé par Clarke *et al.* (Figure 6.5). Dans cette équation, l'angle  $\Omega$  est de 90° et le terme  $(\cos 2\Omega)$  est égal à -1. On peut alors réécrire l'équation 6.9 et arriver à l'équation 6.10. Les termes de

$$(\Delta v/v)^i_{\text{dipolaire}} = \frac{88.588}{r_i^3} \{ [2g_{zz}^2 - (g_{xx}^2 + g_{yy}^2)] (3\cos^2\theta^i - 1) + 3(g_{yy}^2 - g_{xx}^2) \sin^2\theta (-1) \} \quad (6.10)$$

contact ont été par la suite évalués à l'aide de l'équation 6.2.

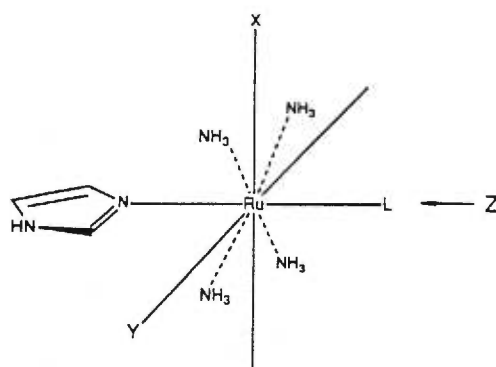
Le groupe de Clarke<sup>30</sup> a calculé la contribution dipolaire et s'en est servi pour déterminer la contribution du contact de Fermi des composés qu'ils ont étudiés, mais seulement pour l'hydrogène H(5). Ils justifient leur décision par le fait que les molécules d'imidazole peuvent effectuer une rotation autour de l'axe  $z$ , ce qui rend l'angle  $\Omega$  difficile à évaluer. Lorsque l'angle  $\theta$  est petit, comme c'est le cas avec le proton H(5) ( $\theta = \sim 15^\circ$ ), le terme en  $\sin^2\theta$  devient peu contributoire et rend l'effet de la rotation autour de l'axe  $z$  négligeable dans le calcul du terme dipolaire. Pour les protons H(2) et H(4), avec des angles  $\theta$  de  $\sim 40^\circ$ , l'effet de rotation autour de l'axe  $z$  ne peut pas être négligé.

**Tableau 6.2** Facteurs d'anisotropie magnétique électronique selon les différents axes déterminés par Clarke et al.<sup>30</sup>

Ligand	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
Im	0,61	2,02	2,98
1-MeIm	0,63	2,09	2,92
2-MeIm	0,51	2,18	2,90
5-MeIm	0,54	2,19	2,88
1,2-MeIm	---	---	---

**Tableau 6.3** Valeurs de  $r$  et  $\theta$  utilisées pour les calculs des termes dipolaires des composés  $[Ru(NH_3)_5L]Cl_3$  avec les imidazoles.

Ligand	Protons	$r$ (Å)	$\theta$ (°)
Im	H(2)	3,25	39,5
	H(4)	3,33	39,9
	H(5)	5,20	15,0
1-MeIm	CH <sub>3</sub> (1)	5,88	18,0
	H(2)	3,25	39,5
	H(4)	3,33	39,9
	H(5)	5,20	15,0
2-MeIm	CH <sub>3</sub> (2)	3,71	48,9
	H(4)	3,28	41,2
	H(5)	5,19	16,0
5-MeIm	H(2)	3,25	39,5
	H(4)	3,33	39,9
	CH <sub>3</sub> (5)	5,92	17,6
1,2-MeIm	CH <sub>3</sub> (1)	5,88	16,0
	CH <sub>3</sub> (2)	3,71	48,9
	H(4)	3,28	41,2
	H(5)	5,19	16,0



Système d'axe utilisé par Clarke *et al.*<sup>30</sup> pour le calcul des composantes anisotropes.

**Figure 6.5**

À l'appui de son hypothèse d'un grand effet de la rotation sur la contribution dipolaire pour les protons H(2) et H(4), le groupe de Clarke souligne la grande différence entre le complexe de l'imidazole et celui du 2-MeIm, lequel à cause du groupe méthyle voit sa rotation considérablement gênée. Il note, en effet, que le  $\delta_{\text{iso}}$  pour le proton H(5) présente une différence de 2,5 ppm seulement entre ces deux composés, comparativement à une différence de 14,4 ppm pour le proton H(4).

Notre position sur la rotation de l'imidazole autour de l'axe z diffère de celle de Clarke et son groupe. En fait, les données cristallographiques montrent que dans les systèmes pentaammines, le cycle imidazole adopte préférentiellement une orientation à  $\sim 45^\circ$  par rapport aux liaisons Ru-NH<sub>3</sub>. Cette position est facilement compréhensible puisque aucune liaison hydrogène n'est possible entre les ligands NH<sub>3</sub> et l'imidazole. Nous croyons donc que le temps que le cycle imidazole passera dans une autre

conformation sera négligeable. Nous expliquons la grande différence pour le proton H(4) par un changement géométrique affectant le terme de contact, plutôt que par un effet de rotation du ligand qui affecterait le terme dipolaire. Nous reviendrons sur cette question plus loin dans la discussion. L'avantage de considérer tous les protons, même avec des approximations, est de pouvoir comparer les valeurs obtenues pour ces différents protons et déterminer quel facteur ( $r$  ou  $\theta$ ) est le plus contributoire à un grand changement dans le terme dipolaire. Il semblerait que Clarke et son groupe se soient ralliés à cette idée puisque leur approche a complètement changé avec les composés de la pyridine, comme nous le verrons plus loin (Section 6.3.2).

L'analyse de la forme du terme dipolaire (équation 6.3) montre que plusieurs facteurs peuvent influencer la valeur de ce terme. Dans l'étude d'un système comme le nôtre, où les valeurs de  $T$  et  $S$  sont fixées à 293 K et  $1/2$  respectivement pour tous les composés étudiés, les différences sont apportées par les valeurs de  $g$  et les termes géométriques ( $\theta$ ,  $r$ ). Dans notre cas, les valeurs de  $g$  varient peu d'un composé à l'autre. Par contre, pour les différents protons de l'imidazole, les valeurs de  $r$  et  $\theta$  varient beaucoup. Rappelons que plus la distance du proton au métal est grande, moins le terme sera important, d'autant plus que le dénominateur contient la distance au cube ( $r^3$ ). Quant à l'angle  $\theta$ , plus il se rapproche de l'"angle magique"  $54,74^\circ$ , plus le terme  $(3\cos^2\theta - 1)$  devient petit. En passant par cette valeur d'angle, le terme devient 0, puis change de signe.

Dans notre étude, les valeurs de  $r$  (Tableau 6.3) sont de  $\sim 3,3 \text{ \AA}$  pour H(2) et H(4), et de  $\sim 5,2 \text{ \AA}$  pour H(5). Les angles  $\theta$  sont de  $\sim 40^\circ$  pour H(2) et H(4), et de  $\sim 15^\circ$  pour

H(5). On s'attendrait donc à première vue à des valeurs du terme dipolaire assez semblables pour H(2) et H(4), mais différentes pour H(5). Le Tableau 6.1 montre plutôt que les termes dipolaires sont semblables pour les trois protons. Les valeurs obtenues pour H(2) se situent entre 9,4 et 15,5 ppm, celles de H(4) entre 6,0 et 13,6 ppm et celles de H(5) entre 12,6 et 14,6 ppm. Les valeurs du terme dipolaire pour H(4) sont toujours légèrement plus basses que celles de H(2) et H(5) pour un même composé. Si on prend le cas du composé avec l'imidazole, on retrouve des valeurs de terme dipolaire de 15,5 ppm pour le proton H(2), 13,6 ppm pour le proton H(4) et 14,6 ppm pour le proton H(5). Si on décompose l'équation 6.10 en ses différents termes, on obtient pour le terme  $(88,588/r^3)$  des valeurs de 2,59 pour H(2), 2,41 pour H(4) et 0,63 pour H(5). Pour le terme  $\{(2g_{zz}^2 - (g_{xx}^2 + g_{yy}^2))(3\cos^2\theta - 1)\}$ , on obtient des valeurs de 10,5 pour H(2), 10,2 pour H(4) et 24,0 pour H(5). Le terme  $[3(g_{yy}^2 - g_{xx}^2)(\sin^2\theta)(-1)]$  donne quant à lui des valeurs de -4,5 pour H(2), -4,6 pour H(4) et -0,7 pour H(5). L'absence de différences importantes entre les termes dipolaires des trois protons provient du fait que les effets de la distance  $r$  et de l'angle  $\theta$  se compensent. Comme le montrent les valeurs ci-dessus, bien que la distance tende à diminuer la valeur pour H(5) comparativement à H(2) et H(4), l'angle  $\theta$  de  $\sim 15^\circ$  de H(5) rend le terme  $(3\cos^2\theta - 1)$  beaucoup plus contributoire que ceux de H(2) et H(4). Notons que le terme contenant  $(\sin^2\theta)$  intervient peu parce que la différence  $(g_{yy}^2 - g_{xx}^2)$  est faible et que l'angle  $\theta$ , même pour le proton H(2), est peu élevé.

L'effet de compensation entre  $r$  et  $\theta$  n'existe plus pour les groupements méthyles: le terme dipolaire a des valeurs de -7,2 et -6,4 ppm pour les méthyles en C(2), et de 8,0 ppm pour le méthyle en C(5). Les hydrogènes du méthyle en C(2) se trouvent maintenant

à un angle  $\theta$  de  $48,9^\circ$ , voisin de l'"angle magique", ce qui explique la baisse dramatique de la composante dipolaire par rapport à celle du proton H(2). D'autre part, l'angle pour le groupe méthyle en C(5) et celui du proton H(5) ont une différence peu importante ( $\sim 2,6^\circ$ ), comparativement à celle du méthyle et du proton en C(2) ( $\sim 9,4^\circ$ ). On aura donc, dans le cas du 5-MeIm, peu de variation dans les termes contenant l'angle  $\theta$  et la variation du terme dipolaire sera presque uniquement due à la variation de  $r$ . Comme on pouvait s'y attendre, le terme dipolaire du méthyle en N(1) (8,8 ppm) est à peu près le même que celui du méthyle en C(5) (8,0 ppm).

Lorsqu'ils ont calculé le terme dipolaire pour le groupe méthyle en C(5), Clarke et son groupe en ont changé le signe bien qu'en aucun cas l'équation 6.3 ne le permette. Ils ont semble-t-il agi ainsi afin que le terme de contact soit le plus près possible des valeurs trouvées pour H(5). Selon nous, comme nous le verrons plus loin, c'est le terme de contact qui devrait changer de signe plutôt que le terme dipolaire. En effet, cette inversion est reliée à la délocalisation de densité de spin se produisant via le système des orbitales  $\pi$  de l'imidazole et elle est bien connue pour les complexes de la famille des pyridines.<sup>95,96</sup> Dans ces cas, l'inversion est due à un changement de signe de la constante hyperfine,  $A_{\text{con}}$ , de l'équation 6.4 définissant le contact de Fermi,<sup>90</sup> ce qui n'a rien à voir avec le terme dipolaire.

Les termes de contact (Tableau 6.1) sont obtenus en soustrayant le terme dipolaire du déplacement isotrope (éq. 6.2). Comme on peut le constater en examinant les valeurs du Tableau 6.1, même si les protons H(2) et H(4) sont aussi près du ruthénium l'un de l'autre, leurs termes de contact sont très différents: entre -48,6 et -54,3 ppm pour H(2),



entre 4,8 et -15,7 ppm pour H(4). Il ne faut pas trop s'en surprendre, car le terme de contact dépend de la densité de spin apportée au voisinage de chaque protons via le système  $\pi$ . Or, cette densité de spin est fonction des interactions entre les orbitales moléculaires du ligand et l'orbitale d du métal contenant l'électron non-pairé. Comme C(2) et C(4) sont chimiquement très différents, il est normal que les populations électroniques non-pairées soient inégales à ces deux positions dans les orbitales moléculaires du ligand complexé.

On note que les valeurs des termes de contact varient relativement peu d'un composé à l'autre. Ils varient de -48,6 à -57,2 ppm pour H(2) et de -24,1 à -26,3 ppm pour H(5). Dans le cas de H(4), la variation est plus grande (-15,7, -14,2 et -5,3 ppm) et les cas des composés avec le 2-MeIm et le 1,2-MeIm (4,8 et 2,1 ppm) doit être examiné séparément puisqu'on note un changement de signe dans le terme de contact. Ceci est sans doute relié au fait que l'encombrement stérique du méthyle en C(2) force le cycle à s'incliner en approchant C(4), et surtout H(4), du ruthénium. La structure cristallographique du complexe avec le 2-MeIm montre bien cette déformation (voir ci-après): les angles Ru-N(3)-C(2) et Ru-N(3)-C(4) sont respectivement de 129,9(4)° et 124,0(4)°, comparativement aux valeurs respectives de 127,5° et 127,0° dans la structure d'un complexe analogue avec l'imidazole.<sup>94</sup> La distance Ru-H(4) calculée est de 3,28 Å dans la structure avec le 2-MeIm, comparativement à 3,33 Å dans celle avec l'imidazole. Ce léger changement de géométrie semble avoir un effet étonnamment grand sur le terme de contact. Cet effet pourrait être dû au changement de la position du proton H(4) par rapport aux orbitales  $t_{2g}$  du métal contenant l'électron célibataire, ce qui modifierait

l'interaction directe de H(4) et cet électron. Il se pourrait aussi que la distorsion modifie les interactions  $\pi$  métal-ligand et affecte ainsi la population de spin à C(4). La seconde possibilité semble la plus raisonnable puisque le terme de contact est beaucoup moins affecté pour le complexe de la 2-picoline (voir section 6.3.2), qui pourtant voit son proton  $\alpha$  se rapprocher beaucoup plus de l'orbitale  $t_{2g}$  du métal contenant l'électron célibataire.

### 6.3.2 Pyridines

Le spectre du complexe de la pyridine est donné à la figure 6.6. La liste des déplacements chimiques des composés avec les diverses pyridines est compilée au Tableau 6.4. Ils sont en bon accord avec ceux trouvés par Clarke *et al.*<sup>31</sup> pour la pyridine, la 4-picoline et la 3,5-lutidine. Aucune donnée RMN  $^1\text{H}$  n'est disponible dans la littérature pour les complexes de la 2-picoline, la 3-picoline et la 3,4-lutidine.

L'attribution des signaux a été faite selon les mêmes critères que pour les complexes des imidazoles. En plus, dans certains cas, l'intégration des signaux peut aider. Comme pour le cas des imidazoles, les signaux des protons H(2) et H(6), voisins du métal, sont larges (325-490 Hz). Les autres signaux sont plus fins (115-190 Hz). Nous n'avons pas pu identifier individuellement les deux signaux très rapprochés de H(2) et H(6) dans les cas de la 3-picoline et de la 3,4-lutidine, ainsi que ceux de H(3) et H(5) dans le cas de la 2-picoline.

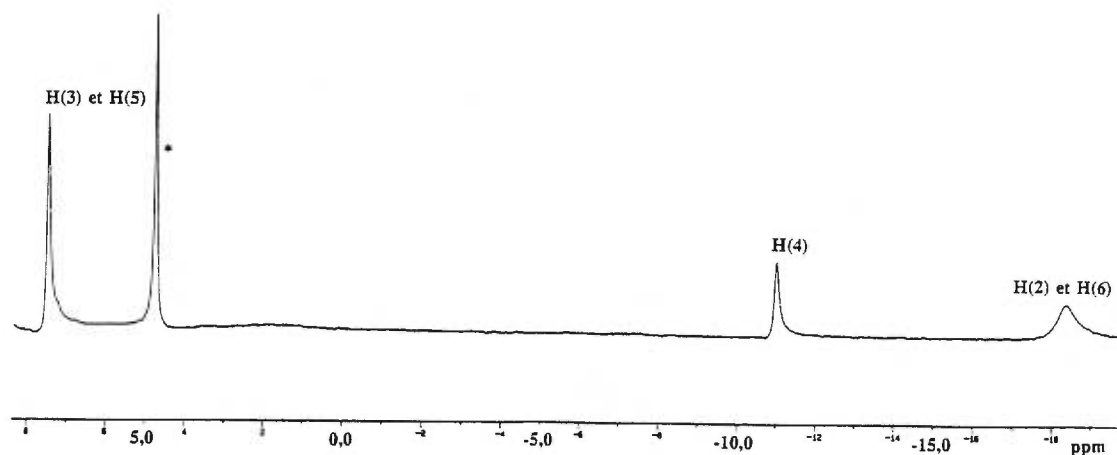
Si on laisse de côté le cas particulier de la 2-picoline, les signaux des protons H(2) et H(6) sont fortement déplacés à haut champ comparativement au ligand libre (entre

**Tableau 6.4** Résultats RMN  $^1\text{H}$  pour les composés  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_3$  avec les pyridines.

Ligand	Proton	$\delta$ (ppm)	$\delta_{\text{dia}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\delta_{\text{dip}}$ (ppm)	$\delta_{\text{con}}$ (ppm)
py	H(2) et H(6)	-18,3	8,42	-26,7	2,2	-28,9
	H(3) et H(5)	7,5	7,29	0,2	-7,1	7,3
	H(4)	-11,0	7,71	-18,7	-7,5	-11,2
2-pic	CH <sub>3</sub> (2)	12,3	2,25	10,1	6,3	3,8
	H(3) ou H(5)	8,2	6,96	1,2	-9,0(H3)	---
		10,8	6,96	3,8	-4,2(H5)	---
	H(4)	-7,4	7,45	-14,9	-7,1	-7,8
	H(6)	-2,5	8,11	-10,6	21,9	-32,5
3-pic	H(2) ou H(6)	-17,4	8,25	-25,7	2,2	-27,7
		-19,0	8,22	-27,2	2,2	-29,4
	CH <sub>3</sub> (3)	-3,5	2,30	-5,8	-4,0	-1,8
	H(4)	-12,3	7,55	-19,9	-7,5	-12,4
	H(5)	8,0	7,19	0,8	-7,1	7,9
4-pic	H(2) et H(6)	-16,4	8,23	-24,6	2,2	-26,8
	H(3) et H(5)	9,1	7,16	1,9	-7,1	9,0
	CH <sub>3</sub> (4)	25,2	2,33	22,9	-5,3	28,2
3,4-lut	H(2) ou H(6)	-15,2	8,12	-23,3	2,2	-25,5
		-17,7	8,09	-25,8	2,2	-28,0
	CH <sub>3</sub> (3)	-3,6	2,23	-5,8	-4,0	-1,8
	CH <sub>3</sub> (4)	27,5	2,28	25,2	-5,3	30,5
	H(5)	9,4	7,12	2,3	-7,1	9,4
3,5-lut	H(2) et H(6)	-18,3	8,05	-26,4	2,2	-28,8
	CH <sub>3</sub> (3 et 5)	-3,6	2,25	-5,9	-4,0	-1,9
	H(4)	-13,5	7,38	-20,9	-7,5	-13,4

-15,2 et -19,0 ppm). Le signal du proton H(4) est également déplacé vers les hauts champ (entre -11,0 et -13,5 ppm), alors que ceux de H(3) et H(5) sont déplacés juste un peu à bas champ (entre 7,5 et 9,4 ppm). Comme dans le cas des imidazoles méthylés,

\*: Signal de l'eau

Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_3$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ .**Figure 6.6**

les protons d'un groupement méthyle sont déplacés dans la direction opposée à celle du proton correspondant du cycle. Les protons du groupement méthyle en C(2) sont donc déplacés à bas champ (12,3 ppm), ceux des groupements méthyles en C(3) et C(5) à haut champ (entre -3,5 et -3,6 ppm) et finalement ceux du groupement méthyle en C(4) à bas champ (entre 25,2 et 27,5 ppm). Dans tous les cas, la largeur des signaux reste à peu près semblable à celle des protons correspondants du cycle ( $\text{CH}_3(2)$ : 375 Hz;  $\text{CH}_3(3$  et 5): 185-190 Hz;  $\text{CH}_3(4)$  225-263 Hz).

Le calcul du terme dipolaire pour les composés avec les pyridines a été fait suivant la même méthode que pour les composés avec des imidazoles. Les données de

résonance paramagnétique électronique pour la pyridine ( $g_{xx} = 2,82$ ,  $g_{yy} = 1,86$ ,  $g_{zz} = 1,10$ ) ont une fois de plus été prises dans la littérature.<sup>29,31</sup> Comme aucune valeur de  $g$  n'était disponible pour les composés des pyridines méthylées, les calculs des termes dipolaires ont été fait à partir des  $g$  du composé avec la pyridine. Il s'agit naturellement de calculs approximatifs servant surtout à comparer nos valeurs avec celles de Clarke *et al.*, qui ont fait cette approximation pour le calcul des termes dipolaires des complexes avec la 4-picoline et la 3,5-lutidine. Bien entendu, sauf pour le complexe avec la 2-picoline où la géométrie change, les valeurs de terme dipolaire pour un proton donné resteront constantes d'un composé à l'autre. Comme les calculs avec les complexes des imidazoles ont montré que les termes dipolaires variaient peu d'un composé à l'autre, nous croyons pouvoir nous permettre cette approximation. Les valeurs de  $r$  et  $\theta$  (Tableau 6.5) ont été déterminées à partir de la structure du *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Im)-(isonicotinamide)]<sup>3+</sup>,<sup>94</sup> dans laquelle un groupement méthyle était ajouté au besoin, à l'exception du composé avec la 2-pic où les valeurs de  $r$  et  $\theta$  ont été prises dans la structure cristallographique du complexe [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(2-pic)]<sup>3+</sup> (section 6.5). Les calculs des termes dipolaire pour les hydrogènes des groupements méthyles des pyridines substituées ont été faits en considérant une valeur de  $r$  et un angle  $\theta$  pour une position moyenne des protons. Le système d'axes que l'on a utilisé est une fois de plus le même que celui utilisé par Clarke *et al.* (Figure 6.5) avec l'angle  $\Omega$  de 90° et le terme  $(\cos 2\Omega)$  de -1 (éq. 10).

Pour le calcul des termes dipolaires des composés avec les pyridines, Clarke *et al.* ont été moins hésitants qu'ils ne l'avaient été pour ceux des imidazoles. Cette fois, ils

**Tableau 6.5** Valeurs de  $r$  et  $\theta$  utilisées pour les calculs des termes dipolaires des composés  $[Ru(NH_3)_5L](ClO_4)_3$  avec les pyridines.

Ligand	Protons	$r$ (Å)	$\theta$ (°)
py	H(2) et H(6)	3,08	42,8
	H(3) et H(5)	5,16	24,5
	H(4)	5,96	1,9
2-pic	CH <sub>3</sub> (2)	3,70	46,7
	H(3)	5,37	13,7
	H(4)	5,94	10,3
	H(5)	5,03	33,0
	H(6)	2,81	49,7
3-pic	H(2) et H(6)	3,08	42,8
	CH <sub>3</sub> (3)	5,75	28,7
	H(4)	5,96	1,9
	H(5)	5,16	24,5
4-pic	H(2) et H(6)	3,08	42,8
	H(3) et H(5)	5,16	24,5
	CH <sub>3</sub> (4)	6,68	2,1
3,4-lut	H(2) et H(6)	3,08	42,8
	CH <sub>3</sub> (3)	5,75	28,7
	CH <sub>3</sub> (4)	6,68	2,1
	H(5)	5,16	24,5
3,5-lut	H(2) et H(6)	3,08	42,8
	CH <sub>3</sub> (3 et 5)	5,75	28,7
	H(4)	5,96	1,9

ont calculé les contributions dipolaires pour tous les hydrogènes et ils ne parlent plus de l'effet de rotation.

Les valeurs des termes dipolaires obtenues pour les complexes avec les pyridines, mis à part le composé avec la 2-pic, sont dans le même domaine que celles obtenues par Clarke *et al.* (Tableau 6.4). Ils possèdent des termes dipolaires très semblables pour les

protons *mé*ta et *para*. Une fois de plus, les effets compétitifs de l'angle  $\theta$  et de la distance  $r$  ne font pas de gagnant entre ces deux types de protons. Pour le proton H(4), l'angle  $\theta$  est de  $1,9^\circ$ , ce qui annule pratiquement la partie de l'équation 6.3 contenant l'angle  $\Omega$ , et donc l'effet d'une rotation possible de la molécule, puisque la valeur de  $\sin^2\theta$  devient  $\sim 0$ . Dans le complexe avec la 2-picoline, on note peu de changement dans les valeurs dipolaires des protons *mé*ta (-9,0 et -4,2 ppm) et *para* (-7,1 ppm) par rapport aux autres composés. Le changement important que l'on retrouve sur H(6) pour ce complexe est dû à une grande distorsion dans sa géométrie. En effet, la structure cristallographique du composé avec la 2-picoline (voir section 6.5) montre que le cycle s'incline en approchant C(6) et H(6) du ruthénium. Les angles C(2)-N(1)-Ru et C(6)-N(1)-Ru sont respectivement de  $133^\circ$  et  $108^\circ$ , comparativement à  $121^\circ$  pour les deux angles dans un complexe avec l'isonicotinamide.<sup>94</sup> La distance Ru-H(6) calculée est de 2,81 Å dans la structure avec la 2-pic, comparativement à 3,08 Å dans celle du complexe avec l'isonicotinamide. Cette distorsion est donc beaucoup plus importante que dans le cas du 2-méthylimidazole. On sait que pour le 2-MeIm, le terme de contact du proton en  $\alpha$  est très affecté par ce changement. Dans le cas de la 2-picoline, c'est le terme dipolaire du proton en  $\alpha$  qui est le plus affecté par le changement de géométrie. En effet, on obtient un terme dipolaire de 21,9 ppm pour le proton H(6) comparativement à 2,2 ppm pour ce même proton dans les autres complexes des pyridines. On retrouve donc pour la 2-pic le phénomène observé avec le complexe du 2-MeIm, c'est-à-dire que le proton H(6) possède un terme  $\delta_{iso}$  (-10,6 ppm) beaucoup moins grand (en valeur absolue) que pour les autres composés avec les pyridines (environ -25 ppm). Cependant,

cette variation s'explique maintenant avec un grand changement dans le terme dipolaire plutôt qu'avec une modification importante du terme de contact. Ceci n'a rien d'étonnant étant donné les grandes différences de l'angle  $\theta$  et de la distance  $r$  entre les composés de la 2-picoline et ceux des autres pyridines (Tableau 6.5), alors que ces différences étaient beaucoup moins grandes entre le complexe du 2-méthylimidazole et ceux des autres imidazoles (Tableau 6.3).

Les termes de contact (Tableau 6.4) ont été obtenues comme précédemment, en faisant la différence entre le déplacement isotrope et la contribution dipolaire. Ils n'ont pas été calculés pour les protons H(3) et H(5) de la 2-pic puisque, à cause de la distorsion, c'est deux protons offraient deux valeurs de termes dipolaires différentes et que nous n'avons pas réussi à établir clairement lequel des déplacements isotropes correspondait à chaque proton. Les valeurs des termes de contact obtenues pour les complexes avec la pyridine sont dans le même domaine que celles obtenues par Clarke *et al.* Ces valeurs varient beaucoup d'un proton à l'autre et la distance Ru-proton ne semble avoir aucun rapport avec la grandeur (en valeur absolue) du terme, cela pour les raisons évoquées précédemment pour les imidazoles. Le terme de contact pour le proton H(3) montre une inversion de signe par rapport aux protons *ortho* et *para*. Ceci est dû au fait que la délocalisation de densité de spin se produit via le système d'orbitales  $\pi$  de la pyridine, qui entraîne une inversion du signe de la constante de couplage  $A_{\text{con}}$ . Plusieurs autres systèmes présentant ce même type de délocalisation ont également montré une inversion de la constante de couplage des protons dans le cycle.<sup>90,97</sup> On remarque également que, comme pour les complexes avec les imidazoles, on observe un



changement de signe des protons d'un groupement méthyle par rapport au proton situé au même endroit dans la pyridine non-méthylée et cela pour les raisons évoquées plus tôt pour les imidazoles.

Les termes de contact varient peu d'un composé à l'autre pour un même proton. Il est étonnant de constater que même le proton H(6) du composé avec la 2-pic varie peu (-32,5 ppm) par rapport aux autres complexes (environ -27 ppm), alors qu'on avait une différence marquée du complexe du 2-MeIm par rapport aux autres complexes d'imidazole. Dans ce cas, la distorsion semble peu modifier les interactions  $\pi$  métal-ligand, n'affectant pas beaucoup la population de spin à C(6).

## 6.4 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

### 6.4.1 Imidazoles

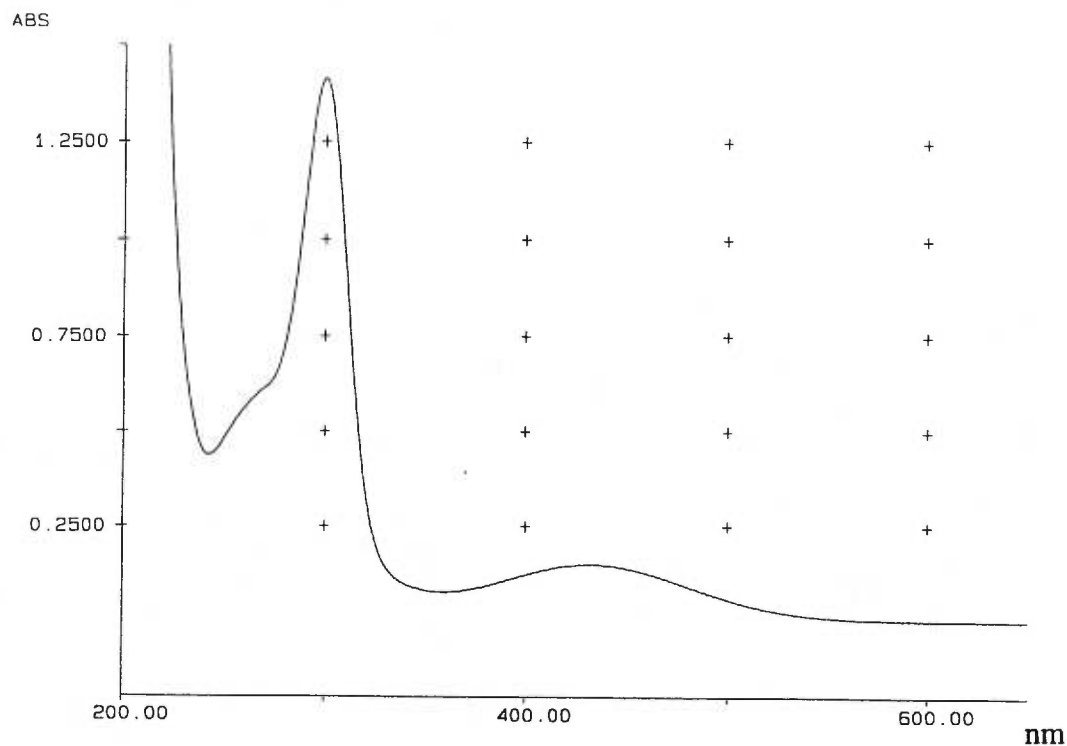
Le spectre du composé avec l'imidazole est donné à la figure 6.7. Les résultats relatifs aux spectres UV-visibles de l'ensemble des composés avec les imidazoles sont donnés au Tableau 6.6 et comparés à ceux obtenus par Sundberg *et al.*<sup>35</sup> Nos données sont similaires à celles de ces auteurs tant pour la position que pour l'intensité des bandes.

On remarque, dans tous les cas, une bande forte vers 300 nm et une autre plus faible entre 428 et 479 nm. La méthylation aux positions C(2) et C(4) déplace les maximums d'absorption de cette seconde bande vers des plus grandes longueurs d'ondes, ce qui, selon Sundberg *et al.*, indiquerait qu'il s'agit d'une bande de transfert de charge

**Tableau 6.6** Résultats UV-visibles des composés  $[Ru(NH_3)_5L]Cl_3$  avec les imidazoles.

Ligand	Expérimentale		Littérature <sup>35</sup>	
	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )
Im	299	2600	299	1880
	432	277	430	250
1-MeIm	312	2518	312	2310
	428	191	425	186
2-MeIm	304	1927	---	---
	469	248	---	---
5-MeIm	305	2366	303	2020
	479	267	470	267
1,2-MeIm	318	2620	---	---
	470	258	---	---

du ligand vers le métal. La faible valeur de  $\epsilon$  (entre 191 et 277) laisse cependant penser qu'il pourrait tout aussi bien s'agir d'une simple transition d-d du métal. La bande vers 300 nm, légèrement déplacée vers de plus grandes longueurs d'onde avec la méthylation, est sans doute une bande de transfert de charge L→M, vu sa grande valeur de  $\epsilon$  (entre 1927 et 2620). Il serait surprenant que cette bande soit localisée dans le ligand, puisque, comme Sundberg *et al.* le mentionnent, l'imidazole libre ne possède pas de bande d'absorption au dessus de 240 nm.



Spectre UV-visible du complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Im})]\text{Cl}_3$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figure 6.7**

#### 6.4.2 Pyridines

Les résultats relatifs aux spectres UV-visibles des composés avec les pyridines sont donnés au Tableau 6.7. Les coefficients d'absorption molaires ne sont pas donnés pour les composés de  $\text{Ru}(\text{II})$ , puisque ces intermédiaires n'ont pas été purifiés et qu'ils étaient probablement contaminés avec  $\text{NaClO}_4$ . La recristallisation aurait entraîné une grande perte<sup>33</sup> et laissé trop peu de composé pour poursuivre la synthèse des composés

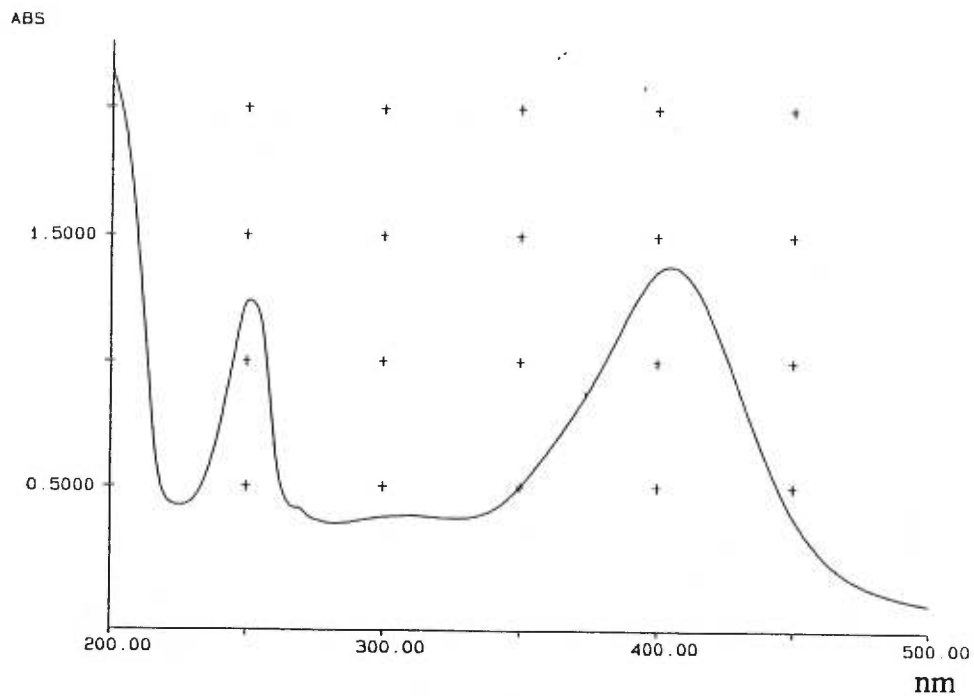
**Tableau 6.7** Résultats UV-visibles des composés  $[Ru(NH_3)_5L](ClO_4)_2$  et  $[Ru(NH_3)_5L](ClO_4)_3$  avec les pyridines.

Ligand	Ru(III)		Ru(II)
	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ (nm)
py	249	4602	251
	255	4653	405
	261	4636	
2-pic	252	4236	---
	262	4525	---
	267	4606	---
3-pic	251	4832	251
	260	5014	405
	266	5130	
4-pic	252	6185	243
	255	6151	398
3,4-lut	254	5044	250
			394
3,5-lut	255	4471	258
	266	4668	401
	270	4750	

de Ru(III).

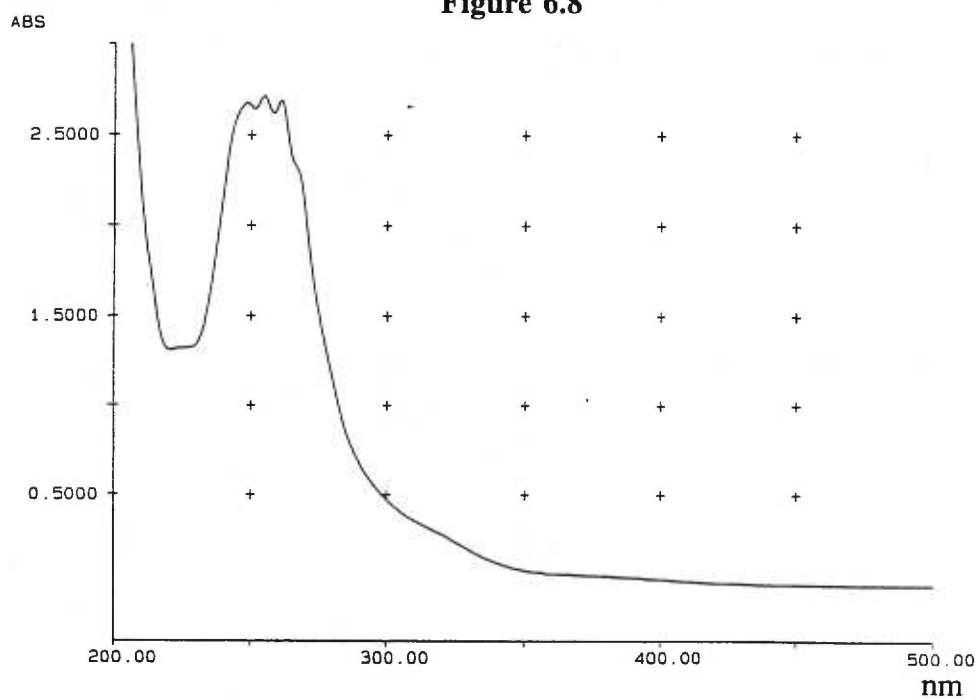
Pour les complexes de Ru(III), Gaunder et Taube<sup>34</sup> ont rapporté des résultats pour le composé avec la pyridine seulement. Leurs résultats sont en bon accord avec les nôtres. La littérature ne comporte aucune donnée pour les composés de pyridines méthylées. Les spectres des complexes Ru(II) et Ru(III) avec la pyridine sont donnés aux figures 6.8 et 6.9.

Pour les composés de Ru(II), la littérature fournit des données pour la pyridine,



Spectre UV-visible du complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_2$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figure 6.8**



Spectre UV-visible du complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_3$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figure 6.9**

la 3-picoline et la 4-picoline.<sup>33,98</sup> Dans tous les cas, nos résultats concordent bien avec ces données. La littérature indique également que les coefficients d'absorption molaires des composés de Ru(II) varient entre 5000 et 7000  $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$  pour la bande vers 400 nm et se situent à  $\sim 4600 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$  pour la bande vers 250 nm.

D'après le Tableau 6.7, on peut voir que tous les composés de Ru(II) donnent une forte bande dans la région visible vers 400 nm, qui est complètement absente pour les composés de Ru(III). C'est cette absorption qui donne la couleur caractéristique jaune intense aux composés de Ru(II), alors que les couleurs des composés de Ru(III) sont assez pâles. Cette bande est probablement due, comme le croient d'autres chercheurs,<sup>35</sup> à un transfert de charge M→L. La bande vers 250 nm est probablement une bande de la pyridine. Avec les composés de Ru(III), la bande vers 400 nm est absente, mais on remarque plusieurs bandes entre 250 et 270 nm, qui pourraient avoir une origine semblable à la bande de transfert de charge observée pour les composés de Ru(II). En effet, il ne serait pas illogique de trouver cette bande à plus haute énergie, puisque le transfert de charge du métal vers le ligand est plus difficile à effectuer avec le Ru(III) qu'avec le Ru(II).

La différence marquée entre les spectres des composés de l'imidazole et ceux de la pyridine peut être expliquée selon nous de deux façons. Premièrement, la différence de  $\text{pK}_a$  des pyridines et des imidazoles doit être assez grande pour changer les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. En second lieu, comme le pensent également Sundberg *et al.*,<sup>35</sup> la différence des ligands dans leur capacité d'accepter la rétrodonation du métal (la pyridine étant un meilleur accepteur  $\pi$  que l'imidazole) peut également

changer la liaison et de ce fait même les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.

## 6.5 STRUCTURES CRISTALLINES DE $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ET $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$

### 6.5.1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les cristaux rouges ont été obtenus en dissolvant le complexe dans un minimum d'eau et en laissant évaporer la solution à l'air libre. La recherche préliminaire au diffractomètre a conduit à une maille réduite dont les paramètres de Niggli indiquaient clairement un réseau primitif orthorhombique. La symétrie de Laue (*mmm*) et les extinctions systématiques ( $0kl, k+l \neq 2n$ ;  $hk0, h \neq 2n$ ) étaient compatibles avec les groupes *Pnma* et *Pn2<sub>1</sub>a* (orientation différente de *Pna2<sub>1</sub>*). La structure a été résolue avec succès dans le groupe centrosymétrique *Pnma*. Une tentative pour résoudre la structure dans le groupe *Pna2<sub>1</sub>* a également été faite, mais sans succès. Les données cristallographiques sont réunies au Tableau 6.8.

Les 9983 réflexions ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille 10 x 10 x 10, domaine de transmission: 0,08-0,40) et moyennisées à 1695 réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}}$ : 0,089), desquelles 1542 étaient observées ( $I > 2 \sigma_I$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont été appliquées.

Tous les atomes, à l'exception des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par SHELXS-96.<sup>51</sup> Les occupations des atomes désordonnés ont été déterminées en

**Tableau 6.8** Données cristallographiques pour  $[Ru(NH_3)_5(2-MeIm)]Cl_3 \cdot 2H_2O$  et  $[Ru(NH_3)_5(2-pic)](ClO_4)_3$ .

Formule	$C_4H_{25}Cl_3N_7O_2Ru$	$C_6H_{22}Cl_3N_6O_{12}Ru$
Masse moléculaire, g mol <sup>-1</sup>	410,73	577,72
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe spatial	<i>Pnma</i>	<i>Pmmn</i>
a, Å	21,382(4)	8,052(2)
b, Å	7,211(2)	8,430(2)
c, Å	10,701(3)	14,852(4)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	90	90
V, Å <sup>3</sup>	1649,9(7)	1008,1(4)
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,653	1,903
Z	4	2
Radiation, $\lambda$ (Å)	CuK $\alpha_1$ , 1,54056	CuK $\alpha_1$ , 1,54056
F(000)	836	582
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	122,2	108,4
Dimension du cristal, mm	0,49 x 0,21 x 0,09	0,50 x 0,38 x 0,02
2 $\theta$ max, °	140	140
No. de réflexions mesurées	9983	6725
No. de réflexions indépendantes	1695	1100
No. de réflexions observées	1542	1025
Variation des standards, %	2,2	1,2
T, K	298	298
R1 <sup>a</sup>	0,0452	0,0393
wR2 <sup>a</sup>	0,1170	0,1125
S	1,075	1,091

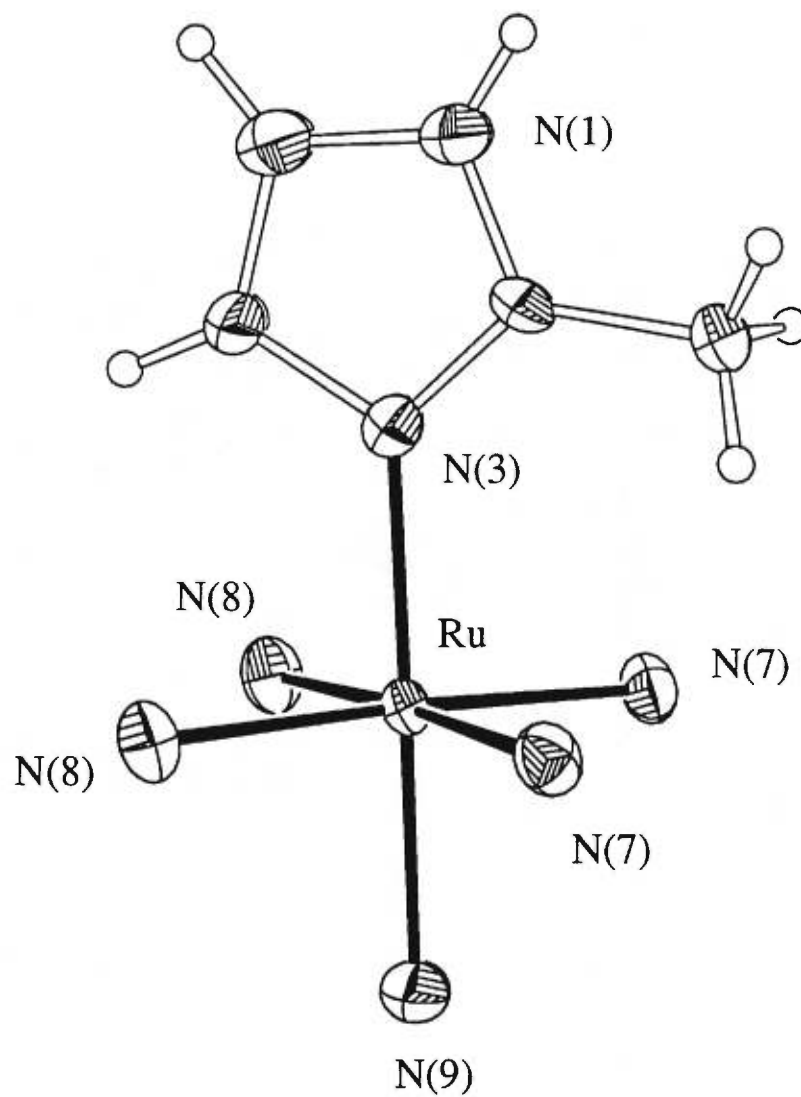
$$^a R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum(|F_o|), wR2 = [\sum[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum[w(|F_o|^2)^2]]^{1/2}$$



fixant leur facteur de température à une valeur moyenne et en affinant leur facteur d'occupation quelques cycles. Les hydrogènes ont été fixés à des distances de 0,93 Å (C-H du cycle), 0,86 Å (N-H du cycle), 0,89 Å (ligand NH<sub>3</sub>) ou 0,96 Å (C-H méthyles). Leurs facteurs de température ont été calculés à partir de celui de l'atome sur lequel ils sont fixés, selon  $U_{X-H} = 1,2 U_X$  et  $U_{CH_3} = 1,5 U_C$ . Le fond continu dans la carte  $\Delta F$  finale était inférieur à  $\pm 0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,6-1,2| \text{ e } \text{Å}^{-3}$  demeuraient près de l'atome de Ru. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe IV (Tableau S8-1).

La maille contient le complexe octaédrique  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]^{3+}$  (Fig 6.10) situé sur un miroir cristallographique passant par le ruthénium, le cycle imidazole et le ligand N(9). Les distances et les angles sont donnés au Tableau 6.9. Dans l'octaèdre, plusieurs angles s'écartent significativement des valeurs idéales de 90° et 180°, mais ces écarts, qui restent en deçà de 3,5°, sont courants dans ce type de composés. Les distances Ru-N des ligands ammines (2,100(3)-2,117(3) Å) sont dans le même domaine que pour des composés penta et tétraammineruthénium(III) (2,081(9)-2,15(1) Å).<sup>29,30,35,94,99,100</sup> La distance Ru-N(3) avec le 2-méthylimidazole (2,056(5) Å) est en bon accord avec celles trouvées pour d'autres complexes ammines de Ru(III) avec des imidazoles<sup>29,30,94</sup> (2,046(4)-2,051(9) Å) et moindre que celles trouvées pour des complexes ammines de Ru(III) avec des purines<sup>100</sup> (2,087(9)-2,094(6) Å) et des pyridines<sup>94</sup> (2,090(6)-2,115(9) Å) (voir plus loin dans ce chapitre).

Le 2-méthylimidazole adopte une conformation décalée par rapport aux liens Ru-NH<sub>3</sub> sous-jacents, le cycle étant situé sur le miroir bissecteur des angles N(8)-Ru-N(8)



Dessin ORTEP de l'octaèdre  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]^{3+}$ .

**Figure 6.10**

**Tableau 6.9** Principales distances (Å) et angles (°) pour  $[Ru(NH_3)_5(2-MeIm)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ .

Ru-N(3)	2,056(5)	N(1)-C(5)	1,364(9)
Ru-N(7)	2,117(3)	C(2)-N(3)	1,338(7)
Ru-N(8)	2,100(3)	C(2)-C(6)	1,477(8)
Ru-N(9)	2,106(5)	N(3)-C(4)	1,381(7)
N(1)-C(2)	1,314(8)	C(4)-C(5)	1,351(9)
N(3)-Ru-N(7)	93,2(1)	C(2)-N(1)-C(5)	108,9(6)
N(3)-Ru-N(8)	90,1(1)	N(1)-C(2)-N(3)	110,1(5)
N(3)-Ru-N(9)	179,3(2)	N(1)-C(2)-C(6)	120,1(5)
N(7)-Ru-N(7) <sup>i</sup>	91,9(2)	N(3)-C(2)-C(6)	129,7(5)
N(7)-Ru-N(8)	88,9(1)	Ru-N(3)-C(2)	129,9(4)
N(7)-Ru-N(8) <sup>i</sup>	176,6(1)	Ru-N(3)-C(4)	124,0(4)
N(7)-Ru-N(9)	87,3(1)	C(2)-N(3)-C(4)	106,1(5)
N(8)-Ru-N(8) <sup>i</sup>	90,1(2)	N(3)-C(4)-C(5)	108,4(6)
N(8)-Ru-N(9)	89,4(2)	N(1)-C(5)-C(4)	106,5(6)

Code de symétrie: (i) x, 1/2-y, z.

et N(7)-Ru-N(7). Les angles Ru-N(3)-C(2) et Ru-N(3)-C(4), de 129,9(4) et 124,0(4)° respectivement, montrent que le cycle est incliné du côté opposé au groupement méthyle. Cet effet est également observé par le groupe de Scheidt<sup>101,102</sup> pour des complexes du 2-méthylimidazole avec Fe(III). Dans leur cas, l'inclinaison du cycle est un peu plus grande. L'angle équivalent à Ru-N(3)-C(2) varie de 132,5(4) à 134,2(1)° et l'autre de 120,5(4) à 120,76(9)°. La distance métal-ligand ne semble pas le facteur déterminant, puisque la liaison Fe-N est plus courte (~2,010(4) Å) que la liaison Ru-N (2,056(5) Å) dans un cas et beaucoup plus grande (2,275(1) Å) dans l'autre.

Deux vues de la maille sont données à la figure 6.11. En plus des quatre ions  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]^{3+}$ , la maille contient douze contre-ions  $\text{Cl}^-$  et huit molécules d'eau de cristallisation. Les quatre ions Cl(3) sont désordonnés sur deux positions alors que les quatre molécules d'eau correspondant aux atomes O(2) et O(3) sont désordonnées sur quatre positions. La structure peut être définie comme étant constituée de plusieurs couches de molécules parallèles au plan *bc* et d'épaisseur *a*/4. Dans les couches, les 2-méthylimidazoles sont parallèles au plan *ac*. Les anions  $\text{Cl}^-$  et les molécules d'eau s'insèrent entre les cations en formant des liaisons hydrogène, dans lesquelles au moins deux des hydrogènes de chaque ligand  $\text{NH}_3$  jouent le rôle de donneurs. Les distances et les angles dans les ponts hydrogène sont donnés au Tableau 6.10.

Pour plus de clarté, la figure 6.11a représente seulement les liaisons hydrogène qui ne sont pas désordonnées, c'est-à-dire celles qui impliquent Cl(1), Cl(2) et la molécule d'eau O(1). Les ions Cl(1) et Cl(2) sont entourés de plusieurs liaisons N-H appartenant aux ligands N(7) et N(8). La molécule d'eau O(1) agit comme donneur pour un ion Cl(2)

**Tableau 6.10** Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour  $[Ru(NH_3)_5(2-Melm)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ .

D...A

Cl(2)···O(1) <sup>ii</sup>	3,145(6)
Cl(3)···O(1) <sup>iii</sup>	3,119(7)
Cl(3)···O(2)	3,15(4)
Cl(3)···O(3) <sup>iv</sup>	3,17(2)

<u>A··H-D</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>A...H-D</u>
Cl(1)···H(7a) <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup>	2,48	3,349(4)	165
Cl(1)···H(8a) <sup>vi</sup> -N(8) <sup>vi</sup>	2,63	3,434(4)	150
Cl(1)···H(8b) <sup>v</sup> -N(8) <sup>v</sup>	2,60	3,435(4)	158
Cl(2)···H(7b)-N(7)	2,61	3,484(4)	168
Cl(2)···H(7c) <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup>	2,58	3,437(4)	161
Cl(3)···H(1) <sup>v</sup> -N(1) <sup>v</sup>	2,42	3,227(6)	157
Cl3···H(9a) <sup>iii</sup> -N(9) <sup>iii</sup>	2,44	3,243(6)	151
O(1)···H(8c) <sup>vii</sup> -N(8) <sup>vii</sup>	2,13	2,955(5)	153
O(2)···H(9b) <sup>i</sup> -N(9)	2,04	2,86(2)	153
O(3)···H(9b) <sup>i</sup> -N(9)	2,29	3,18(2)	177
O(3)···H(8a) <sup>viii</sup> -N(8) <sup>viii</sup>	2,66	3,14(2)	115

Tableau 6.10 (suite)

<u>A...B...C</u>		<u>A...B...C</u>	
Ru <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup> ...Cl(1)	100,1(1)	N(1) <sup>v</sup> ...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	149,6(2)
Ru <sup>v</sup> -N(8) <sup>v</sup> ...Cl(1)	97,9(1)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...N(1) <sup>v</sup>	78,8(2)
Ru <sup>vi</sup> -N(8) <sup>vi</sup> ...Cl(1)	107,3(1)	O(2)...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	103,1(4)
Ru-N(7)...Cl(2)	108,2(1)	O(3) <sup>iv</sup> ...Cl(3)...N(1) <sup>v</sup>	85,8(4)
Ru <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup> ...Cl(2)	123,2(1)	O(3) <sup>iv</sup> ...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	90,0(4)
Ru <sup>v</sup> -N(1) <sup>v</sup> ...Cl(3)	137,6(2)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	74,2(2)
Ru <sup>iii</sup> -N(9) <sup>iii</sup> ...Cl(3)	107,7(2)	O(2)...Cl(3)...N(1) <sup>v</sup>	104,5(4)
Ru <sup>vii</sup> -N(8) <sup>vii</sup> ...O(1)	111,0(2)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...O(2)	128,1(5)
Ru-N(9)...O(2)	112,8(5)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...O(3) <sup>iv</sup>	109,0(4)
Ru-N(9)...O(3)	108,2(4)	O(2)...Cl(3)...O(3) <sup>iv</sup>	123,0(6)
Ru <sup>viii</sup> -N(8) <sup>viii</sup> ...O(3)	137,1(4)	Cl(2) <sup>ix</sup> ...O(1)...N(8) <sup>vii</sup>	108,7(2)
N(8) <sup>vi</sup> ...Cl(1)...N(7) <sup>v</sup>	103,0(1)	Cl(3) <sup>x</sup> ...O(1)...N(8) <sup>vii</sup>	112,0(2)
N(8) <sup>v</sup> ...Cl(1)...N(7) <sup>v</sup>	51,6(1)	Cl(2) <sup>xi</sup> ...O(1)...Cl(3) <sup>x</sup>	129,7(2)
N(8) <sup>vi</sup> ...Cl(1)...N(8) <sup>v</sup>	113,05(3)	Cl(3)...O(2)...N(9)	125,2(13)
N(7) <sup>v</sup> ...Cl(2)...N(7)	82,3(1)	Cl(3) <sup>iv</sup> ...O(3)...N(9)	140,0(8)
O(1) <sup>ii</sup> ...Cl(2)...N(7)	150,0(1)	Cl(3) <sup>iv</sup> ...O(3)...N(8) <sup>viii</sup>	78,0(6)
O(1) <sup>ii</sup> ...Cl(2)...N(7) <sup>v</sup>	69,5(1)	N(8) <sup>viii</sup> ...O(3)...N(9)	76,0(5)

Code de symétrie: (i) x, 1/2-y, z; (ii) x+1/2, 1/2-y, 1/2-z; (iii) 1/2-x, y+1/2, z-1/2;

(iv) x, 3/2-y, z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) x+1/2, y, 3/2-z;

(vii) 1/2-x, y-1/2, z-1/2; (viii) 1/2-x, 1-y, z-1/2; (ix) x-1/2, 1/2-y, 1/2-z;

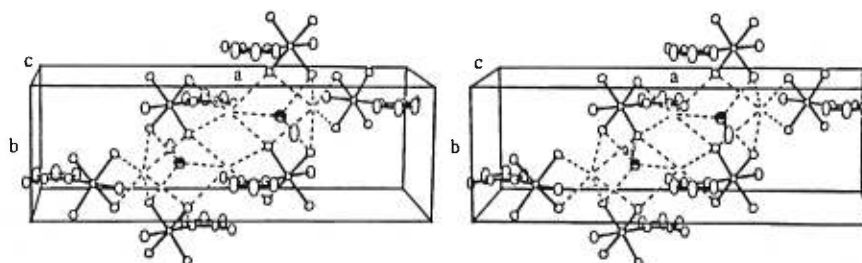
(x) 1/2-x, 1-y, z+1/2; (xi) x-1/2, 1/2-y, 1/2-z.

et comme accepteur pour des ligands N(8) appartenant à deux cations distincts. Elle joue également le rôle de donneur pour un ion Cl(3) (ellipsoïde allongé), qui est désordonné sur deux positions.

La figure 6.11b montre les différents ponts hydrogène désordonnés impliquant Cl(3) et les molécules d'eau O(2) et O(3). Une connexion est établie entre des octaèdres de couches différentes au moyen d'un ion chlorure Cl(3) reliant un ligand ammine N(9) à un imidazole dans une séquence de ponts hydrogène N(9)-H...Cl(3)...H-N(1). Une autre connexion est établie, cette fois, entre des octaèdres d'une même couche via les séries de ponts hydrogène N(9)-H...O(2)-H...Cl(3)...H-O(3)...H-N(8). Rappelons que Cl(3) forme une liaison hydrogène supplémentaire avec la molécule d'eau O(1), tel que représenté à la figure 6.11a.

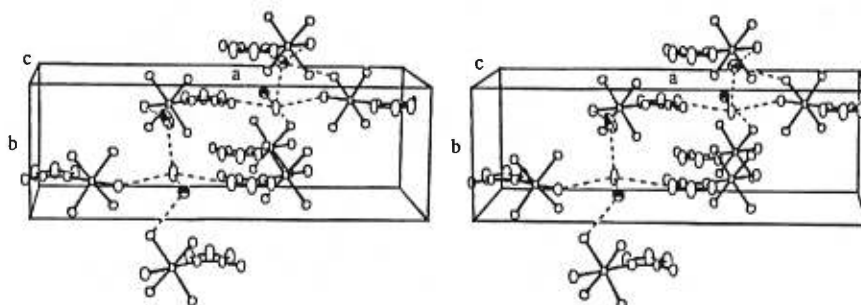
### 6.5.2 [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(2-pic)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Les cristaux oranges ont été obtenus en laissant évaporer à l'air libre le filtrat de recristallisation (solution HClO<sub>4</sub> 0,1 M) du composé brut. La recherche au diffractomètre a conduit à une maille primitive orthorhombique. La symétrie de Laue *mmm* a été vérifiée en enregistrant plusieurs ensembles de réflexions équivalentes. Les extinctions systématiques (*hk0*,  $h+k \neq 2n$ ) étaient compatibles avec les groupes *Pmmn* et *P2<sub>1</sub>mn* (orientation non conventionnelle de *Pmn2<sub>1</sub>*). La structure a été résolue avec succès dans le groupe centrosymétrique *Pmmn*. Les données cristallographiques sont affichées au Tableau 6.8.



Vue ORTEP illustrant les ponts hydrogène impliquant Cl(1) et Cl(2) dans la maille du composé  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'ellipsoïde représenté avec ses plans principaux correspond à l'oxygène O(1) d'une molécule d'eau de cristallisation.

**Figure 6.11a**



Vue ORTEP illustrant les ponts hydrogène impliquant Cl(3) dans la maille du composé  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-MeIm})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les ellipsoïdes représentés avec leurs plans principaux correspondent aux oxygènes O(1), O(2) et O(3) des molécules d'eau de cristallisation.

**Figure 6.11b**

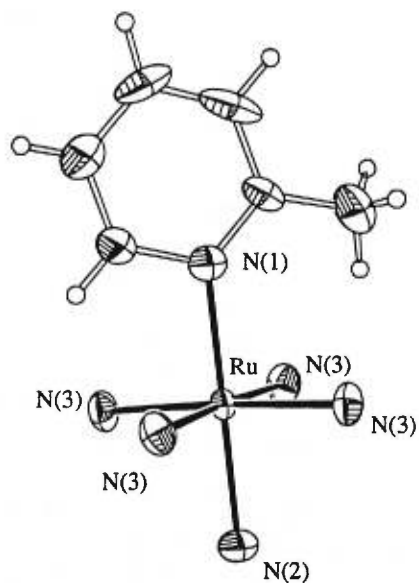


Les 6725 réflexions ont été corrigées pour l'absorption (intégration gaussienne, grille 20 x 20 x 20, domaine de transmission: 0,15-0,78) et moyennisées à 1100 réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}}$ : 0,051), desquelles 1025 étaient observées ( $I > 2 \sigma_I$ ). Les corrections pour les effets de Lorentz et pour la polarisation ont été appliquées.

Tous les atomes, à l'exception des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope par SHELXS-93.<sup>50</sup> Les hydrogènes ont été fixés aux mêmes distances et de la même façon que précédemment pour la structure avec le 2-méthylimidazole. Les résidus électroniques trouvés dans la carte de Fourier différence finale sont inférieurs à  $\pm 0,4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Quelques résidus de  $\pm |0,4-0,7| \text{ e } \text{Å}^{-3}$  demeuraient près de l'atome de Ru et des ions perchlorates. Les coordonnées des atomes sont données à l'annexe IV (Tableau S9-1).

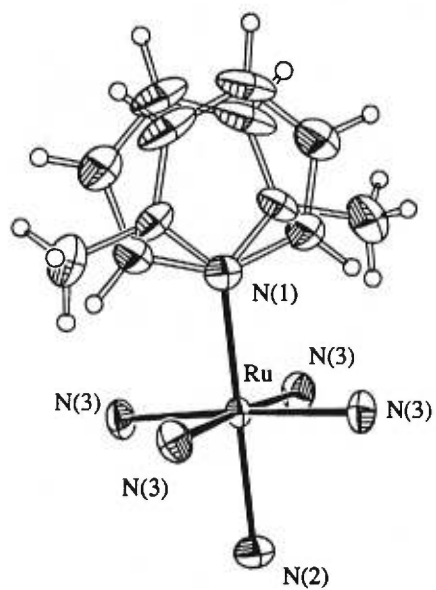
La maille contient deux octaèdres  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})]^{3+}$  (Fig. 6.12a) et six ions perchlorate dont quatre sont désordonnés aux niveaux des atomes d'oxygène. Dans l'octaèdre, le ruthénium, l'azote N(1) de la 2-méthylpyridine ainsi que l'azote du ligand ammine N(2) sont positionnés sur des équipoints particuliers de symétrie locale  $mm2$ . Le ligand pyridine occupe l'un des miroirs, mais il s'y trouve désordonné selon deux orientations, comme le montre la figure 6.12b. Le plan équatorial est constitué de quatre ligands ammine N(3) symétriquement équivalents et non désordonnés.

Pour les trois types de contre-ions, le chlore est situé sur un équipoint particulier de symétrie locale  $mm2$ . L'un des perchlorates, celui qui contient Cl(1), n'est pas désordonné. Deux de ses oxygènes (O(1a)) sont sur un miroir, les deux autres (O(2b)) sont sur l'autre. Les deux autres perchlorates sont désordonnés de la même façon. Dans



Dessin ORTEP de l'octaèdre  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})]^{3+}$ .

**Figure 6.12a**



Dessin ORTEP illustrant le désordre de la 2-picoline.

**Figure 6.12b**

l'ion contenant Cl(2), par exemple, le chlore de même que l'oxygène O(2a) occupent des sites de symétrie  $mm2$  et ne sont pas désordonnés. La liaison Cl(2)-O(2c) est située sur un miroir et deux atomes O(2b) symétriquement équivalents complètent l'octaèdre. Toutefois, l'axe 2 coïncidant avec le lien Cl(2)-O(2a) répète les trois autres liaisons à  $180^\circ$  des premières, ce qui définit une deuxième orientation pour l'anion. La population de chacune des orientations est égale à 50% par symétrie.

Dans l'octaèdre, les angles ne diffèrent pas de plus que  $3,1^\circ$  des angles idéaux de  $90^\circ$  et  $180^\circ$  (Tableau 6.11). Les distances Ru-N des groupements amines (2,106(4)-2,114(8) Å) sont dans le même domaine que pour des composés analogues de penta et tétraammineruthénium(III) (2,081(9)-2,15(1) Å).<sup>29,30,35,94,99,100</sup> La distance Ru-N avec la 2-picoline (2,115(9) Å) est similaire avec celle trouvée pour un complexe ammine de Ru(III) avec l'isonicotinamide<sup>94</sup> (2,090(6) Å) et plus grande que celles trouvés pour des complexes amines de Ru(III) avec des purines (2,087(9)-2,094(6) Å)<sup>100</sup> et des imidazoles (2,046(4)-2,051(9) Å).<sup>29,30,94</sup>

La 2-picoline dans le complexe est parfaitement plane puisqu'elle est située sur un miroir cristallographique. L'angle de torsion N(3)-Ru-N(1)-C(2) de  $46,6(1)^\circ$  (Tableau S8-6) indique que, comme le 2-méthylimidazole, la 2-picoline est orientée pratiquement selon la bissectrice des deux liens Ru-NH<sub>3</sub>. Les angles Ru-N(1)-C(2) et Ru-N(1)-C(6) de  $133(1)^\circ$  et  $108,2(9)^\circ$  respectivement montrent que le cycle est fortement incliné du côté opposé au groupement méthyle. En fait, il l'est beaucoup plus que dans le cas du 2-méthylimidazole vu précédemment. Ceci est normal puisque en raison des angles de  $120^\circ$  du cycle, le groupement méthyle est plus près des ligands NH<sub>3</sub> dans la 2-picoline que

**Tableau 6.11** Principales distances (Å) et angles (°) pour  $[Ru(NH_3)_5(2-pic)](ClO_4)_3$ .

Ru-N(1)	2,115(9)	C(2)-C(3)	1,39(2)
Ru-N(2)	2,114(8)	C(2)-C(7)	1,45(3)
Ru-N(3)	2,106(4)	C(3)-C(4)	1,37(2)
N(1)-C(2)	1,33(2)	C(4)-C(5)	1,38(3)
N(1)-C(6)	1,43(2)	C(5)-C(6)	1,39(2)
N(1)-Ru-N(2)	180,0	C(2)-N(1)-C(6)	119(2)
N(1)-Ru-N(3)	91,4(1)	N(1)-C(2)-C(3)	118(2)
N(2)-Ru-N(3)	88,7(1)	N(1)-C(2)-C(7)	121(2)
N(3)-Ru-N(3) <sup>i</sup>	177,3(2)	C(3)-C(2)-C(7)	121(2)
N(3)-Ru-N(3) <sup>ii</sup>	93,1(3)	C(2)-C(3)-C(4)	125(2)
N(3)-Ru-N(3) <sup>iii</sup>	86,9(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118(2)
Ru-N(1)-C(2)	133(1)	C(4)-C(5)-C(6)	117(2)
Ru-N(1)-C(6)	108,2(9)	N(1)-C(6)-C(5)	123(2)

Code de symétrie: (i)  $1/2-x, 1/2-y, z$ ; (ii)  $1/2-x, y, z$ ; (iii)  $x, 1/2-y, z$ ; (iv)  $3/2-x, y, z$ ;  
(v)  $x+1/2, 3/2-y, z$ .

dans le 2-méthylimidazole, où les angles du cycles sont de  $108^\circ$ . Ce type de déformation est également remarqué pour des complexes octaédriques du cuivre(II) (Cu-N(1)-C(2):  $127,9(12)$ - $129,7(2)^\circ$ ; Cu-N(1)-C(6):  $112,2(2)$ - $113,9(3)^\circ$ )<sup>103,104</sup> et de nickel(II) (Ni-N(1)-C(2):  $125,5(3)^\circ$ ; Ni-N(1)-C(6):  $115,9(3)^\circ$ )<sup>105</sup> avec la 2-picoline.

Une vue de la maille est donnée à la figure 6.13a. La structure peut être décrite comme étant constituée de couches parallèles au plan *ab* et d'épaisseur *c*/2. Dans les couches, la 2-picoline est parallèle au plan *bc* et entre ces couches, il n'y a que des contacts de van der Waals normaux.

À l'intérieur des couches, les ions  $\text{ClO}_4^-$  forment plusieurs liaisons hydrogène avec les ligands  $\text{NH}_3$ . Les distances et les angles dans les ponts hydrogène sont données au Tableau 6.12. Une telle couche est représentée à la figure 6.13b. Pour l'ion  $\text{ClO}_4^-$  renfermant Cl(1), chaque oxygène participe à deux liaisons hydrogène, ce qui explique qu'il ne soit pas désordonné. Pour les deux autres anions, l'un des oxygènes (O2a et O3a) participe à quatre liaisons hydrogène, mais les trois autres oxygènes n'en forment pas. Cette absence de contrainte explique qu'ils soient désordonnés.

**Tableau 6.12** Principales distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour  $[Ru(NH_3)_5(2-pic)](ClO_4)_3$ .

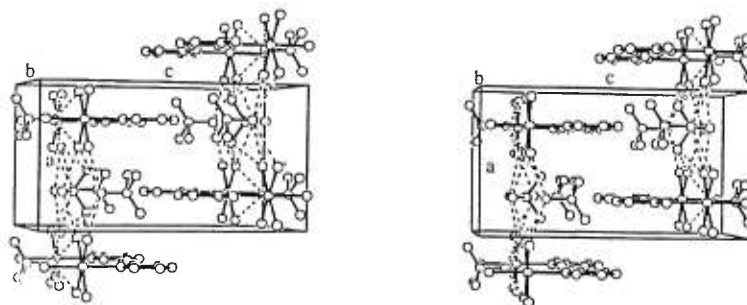
<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
O(1a)-H(3c)···N(3)	2,64	3,026(5)	108
O(1b)-H(3b)···N(3)	2,81	3,231(6)	111
O(2a)-H(3a)···N(3)	2,49	3,056(6)	122
O(3a)-H(3b)···N(3)	2,42	3,283(5)	165

<u>A··B··C</u>	<u>A··B··C</u>
Ru-N(3)···O(1a) 165,3(2)	O(2a)···N(3)···O(3a) 150,3(2)
Ru-N(3)···O(1b) 150,9(2)	N(3)···O(1a)···N(3) <sup>i</sup> 111,2(2)
Ru-N(3)···O(2a) 105,0(2)	N(3)···O(1b)···N(3) <sup>ii</sup> 117,8(3)
Ru-N(3)···O(3a) 104,4(2)	N(3)···O(2a)···N(3) <sup>iii</sup> 56,6(2)
O(1a)···N(3)···O(1b) 43,8(2)	N(3)···O(2a)···N(3) <sup>i</sup> 109,6(3)
O(1a)···N(3)···O(2a) 69,0(2)	N(3)···O(2a)···N(3) <sup>iv</sup> 141,6(4)
O(1a)···N(3)···O(3a) 83,4(1)	N(3)···O(3a)···N(3) <sup>v</sup> 55,5(2)
O(1b)···N(3)···O(2a) 88,3(2)	N(3)···O(3a)···N(3) <sup>vi</sup> 148,6(3)
O(1b)···N(3)···O(3a) 63,5(2)	N(3)···O(3a)···N(3) <sup>ii</sup> 114,8(2)

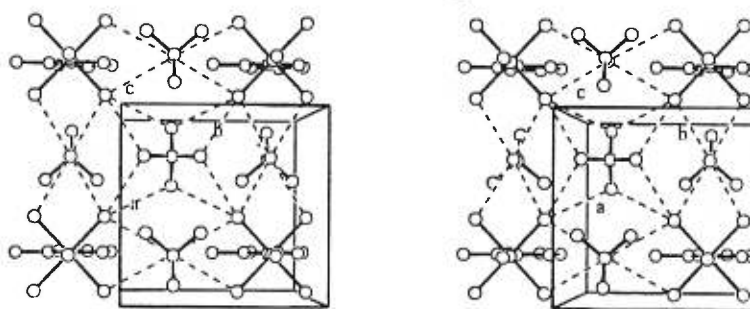
Code de symétrie: (i) 3/2-x, y, z; (ii) x, 3/2-y, z; (iii) x, 1/2-y, z;

(iv) 3/2-x, 1/2-y, z; (v) 1/2-x, y, z; (vi) 1/2-x, 3/2-y, z.



Vue ORTEP de la maille du composé  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$   
dans le plan  $ac$ .

**Figure 6.13a**



Vue ORTEP de la maille du composé  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$   
dans le plan  $ab$ , où l'on peut voir l'une des couches.

**Figure 6.13b**

# **CHAPITRE 7**

## **Conclusion**



Au début de cette thèse, deux objectifs principaux étaient visés. Tout d'abord, pour faire suite aux travaux d'Anderson dans notre laboratoire, nous voulions synthétiser, caractériser, suivre la solvolysse et étudier la réactivité de complexes chlorés de Ru(III) contenant des purines. Cet objectif était motivé par le fait que de tels complexes, semblables aux complexes chlorés de Ru(III) avec les imidazoles, pourraient possiblement avoir comme ces derniers, une activité antitumorale intéressante. De plus, ces complexes pourraient nous donner de l'information sur le mode de coordination de complexes chlorés de Ru(III) sur l'ADN. Le second objectif était, toujours pour faire suite aux travaux d'Anderson, de pousser plus loin la compréhension des phénomènes observés en RMN  $^1\text{H}$  de composés paramagnétiques de Ru(III). Deux séries de complexes octaédriques pentaamines de Ru(III) ont alors été choisies pour cette étude, soit des complexes avec l'imidazole et ses dérivés méthylés, et des complexes avec la pyridine et ses dérivés méthylés. Le choix de systèmes pentaamines a été fait pour que la symétrie soit assez élevée et que la géométrie soit la même pour tous les complexes, de manière que les paramètres géométriques varient le moins possible. Dans l'ensemble, la réalisation de ces objectifs a été un succès.

Les données et observations rapportées dans cette thèse nous permettent de dresser quelques conclusions. Trois nouveaux complexes chlorés de Ru(III) avec des purines ont été synthétisés et caractérisés dans le projet, soit le  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ , le  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  et le  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Avec une nouvelle approche de synthèse, on a pu obtenir des composés qui, bien que contenant des molécules de méthanol dans leur sphère de coordination, ne contiennent pas le ligand

protoné comme contre-ion, comme c'est le cas dans la majorité des composés chlorés de Ru(III). Comme Anderson<sup>22</sup> a pu le constater au cours de ses travaux sur l'aquation de complexes contenant l'ion imidazolium, le désavantage de la présence du ligand protoné en contre-ion est qu'il peut agir comme ligand lorsqu'on tente de faire réagir le composé par la suite.

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier une constante structurale dans ce type de complexe. En effet, dans chaque cas, la molécule de méthanol situé en *cis* de la purine forme un pont hydrogène intramoléculaire très fort avec le groupement carbonyle O(6) de la purine. Cette caractéristique structurale aura pour effet de toujours favoriser lors des réactions de substitution, la présence à cette position d'un ligand capable d'être donneur de pont hydrogène plutôt que celle d'un autre qui en est incapable comme un ligand chloro.

Le processus d'aquation des composés  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (L = 9-méthylhypoxanthine et isocaféine) est similaire. On note d'abord une première aquation très rapide du méthanol en *cis* de la purine, suivie d'une seconde aquation plus lente de la molécule de méthanol en *trans* de la purine. Par la suite, beaucoup plus lentement, un chlore est à son tour substitué pour donner une espèce triaqua cationique  $[\text{RuCl}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Lentement encore on se dirige vers une espèce tétraaqua  $[\text{RuClL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  qui est la dernière espèce que l'on peut identifier avec assurance. Le fait le plus intéressant à noter ici est que la substitution du ligand méthanol par une molécule d'eau est rapide comparativement à celle d'un chloro par une molécule d'eau.

L'aquation du composé  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  diffère un peu de celle

des deux autres complexes. Pour amorcer l'aquation, il y a une fois de plus une substitution très rapide de la molécule de méthanol en *cis* de la purine. Comme dans les cas précédents, la substitution subséquente des ligands chloro est beaucoup moins rapide. Il y a apparition simultanée de deux séries de signaux, dont l'une correspond à celle qu'on a observée pour l'espèce diaqua  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . L'autre série de signaux correspond à un isomère géométrique du composé diaqua déjà vu. Par la suite, on voit apparaître deux composés triaqua, dont l'un est le produit d'aquation déjà connu du composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ . Finalement, on obtient la même espèce tétraqua que celle déjà obtenue à partir de  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ . Une fois de plus, il s'agit du dernier composé que l'on peut identifier avec assurance. Certains des composés d'aquation ont été isolés et dans tous les cas la diffraction des rayons X a montré la présence d'un fort lien hydrogène entre la molécule d'eau en *cis* de la purine et le groupement carbonyle de la purine. Des expériences de solvolysse dans le méthanol faites sur des composés d'aquation isolés ont montré que le remplacement des molécules d'eau par le méthanol était possible et que dans ce cas encore, c'est la position en *cis* de la purine qui est substituée en premier lieu.

Une tentative visant à obtenir le composé pentachloro  $[\text{RuCl}_5(9\text{-MeHyp})]^{2-}$  a été faite en plaçant le composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  dans une solution saturée de KCl, mais sans succès. En fait, on observe d'abord le remplacement des deux molécules de méthanol par des molécules d'eau, suivi de la substitution de la molécule d'eau *trans* à la purine par un ligand chloro pour donner le complexe  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})]^-$ . On remarque ici que le ligand chloro, incapable de faire un lien hydrogène avec le

groupement carbonyle de la purine, ne peut pas substituer la molécule d'eau en *cis* de la purine. Finalement, un équilibre est obtenu entre les deux espèces diaqua vues précédemment dans l'aquation du complexe  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$ . On n'atteint donc jamais le complexe pentachloré, mais l'addition du KCl stoppe l'aquation au stade des espèces diaqua. On arrive aux mêmes conclusions lorsqu'on met le composé  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  dans une solution saturée de KCl.

L'étude de la réactivité du composé  $[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]^-$  avec un excès d'ions imidazolium a montré que l'imidazole peut se coordiner au ruthénium, puisqu'on obtient alors le composé  $[\text{RuCl}_4(\text{im})_2]^-$ . Cependant, on n'a obtenu aucun complexe contenant simultanément l'imidazole et la 9-méthylhypoxanthine.

Un composé contenant deux purines, le complexe  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ , a pu être obtenu en faisant réagir deux purines avec un équivalent de  $\text{RuCl}_3$  et en chauffant intensément la solution pendant deux heures. La diffraction des rayons X du premier composé d'aquation de ce complexe nous a montré qu'il adoptait une configuration *fac*. De plus, seulement une des deux purines forme un lien hydrogène avec la molécule d'eau coordonnée. Il s'agit donc de la seule structure dans nos travaux où une purine coordonnée ne forme pas un lien hydrogène avec une molécule d'eau ou de méthanol coordonnée adjacente.

L'étude RMN  $^1\text{H}$  du composé  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  à pH neutre a permis de constater que le processus d'aquation était de beaucoup accéléré par rapport aux pH plus acides. De plus, la présence d'une nouvelle espèce, qui devient rapidement dominante, nous indique que le processus d'aquation suit probablement un mécanisme

différent de celui à pH acide. L'addition d'imidazole non-protoné à une solution contenant le complexe  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  a pour effet d'augmenter le pH et on observe alors les mêmes signaux que dans l'étude à pH neutre. Aucun signal susceptible de correspondre à une nouvelle espèce contenant l'imidazole coordonné n'est cependant observé.

La RMN  $^1\text{H}$  nous a permis de suivre la réactivité dans l'eau des composés  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ( $\text{L} = 9\text{-méthylhypoxanthine}$  et  $\text{isocaféine}$ ) et  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  avec différentes purines. Les composés  $[\text{RuCl}_3\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ont montré une certaine réactivité en présence d'un excès d'inosine, alors que le composé  $\text{Me}_4\text{N}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{CH}_3\text{OH})]$  a montré une certaine réactivité avec un équivalent d'isocaféine et un équivalent de  $\text{N,N-diméthyladénine}$ . Dans tous les cas, il a été observé que l'introduction d'une seconde purine ne se faisait pas avant la seconde aquation des complexes de départ.

La solvolysse des complexes dans l'eau et le méthanol ainsi que les expériences dans les solutions de  $\text{KCl}$  saturées ont été possibles en grande partie grâce à la RMN  $^1\text{H}$  qui, malgré la présence des complexes paramagnétiques et la solubilité limitée des complexes, nous a permis de suivre adéquatement toutes les réactions en solution. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un complexe paramagnétique, bien que plus difficile à interpréter que celui d'un composé diamagnétique, peut agir comme "l'empreinte digitale" d'une espèce et donc devenir un outil très utile pour suivre des réactions en solution.

L'étude RMN  $^1\text{H}$  des complexes pentammines avec les imidazoles et les pyridines a montré qu'il peut se produire des changements importants de déplacement chimique en ne modifiant que très légèrement la géométrie de la molécule. En effet, la diffraction des

rayons X a montré que l'ajout d'un substituant méthyle sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote coordonné faisait légèrement pencher l'imidazole et la pyridine du côté opposé, rapprochant ainsi du ruthénium le proton situé sur l'autre carbone  $\alpha$ . Ce léger changement de géométrie amène une différence d'une dizaine de ppm pour ce proton. On peut constater qu'avec le 2-méthylimidazole, cette distorsion n'affecte que peu le terme dipolaire et que la grande différence de déplacement chimique est induite par un changement du terme de contact. Par contre, avec la 2-picoline on obtient l'inverse. On note plutôt un grand changement du terme dipolaire sans que le terme de contact soit beaucoup affecté.

Avec les complexes de pyridine, on observe une alternance de signes des déplacements chimiques dans la séquence *ortho-méta-para*, qui est également observée au niveau des termes de contact. On peut donc conclure que la constante de couplage  $A_{\text{con}}$  des termes de contact change de signe de la même manière. Il y a donc ici une délocalisation de densité de spin se produisant via le système des orbitales  $\pi$ , qui est confirmé par le calcul des termes de contact, d'où l'importance de tels calculs pour une bonne compréhension de la RMN  $^1\text{H}$  de composés paramagnétiques.

Cette étude nous a permis de constater qu'il est important de connaître les valeurs des facteurs d'anisotropies magnétiques électroniques ( $g$ ), sans lesquelles les calculs du terme dipolaire et, de ce fait même du terme de contact, sont impossibles. Ces facteurs anisotropiques sont généralement obtenus par RPE.

Il serait donc souhaitable pour poursuivre les travaux sur la RMN  $^1\text{H}$  de composés paramagnétiques, d'établir une collaboration avec un laboratoire spécialisé dans l'enregistrement et l'interprétation de spectre RPE pour de tels systèmes difficiles à

étudier. Ainsi, on ne serait pas restreint à examiner uniquement des composés dont les valeurs sont déjà dans la littérature.

## RÉFÉRENCES

1. Seddon E.A. & Seddon K.R., The Chemistry of Ruthenium, Elsevier, New York, pp. 3-8, (1984).
2. Fourcroy A.F. & Vauquelin L.N., *Ann. Chim. (Paris)*, **49**, 188 (1804); **49**, 219 (1804); **50**, 5 (1804).
3. Vauquelin L.N., *Ann. Chem. Phys.*, **89**, 150 (1814); **59**, 225 (1814).
4. Osann G.W., *Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff)*, **8**, 505 (1826); **11**, 311 (1827); **13**, 283 (1828); **14**, 329 (1828); *Philosophical Magazine*, **2**, 391 (1827).
5. Osann G.W., *Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff)*, **15**, 158 (1829).
6. Claus C.E., *Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff)*, **64**, 192 (1845); *Philosophical Magazine*, **27**, 230 (1845).
7. Seddon E.A. & Seddon R.S., The Chemistry of Ruthenium, Elsevier, New York, p. 8 (1984).
8. Chevallier Y., Martinaud J.P., Meiller F. & Berthoux J., **Fr. Patent**, 2243022 (1973); Gallezot P., Coudurier G., Primet M. & Imelik B., *ACS Symp. Ser.*, **40**, 144 (1977); Klabunovskii E.I., Sokolova N.P., Vedenyapin A.A. & Talanov Yu. M., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1694 (1971); Rylander P.N., *Adv. Chem. Ser.*, **98**, 150 (1971); Sokol'skii D.V., Vozdvizhenskii V.F., Kuanyshev A. Sh. & Lyashenko A.I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **224**, 887 (1975); Sinfelt J.H., *Platinum Met. Rev.*, **20**, 144 (1976).



9. Shelef M. & Gandhi H.S., *Platinum Met. Rev.*, **18**, 2 (1974); Klimisch R.L. & Taylor K.C., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 26 (1975); Klimisch R.L. & Taylor K.C., *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 127 (1973); Taylor K.C. & Klimisch R.L., *J. Catal.*, **30**, 418 (1973); Taylor K.C., Sinkevitch R.M. & Klimisch R.L., *J. Catal.*, **35**, 34 (1974); Taylor K.C., *J. Catal.*, **38**, 299 (1975).
10. Seddon K.R., *Coord. Chem. Rev.*, **35**, 41 (1981); Seddon K.R., *Coord. Chem. Rev.*, **41**, 79 (1982); Kalyanasundaram K., *Coord. Chem. Rev.*, **46**, 159 (1982); Grätzel M., Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, Inc., New York, pp. 64-515 (1983); Balzani V., Moggi L., Manfrin M.F. & Bolletta F., *Coord. Chem. Rev.*, **15**, 321 (1975); Denti G., Serroni S., Campagna S., Ricevuto V. & Balzani V., *Coord. Chem. Rev.*, **111**, 227 (1991); De Cola L., Barigelletti F., Balzani V., Belser P., von Zelewsky A., Seel C., Franck M. & Vögtle F., *Coord. Chem. Rev.*, **111**, 255 (1991).
11. Seddon E.A. & Seddon K.R., The Chemistry of Ruthenium, Elsevier, New York, pp. 315-335 (1984); Cotton F.A. & Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 5<sup>ième</sup> édition, John Wiley & Sons, Toronto, pp. 891-893 (1988).
12. Harmon R.E., Gupta S.K. & Brown D.J., *Chem. Rev.*, **73**, 21 (1973); Dobson A. & Robinson S.D., *J. Organomet. Chem.*, **87**, C52 (1975); Dobson A. & Robinson S.D., *Inorg. Chem.*, **16**, 137 (1977).
13. Rosenberg B. & Van Camp L., *Nature*, **222**, 385 (1969).
14. Clarke M.J., *Metal Ions In Biological Systems*, **11**, 231 (1980).

15. Alessio E., Nardin G., Mestroni G., Calligaris M., Sava G., Attia W.M. & Zorzet S., *Inorg. Chem.*, **27**, 4099 (1988).
16. Cauci S., Alessio E., Mestroni G. & Quadrifoglio F., *Inorg. Chim. Acta.*, **137**, 19 (1987).
17. Morgan G.T. & Burstall F.H., *J. Chem. Soc.*, **A**, 41 (1936).
18. Gleu K. & Breuel W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **237**, 335 (1938).
19. Keppler B.K., Wehe D., Endres H. & Rupp W., *Inorg. Chem.*, **26**, 844 (1987).
20. Keppler B.K., Rupp W., Juhl U.M, Endres H., Niebl R. & Balzer W., *Inorg. Chem.*, **26**, 4366 (1987).
21. Anderson C. & Beauchamp A.L., *Inorg. Chim. Acta*, **233**, 33 (1995).
22. Anderson C. & Beauchamp A.L., *Inorg. Chem.*, **34**, 6065 (1995).
23. Anderson C. & Beauchamp A.L., *Can. J. Chem.*, **73**, 471 (1995).
24. Ni Dhubhghaill O.M., Hagen W.R., Keppler B.K., Lipponer K.G. & Sadler P.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3305 (1994).
25. Chatlas J., van Eldik R. & Keppler B.K., *Inorg. Chim. Acta.*, **233**, 59 (1995).
26. Keppler B.K., Metal Complexes in Cancer Chemotherapy, VCH, New York, pp. 129-156 (1993).
27. Toi H., Lamar G.N., Margalit R., Che C-M. & Gray H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6213 (1984).
28. Alessio E., Balducci G., Lutman A., Mestroni G., Calligaris M. & Attia W.M., *Inorg. Chim. Acta.*, **203**, 205 (1993).
29. LaChance-Galang K.J., Doan P.E., Clarke M.J., Rao U., Yamano A. & Hoffman M., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3529 (1995).

30. Clarke M.J., Bailey V.M., Doan P.E., Hiller C.D., LaChance-Galang K.J., Daghlian H., Mandal S., Bastos C.M. & Lang D., *Inorg. Chem.*, **35**, 4896 (1996).
31. Rodriguez-Bailey V.M., LaChance-Galang K.J., Doan P.E. & Clarke M.J., *Inorg. Chem.*, **36**, 1873 (1997).
32. Rodriguez-Bailey V.M. & Clarke M.J., *Inorg. Chem.*, **36**, 1611 (1997).
33. Ford P., Rudd De F. P., Gaunder R. & Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1187 (1968).
34. Gaunder R.G. & Taube H., *Inorg. Chem.*, **9**, 2627 (1970).
35. Sundberg R.J., Bryan F.R., Taylor Jr I.F. & Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 381 (1974).
36. Clarke M.J. & Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5413 (1974).
37. Clarke M.J. & Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1397 (1975).
38. Clarke M.J., *Inorg. Chem.*, **16**, 738 (1977).
39. Clarke M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5068 (1978).
40. Wolsey W.C., *J. Chem. Educ.*, **50**, A335 (1973); Raymond K.N., *Chem. Eng. News.*, **61**, 4 (1983).
41. Fergusson J.E., Love J.L. & Armor, J.N., *Inorg. Synth.*, **8**, 208, (1972).
42. Lever F.M. & Powell A.R., *J. Chem. Soc. (A)*, 1477 (1969).
43. Kruger H., *Z. Physiol. Chem.*, **18**, 434 (1894).
44. *Ber.*, **31**, 113 (1898).
45. Blicke F.F. & Schaaf R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5857 (1956).
46. T. Itaya, H. Matsumoto & K. Ogawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1920 (1980).

47. Sheldrick G.M., **SHELXS-86**, Program for the Solution of Crystal Structures, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Allemagne (1985).
48. Gabe E.J., Le Page Y., Charland J.-P., Lee F.L. & White P.S., *J. Appl. Cryst.*, **22**, 384 (1989).
49. Sheldrick G.M., **SHELX-76**, A crystallographic computation system for crystal structure determination., Univ. of Cambridge, England (1976).
50. Sheldrick G.M., **SHELXL-93**, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. de Göttingen, Allemagne (1993).
51. Sheldrick G.M., **SHELXL-96**, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. de Göttingen, Allemagne (1996).
52. Holler E., Metal Complexes in Cancer Chemotherapy, VCH, New York, pp. 37-71 (1993).
53. Sletten E. & Kaale R., *Acta Cryst.*, **B33**, 158 (1977).
54. Sletten E., *Acta Cryst.*, **B30**, 1961 (1974).
55. Barba Behrens N., Cartwright B.A., Goodgame D.M.L. & Skapski A.C., *Inorg. Chim. Acta*, **31**, L471 (1978).
56. van Vliet P.M., Haasnoot J.G. & Reedijk J., *Inorg. Chem.*, **33**, 1934 (1994).
57. Hodgson D.G., *Progr. Inorg. Chem.*, **23**, 211 (1977).
58. Marzilli L.G., *Progr. Inorg. Chem.*, **23**, 255 (1977).
59. Crowston E.H., Goodgame D.M.L., Hayman P.B., Slawin A.M.Z. & Williams D.J., *Inorg. Chim. Acta*, **122**, 161 (1986).
60. Orbell J.D., Wilkowski K., De Castro B., Marzilli L.G. & Kistenmacher T.J., *Inorg. Chem.*, **21**, 813 (1982).

61. Bushnell G.W., Densmore R.J., Dixon K.R. & Ralfs A.C., *Can. J. Chem.*, **61**, 1132 (1983).
62. Khan B.T., Kumari S.V., Mohan K.M. & Goud G.N., *Polyhedron*, **4**, 1617 (1985).
63. Bélanger-Gariépy F., Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, Montréal, Canada (1981).
64. Durig J.R., McAllister W.A. & Mercer E.E., *J. Inorg. Nucl. Chem. Letter*, **29**, 1441 (1967).
65. Petrov K.I., Kravchenko V.V. & Sinitsyn N.M., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **15**, 1420 (1970).
66. Tanaka C., Kuratani K. & Mizushima S.I., *Spectrochim. Acta*, **9**, 265 (1957); M. Falk & E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1554 (1961).
67. Martinez Lorente M.A., Dahan F., Sanakis Y., Petrouleas V., Bousseksou A. & Tuchagues J.P., *Inorg. Chem.*, **34**, 5346 (1995).
68. Leduc M. & Beauchamp A.L., *Acta Cryst.*, **C50**, 1683 (1994).
69. Jaswal J.S., Rettig S.J. & James B.R., *Can. J. Chem.*, **68**, 1808 (1990).
70. Alessio E., Balducci G., Calligaris M., Costa G., Attia W.M. & Mestroni G., *Inorg. Chem.*, **30**, 609 (1991).
71. Batista A.A., Olmo L.R.V., Oliva G., Castellano E.E. & Nascimento O.R., *Inorg. Chim. Acta*, **202**, 37 (1992).
72. Hopkins T.E., Zalkin A., Templeton D.H. & Adamson M.G., *Inorg. Chem.*, **5**, 1427 (1966).
73. Henn M., Alessio E., Mestroni G., Calligaris M. & Attia W.M., *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 39 (1991).

74. Cotton F.A., Labella L. & Shang M., *Inorg. Chim. Acta*, **197**, 149 (1992).
75. Sahajpal A., Robinson S.D., Mazid M.A., Motevalli M. & Hursthouse M.B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2119 (1990).
76. Dobson A., Moore D.S., Robinson S.D., Hursthouse M.B. & New L., *Polyhedron*, **4**, 1119 (1985).
77. Lusty J.R., Chan H.S.O., Khor E. & Peeling J., *Inorg. Chim. Acta*, **106**, 209 (1985).
78. Rasmussen H. & Sletten E., *Acta Chem. Scand.* **27**, 2757, (1973).
79. Stout G.H. & Jensen L.A. "X-ray Structure Determination, a Practical Guide", Macmillan, London, p. 303 (1968).
80. Mestroni G., Alessio E., Sava G., Pacor S. & Colluccia M., Metal Complexes in Cancer Chemotherapy, VCH, New York, pp. 173-175 (1993).
81. Brown G.M., Sutton J.E. & Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2767 (1978).
82. Rubin J.R., Sabat M. & Sundaralingam M., *Nucl. Acid Res.*, **11**, 6571 (1983).
83. Clarke M.J., Jansen B., Marx K.a. & Kruger R., *Inorg. Chim. Acta*, **124**, 13 (1986).
84. Tselepi-Kalouli E., Katsaros N. & Sideris E., *Inorg. Chim. Acta*, **124**, 181 (1986).
85. Barton J.K. & Lolis E., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 708 (1985).
86. Grover N., Gupta N. & Thorp H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3390 (1992).
87. Grover N., Welch T.W., Fairley T.A., Cory M. & Thorp H.H., *Inorg. Chem.*, **33**, 3544 (1994).
88. Langford C.H. & Sasti V.S., Reaction Mechanisims in Inorganic Chemistry, University Park Press, Baltimore, p. 222 (1972).

89. Toi H., La Mar G. N., Margalit R., Che C.-M. & Gray H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6213 (1984).
90. Bertini I. & Luchinat C., NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems, Benjamin Cummings, Ontario, Chapitre 2 (1986).
91. Satterlee J.D., *Concepts in Magnetic Resonance*, **2**, 69 (1990).
92. Satterlee J.D., *Concepts in Magnetic Resonance*, **2**, 119 (1990).
93. Bertini I. & Luchinat C., NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems, Benjamin Cummings, Ontario, p. 77 (1986).
94. Wishart J.F., Zhang X., Isied S.S., Potenza J.A. & Schugar H.J., *Inorg. Chem.*, **31**, 3179 (1992).
95. Pearson C. & Beauchamp A.L., *Can. J. Chem.*, **75**, 220 (1997).
96. Breikss A.I., Davison A. & Jones A.G., *Inorg. Chim. Acta*, **170**, 75 (1990).
97. DeSimone R.E. & Drago R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2343 (1970).
98. Lavalley D.K., Baughman M.D. & Phillips M.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 718 (1977).
99. Chou M.H., Szalda D.J., Creutz C. & Sutin N., *Inorg. Chem.*, **33**, 1674 (1994).
100. Kastner M.E., Coffey K.F., Clarke M.J., Edmonds S.E. & Eriks K., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5747 (1981).
101. Scheidt W.R., Kirner J.F., Hoard J.L. & Reed C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1963 (1987).
102. Geiger D.K., Lee Y.J. & Scheidt W.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6339 (1984).
103. Yamanaka M., Uekusa H., Ohba S., Saito Y. & Iwata S., *Acta. Cryst.*, **B47**, 344 (1991).

104. Pavelčík F. & Hanic F., *J. Cryst. Mol. Struc.*, **8**, 59 (1978).
105. Butcher R.J., O'Connor C.J. & Sinn E., *Inorg. Chem.*, **20**, 3486 (1981).



## **ANNEXE I**

**Synthèse et caractérisation de complexes  
paramagnétiques chlorés de Ru(III) avec des  
purines.**

**MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE****Structure de  $(C_6H_5)_4P[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$** 

Tableau S1-1 Coordonnées et facteurs de température isotropes (2 pages)

Tableau S1-2 Facteurs de température anisotropes (2 pages)

Tableau S1-3 Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène  
(1 page)

Tableau S1-4 Distances et angles (3 pages)

Tableau S1-5 Distances aux plans calculés de la 9-méthylhypoxanthine (1 page)

Tableau S1-6 Distances aux plans calculés dans l'octaèdre (1 page)

Tableau S1-7 Distances aux plans calculés pour l'ion tétraphénylphosphonium (1 page)

Tableau S1-8 Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) dans l'octaèdre (1 page)

**Structure de  $[RuCl_3(isocaf)(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH$** 

Tableau S2-1 Coordonnées et facteurs de température isotropes (1 page)

Tableau S2-2 Facteurs de température anisotropes (1 page)

Tableau S2-3 Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène  
(1 page)

Tableau S2-4 Distances et angles (2 pages)

Tableau S2-5 Distances et angles pour les atomes d'hydrogène (1 page)

Tableau S2-6 Distances aux plans calculés de l'isocaféine (1 page)

Tableau S2-7 Distances aux plans calculés dans l'octaèdre (1 page)

Tableau S2-8 Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) dans l'octaèdre (1 page)

Tableau S1-1

Coordonnées et facteurs de températures isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $(C_6H_5)_4P[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot$   
 $0,5CH_3OH$ .

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{eq}$
Ru	0,39271(5)	0,26268(5)	0,11952(4)	3,29(2)
Cl(1)	0,2747(2)	0,2789(2)	-0,0228(1)	4,49(5)
Cl(2)	0,4553(2)	0,4471(2)	0,1656(1)	4,13(4)
Cl(3)	0,5083(2)	0,2395(2)	0,2585(1)	4,87(5)
Cl(4)	0,1888(2)	0,2307(2)	0,1990(2)	7,11(7)
O(10)	0,3463(5)	0,0966(4)	0,0796(4)	4,6(1)
C(10) <sup>a</sup>	0,252(3)	0,016(3)	0,132(2)	4,4(7)
N(1)	0,7989(7)	0,1382(6)	0,0627(6)	6,8(2)
C(2)	0,9010(10)	0,2111(8)	0,0221(9)	7,5(3)
N(3)	0,8936(7)	0,2968(6)	-0,0134(6)	6,3(2)
C(4)	0,7756(7)	0,3118(6)	-0,0006(6)	4,0(2)
C(5)	0,6652(7)	0,2459(6)	0,0437(5)	3,6(2)
C(6)	0,6714(8)	0,1469(7)	0,0729(6)	4,9(2)
O(6)	0,5800(6)	0,0710(5)	0,1037(5)	6,0(2)
N(7)	0,5675(5)	0,2930(5)	0,0444(4)	3,5(1)
C(8)	0,6152(7)	0,3815(6)	-0,0011(5)	3,4(2)
N(9)	0,7397(6)	0,3952(5)	-0,0304(4)	3,7(1)
C(9)	0,8251(7)	0,4873(7)	-0,0774(6)	4,9(2)
P	1,2157(2)	0,6483(2)	0,3968(1)	3,66(4)
C(11)	1,1810(8)	0,7342(7)	0,4922(6)	4,4(2)
C(12)	1,2889(9)	0,8047(8)	0,5503(7)	6,2(3)
C(13)	1,2645(12)	0,8669(9)	0,6267(8)	8,1(3)
C(14)	1,1337(12)	0,8578(10)	0,6440(8)	8,2(3)
C(15)	1,0285(11)	0,7887(9)	0,5861(8)	7,4(3)
C(16)	1,0508(8)	0,7245(7)	0,5097(6)	5,1(2)

Tableau S1-1 (suite)

C(21)	1,0644(7)	0,5891(7)	0,3188(5)	4,4(2)
C(22)	1,0187(9)	0,6559(9)	0,2633(6)	6,2(3)
C(23)	0,8971(10)	0,6120(11)	0,2074(7)	7,0(3)
C(24)	0,8267(9)	0,5037(11)	0,2049(7)	7,4(3)
C(25)	0,8720(9)	0,4357(9)	0,2558(6)	6,6(3)
C(26)	0,9921(7)	0,4792(8)	0,3146(5)	5,1(2)
C(31)	1,2656(7)	0,5441(6)	0,4459(5)	3,9(2)
C(32)	1,2811(7)	0,4606(6)	0,3858(5)	4,0(2)
C(33)	1,3251(7)	0,3832(7)	0,4241(6)	4,5(2)
C(34)	1,3525(8)	0,3866(7)	0,5218(6)	4,9(2)
C(35)	1,3426(8)	0,4712(7)	0,5817(6)	5,0(2)
C(36)	1,2982(7)	0,5500(7)	0,5448(5)	4,3(2)
C(41)	1,3460(7)	0,7306(6)	0,3282(6)	4,2(2)
C(42)	1,3467(9)	0,8340(7)	0,3127(7)	6,1(2)
C(43)	1,4424(10)	0,8939(8)	0,2520(8)	7,3(3)
C(44)	1,5265(9)	0,8477(8)	0,2064(7)	6,4(3)
C(45)	1,5266(8)	0,7467(8)	0,2234(6)	5,3(2)
C(46)	1,4363(8)	0,6877(7)	0,2849(6)	4,6(2)
O(50) <sup>b</sup>	0,1394(8)	-0,0160(8)	0,2099(8)	8,7(3)
O(51) <sup>a</sup>	-0,008(3)	-0,081(2)	0,279(2)	8,1(8)
C(51) <sup>a</sup>	-0,103(5)	-0,132(4)	0,354(3)	7,9(12)
O(52) <sup>c</sup>	0,867(2)	-0,041(2)	0,117(2)	8,0(7)
O(53) <sup>c</sup>	0,911(2)	-0,031(2)	0,078(2)	7,3(6)
O(54) <sup>a</sup>	0,210(3)	0,075(2)	0,370(2)	6,2(7)
C(54) <sup>a</sup>	0,288(3)	0,085(3)	0,456(3)	4,7(8)
O(55) <sup>a</sup>	0,277(5)	0,077(4)	0,388(4)	12,1(15)

<sup>a</sup>: Facteur d'occupation de 0,25.

<sup>b</sup>: Facteur d'occupation de 0,75.

<sup>c</sup>: Facteur d'occupation de 0,50.

**Tableau S1-2** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,25}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	2,88(3)	4,86(4)	2,19(3)	0,80(2)	0,30(2)	1,25(2)
Cl(1)	3,87(9)	7,19(13)	2,70(9)	0,94(8)	-0,23(7)	2,21(9)
Cl(2)	4,32(9)	4,92(11)	3,37(9)	0,51(8)	0,49(7)	1,79(8)
Cl(3)	4,82(11)	6,63(13)	3,35(10)	1,29(9)	-0,46(8)	2,09(10)
Cl(4)	5,82(13)	9,9(2)	4,70(13)	0,85(12)	1,88(10)	1,29(13)
O(10)	4,4(3)	5,6(3)	3,7(3)	1,1(3)	0,4(2)	1,3(3)
N(1)	5,2(4)	6,9(5)	10,3(7)	4,0(5)	3,4(4)	3,6(4)
C(2)	5,4(6)	5,9(6)	12,7(10)	2,9(6)	3,9(6)	3,1(5)
N(3)	3,5(4)	6,7(5)	9,7(6)	3,1(5)	2,8(4)	2,3(4)
C(4)	3,2(4)	4,0(4)	4,8(5)	1,0(3)	1,0(3)	1,2(3)
C(5)	2,5(3)	5,0(4)	3,9(4)	1,5(3)	1,2(3)	1,7(3)
C(6)	5,0(5)	4,4(5)	5,7(5)	1,3(4)	1,6(4)	1,8(4)
O(6)	4,7(3)	6,0(4)	7,7(5)	2,9(3)	1,9(3)	1,6(3)
N(7)	3,1(3)	4,8(4)	2,9(3)	0,7(3)	0,4(2)	1,6(3)
C(8)	3,0(3)	4,9(4)	2,5(3)	0,7(3)	0,6(3)	1,3(3)
N(9)	3,2(3)	4,0(3)	3,7(3)	0,9(3)	1,1(3)	0,8(3)
C(9)	3,3(4)	6,3(5)	5,2(5)	2,6(4)	2,5(4)	1,2(4)
P	2,97(9)	5,47(12)	2,47(9)	0,76(8)	0,18(7)	1,25(8)
C(11)	4,4(4)	5,6(5)	3,3(4)	0,4(4)	0,0(3)	1,9(4)
C(12)	5,3(5)	7,7(7)	5,5(6)	-0,9(5)	-1,1(4)	2,4(5)
C(13)	9,9(9)	8,0(8)	6,5(7)	-2,6(6)	-2,5(6)	4,4(7)
C(14)	9,7(9)	10,3(9)	5,8(7)	-1,5(6)	1,3(6)	5,4(8)
C(15)	6,6(6)	8,7(8)	7,1(7)	-0,6(6)	1,5(5)	3,2(6)
C(16)	4,8(5)	6,3(6)	4,7(5)	0,4(4)	1,6(4)	2,3(4)
C(21)	3,2(4)	7,0(6)	3,0(4)	0,6(4)	0,5(3)	1,5(4)
C(22)	5,8(5)	9,1(7)	3,8(5)	1,0(5)	-0,6(4)	2,9(5)
C(23)	5,4(6)	13,2(10)	3,5(5)	0,6(6)	-0,4(4)	4,7(7)

Tableau S1-2 (suite)

C(24)	3,7(5)	14,0(11)	4,0(5)	-0,1(6)	0,0(4)	2,8(6)
C(25)	4,1(5)	9,9(8)	3,7(5)	-0,5(5)	1,2(4)	0,0(5)
C(26)	3,4(4)	8,4(7)	2,6(4)	0,3(4)	-0,1(3)	0,8(4)
C(31)	3,7(4)	5,8(5)	2,3(4)	0,8(3)	0,4(3)	1,5(3)
C(32)	4,0(4)	5,4(5)	2,7(4)	0,7(3)	0,6(3)	1,3(3)
C(33)	3,8(4)	6,0(5)	3,9(4)	1,4(4)	1,1(3)	1,5(4)
C(34)	4,3(4)	7,2(6)	4,0(5)	1,4(4)	0,5(4)	2,7(4)
C(35)	4,4(4)	7,7(6)	3,1(4)	2,3(4)	0,2(3)	2,1(4)
C(36)	4,1(4)	6,1(5)	2,5(4)	0,6(3)	0,3(3)	1,4(4)
C(41)	4,0(4)	5,1(5)	3,9(4)	2,0(4)	0,4(3)	1,5(4)
C(42)	5,7(5)	5,2(5)	7,6(7)	1,9(5)	1,1(5)	1,7(4)
C(43)	6,7(6)	5,8(6)	9,6(9)	3,5(6)	2,5(6)	1,6(5)
C(44)	5,9(6)	6,9(6)	5,7(6)	2,9(5)	1,7(5)	0,5(5)
C(45)	5,2(5)	6,9(6)	3,5(4)	0,6(4)	1,4(4)	1,4(4)
C(46)	4,7(4)	5,6(5)	3,6(4)	1,0(4)	1,3(3)	1,7(4)
O(50) <sup>b</sup>	4,4(5)	7,8(6)	13,7(9)	6,6(6)	0,1(5)	0,7(4)
O(52) <sup>c</sup>	6,0(14)	7,2(12)	10(2)	1,7(12)	-0,5(10)	1,8(11)
O(53) <sup>c</sup>	5,8(12)	3,5(8)	12(2)	0,8(10)	-0,4(10)	1,5(8)

$$T.F. = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

<sup>b</sup>: Facteur d'occupation de 0,75.

<sup>c</sup>: Facteur d'occupation de 0,50.

Tableau S1-3

*Coordonnées et facteurs de températures isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P} - [\text{RuCl}_4(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,25}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ .*

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(1)	0,8137	0,0823	0,0837	8,2
H(2)	0,9833	0,1981	0,0197	9,0
H(8)	0,5677	0,4291	-0,0118	4,1
H(9a)	0,874	0,4620	-0,126	7,3
H(9b)	0,889	0,538	-0,0296	7,3
H(9c)	0,7691	0,523	-0,108	7,3
H(12)	1,3777	0,8102	0,5379	7,5
H(13)	1,3367	0,9150	0,6665	9,7
H(14)	1,1169	0,8995	0,6962	9,8
H(15)	0,9399	0,7845	0,5979	8,8
H(16)	0,9781	0,6754	0,4708	6,2
H(22)	1,0694	0,7296	0,2637	7,4
H(23)	0,8636	0,6565	0,1715	8,4
H(24)	0,7446	0,4751	0,1672	8,9
H(25)	0,8234	0,3613	0,2514	7,9
H(26)	1,0238	0,4341	0,3511	6,2
H(32)	1,2615	0,4568	0,3190	4,9
H(33)	1,3364	0,3278	0,3829	5,4
H(34)	1,3779	0,3316	0,5476	5,9
H(35)	1,3661	0,4757	0,6481	6,0
H(36)	1,2903	0,6067	0,5861	5,2
H(42)	1,2857	0,8628	0,3415	7,3
H(43)	1,4490	0,9653	0,2425	8,7
H(44)	1,5851	0,8866	0,1627	7,7
H(45)	1,5871	0,7179	0,1938	6,3
H(46)	1,4357	0,6185	0,2975	5,5

**Tableau S1-4**      *Distances (Å) et angles (°) pour (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P-[RuCl<sub>4</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>0,75</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>0,25</sub>] · 2H<sub>2</sub>O · 0,5CH<sub>3</sub>OH.*

Ru-Cl(1)	2,357(2)	C(13)-C(14)	1,377(15)
Ru-Cl(2)	2,333(2)	C(14)-C(15)	1,364(15)
Ru-Cl(3)	2,337(2)	C(15)-C(16)	1,391(12)
Ru-Cl(4)	2,388(2)	P-C(21)	1,800(8)
Ru-O(10)	2,108(6)	C(21)-C(22)	1,398(11)
Ru-N(7)	2,096(6)	C(21)-C(26)	1,392(12)
N(1)-C(2)	1,359(11)	C(22)-C(23)	1,394(12)
N(1)-C(6)	1,398(10)	C(23)-C(24)	1,37(2)
C(2)-N(3)	1,290(11)	C(24)-C(25)	1,372(14)
N(3)-C(4)	1,341(9)	C(25)-C(26)	1,402(11)
C(4)-C(5)	1,399(9)	P-C(31)	1,794(8)
C(4)-N(9)	1,361(9)	C(31)-C(32)	1,394(10)
C(5)-C(6)	1,418(10)	C(31)-C(36)	1,397(9)
C(5)-N(7)	1,368(8)	C(32)-C(33)	1,383(10)
C(6)-O(6)	1,253(9)	C(33)-C(34)	1,375(11)
N(7)-C(8)	1,327(9)	C(34)-C(35)	1,381(12)
C(8)-N(9)	1,350(8)	C(35)-C(36)	1,395(11)
N(9)-C(9)	1,468(8)	P-C(41)	1,802(8)
O(10)-C(10)	1,45(3)	C(41)-C(42)	1,393(11)
O(51)-C(51)	1,51(5)	C(41)-C(46)	1,397(10)
O(54)-C(54)	1,39(5)	C(42)-C(43)	1,413(12)
P-C(11)	1,815(8)	C(43)-C(44)	1,384(13)
C(11)-C(12)	1,388(11)	C(44)-C(45)	1,369(12)
C(11)-C(16)	1,370(10)	C(45)-C(46)	1,385(10)
C(12)-C(13)	1,383(13)		
Cl(1)-Ru-Cl(2)	92,01(8)	C(11)-P-C(41)	108,7(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	177,72(8)	C(21)-P-C(31)	109,9(4)
Cl(1)-Ru-Cl(4)	88,35(8)	C(21)-P-C(41)	108,7(4)
Cl(1)-Ru-O(10)	90,0(2)	C(31)-P-C(41)	110,8(3)
Cl(1)-Ru-N(7)	89,1(2)	P-C(11)-C(12)	118,3(6)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	90,25(8)	P-C(11)-C(16)	120,4(6)
Cl(2)-Ru-Cl(4)	90,46(9)	C(12)-C(11)-C(16)	121,1(8)
Cl(2)-Ru-O(10)	177,11(15)	C(11)-C(12)-C(13)	119,4(9)
Cl(2)-Ru-N(7)	89,1(2)	C(12)-C(13)-C(14)	119,6(10)
Cl(3)-Ru-Cl(4)	91,93(8)	C(13)-C(14)-C(15)	120,5(10)
Cl(3)-Ru-O(10)	87,8(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120,8(10)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,7(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118,6(9)
Cl(4)-Ru-O(10)	91,7(2)	P-C(21)-C(22)	118,9(7)
Cl(4)-Ru-N(7)	177,4(2)	P-C(21)-C(26)	121,0(6)



Tableau S1-4 (suite)

O(10)-Ru-N(7)	88,8(2)	C(22)-C(21)-C(26)	120,1(8)
C(2)-N(1)-C(6)	124,4(7)	C(21)-C(22)-C(23)	119,2(10)
C(2)-N(3)-C(4)	112,9(7)	C(22)-C(23)-C(24)	119,7(10)
Ru-N(7)-C(5)	131,7(5)	C(23)-C(24)-C(25)	122,1(9)
Ru-N(7)-C(8)	121,5(5)	C(24)-C(25)-C(26)	118,8(10)
C(5)-N(7)-C(8)	105,8(6)	C(21)-C(26)-C(25)	119,9(9)
C(4)-N(9)-C(8)	106,9(6)	P-C(31)-C(32)	120,8(6)
C(4)-N(9)-C(9)	126,3(6)	P-C(31)-C(36)	119,9(6)
C(8)-N(9)-C(9)	126,6(6)	C(32)-C(31)-C(36)	119,1(7)
N(1)-C(2)-N(3)	124,9(8)	C(31)-C(32)-C(33)	120,3(7)
N(3)-C(4)-N(9)	125,8(7)	C(32)-C(33)-C(34)	120,7(8)
N(3)-C(4)-C(5)	127,8(7)	C(33)-C(34)-C(35)	119,6(8)
N(9)-C(4)-C(5)	106,4(6)	C(34)-C(35)-C(36)	120,7(8)
N(7)-C(5)-C(4)	108,6(6)	C(31)-C(36)-C(35)	119,5(8)
N(7)-C(5)-C(6)	133,5(6)	P-C(41)-C(42)	118,4(6)
C(4)-C(5)-C(6)	117,8(6)	P-C(41)-C(46)	120,2(6)
O(6)-C(6)-N(1)	119,7(7)	C(42)-C(41)-C(46)	121,1(7)
O(6)-C(6)-C(5)	128,5(7)	C(41)-C(42)-C(43)	117,6(9)
N(1)-C(6)-C(5)	111,7(7)	C(42)-C(43)-C(44)	120,1(9)
N(7)-C(8)-N(9)	112,2(6)	C(43)-C(44)-C(45)	121,7(8)
Ru-O(10)-C(10)	120,7(13)	C(44)-C(45)-C(46)	119,0(8)
C(11)-P-C(21)	107,9(4)	C(41)-C(46)-C(45)	120,2(8)
C(11)-P-C(31)	110,7(4)		
<u>A...B</u>			
O(10)...O(6)	2,608(8)		
O(10)...O(50)	2,97(1)		
O(50) <sup>i</sup> ...O(52)	3,01(3)		
O(50) <sup>i</sup> ...O(53)	2,91(3)		
O(50)...O(55)	2,80(5)		
O(51) <sup>i</sup> ...O(52)	2,74(4)		
O(51)...O(54)	2,71(4)		
O(52)...Cl(1) <sup>iii</sup>	3,15(3)		
O(53)...O(53) <sup>ii</sup>	2,91(4)		
O(53)...Cl(1) <sup>iii</sup>	3,22(2)		
O(54)...Cl(4)	3,30(3)		
O(55)...Cl(3)	3,36(5)		
<u>A...B...C</u>			
Ru-O(10)...O(6)	102,5(3)		
Ru-O(10)...O(50)	105,6(3)		

Tableau S1-4 (suite)

Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(52)...N(1)	123,7(10)
Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(52)...O(51) <sup>i</sup>	100,0(10)
O(52)...O(51) <sup>i</sup> ...O(54) <sup>i</sup>	120,2(13)
O(51)...O(54)...Cl(4)	88,1(10)
N(1)...O(52)...O(51) <sup>i</sup>	133,9(13)
Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(52)...O(50) <sup>i</sup>	110,3(8)
O(52)...O(50) <sup>i</sup> ...O(55) <sup>i</sup>	134,3(11)
O(50)...O(55)...Cl(3)	85,5(12)
O(52)...O(50) <sup>i</sup> ...O(10) <sup>i</sup>	108,1(5)
O(55)...O(50)...O(10)	99,5(10)
O(50)...O(10)...O(6)	115,8(3)
Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(53)...N(1)	120,0(8)
Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(53)...O(53) <sup>ii</sup>	106,7(11)
N(1)...O(52)...O(50) <sup>i</sup>	122,0(9)
N(1)...O(53)...O(53) <sup>ii</sup>	95,0(11)
O(53) <sup>ii</sup> ...O(53)...O(50) <sup>i</sup>	90,8(10)
O(53)...O(50) <sup>i</sup> ...O(10) <sup>i</sup>	94,7(5)
Ru <sup>iii</sup> -Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(52)	105,5(5)
Ru <sup>iii</sup> -Cl(1) <sup>iii</sup> ...O(53)	100,6(5)
Ru-Cl(3)...O(55)	106,7(8)
Ru-Cl(4)...O(54)	104,9(5)

<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
N(1)-H(1)...O(52)	1,97	2,83(3)	171,8
N(1)-H(1)...O(53)	2,08	2,87(2)	151,2

Code de symétrie: (i) 1+x, y, z; (ii) 2-x, -y, -z; (iii) 1-x, -y, -z.

**Tableau S1-5** Distances (Å) aux plans calculés de la 9-méthylhypoxanthine dans  $(C_6H_5)_4P[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .

**Purine**

N(1)	0,006(8)	C(6)	-0,071(7)
C(2)	0,044(9)	N(7)	0,055(5)
N(3)	-0,003(8)	C(8)	0,004(5)
C(4)	-0,004(7)	N(9)	-0,047(6)
C(5)	0,017(7)		
Ru	0,477(9)*	C(9)*	-0,030(12)
O(6)	-0,217(11)*		

**Cycle Pyrimidine**

N(1)	0,011(7)	C(4)	-0,007(6)
C(2)	0,025(8)	C(5)	0,040(6)
N(3)	-0,027(7)	C(6)	-0,042(6)
O(6)	-0,167(12)*	N(9)	-0,050(12)*
N(7)	0,093(12)*		

**Cycle Imidazole**

C(4)	0,016(5)	C(8)	0,001(4)
C(5)	-0,015(5)	N(9)	-0,010(4)
N(7)	0,009(4)		
Ru	0,363(12)*	C(6)	-0,130(14)*
N(3)	0,045(14)*	C(9)	0,059(13)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Angle dièdre imidazole-pyrimidine:** 3,2(5)°

**Tableau S1-6**

*Distances (Å) aux plans calculés dans l'octaèdre pour  $(C_6H_5)_4P-[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .*

**Plan 1**

Ru	-0,018(1)	Cl(3)	-0,013(1)
Cl(1)	-0,013(1)	O(10)	0,024(2)
Cl(2)	0,021(2)		
Cl(4)	-2,405(3)*	N(7)	2,078(6)*

**Plan 2**

Ru	0,015(2)	Cl(4)	0,022(2)
Cl(1)	-0,032(2)	N(7)	0,026(2)
Cl(3)	-0,031(2)		
Cl(2)	2,347(3)*	O(10)	-2,092(6)*

**Plan 3**

Ru	0,005(2)	O(10)	0,045(2)
Cl(2)	0,041(2)	N(7)	-0,049(2)
Cl(4)	-0,041(2)		
Cl(1)	-2,351(3)*	Cl(3)	2,341(3)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S1-7** Distances (Å) aux plans calculés pour l'ion tétraphénylphosphonium dans  $(C_6H_5)_4P-[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .

**Plan 1**

C(11)	0,003(6)	C(14)	-0,003(9)
C(12)	0,001(7)	C(15)	0,008(8)
C(13)	-0,001(8)	C(16)	-0,008(7)
P	-0,088(13)*		

**Plan 2**

C(21)	-0,013(6)	C(24)	-0,010(7)
C(22)	0,017(6)	C(25)	0,014(6)
C(23)	-0,006(7)	C(26)	-0,002(6)
P	-0,093(11)*		

**Plan 3**

C(31)	-0,014(5)	C(34)	-0,020(6)
C(32)	0,006(5)	C(35)	0,012(6)
C(33)	0,011(5)	C(36)	0,005(5)
P	0,053(10)*		

**Plan 4**

C(41)	-0,009(6)	C(44)	-0,020(7)
C(42)	-0,008(7)	C(45)	0,002(6)
C(43)	0,022(8)	C(46)	0,012(6)
P	-0,192(12)*		

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S1-8** Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour  $(C_6H_5)_4P-[RuCl_4(9-MeHyp)(H_2O)_{0,75}(CH_3OH)_{0,25}] \cdot 2H_2O \cdot 0,5CH_3OH$ .

Cl(1)-Ru-N(7)-C(5)	-136,9(6)	O(10)-Ru-N(7)-C(5)	-46,9(7)
Cl(1)-Ru-N(7)-C(8)	56,1(5)	O(10)-Ru-N(7)-C(8)	146,1(5)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(5)	131,1(7)	Cl(1)-Ru-O(10)-C(10)	-110,1(15)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(8)	-36,0(5)	Cl(3)-Ru-O(10)-C(10)	70,1(15)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(5)	40,8(7)	Cl(4)-Ru-O(10)-C(10)	-21,7(15)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(8)	-126,2(5)	N(7)-Ru-O(10)-C(10)	160,8(15)

Tableau S2-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,30946(5)	0,76919(4)	0,92915(2)	2,19(1)
Cl(1)	0,1311(2)	0,7528(1)	0,82742(8)	3,56(6)
Cl(2)	0,2100(2)	0,9470(1)	0,94472(7)	3,17(6)
Cl(3)	0,4896(2)	0,7703(1)	1,02981(7)	2,95(5)
O(2)	0,8580(6)	0,7871(4)	0,6694(2)	3,6(2)
O(6)	0,4864(5)	0,6208(3)	0,7959(2)	3,0(2)
O(10)	0,3981(5)	0,6092(3)	0,9151(2)	2,7(2)
O(11)	0,1096(5)	0,7025(3)	0,9794(2)	3,1(2)
O(20)	0,1415(7)	0,6588(5)	0,1086(3)	5,3(3)
N(1)	0,6696(6)	0,7083(4)	0,7329(2)	2,4(2)
N(3)	0,7875(6)	0,8863(4)	0,7577(2)	2,4(2)
N(7)	0,5119(6)	0,8324(4)	0,8829(2)	2,3(2)
N(9)	0,7014(6)	0,9628(4)	0,8616(2)	2,3(2)
C(1)	0,6659(8)	0,6102(5)	0,6899(3)	3,2(3)
C(2)	0,7769(7)	0,7938(5)	0,7173(3)	2,7(2)
C(3)	0,9070(9)	0,9752(5)	0,7438(3)	3,9(3)
C(4)	0,6971(6)	0,8861(4)	0,8116(3)	2,2(2)
C(5)	0,5841(6)	0,8039(4)	0,8252(3)	2,0(2)
C(6)	0,5700(6)	0,7045(5)	0,7862(3)	2,4(2)
C(8)	0,5870(7)	0,9261(5)	0,9028(3)	2,4(2)
C(9)	0,7973(8)	1,0685(5)	0,8730(3)	3,4(3)
C(10)	0,308(1)	0,5124(6)	0,9354(3)	4,3(3)
C(11)	-0,0697(9)	0,7395(7)	0,9708(5)	5,6(4)
C(20)	0,275(1)	0,6132(9)	0,1520(4)	7,1(5)

**Tableau S2-2** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	2,77(2)	3,11(2)	2,64(2)	0,30(2)	1,11(2)	0,38(2)
Cl(1)	4,16(7)	5,54(10)	3,70(9)	0,75(7)	0,05(7)	0,02(7)
Cl(2)	4,60(7)	3,62(7)	4,21(9)	1,07(6)	2,10(7)	0,29(6)
Cl(3)	3,83(6)	4,80(8)	2,67(7)	0,13(6)	0,86(6)	0,25(6)
O(2)	4,2(2)	6,4(3)	3,6(3)	-0,7(2)	2,3(2)	-1,1(2)
O(6)	4,5(2)	3,5(2)	3,9(2)	-0,5(2)	1,9(2)	-0,4(2)
O(10)	4,0(2)	3,1(2)	3,4(2)	0,3(2)	1,5(2)	0,3(2)
O(11)	2,4(2)	4,8(2)	5,0(3)	0,1(2)	1,7(2)	1,6(2)
O(20)	5,7(3)	9,9(4)	5,3(3)	2,2(3)	3,5(3)	2,2(3)
N(1)	2,9(2)	3,7(3)	2,7(3)	0,3(2)	1,0(2)	-0,6(2)
N(3)	3,0(2)	3,6(3)	2,9(3)	-0,1(2)	1,7(2)	0,4(2)
N(7)	2,9(2)	3,1(2)	2,9(3)	0,3(2)	0,9(2)	0,2(2)
N(9)	2,9(2)	3,0(2)	3,1(3)	-0,2(2)	0,9(2)	-0,1(2)
C(1)	4,4(3)	4,6(4)	3,1(3)	0,3(3)	1,0(3)	-0,8(3)
C(2)	2,9(2)	4,9(4)	2,5(3)	0,3(2)	0,7(2)	0,1(3)
C(3)	5,5(4)	4,4(4)	5,5(4)	-1,2(3)	3,4(3)	-0,4(3)
C(4)	2,8(2)	3,3(3)	2,5(3)	0,4(2)	1,2(2)	0,4(2)
C(5)	2,6(2)	3,2(3)	2,2(3)	0,4(2)	1,1(2)	0,3(2)
C(6)	2,7(2)	3,7(3)	2,8(3)	0,6(2)	0,8(2)	0,0(2)
C(8)	3,2(3)	3,5(3)	2,7(3)	0,4(2)	1,1(2)	-0,3(2)
C(9)	4,5(3)	4,2(4)	4,6(4)	-1,1(3)	1,9(3)	-0,8(3)
C(10)	6,8(5)	3,8(4)	6,4(5)	-0,8(3)	2,6(4)	0,4(3)
C(11)	3,2(3)	9,3(6)	9,3(7)	1,1(4)	2,7(4)	3,2(5)
C(20)	5,7(5)	13,9(9)	7,8(6)	3,6(5)	3,1(5)	6,2(6)

$$\text{T.F.} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$



**Tableau S2-3**

*Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .*

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(1a)	0,615	0,633	0,651	4
H(1b)	0,609	0,550	0,709	5
H(1c)	0,800	0,592	0,684	5
H(3a)	0,850	1,047	0,743	3
H(3b)	0,922	0,964	0,699	9
H(3c)	1,003	0,971	0,778	8
H(8)	0,590	0,968	0,946	3
H(9a)	0,905	1,050	0,879	7
H(9b)	0,783	1,094	0,920	8
H(9c)	0,776	1,121	0,824	9
H(10a)	0,186	0,510	0,916	8
H(10b)	0,306	0,496	0,982	9
H(10c)	0,355	0,435	0,922	7
H(10d)	0,431	0,611	0,880	2
H(11a)	-0,086	0,692	0,920	6
H(11b)	-0,072	0,815	0,967	11
H(11c)	-0,128	0,701	1,007	10
H(11d)	0,129	0,683	1,023	6
H(20a)	0,271	0,667	0,195	11
H(20b)	0,368	0,612	0,134	10
H(20c)	0,245	0,540	0,162	10
H(20d)	0,055	0,670	0,130	5

**Tableau S2-4** Distances (Å) et angles (°) pour  $[RuCl_3(isocaf)(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH$ .

Ru-Cl(1)	2,343(2)	N(3)-C(4)	1,367(6)
Ru-Cl(2)	2,316(2)	C(4)-C(5)	1,372(7)
Ru-Cl(3)	2,324(2)	C(4)-N(9)	1,370(7)
Ru-O(10)	2,081(4)	C(5)-C(6)	1,434(8)
Ru-O(11)	2,111(4)	C(5)-N(7)	1,398(7)
Ru-N(7)	2,067(4)	C(6)-O(6)	1,228(7)
N(1)-C(1)	1,470(7)	N(7)-C(8)	1,312(7)
N(1)-C(2)	1,385(7)	C(8)-N(9)	1,362(7)
N(1)-C(6)	1,401(7)	N(9)-C(9)	1,480(7)
C(2)-N(3)	1,381(8)	C(10)-O(10)	1,446(8)
C(2)-O(2)	1,220(7)	C(11)-O(11)	1,446(8)
N(3)-C(3)	1,465(7)	C(20)-O(20)	1,387(9)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	91,67(6)	Ru-N(7)-C(5)	133,7(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	175,42(6)	Ru-N(7)-C(8)	120,7(4)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,2(1)	C(5)-N(7)-C(8)	105,2(4)
Cl(1)-Ru-O(11)	90,3(1)	C(4)-N(9)-C(8)	105,9(4)
Cl(1)-Ru-N(7)	91,6(1)	C(4)-N(9)-C(9)	131,6(4)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92,77(6)	C(8)-N(9)-C(9)	122,4(5)
Cl(2)-Ru-O(10)	179,8(1)	O(2)-C(2)-N(1)	120,8(5)
Cl(2)-Ru-O(11)	90,8(1)	O(2)-C(2)-N(3)	121,7(5)
Cl(2)-Ru-N(7)	90,1(1)	N(1)-C(2)-N(3)	117,5(5)
Cl(3)-Ru-O(10)	87,3(1)	N(3)-C(4)-N(9)	128,4(5)
Cl(3)-Ru-O(11)	88,5(1)	N(3)-C(4)-C(5)	124,2(5)
Cl(3)-Ru-N(7)	89,4(1)	N(9)-C(4)-C(5)	107,4(4)
O(10)-Ru-O(11)	89,1(1)	N(7)-C(5)-C(4)	108,6(5)
O(10)-Ru-N(7)	90,0(2)	N(7)-C(5)-C(6)	130,9(5)
O(11)-Ru-N(7)	177,8(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120,2(5)

Tableau S2-4 (suite)

C(1)-N(1)-C(2)	115,7(4)	O(6)-C(6)-N(1)	120,0(5)
C(1)-N(1)-C(6)	117,2(5)	O(6)-C(6)-C(5)	127,3(5)
C(2)-N(1)-C(6)	127,0(5)	N(1)-C(6)-C(5)	112,6(5)
C(2)-N(3)-C(3)	118,2(4)	N(7)-C(8)-N(9)	112,8(5)
C(2)-N(3)-C(4)	118,2(4)	Ru-O(10)-C(10)	122,3(4)
C(3)-N(3)-C(4)	123,4(5)	Ru-O(11)-C(11)	124,8(4)

<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
O(10)-H(10d)...O(6)	1,81	2,592(5)	173
O(11) <sup>i</sup> -H(11d) <sup>i</sup> ...O(20)	1,74	2,651(7)	172
O(20)-H(20d)...O(2) <sup>ii</sup>	1,88	2,722(6)	171

<u>A...B...C</u>	
Ru-O(10)...O(6)	101,9(2)
Ru <sup>i</sup> -O(11) <sup>i</sup> ...O(20)	124,5(2)
O(11) <sup>i</sup> ...O(20)...O(2) <sup>ii</sup>	114,6(2)

Code de symétrie: (i) x, y, z-1; (ii) -1+x, 1,5-y, -0,5+z.

**Tableau S2-5**      *Distances (Å) et angles (°) pour les atomes d'hydrogène dans [RuCl<sub>4</sub>(isocaf)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>OH.*

O(10)-H(10d)	0,78	C(9)-H(9b)	1,02
O(11)-H(11d)	0,92	C(9)-H(9c)	1,17
O(20)-H(20d)	0,85	C(10)-H(10a)	0,97
C(1)-H(1a)	0,87	C(10)-H(10b)	0,96
C(1)-H(1b)	0,95	C(10)-H(10c)	1,05
C(1)-H(1c)	1,08	C(11)-H(11a)	1,18
C(3)-H(3a)	0,98	C(11)-H(11b)	0,92
C(3)-H(3b)	0,94	C(11)-H(11c)	1,01
C(3)-H(3c)	0,95	C(20)-H(20a)	1,10
C(8)-H(8)	1,00	C(20)-H(20b)	0,84
C(9)-H(9a)	0,86	C(20)-H(20c)	0,95
Ru-O(10)-H(10d)	104	N(9)-C(9)-H(9a)	104
C(10)-O(10)-H(10d)	119	N(9)-C(9)-H(9b)	107
Ru-O(11)-H(11d)	121	N(9)-C(9)-H(9c)	108
C(11)-O(11)-H(11d)	103	H(10a)-C(10)-H(10b)	104
C(20)-O(20)-H(20d)	108	H(10a)-C(10)-H(10c)	102
H(1a)-C(1)-H(1b)	114	H(10b)-C(10)-H(10c)	97
H(1a)-C(1)-H(1c)	106	O(10)-C(10)-H(10a)	112
H(1b)-C(1)-H(1c)	112	O(10)-C(10)-H(10b)	120
N(1)-C(1)-H(1a)	104	O(10)-C(10)-H(10c)	116
N(1)-C(1)-H(1b)	110	H(11a)-C(11)-H(11b)	114
N(1)-C(1)-H(1c)	106	H(11a)-C(11)-H(11c)	113
H(3a)-C(3)-H(3b)	103	H(11b)-C(11)-H(11c)	120
H(3a)-C(3)-H(3c)	111	O(11)-C(11)-H(11a)	87
H(3b)-C(3)-H(3c)	120	O(11)-C(11)-H(11b)	109
N(3)-C(3)-H(3a)	111	O(11)-C(11)-H(11c)	106
N(3)-C(3)-H(3b)	103	H(20a)-C(20)-H(20b)	117
N(3)-C(3)-H(3c)	105	H(20a)-C(20)-H(20c)	110
N(7)-C(8)-H(8)	131	H(20b)-C(20)-H(20c)	109
N(9)-C(8)-H(8)	114	O(20)-C(20)-H(20a)	100
H(9a)-C(9)-H(9b)	99	O(20)-C(20)-H(20b)	110
H(9a)-C(9)-H(9c)	107	O(20)-C(20)-H(20c)	109
H(9b)-C(9)-H(9c)	127		

**Tableau S2-6** Distances (Å) aux plans calculés de l'isocaféine pour  $[RuCl_3(isocaf)(CH_3OH_2)] \cdot CH_3OH$ .

**Purine**

N(1)	0,043(6)	C(6)	0,038(6)
C(2)	0,006(7)	N(7)	-0,045(5)
N(3)	-0,054(6)	C(8)	0,040(6)
C(4)	-0,024(6)	N(9)	0,061(5)
C(5)	-0,054(6)		
Ru	-0,347(6)*	C(3)	-0,028(9)*
C(1)	0,145(8)*	O(6)	0,136(7)*
O(2)	0,020(6)*	C(9)	0,110(8)*

**Cycle Pyrimidine**

N(1)	0,003(6)	C(4)	0,033(6)
C(2)	-0,002(7)	C(5)	-0,028(6)
N(3)	-0,013(6)	C(6)	0,011(7)
C(1)	0,053(9)*	O(6)	0,077(7)*
O(2)	-0,004(8)*	N(7)	0,008(8)*
C(3)	0,048(9)*	N(9)	0,165(8)*

**Cycle Imidazole**

C(4)	-0,013(7)	C(8)	0,003(7)
C(5)	0,014(7)	N(9)	0,005(6)
N(7)	-0,008(6)		
Ru	-0,265(9)*	C(6)	0,183(9)*
N(3)	-0,034(9)*	C(9)	-0,026(10)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Angle dièdre imidazole-pyrimidine:** 5,3(2)°

**Tableau S2-7** Distances (Å) aux plans calculés dans l'octaèdre pour  $[RuCl_3(isocaf)(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH$ .

**Plan 1**

Ru	-0,0031(6)	Cl(3)	0,019(2)
Cl(1)	0,020(2)	O(10)	-0,002(4)
Cl(2)	0,001(2)		
N(7)	-2,069(5)*	O(11)	2,108(4)*

**Plan 2**

Ru	0,0122(6)	N(7)	-0,011(5)
Cl(1)	-0,081(2)	O(11)	0,004(5)
Cl(3)	-0,075(2)		
Cl(2)	2,328(1)*	O(10)	-2,069(4)*

**Plan 3**

Ru	-0,0006(6)	O(10)	-0,004(4)
Cl(2)	0,000(2)	O(11)	0,034(5)
N(7)	0,037(5)		
Cl(1)	-2,342(2)*	Cl(3)	2,320(2)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S2-8**      *Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour  
[RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>OH.*

Cl(1)-Ru-N(7)-C(5)	-43,6(4)	Cl(1)-Ru-O(10)-C(10)	-86,4(6)
Cl(1)-Ru-N(7)-C(8)	127,1(6)	Cl(3)-Ru-O(10)-C(10)	92,5(6)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(5)	-135,3(6)	O(11)-Ru-O(10)-C(10)	4,0(5)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(8)	35,5(4)	N(7)-Ru-O(10)-C(10)	-178,0(7)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(5)	132,0(6)	Cl(1)-Ru-O(11)-C(11)	-49,5(6)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(8)	-57,3(5)	Cl(2)-Ru-O(11)-C(11)	42,2(6)
O(10)-Ru-N(7)-C(5)	44,6(4)	Cl(3)-Ru-O(11)-C(11)	134,9(7)
O(10)-Ru-N(7)-C(8)	-144,6(7)	O(10)-Ru-O(11)-C(11)	-137,7(7)

## **ANNEXE II**

**Étude de la solvolysse de complexes  
paramagnétiques chlorés de Ru(III) avec des  
purines par RMN  $^1\text{H}$ .**



**MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE****Structure de  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

- Tableau S3-1 Coordonnées et facteurs de température isotropes (2 pages)  
Tableau S3-2 Facteurs de température anisotropes (1 page)  
Tableau S3-3 Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S3-4 Distances et angles (3 pages)  
Tableau S3-5 Distances et angles pour les atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S3-6 Distances aux plans calculés des 9-méthylhypoxanthine (2 pages)  
Tableau S3-7 Distances aux plans calculés dans les octaèdres (2 pages)  
Tableau S3-8 Angles de torsion (°) dans les octaèdres (1 page)

**Structure  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

- Tableau S4-1 Coordonnées et facteurs de température isotropes (2 pages)  
Tableau S4-2 Facteurs de température anisotropes (2 pages)  
Tableau S4-3 Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S4-4 Distances et angles (3 pages)  
Tableau S4-5 Distances aux plans calculés de la 9-méthylhypoxanthine (1 page)  
Tableau S4-6 Distances aux plans calculés dans l'octaèdre (1 page)  
Tableau S4-7 Distances aux plans calculés du tétraphénylphosphonium (1 page)  
Tableau S4-8 Angles de torsion (°) dans l'octaèdre (1 page)

**Structure de  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_{1,35}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,65}]_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{CH}_3\text{OH}$** 

- Tableau S5-1 Coordonnées et facteurs de température isotropes (2 pages)  
Tableau S5-2 Facteurs de température anisotropes (2 pages)  
Tableau S5-3 Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S5-4 Distances et angles (3 pages)  
Tableau S5-5 Distances et angles pour les atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S5-6 Distances aux plans calculés des isocaféine (2 pages)  
Tableau S5-7 Distances aux plans calculés dans les octaèdres (2 pages)  
Tableau S5-8 Angles de torsion (°) dans les octaèdres (1 page)

Tableau S3-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,17296(4)	0,22575(3)	0,33165(2)	2,15(1)
Cl(1)	0,3701(1)	0,2503(1)	0,22710(7)	3,20(4)
Cl(2)	0,0459(1)	0,0798(1)	0,26808(7)	3,27(4)
Cl(3)	-0,0168(1)	0,2078(1)	0,44213(6)	2,97(4)
O(6)	0,5556(4)	0,2621(4)	0,3773(2)	3,8(1)
O(10)	0,2693(4)	0,3673(4)	0,3888(2)	3,3(1)
O(11)	0,0463(4)	0,4063(4)	0,2831(2)	3,3(1)
N(1)	0,7066(5)	0,0546(5)	0,4035(3)	3,6(2)
N(3)	0,6309(5)	-0,1775(5)	0,4309(3)	3,6(2)
N(7)	0,3051(4)	0,0502(4)	0,3764(2)	2,3(1)
N(9)	0,3677(5)	-0,1797(4)	0,4133(2)	2,7(1)
C(2)	0,7314(6)	-0,0881(7)	0,4236(3)	3,9(2)
C(4)	0,4945(5)	-0,1122(5)	0,4123(3)	2,7(1)
C(5)	0,4563(5)	0,0313(5)	0,3900(3)	2,4(1)
C(6)	0,5690(5)	0,1289(5)	0,3881(3)	2,9(2)
C(8)	0,2581(5)	-0,0802(4)	0,3909(3)	2,6(2)
C(9)	0,3552(8)	-0,3345(5)	0,4326(4)	4,0(2)
Ru'	0,60732(4)	0,77182(3)	0,13643(2)	2,35(1)
Cl(1')	0,7355(2)	0,8259(1)	0,23692(7)	3,95(5)
Cl(2')	0,4347(2)	0,6548(2)	0,22664(8)	4,41(5)
Cl(3')	0,4771(1)	0,7294(1)	0,03272(7)	3,26(4)
O(6')	1,0276(4)	0,7715(3)	0,0909(2)	3,6(1)
O(10')	0,7590(4)	0,8858(4)	0,0604(2)	3,3(1)

Tableau S3-1 (suite)

O(11')	0,4728(5)	0,9665(4)	0,1438(3)	4,4(2)
N(1')	1,1695(4)	0,5536(4)	0,0855(2)	3,0(1)
N(3')	1,0781(4)	0,3273(4)	0,0925(2)	2,9(1)
N(7')	0,7473(4)	0,5826(4)	0,1226(2)	2,4(1)
N(9')	0,8027(4)	0,3465(4)	0,1173(2)	2,6(1)
C(2')	1,1885(5)	0,4078(5)	0,0835(3)	3,1(2)
C(4')	0,9394(5)	0,4036(4)	0,1056(2)	2,3(1)
C(5')	0,9060(5)	0,5509(4)	0,1087(2)	2,2(1)
C(6')	1,0300(5)	0,6373(5)	0,0955(3)	2,5(1)
C(8')	0,6931(5)	0,4565(4)	0,1274(3)	2,7(2)
C(9')	0,7802(7)	0,1941(5)	0,1194(4)	3,8(2)
O(20)	0,2036(4)	0,0087(4)	0,0907(2)	3,6(1)
O(21)	0,8584(6)	0,5683(4)	0,4659(3)	4,8(2)
O(22)	0,0768(6)	0,6903(5)	0,2908(3)	5,6(2)
O(23)	0,7443(5)	0,4805(5)	0,3255(3)	5,5(2)

**Tableau S3-2** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	2,85(2)	2,36(1)	3,01(2)	-0,40(1)	-0,36(1)	-0,35(1)
Cl(1)	4,22(6)	3,60(5)	4,07(6)	-0,70(4)	0,52(5)	-0,31(4)
Cl(2)	4,67(7)	4,35(6)	3,92(6)	-1,31(5)	-1,31(5)	-0,82(4)
Cl(3)	3,29(6)	4,49(6)	3,56(5)	-0,93(4)	-0,15(4)	-0,51(4)
O(6)	3,5(2)	4,3(2)	6,9(2)	-1,3(1)	-1,1(2)	-0,9(2)
O(10)	3,9(2)	3,4(1)	5,3(2)	-0,7(1)	-0,1(2)	-1,7(1)
O(11)	4,3(2)	3,3(1)	4,7(2)	0,2(1)	-0,7(1)	0,0(1)
N(1)	2,6(2)	6,6(3)	4,9(2)	-1,1(2)	-0,8(2)	-1,0(2)
N(3)	4,1(2)	5,1(2)	4,3(2)	0,9(2)	-1,3(2)	-0,0(2)
N(7)	2,8(2)	2,8(2)	3,5(2)	-0,5(1)	-0,6(1)	-0,4(1)
N(9)	4,3(2)	2,6(2)	3,5(2)	-0,3(1)	-0,7(2)	-0,1(1)
C(2)	3,4(3)	6,8(3)	4,8(3)	0,7(2)	-1,4(2)	-0,3(2)
C(4)	3,4(2)	3,7(2)	3,0(2)	0,1(2)	-0,7(2)	-0,4(2)
C(5)	2,6(2)	3,4(2)	3,3(2)	-0,3(2)	-0,7(2)	-0,4(2)
C(6)	3,2(2)	4,4(2)	3,8(2)	-0,9(2)	-0,5(2)	-0,9(2)
C(8)	3,4(2)	2,9(2)	4,0(2)	-0,7(2)	-0,8(2)	-0,3(2)
C(9)	7,0(3)	2,4(2)	5,7(3)	-0,3(2)	-0,9(3)	0,3(2)
Ru'	3,07(2)	2,40(1)	3,51(2)	0,07(1)	-0,61(1)	-0,66(1)
Cl(1')	5,60(8)	5,32(7)	4,53(6)	0,38(6)	-2,00(6)	-1,67(5)
Cl(2')	4,59(7)	5,87(7)	5,50(7)	-0,33(6)	1,42(6)	-0,04(6)
Cl(3')	3,41(6)	4,74(6)	4,49(6)	-0,19(4)	-0,92(4)	-1,42(5)
O(6')	3,8(2)	3,2(1)	6,8(2)	-1,2(1)	-1,1(2)	-0,0(1)
O(10')	3,5(2)	3,7(2)	5,4(2)	-1,0(1)	-1,0(1)	0,7(1)
O(11')	5,4(2)	4,3(2)	7,5(3)	1,6(2)	-2,8(2)	-2,7(2)
N(1')	2,5(2)	4,6(2)	4,3(2)	-0,6(2)	-0,6(2)	-0,1(2)
N(3')	3,2(2)	3,5(2)	4,2(2)	0,8(1)	-0,7(2)	-0,8(1)
N(7')	2,5(2)	2,7(1)	3,8(2)	-0,2(1)	-0,4(1)	-0,5(1)
N(9')	3,5(2)	2,4(2)	4,2(2)	-0,2(1)	-1,0(1)	-0,4(1)
C(2')	2,9(2)	4,9(2)	3,8(2)	0,7(2)	-0,2(2)	-0,7(2)
C(4')	3,0(2)	2,8(2)	3,0(2)	-0,1(1)	-0,6(2)	-0,5(1)
C(5')	2,7(2)	2,7(2)	3,0(2)	-0,1(1)	-0,3(1)	-0,5(1)
C(6')	3,0(2)	3,5(2)	3,2(2)	-0,4(2)	-0,7(2)	-0,2(2)
C(8')	2,6(2)	2,7(2)	5,0(2)	-0,4(2)	-0,5(2)	-0,5(2)
C(9')	5,5(3)	2,2(2)	7,3(3)	-0,4(2)	-2,2(3)	-0,6(2)
O(20)	4,2(2)	4,1(2)	5,3(2)	0,1(1)	-0,4(2)	-1,2(2)
O(21)	8,2(3)	4,8(2)	5,6(2)	0,4(2)	-1,9(2)	-1,1(2)
O(22)	5,7(3)	4,9(2)	10,5(3)	-0,5(2)	-1,5(2)	0,7(2)
O(23)	4,5(2)	5,6(2)	10,4(3)	-0,7(2)	-1,4(2)	2,4(2)

T.F. =  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$

Tableau S3-3

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) des atomes d'hydrogène pour  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(1)	0,777(5)	0,103(5)	0,403(3)	4,2(5)
H(2)	0,824(5)	-0,125(5)	0,433(3)	5,0(5)
H(8)	0,162(4)	-0,114(4)	0,387(3)	3,0(5)
H(9a)	0,372(5)	-0,351(5)	0,479(3)	5,0(5)
H(9b)	0,252(5)	-0,353(5)	0,419(3)	4,9(5)
H(9c)	0,436(5)	-0,391(5)	0,406(3)	5,9(5)
H(1')	1,244(5)	0,595(4)	0,078(3)	3,8(5)
H(2')	1,293(5)	0,374(4)	0,068(3)	3,8(5)
H(8')	0,604(5)	0,440(5)	0,141(3)	4,5(5)
H(9'a)	0,849(5)	0,151(5)	0,075(3)	5,2(5)
H(9'b)	0,801(5)	0,144(5)	0,165(3)	5,2(5)
H(9'c)	0,692(5)	0,187(5)	0,102(3)	5,6(5)
H(10a)	0,214(4)	0,380(4)	0,432(3)	2,5(5)
H(10b)	0,349(5)	0,348(5)	0,381(3)	3,7(5)
H(11a)	0,081(5)	0,487(5)	0,288(3)	4,6(5)
H(11b)	-0,038(5)	0,410(5)	0,299(3)	3,7(5)
H(10'a)	0,759(4)	0,908(4)	0,004(3)	3,9(5)
H(10'b)	0,863(5)	0,846(5)	0,063(3)	5,9(5)
H(11'a)	0,400(5)	0,978(5)	0,124(3)	4,1(5)
H(11'b)	0,458(5)	1,010(5)	0,181(3)	4,7(5)
H(20a)	0,160(5)	0,067(5)	0,120(3)	5,4(5)
H(20b)	0,165(5)	-0,046(5)	0,097(3)	4,9(5)
H(21a)	0,797(5)	0,577(5)	0,435(3)	5,6(5)
H(21b)	0,888(5)	0,484(5)	0,461(3)	6,1(5)
H(22a)	0,158(5)	0,703(5)	0,261(4)	6,7(5)
H(22b)	0,021(5)	0,736(5)	0,279(3)	5,0(5)
H(23a)	0,707(5)	0,535(5)	0,302(4)	6,2(5)
H(23b)	0,687(5)	0,419(5)	0,326(3)	5,4(5)

**Tableau S3-4** Distances (Å) et angles (°) pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

Ru-Cl(1)	2,337(1)	Ru'-Cl(1')	2,343(1)
Ru-Cl(2)	2,328(1)	Ru'-Cl(2')	2,308(1)
Ru-Cl(3)	2,360(1)	Ru'-Cl(3')	2,366(1)
Ru-O(10)	2,068(4)	Ru'-O(10')	2,053(3)
Ru-O(11)	2,092(3)	Ru'-O(11')	2,067(4)
Ru-N(7)	2,058(3)	Ru'-N(7')	2,059(3)
N(1)-C(2)	1,349(8)	N(1')-C(2')	1,362(7)
N(1)-C(6)	1,382(6)	N(1')-C(6')	1,385(6)
C(2)-N(3)	1,282(8)	C(2')-N(3')	1,291(7)
N(3)-C(4)	1,359(6)	N(3')-C(4')	1,352(5)
C(4)-C(5)	1,378(6)	C(4')-C(5')	1,384(6)
C(4)-N(9)	1,356(6)	C(4')-N(9')	1,366(6)
C(5)-C(6)	1,431(7)	C(5')-C(6')	1,424(6)
C(5)-N(7)	1,387(6)	C(5')-N(7')	1,397(5)
C(6)-O(6)	1,239(6)	C(6')-O(6')	1,252(5)
N(7)-C(8)	1,328(6)	N(7')-C(8')	1,320(6)
C(8)-N(9)	1,339(6)	C(8')-N(9')	1,340(5)
N(9)-C(9)	1,471(6)	N(9')-C(9')	1,464(6)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	93,96(5)	Cl(1')-Ru'-Cl(2')	90,93(5)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	176,34(5)	Cl(1')-Ru'-Cl(3')	177,18(4)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,56(10)	Cl(1')-Ru'-O(10')	86,73(12)
Cl(1)-Ru-O(11)	90,00(10)	Cl(1')-Ru'-O(11')	89,83(14)
Cl(1)-Ru-N(7)	87,78(10)	Cl(1')-Ru'-N(7')	91,42(12)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	89,64(4)	Cl(2')-Ru'-Cl(3')	90,79(5)
Cl(2)-Ru-O(10)	175,17(10)	Cl(2')-Ru'-O(10')	176,58(11)
Cl(2)-Ru-O(11)	89,05(11)	Cl(2')-Ru'-O(11')	92,07(12)
Cl(2)-Ru-N(7)	91,61(11)	Cl(2')-Ru'-N(7')	91,06(10)
Cl(3)-Ru-O(10)	87,89(10)	Cl(3')-Ru'-O(10')	91,45(12)
Cl(3)-Ru-O(11)	90,71(10)	Cl(3')-Ru'-O(11')	87,88(14)
Cl(3)-Ru-N(7)	91,47(10)	Cl(3')-Ru'-N(7')	90,78(11)
O(10)-Ru-O(11)	86,83(14)	O(10')-Ru'-O(11')	85,44(14)
O(10)-Ru-N(7)	92,61(14)	O(10')-Ru'-N(7')	91,49(13)
O(11)-Ru-N(7)	177,72(13)	O(11')-Ru'-N(7')	176,61(15)
C(2)-N(1)-C(6)	125,8(5)	C(2')-N(1')-C(6')	125,3(4)
C(2)-N(3)-C(4)	111,5(4)	C(2')-N(3')-C(4')	112,3(4)
Ru-N(7)-C(5)	131,9(3)	Ru'-N(7')-C(5')	132,9(3)
Ru-N(7)-C(8)	122,9(3)	Ru'-N(7')-C(8')	122,4(3)
C(5)-N(7)-C(8)	104,8(3)	C(5')-N(7')-C(8')	104,7(3)
C(4)-N(9)-C(8)	107,3(4)	C(4')-N(9')-C(8')	106,8(4)

Tableau S3-4 (suite)

C(4)-N(9)-C(9)	126,1(4)	C(4')-N(9')-C(9')	126,6(4)
C(8)-N(9)-C(9)	126,6(5)	C(8')-N(9')-C(9')	126,6(4)
N(1)-C(2)-N(3)	125,5(5)	N(1')-C(2')-N(3')	124,6(4)
N(3)-C(4)-N(9)	125,0(4)	N(3')-C(4')-N(9')	125,0(4)
N(3)-C(4)-C(5)	128,3(5)	N(3')-C(4')-C(5')	128,3(4)
N(9)-C(4)-C(5)	106,8(4)	N(9')-C(4')-C(5')	106,7(4)
N(7)-C(5)-C(4)	108,7(4)	N(7')-C(5')-C(4')	108,6(4)
N(7)-C(5)-C(6)	133,0(4)	N(7')-C(5')-C(6')	133,4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118,2(4)	C(4')-C(5')-C(6')	118,0(4)
O(6)-C(6)-N(1)	120,3(5)	O(6')-C(6')-N(1')	119,2(4)
O(6)-C(6)-C(5)	129,2(4)	O(6')-C(6')-C(5')	129,4(4)
N(1)-C(6)-C(5)	110,5(4)	N(1')-C(6')-C(5')	111,4(4)
N(7)-C(8)-N(9)	112,3(4)	N(7')-C(8')-N(9')	113,2(4)
<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
N(1)-H(1)...Cl(3) <sup>iii</sup>	2,39(5)	3,178(5)	161(5)
N(1')-H(1')...Cl(3') <sup>iii</sup>	2,54(4)	3,326(4)	171(5)
O(10)-H(10b)...O(6)	1,91(4)	2,606(5)	167(5)
O(10)-H(10a)...O(21) <sup>ii</sup>	1,88(4)	2,697(6)	163(4)
O(11)-H(11a)...O(22)	1,91(4)	2,731(6)	156(4)
O(11)-H(11b)...O(23) <sup>i</sup>	1,97(4)	2,704(6)	162(4)
O(10')-H(10'a)...O(20) <sup>v</sup>	1,75(5)	2,683(5)	161(4)
O(10')-H(10'b)...O(6')	1,66(5)	2,605(5)	165(5)
O(11')-H(11'a)...O(20) <sup>iv</sup>	1,90(5)	2,662(6)	171(5)
O(11')-H(11'b)...Cl(1) <sup>iv</sup>	2,47(5)	3,138(4)	144(4)
O(20)-H(20a)...Cl(2)	2,63(5)	3,279(4)	139(4)
O(20)-H(20b)...O(6') <sup>vi</sup>	2,24(5)	2,870(5)	167(7)
O(21)-H(21a)...O(23)	2,31(6)	2,993(8)	141(4)
O(22)-H(22a)...Cl(2')	2,44(4)	3,201(5)	150(5)
O(23)-H(23b)...O(6)	2,04(5)	2,795(6)	155(6)
<u>A...B...C</u>			
Ru-O(10)...O(6)	102,8(2)		
Ru-O(10)...O(21) <sup>ii</sup>	119,7(2)		
O(21) <sup>ii</sup> ...O(10)...O(6)	114,9(2)		
Ru'-O(10')...O(6')	104,7(2)		
Ru'-O(10')...O(20) <sup>v</sup>	138,5(2)		
O(20) <sup>v</sup> ...O(10')...O(6')	106,3(2)		
Ru-O(11)...O(22)	128,2(2)		
Ru-O(11)...O(23) <sup>i</sup>	124,9(2)		
O(23) <sup>i</sup> ...O(11)...O(22)	85,4(2)		

Tableau S3-4 (suite)

Ru'-O(11')...Cl(1) <sup>iv</sup>	149,9(2)
Ru'-O(11')...O(20) <sup>iv</sup>	121,1(2)
Cl(1) <sup>iv</sup> ...O(11')...O(20) <sup>iv</sup>	86,4(1)
O(6') <sup>vi</sup> ...O(20)...Cl(2)	92,8(1)
O(6') <sup>vi</sup> ...O(20)...O(11') <sup>vii</sup>	120,3(2)
O(6') <sup>vi</sup> ...O(20)...O(10') <sup>v</sup>	103,4(2)
O(10') <sup>v</sup> ...O(20)...Cl(2)	144,1(2)
O(10') <sup>v</sup> ...O(20)...O(11') <sup>vii</sup>	109,7(2)
O(11') <sup>vii</sup> ...O(20)...Cl(2)	88,1(2)
O(10) <sup>ii</sup> ...O(21)...O(23)	135,4(2)
O(11) <sup>ii</sup> ...O(22)...Cl(2')	93,5(2)
O(6)...O(23)...O(21)	107,8(2)
O(6)...O(23)...O(11) <sup>iii</sup>	118,6(2)
O(21)...O(23)...O(11) <sup>iii</sup>	81,7(2)
Ru <sup>iv</sup> -Cl(1) <sup>iv</sup> ...O(11')	113,37(9)
Ru-Cl(2)...O(20)	116,20(8)
Ru'-Cl(2')...O(22)	138,59(10)
Ru <sup>iii</sup> -Cl(3) <sup>iii</sup> ...N(1)	110,67(9)
Ru <sup>,iii</sup> -Cl(2') <sup>iii</sup> ...O(22)	115,53(8)

Code de symétrie: (i) -1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) 1+x, y, z; (iv) x, 1+y, z; (v) 1-x, 1-y, -z; (vi) -1+x, -1+y, z.



**Tableau S3-5** Distances (Å) et angles (°) pour les atomes d'hydrogène dans  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

O(10)-H(10a)	0,84(4)	N(1')-H(1')	0,79(4)
O(10)-H(10b)	0,71(4)	C(2')-H(2')	0,95(4)
O(11)-H(11a)	0,87(5)	C(8')-H(8')	0,82(4)
O(11)-H(11b)	0,75(4)	C(9')-H(9'a)	1,00(5)
N(1)-H(1)	0,82(5)	C(9')-H(9'b)	0,91(5)
C(2)-H(2)	0,89(4)	C(9')-H(9'c)	0,90(5)
C(8)-H(8)	0,96(4)	O(20)-H(20a)	0,80(5)
C(9)-H(9a)	0,83(6)	O(20)-H(20b)	0,65(5)
C(9)-H(9b)	1,02(5)	O(21)-H(21a)	0,81(6)
C(9)-H(9c)	0,93(4)	O(21)-H(21b)	0,81(5)
O(10')-H(10'a)	0,97(5)	O(22)-H(22a)	0,84(5)
O(10')-H(10'b)	0,96(4)	O(22)-H(22b)	0,66(5)
O(11')-H(11'a)	0,76(5)	O(23)-H(23a)	0,71(5)
O(11')-H(11'b)	0,78(5)	O(23)-H(23b)	0,81(5)
Ru-O(10)-H(10a)	108(3)	H(10'a)-O(10')-H(10'b)	101(4)
Ru-O(10)-H(10b)	104(4)	Ru'-O(11')-H(11'a)	118(3)
H(10a)-O(10)-H(10b)	129(5)	Ru'-O(11')-H(11'b)	124(3)
Ru-O(11)-H(11a)	113(3)	H(11'a)-O(11')-H(11'b)	107(5)
Ru-O(11)-H(11b)	112(3)	C(2')-N(1')-H(1')	117(3)
H(11a)-O(11)-H(11b)	109(4)	C(6')-N(1')-H(1')	116(3)
C(2)-N(1)-H(1)	117(3)	N(1')-C(2')-H(2')	111(3)
C(6)a-N(1)-H(1)	116(3)	N(3')-C(2')-H(2')	123(3)
N(1)-C(2)-H(2)	118(3)	N(7')-C(8')-H(8')	126(3)
N(3)a-C(2)-H(2)	116(3)	N(9')-C(8')-H(8')	119(3)
N(7)-C(8)-H(8)	131(2)	N(9')-C(9')-H(9'a)	109(3)
N(9)-C(8)-H(8)	116(2)	N(9')-C(9')-H(9'b)	112(3)
N(9)-C(9)-H(9a)	105(3)	N(9')-C(9')-H(9'c)	108(3)
N(9)-C(9)-H(9b)	106(2)	H(9'a)-C(9')-H(9'b)	108(4)
N(9)-C(9)-H(9c)	112(3)	H(9'a)-C(9')-H(9'c)	96(4)
H(9a)-C(9)-H(9b)	119(4)	H(9'b)-C(9')-H(9'c)	119(4)
H(9a)-C(9)-H(9c)	101(4)	H(20a)-O(20)-H(20b)	105(5)
H(9b)-C(9)-H(9c)	112(4)	H(21a)-O(21)-H(21b)	96(5)
Ru'-O(10')-H(10'a)	127(3)	H(22a)-O(22)-H(22b)	108(5)
Ru'-O(10')-H(10'b)	112(3)	H(23a)-O(23)-H(23b)	98(5)

**Tableau S3-6**      *Distances (Å) aux plans calculés des 9-méthylhypoxanthine pour [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O.*

**Purine 1**

N(1)	-0,021(6)	C(6)	0,046(6)
C(2)	-0,033(7)	N(7)	-0,014(4)
N(3)	0,007(5)	C(8)	-0,008(5)
C(4)	0,002(5)	N(9)	0,017(5)
C(5)	-0,006(5)		
Ru	-0,213(5)*	C(9)	0,009(8)*
O(6)	0,176(6)*		

**Cycle Pyrimidine 1**

N(1)	-0,019(6)	C(4)	-0,001(6)
C(2)	-0,020(7)	C(5)	-0,021(5)
N(3)	0,019(6)	C(6)	0,034(6)
O(6)	0,155(7)*	N(9)	0,009(7)*
N(7)	-0,042(7)*		

**Cycle Imidazole 1**

C(4)	-0,006(6)	C(8)	-0,005(6)
C(5)	0,003(5)	N(9)	0,005(5)
N(7)	0,001(5)		
Ru	-0,174(7)*	C(6)	0,062(8)*
N(3)	-0,012(8)*	C(9)	-0,019(9)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Tableau S3-6 (suite)

**Purine 2**

N(1')	0,014(5)	C(6')	-0,028(5)
C(2')	0,007(6)	N(7')	0,005(4)
N(3')	-0,009(5)	C(8')	0,002(5)
C(4')	0,005(5)	N(9')	-0,005(5)
C(5')	0,008(5)		
Ru'	0,029(5)*	C(9')	-0,004(8)*
O(6')	-0,109(6)*		

**Cycle Pyrimidine 2**

N(1')	0,014(5)	C(4')	0,005(5)
C(2')	0,004(6)	C(5')	0,011(5)
N(3')	-0,011(5)	C(6')	-0,024(6)
O(6')	-0,103(6)*	N(9')	-0,004(6)*
N(7')	0,011(7)*		

**Cycle Imidazole 2**

C(4')	0,002(5)	C(8')	0,003(6)
C(5')	0,000(5)	N(9')	-0,002(5)
N(7')	-0,001(5)		
Ru'	0,019(7)*	C(6')	-0,043(8)*
N(3')	-0,012(7)*	C(9')	0,006(9)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Angle dièdre imidazole 1-pyrimidine 1:** 1,3(2)°

**Angle dièdre imidazole 2-pyrimidine 2:** 0,4(2)°

**Tableau S3-7** Distances (Å) aux plans calculés dans les octaèdres pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

**Plan 1**

Ru	-0,0002(5)	Cl(3)	0,013(1)
Cl(1)	0,014(1)	O(10)	-0,139(4)
Cl(2)	-0,012(2)		
O(11)	-2,092(4)*	N(7)	2,057(4)*

**Plan 2**

Ru	-0,0006(5)	O(11)	-0,044(5)
Cl(2)	-0,007(2)	N(7)	-0,037(4)
O(10)	0,080(4)		
Cl(1)	-2,332(1)*	Cl(3)	2,359(1)*

**Plan 3**

Ru	-0,0109(5)	O(11)	0,004(5)
Cl(1)	0,067(1)	N(7)	-0,005(4)
Cl(3)	0,057(1)		
Cl(2)	-2,337(1)*	O(10)	2,055(4)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Tableau S3-7 (suite)

**Plan 4**

Ru'	-0,0068(5)	Cl(3')	0,033(2)
Cl(1')	0,045(2)	O(10')	0,068(4)
Cl(2')	0,011(2)		
O(11')	2,058(5)*	N(7')	-2,065(4)*

**Plan 5**

Ru'	-0,0008(5)	O(11')	-0,031(5)
Cl(2')	0,010(2)	N(7')	-0,018(5)
O(10')	0,072(4)		
Cl(1')	2,342(1)*	Cl(3')	-2,366(1)*

**Plan 6**

Ru'	-0,0051(5)	O(11')	0,056(5)
Cl(1')	0,035(2)	N(7')	0,047(5)
Cl(3')	0,025(2)		
Cl(2')	-2,313(1)*	O(10')	2,044(4)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S3-8** Angles de torsion (°) dans les octaèdres pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

Cl(1)-Ru-N(7)-C(5)	50,1(4)	Cl(1')-Ru'-N(7')-C(5')	-54,4(4)
Cl(1)-Ru-N(7)-C(8)	-122,1(6)	Cl(1')-Ru'-N(7')-C(8')	124,5(6)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(5)	144,0(6)	Cl(2')-Ru'-N(7')-C(5')	-145,4(5)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(8)	-28,2(4)	Cl(2')-Ru'-N(7')-C(8')	33,5(4)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(5)	-126,3(5)	Cl(3')-Ru'-N(7')-C(5')	123,8(5)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(8)	61,5(5)	Cl(3')-Ru'-N(7')-C(8')	-57,3(5)
O(10)-Ru-N(7)-C(5)	-38,4(4)	O(10')-Ru'-N(7')-C(5')	32,4(4)
O(10)-Ru-N(7)-C(8)	149,4(6)	O(10')-Ru'-N(7')-C(8')	-148,7(6)

Tableau S4-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,06979(8)	0,11895(7)	0,09099(6)	3,86(4)
Cl(1)	0,0761(2)	0,1655(2)	-0,0849(2)	4,82(7)
Cl(2)	-0,0057(2)	0,3145(2)	0,0863(2)	5,30(8)
Cl(3)	0,0710(3)	0,0647(3)	0,2628(2)	6,64(9)
O(10)	0,1336(6)	-0,0597(5)	0,0936(5)	4,8(2)
O(11)	-0,1274(6)	0,0920(6)	0,1434(6)	6,4(2)
N(1)	0,5127(8)	0,0345(7)	-0,1686(6)	4,1(2)
C(2)	0,6023(10)	0,0990(10)	-0,1815(8)	4,8(3)
N(3)	0,5822(7)	0,1713(7)	-0,1267(6)	4,4(2)
C(4)	0,4618(9)	0,1751(8)	-0,0568(7)	3,7(2)
C(5)	0,3641(8)	0,1158(7)	-0,0397(7)	2,8(2)
C(6)	0,3885(10)	0,0324(9)	-0,0938(7)	3,6(2)
O(6)	0,3244(6)	-0,0412(6)	-0,0817(5)	4,9(2)
N(7)	0,2560(6)	0,1475(7)	0,0394(5)	3,3(2)
C(8)	0,2934(9)	0,2206(8)	0,0678(7)	3,8(3)
N(9)	0,4166(7)	0,2409(6)	0,0127(6)	3,6(2)
C(9)	0,4821(10)	0,3171(9)	0,0278(8)	5,9(3)
P	0,6845(2)	0,5000(2)	0,6217(2)	3,57(7)
C(11)	0,5204(9)	0,4774(8)	0,7005(7)	3,5(2)
C(12)	0,4627(10)	0,3935(9)	0,6987(8)	4,5(3)
C(13)	0,3372(12)	0,3787(10)	0,7627(9)	6,0(3)
C(14)	0,2736(12)	0,4504(14)	0,8260(10)	7,6(4)
C(15)	0,3269(11)	0,5368(12)	0,8279(9)	6,6(3)

Tableau S4-1 (suite)

C(16)	0,4542(10)	0,5508(9)	0,7644(8)	4,8(3)
C(21)	0,7665(8)	0,4999(8)	0,7068(7)	3,4(2)
C(22)	0,7622(9)	0,4056(8)	0,7972(7)	4,0(3)
C(23)	0,8234(9)	0,4019(9)	0,8671(7)	4,4(3)
C(24)	0,8897(10)	0,4914(10)	0,8444(9)	5,1(3)
C(25)	0,8929(10)	0,5845(11)	0,7556(9)	5,5(3)
C(26)	0,8318(9)	0,5912(9)	0,6861(7)	4,4(3)
C(31)	0,7662(9)	0,3821(9)	0,5625(7)	3,7(2)
C(32)	0,7373(11)	0,3835(10)	0,4755(9)	6,0(3)
C(33)	0,8001(13)	0,2991(12)	0,4253(9)	7,0(3)
C(34)	0,8919(14)	0,2131(12)	0,4596(11)	7,5(4)
C(35)	0,9234(12)	0,2104(10)	0,5454(10)	7,0(4)
C(36)	0,8589(11)	0,2958(10)	0,5960(8)	5,3(3)
C(41)	0,6860(9)	0,6340(8)	0,5197(7)	3,9(3)
C(42)	0,5766(11)	0,7174(10)	0,5143(8)	5,2(3)
C(43)	0,5801(13)	0,8198(11)	0,4320(10)	6,8(3)
C(44)	0,6947(17)	0,8401(11)	0,3558(10)	7,3(4)
C(45)	0,8060(14)	0,7609(12)	0,3583(9)	7,1(4)
C(46)	0,8009(11)	0,6568(11)	0,4385(9)	6,3(3)
Cl(10)	0,5811(3)	-0,1454(3)	-0,2983(2)	6,57(9)
O(20)	0,6979(8)	0,1405(8)	0,3105(7)	10,5(3)
O(21)	-0,2453(12)	0,9880(12)	-0,5014(10)	17,4(5)



**Tableau S4-2** *Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .*

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	2,49(6)	5,09(6)	4,00(6)	-1,74(4)	-0,14(4)	-1,18(4)
Cl(1)	4,4(2)	5,9(2)	4,5(2)	-1,6(1)	-1,4(1)	-1,2(1)
Cl(2)	3,7(2)	5,8(2)	7,0(2)	-3,2(2)	-1,4(1)	0,0(1)
Cl(3)	5,9(2)	9,3(2)	3,7(2)	-1,9(2)	-0,2(1)	-1,2(2)
O(10)	4,7(5)	4,8(4)	4,9(4)	-1,0(3)	-1,4(4)	-1,1(3)
O(11)	2,8(4)	9,0(6)	8,2(5)	-4,2(4)	0,6(4)	-3,1(4)
N(1)	3,4(6)	5,4(6)	3,3(5)	-2,0(4)	-0,6(5)	0,2(5)
C(2)	3,4(7)	6,0(8)	4,1(7)	-1,7(6)	-0,3(5)	0,0(6)
N(3)	2,7(6)	5,2(6)	3,6(5)	-0,6(5)	0,0(5)	-0,2(4)
C(4)	3,1(7)	4,5(7)	3,4(6)	-0,8(5)	-1,1(5)	-1,0(5)
C(5)	2,7(6)	2,5(6)	3,0(6)	-0,2(5)	-0,8(5)	-1,1(5)
C(6)	3,4(7)	3,6(7)	3,2(6)	-1,0(5)	-1,3(6)	0,8(5)
O(6)	4,8(5)	5,1(5)	5,5(5)	-2,8(4)	-1,1(4)	-0,8(4)
N(7)	1,7(5)	5,5(5)	3,1(5)	-2,0(4)	0,0(4)	-1,3(4)
C(8)	2,8(7)	4,7(7)	4,3(6)	-1,8(5)	-1,2(5)	-0,3(5)
N(9)	2,9(5)	4,5(5)	4,2(5)	-1,4(4)	-0,9(4)	-1,6(4)
C(9)	5,4(8)	7,1(8)	5,9(7)	-2,3(6)	-1,2(6)	-2,2(6)
P	2,6(2)	4,9(2)	3,2(2)	-1,0(1)	-0,8(1)	-0,9(1)
C(11)	2,7(6)	4,2(6)	3,3(6)	-0,9(5)	-1,2(5)	-0,2(5)
C(12)	4,1(7)	5,2(7)	4,9(7)	-1,2(6)	-2,0(6)	-1,2(6)
C(13)	5,2(9)	6,1(8)	6,6(8)	0,5(7)	-2,4(7)	-3,0(7)
C(14)	4,7(9)	10,5(12)	5,6(9)	-0,2(8)	-1,2(7)	-1,4(9)
C(15)	4,0(9)	9,5(10)	5,5(8)	-3,1(7)	-0,9(7)	0,5(7)
C(16)	3,1(7)	6,1(8)	5,0(7)	-1,7(6)	-0,3(6)	-1,3(6)
C(21)	1,9(6)	4,4(6)	3,0(6)	-0,8(5)	0,2(5)	-0,6(5)
C(22)	3,6(6)	4,9(7)	3,8(6)	-1,2(6)	-1,0(5)	-1,3(5)

Tableau S4-2 (suite)

C(23)	4,3(7)	5,0(7)	3,1(6)	-0,8(5)	-0,6(5)	-0,7(6)
C(24)	4,1(7)	6,7(8)	4,7(8)	-1,4(7)	-1,6(6)	-1,3(6)
C(25)	4,0(7)	8,2(9)	5,7(8)	-3,0(8)	-0,2(6)	-3,4(6)
C(26)	4,8(7)	4,9(7)	3,2(6)	-0,6(5)	-0,4(5)	-2,6(6)
C(31)	2,7(6)	4,8(7)	2,9(6)	-0,6(5)	-0,1(5)	-1,2(5)
C(32)	5,6(8)	7,4(9)	5,7(8)	-2,7(7)	-1,9(7)	-0,9(7)
C(33)	7,9(10)	8,1(10)	5,7(8)	-3,6(8)	-0,8(8)	-2,3(8)
C(34)	8,2(11)	6,0(9)	6,7(10)	-3,5(8)	1,7(8)	-2,1(8)
C(35)	6,4(9)	5,9(9)	5,9(9)	-2,0(7)	0,5(7)	0,5(7)
C(36)	5,5(8)	5,6(7)	4,8(7)	-2,0(6)	-1,2(6)	-0,6(6)
C(41)	3,0(6)	4,7(7)	3,9(6)	-1,4(5)	-1,5(6)	0,1(6)
C(42)	6,0(9)	5,0(7)	4,4(7)	-1,1(6)	-1,2(6)	-1,4(7)
C(43)	7,8(10)	5,8(9)	6,3(9)	-2,2(8)	-2,5(8)	0,8(7)
C(44)	11,8(13)	5,5(9)	5,4(9)	0,6(7)	-4,5(10)	-3,0(9)
C(45)	9,5(11)	7,7(10)	4,3(8)	0,5(8)	-3,0(7)	-3,3(9)
C(46)	5,9(9)	7,9(9)	5,1(8)	-0,7(8)	-2,4(7)	-1,6(7)
Cl(10)	7,6(2)	6,9(2)	6,1(2)	-4,0(2)	-2,1(2)	0,4(2)
O(20)	6,6(6)	10,7(7)	13,2(8)	-6,6(6)	2,2(5)	-2,9(5)
O(21)	13,2(11)	20,8(14)	17,7(12)	-6,5(10)	-0,3(9)	-6,7(10)

$$T.F. = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$$

Tableau S4-3

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(1)	0,8137	0,0824	0,0838	8,2
H(2)	0,983	0,1981	0,0197	9,0
H(8)	0,5677	0,4291	-0,0118	4,1
H(9a)	0,873	0,4620	-0,126	7,3
H(9b)	0,889	0,538	-0,0297	7,3
H(9c)	0,7692	0,523	-0,108	7,3
H(12)	1,3777	0,8102	0,5378	7,5
H(13)	1,337	0,9150	0,6665	9,7
H(14)	1,117	0,900	0,6962	9,8
H(15)	0,940	0,7844	0,5979	8,8
H(16)	0,9781	0,6755	0,4708	6,2
H(22)	1,0694	0,7296	0,2637	7,4
H(23)	0,864	0,656	0,1714	8,4
H(24)	0,7446	0,475	0,1672	8,9
H(25)	0,8234	0,3613	0,2514	7,9
H(26)	1,0238	0,4341	0,3511	6,2
H(32)	1,2615	0,4568	0,3190	4,9
H(33)	1,3364	0,3277	0,3829	5,4
H(34)	1,3779	0,3316	0,5476	5,9
H(35)	1,3661	0,4757	0,6481	6,0
H(36)	1,2902	0,6067	0,5861	5,2
H(42)	1,2857	0,8628	0,3415	7,3
H(43)	1,449	0,9653	0,2426	8,7
H(44)	1,5851	0,8866	0,1627	7,7
H(45)	1,5871	0,7179	0,1939	6,3
H(46)	1,4357	0,6185	0,2975	5,5

**Tableau S4-4**      *Distances (Å) et angles (°) pour [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PCl · 2H<sub>2</sub>O.*

Ru-Cl(1)	2,354(3)	C(14)-C(15)	1,37(2)
Ru-Cl(2)	2,299(3)	C(15)-C(16)	1,403(14)
Ru-Cl(3)	2,312(3)	P-C(21)	1,779(9)
Ru-O(10)	2,101(6)	C(21)-C(22)	1,387(12)
Ru-O(11)	2,142(6)	C(21)-C(26)	1,391(12)
Ru-N(7)	2,032(7)	C(22)-C(23)	1,391(12)
N(1)-C(2)	1,367(12)	C(23)-C(24)	1,372(13)
N(1)-C(6)	1,413(11)	C(24)-C(25)	1,366(13)
C(2)-N(3)	1,310(10)	C(25)-C(26)	1,373(13)
N(3)-C(4)	1,356(11)	P-C(31)	1,799(10)
C(4)-C(5)	1,381(12)	C(31)-C(32)	1,392(13)
C(4)-N(9)	1,372(11)	C(31)-C(36)	1,355(13)
C(5)-C(6)	1,408(12)	C(32)-C(33)	1,359(15)
C(5)-N(7)	1,398(10)	C(33)-C(34)	1,35(2)
C(6)-O(6)	1,232(11)	C(34)-C(35)	1,39(2)
N(7)-C(8)	1,320(10)	C(35)-C(36)	1,375(14)
C(8)-N(9)	1,359(11)	P-C(41)	1,764(10)
N(9)-C(9)	1,452(12)	C(41)-C(42)	1,374(13)
P-C(11)	1,810(9)	C(41)-C(46)	1,399(13)
C(11)-C(12)	1,371(13)	C(42)-C(43)	1,378(14)
C(11)-C(16)	1,387(12)	C(43)-C(44)	1,36(2)
C(12)-C(13)	1,391(14)	C(44)-C(45)	1,36(2)
C(13)-C(14)	1,36(2)	C(45)-C(46)	1,375(14)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	90,1(1)	C(11)-P-C(41)	111,3(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	177,1(1)	C(21)-P-C(31)	109,4(4)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,8(2)	C(21)-P-C(41)	110,9(4)
Cl(1)-Ru-O(11)	90,7(2)	C(31)-P-C(41)	107,5(4)
Cl(1)-Ru-N(7)	88,6(2)	P-C(11)-C(12)	123,1(8)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92,6(1)	P-C(11)-C(16)	116,0(7)

Tableau S4-4 (suite)

Cl(2)-Ru-O(10)	178,1(2)	C(12)-C(11)-C(16)	120,9(9)
Cl(2)-Ru-O(11)	88,5(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120,5(10)
Cl(2)-Ru-N(7)	90,7(2)	C(12)-C(13)-C(14)	118,1(11)
Cl(3)-Ru-O(10)	88,5(2)	C(13)-C(14)-C(15)	123,0(12)
Cl(3)-Ru-O(11)	90,4(2)	C(14)-C(15)-C(16)	119,0(11)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,3(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118,6(10)
O(10)-Ru-O(11)	90,0(3)	P-C(21)-C(22)	117,9(7)
O(10)-Ru-N(7)	90,8(3)	P-C(21)-C(26)	122,2(7)
O(11)-Ru-N(7)	178,9(3)	C(22)-C(21)-C(26)	119,9(9)
C(2)-N(1)-C(6)	126,0(8)	C(21)-C(22)-C(23)	120,2(9)
C(2)-N(3)-C(4)	111,7(9)	C(22)-C(23)-C(24)	119,1(9)
Ru-N(7)-C(5)	131,8(6)	C(23)-C(24)-C(25)	120,4(10)
Ru-N(7)-C(8)	123,0(6)	C(24)-C(25)-C(26)	121,7(10)
C(5)-N(7)-C(8)	104,4(7)	C(21)-C(26)-C(25)	118,6(9)
C(4)-N(9)-C(8)	105,6(7)	P-C(31)-C(32)	118,4(8)
C(4)-N(9)-C(9)	129,1(8)	P-C(31)-C(36)	122,5(8)
C(8)-N(9)-C(9)	125,3(8)	C(32)-C(31)-C(36)	119,0(9)
N(1)-C(2)-N(3)	123,9(9)	C(31)-C(32)-C(33)	120,7(11)
N(3)-C(4)-N(9)	123,9(9)	C(32)-C(33)-C(34)	119,8(12)
N(3)-C(4)-C(5)	128,8(9)	C(33)-C(34)-C(35)	120,6(11)
N(9)-C(4)-C(5)	107,3(8)	C(34)-C(35)-C(36)	119,1(11)
N(7)-C(5)-C(4)	108,9(8)	C(31)-C(36)-C(35)	120,7(10)
N(7)-C(5)-C(6)	131,4(8)	P-C(41)-C(42)	122,5(8)
C(4)-C(5)-C(6)	119,4(9)	P-C(41)-C(46)	119,9(8)
O(6)-C(6)-N(1)	119,0(9)	C(42)-C(41)-C(46)	117,6(9)
O(6)-C(6)-C(5)	130,9(9)	C(41)-C(42)-C(43)	121,1(10)
N(1)-C(6)-C(5)	109,9(9)	C(42)-C(43)-C(44)	119,5(11)
N(7)-C(8)-N(9)	113,7(8)	C(43)-C(44)-C(45)	121,5(12)
C(11)-P-C(21)	107,4(4)	C(44)-C(45)-C(46)	118,7(12)
C(11)-P-C(31)	110,4(4)	C(41)-C(46)-C(45)	121,4(11)

Tableau S4-4 (suite)

D...A

O(10)···O(6)	2,617(9)
O(11) <sup>i</sup> ···O(6)	2,946(10)
O(11)···O(20) <sup>ii</sup>	2,619(11)
O(20)···O(21) <sup>iii</sup>	2,86(2)
O(20)···Cl(10) <sup>iv</sup>	3,189(10)
O(21)···Cl(10) <sup>v</sup>	3,017(13)

D-H...A

N(1)-H(1)···Cl(10)

H...A

2,289

D...A

3,143(8)

D-H...A

171,8

A...B...C

Ru-O(10)···O(6)	101,0(3)
Ru <sup>i</sup> -O(11) <sup>i</sup> ···O(6)	143,6(3)
Ru-O(11)···O(20) <sup>ii</sup>	124,2(4)
O(10)···O(6)···O(11) <sup>i</sup>	80,0(3)
O(6) <sup>i</sup> ···O(11)···O(20) <sup>ii</sup>	91,5(3)
O(11) <sup>vi</sup> ···O(20)···O(21) <sup>iii</sup>	111,8(4)
O(11) <sup>vi</sup> ···O(20)···Cl(10) <sup>iv</sup>	108,2(4)
O(21) <sup>iii</sup> ···O(20)···Cl(10) <sup>iv</sup>	115,7(4)
O(20) <sup>vii</sup> ···O(21)···Cl(10) <sup>v</sup>	130,3(5)
O(20) <sup>iv</sup> ···Cl(10)···O(21) <sup>viii</sup>	113,4(3)
O(20) <sup>iv</sup> ···Cl(10)···N(1)	100,9(2)
O(21) <sup>viii</sup> ···Cl(10)···N(1)	99,2(3)

Code de symétrie: (i) -x, -y, -z; (ii) -1+x, y, z; (iii) 1+x, -1+y, 1+z; (iv) 1-x, -y, -z;  
 (v) -1+x, 1+y, z; (vi) 1+x, y, z; (vii) -1+x, 1+y, -1+z;  
 (viii) 1+x, -1+y, z.

**Tableau S4-5** Distances (Å) aux plans calculés de la 9-méthylhypoxanthine pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot (C_6H_5)_4PCl \cdot 2H_2O$ .

**Purine**

N(1)	-0,002(6)	C(6)	0,052(6)
C(2)	-0,011(7)	N(7)	-0,037(6)
N(3)	-0,008(6)	C(8)	0,015(7)
C(4)	-0,009(8)	N(9)	0,033(6)
C(5)	-0,031(7)		
Ru	-0,357(9)*	C(9)*	0,091(13)
O(6)	0,230(10)*		

**Cycle Pyrimidine**

N(1)	-0,017(6)	C(4)	0,009(6)
C(2)	-0,007(6)	C(5)	-0,031(6)
N(3)	0,012(6)	C(6)	0,034(6)
O(6)	0,196(12)*	N(9)	0,067(12)*
N(7)	-0,032(12)*		

**Cycle Imidazole**

C(4)	-0,007(5)	C(8)	0,003(5)
C(5)	0,009(5)	N(9)	0,003(5)
N(7)	-0,007(5)		
Ru	-0,290(13)*	C(6)	0,131(15)*
N(3)	-0,012(14)*	C(9)	0,014(15)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Angle dièdre imidazole-pyrimidine: 2,7(7)°**

**Tableau S4-6** Distances (Å) aux plans calculés dans l'octaèdre pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot (C_6H_5)_4PCl \cdot 2H_2O$ .

**Plan 1**

Ru	0,003(2)	Cl(3)	0,025(2)
Cl(1)	0,025(2)	O(10)	-0,028(2)
Cl(2)	-0,025(2)		
O(11)	-2,139(6)*	N(7)	2,035(7)*

**Plan 2**

Ru	0,016(2)	O(11)	0,029(3)
Cl(1)	-0,038(2)	N(7)	0,032(3)
Cl(3)	-0,039(2)		
Cl(2)	2,314(4)*	O(10)	-2,086(7)*

**Plan 3**

Ru	0,014(3)	O(11)	0,001(3)
Cl(2)	-0,008(3)	N(7)	0,001(3)
O(10)	-0,008(3)		
Cl(1)	-2,340(4)*	Cl(3)	2,325(4)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.



**Tableau S4-7** Distances (Å) aux plans calculés du tétraphénylphosphonium pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot (C_6H_5)_4PCl \cdot 2H_2O$ .

**Plan 1**

C(11)	0,007(6)	C(14)	0,009(8)
C(12)	-0,007(7)	C(15)	-0,009(8)
C(13)	-0,001(7)	C(16)	0,001(7)
P	0,034(13)*		

**Plan 2**

C(21)	-0,005(6)	C(24)	-0,007(7)
C(22)	-0,003(6)	C(25)	-0,001(7)
C(23)	0,009(7)	C(26)	0,007(7)
P	0,001(12)*		

**Plan 3**

C(31)	-0,003(7)	C(34)	-0,004(8)
C(32)	0,003(8)	C(35)	0,004(8)
C(33)	0,000(8)	C(36)	-0,001(7)
P	0,075(13)*		

**Plan 4**

C(41)	0,006(7)	C(44)	0,000(8)
C(42)	0,008(7)	C(45)	0,014(8)
C(43)	-0,011(8)	C(46)	-0,017(7)
P	-0,017(14)*		

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S4-8** Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour  
 $[RuCl_3(9-MeHyp)(H_2O)_2] \cdot (C_6H_5)_4PCl \cdot 2H_2O$ .

Cl(1)-Ru-N(7)-C(5)	-42,3(7)	Cl(3)-Ru-N(7)-C(5)	135,0(7)
Cl(1)-Ru-N(7)-C(8)	126,5(7)	Cl(3)-Ru-N(7)-C(8)	-56,1(7)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(5)	-132,4(7)	O(10)-Ru-N(7)-C(5)	46,5(8)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(8)	36,5(7)	O(10)-Ru-N(7)-C(8)	-144,7(7)

Tableau S5-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_{1,35}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,65}]_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25 \text{CH}_3\text{OH}$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,20773(4)	0,10328(3)	0,01894(4)	2,49(2)
Cl(1)	0,03957(14)	0,10885(13)	-0,01168(17)	4,19(10)
Cl(2)	0,19558(18)	0,20948(12)	-0,07919(15)	4,33(12)
Cl(3)	0,37995(14)	0,08943(11)	0,06102(16)	3,52(10)
O(10)	0,2203(4)	0,0022(3)	0,1010(4)	3,0(3)
O(11)	0,1790(4)	0,0333(3)	-0,1035(4)	3,9(3)
C(11) <sup>a</sup>	0,1011(12)	-0,0311(10)	-0,1245(11)	5,8(9)
N(7)	0,2400(4)	0,1707(3)	0,1428(4)	2,3(3)
N(1)	0,1604(4)	0,1255(4)	0,3440(4)	2,8(3)
C(1)	0,1107(7)	0,0689(6)	0,3820(7)	4,5(5)
C(2)	0,1878(5)	0,1935(5)	0,3958(6)	2,9(4)
O(2)	0,1708(4)	0,2050(3)	0,4692(4)	3,4(3)
N(3)	0,2379(4)	0,2457(3)	0,3648(4)	2,6(3)
C(3)	0,2789(6)	0,3135(5)	0,4268(6)	3,7(4)
C(4)	0,2503(5)	0,2313(4)	0,2792(5)	2,3(3)
C(5)	0,2198(5)	0,1652(4)	0,2256(5)	2,4(3)
C(6)	0,1757(5)	0,1061(4)	0,2589(5)	2,7(3)
O(6)	0,1504(4)	0,0420(3)	0,2233(4)	3,4(3)
C(8)	0,2835(5)	0,2367(4)	0,1504(5)	2,4(3)
N(9)	0,2925(4)	0,2762(3)	0,2330(4)	2,4(3)
C(9)	0,3376(6)	0,3530(5)	0,2526(6)	3,8(4)
Ru'	0,43137(4)	0,13021(3)	-0,31162(4)	2,29(2)
Cl(1')	0,48866(15)	0,25072(12)	-0,32726(15)	3,87(9)
Cl(2')	0,58778(14)	0,07669(13)	-0,28145(14)	3,70(10)
Cl(3')	0,36454(15)	0,01161(11)	-0,30113(15)	3,58(9)
O(10')	0,2902(3)	0,1747(3)	-0,3437(3)	2,6(2)
O(11')	0,3863(4)	0,1169(3)	-0,4665(3)	3,3(3)
C(11') <sup>a</sup>	0,3830(10)	0,0454(8)	-0,5113(10)	4,5(7)
N(7')	0,4723(4)	0,1494(3)	-0,1627(4)	2,2(3)
N(1')	0,4016(4)	0,3245(3)	-0,0678(4)	2,9(3)
C(1')	0,3365(7)	0,3923(5)	-0,0964(7)	5,0(5)
C(2')	0,4599(5)	0,3142(5)	0,0328(5)	2,9(4)
O(2')	0,4599(4)	0,3614(3)	0,0933(4)	4,6(3)
N(3')	0,5157(4)	0,2482(3)	0,0601(4)	2,4(3)

Tableau S5-1 (suite)

C(3')	0,5710(6)	0,2340(5)	0,1680(6)	3,6(4)
C(4')	0,5127(5)	0,1987(4)	-0,0116(5)	2,0(3)
C(5')	0,4562(5)	0,2105(4)	-0,1116(5)	2,1(3)
C(6')	0,3920(5)	0,2752(4)	-0,1437(5)	2,5(3)
O(6')	0,3305(4)	0,2890(3)	-0,2290(4)	3,4(3)
C(8')	0,5360(5)	0,1053(4)	-0,0940(5)	2,5(3)
N(9')	0,5634(4)	0,1322(3)	-0,0015(4)	2,1(3)
C(9')	0,6343(6)	0,0913(5)	0,0865(6)	3,3(4)
O(20)	0,1499(5)	0,0644(4)	0,7174(5)	6,0(4)
O(21)	0,4760(5)	0,2018(4)	0,4463(5)	6,1(4)
C(21) <sup>b</sup>	0,503(5)	0,157(4)	0,396(5)	12,2(21)
O(22) <sup>c</sup>	0,4880(10)	0,1161(8)	0,3028(11)	5,9(3)
O(23) <sup>d</sup>	0,0780(12)	-0,0833(10)	-0,1297(13)	4,3(4)
O(24) <sup>b</sup>	0,4505(18)	0,1081(14)	0,2896(19)	4,6(5)
O(25) <sup>d</sup>	0,3548(15)	-0,0269(12)	-0,5376(15)	6,2(5)

a. Atome ayant un facteur d'occupation de 0,65.

b. Atome ayant un facteur d'occupation de 0,25.

c. Atome ayant un facteur d'occupation de 0,50.

d. Atome ayant un facteur d'occupation de 0,35.

**Tableau S5-2** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_{1,35}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,65}]_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{CH}_3\text{OH}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	3,76(3)	2,95(2)	2,69(3)	0,24(2)	1,27(2)	-0,19(2)
Cl(1)	3,51(10)	6,32(13)	5,13(14)	0,73(9)	0,83(9)	-0,02(11)
Cl(2)	8,28(16)	4,59(11)	3,00(11)	0,48(11)	1,76(11)	0,87(9)
Cl(3)	4,08(10)	4,52(11)	5,44(13)	0,01(8)	2,62(10)	-0,41(9)
O(10)	4,6(3)	2,4(2)	4,6(4)	0,1(2)	2,0(3)	0,5(2)
O(11)	5,7(4)	4,6(3)	4,3(4)	-0,2(3)	2,0(3)	-1,6(3)
C(11) <sup>a</sup>	7,6(11)	8,6(12)	5,1(10)	-1,9(9)	1,9(9)	-1,8(9)
N(7)	3,6(3)	2,7(3)	2,2(3)	0,0(3)	1,1(3)	0,0(2)
N(1)	3,4(3)	4,8(4)	2,6(3)	-0,1(3)	1,2(3)	0,3(3)
C(1)	6,0(6)	6,7(6)	5,1(6)	-1,0(5)	3,0(5)	1,0(5)
C(2)	2,9(4)	5,3(5)	2,6(4)	1,0(3)	0,8(3)	0,6(4)
O(2)	3,6(3)	7,5(4)	2,2(3)	1,5(3)	1,6(2)	0,6(3)
N(3)	3,4(3)	4,5(4)	1,8(3)	0,3(3)	0,8(3)	-0,6(3)
C(3)	4,9(5)	5,5(5)	3,1(5)	0,1(4)	1,2(4)	-1,5(4)
C(4)	2,6(3)	3,8(4)	1,9(4)	0,6(3)	0,4(3)	0,1(3)
C(5)	3,1(4)	3,8(4)	2,3(4)	0,0(3)	1,1(3)	0,2(3)
C(6)	3,1(4)	4,2(4)	3,0(4)	0,8(3)	1,5(3)	0,3(3)
O(6)	5,1(3)	4,0(3)	4,0(3)	-0,9(3)	2,0(3)	0,1(3)
C(8)	3,8(4)	2,8(3)	2,5(4)	0,2(3)	1,5(3)	0,4(3)
N(9)	3,4(3)	3,0(3)	2,6(3)	0,0(3)	1,1(3)	-0,1(3)
C(9)	5,6(5)	4,1(5)	4,8(6)	-1,3(4)	2,1(4)	-1,4(4)
Ru'	2,50(2)	4,10(3)	1,84(3)	-0,11(2)	0,64(2)	0,09(2)
Cl(1')	4,87(11)	5,23(11)	3,92(12)	-1,44(9)	1,15(9)	0,85(9)
Cl(2')	3,22(9)	7,47(14)	3,23(11)	1,04(9)	1,18(8)	0,08(10)
Cl(3')	4,80(11)	4,35(10)	4,07(12)	-1,02(9)	1,47(9)	-0,36(9)
O(10')	3,0(3)	4,7(3)	2,1(3)	0,5(2)	1,1(2)	0,3(2)

Tableau S5-2 (suite)

O(11')	3,4(3)	6,9(4)	1,4(3)	0,5(3)	0,3(2)	-0,1(3)
C(11') <sup>a</sup>	5,2(8)	6,5(9)	4,5(9)	0,7(7)	1,1(7)	0,0(7)
N(7')	2,7(3)	3,4(3)	1,6(3)	0,2(2)	0,5(2)	-0,0(2)
N(1')	4,1(4)	3,8(3)	2,3(3)	1,1(3)	0,7(3)	0,2(3)
C(1')	7,3(6)	4,7(5)	6,1(6)	3,2(5)	1,9(5)	0,8(5)
C(2')	3,9(4)	5,1(5)	2,3(4)	0,1(4)	1,6(3)	-0,1(3)
O(2')	6,8(4)	6,0(4)	3,7(4)	2,1(3)	1,3(3)	-1,3(3)
N(3')	3,3(3)	4,3(3)	1,3(3)	-0,2(3)	0,6(3)	-0,4(3)
C(3')	4,6(5)	6,3(5)	2,0(4)	0,1(4)	0,7(4)	-0,1(4)
C(4')	2,3(3)	4,1(4)	1,0(3)	-0,3(3)	0,5(3)	0,1(3)
C(5')	2,9(3)	3,2(4)	1,7(4)	0,0(3)	0,7(3)	-0,3(3)
C(6')	3,2(4)	3,7(4)	2,3(4)	0,2(3)	1,0(3)	0,3(3)
O(6')	4,8(3)	4,5(3)	2,2(3)	1,2(3)	-0,0(2)	0,1(2)
C(8')	3,1(4)	3,5(4)	2,9(4)	0,8(3)	1,2(3)	0,6(3)
N(9')	2,7(3)	3,7(3)	1,5(3)	0,3(3)	0,71(24)	0,3(3)
C(9')	4,4(5)	5,2(5)	2,3(4)	1,7(4)	0,6(4)	1,0(4)
O(20)	8,3(5)	6,8(5)	8,4(6)	0,4(4)	4,2(4)	0,7(4)
O(21)	9,7(6)	8,3(5)	6,6(5)	-1,1(4)	5,0(4)	-0,4(4)

$$T.F. = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

<sup>a</sup>: Atome ayant un facteur d'occupation de 0,65.

Tableau S5-3

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $[\text{RuCl}_3(\text{isocaf})(\text{H}_2\text{O})_{1,35}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,65}]_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{CH}_3\text{OH}$ .

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(1a)	0,078	0,033	0,346	7
H(1b)	0,055	0,085	0,401	6
H(1c)	0,167	0,042	0,442	10
H(3a)	0,238	0,366	0,390	7
H(3b)	0,349	0,326	0,439	7
H(3c)	0,261	0,308	0,486	6
H(8)	0,312	0,255	0,105	6
H(9a)	0,371	0,361	0,205	6
H(9b)	0,392	0,348	0,314	5
H(9c)	0,291	0,394	0,269	6
H(1'a)	0,299	0,394	-0,166	8
H(1'b)	0,367	0,432	-0,105	9
H(1'c)	0,317	0,404	-0,065	9
H(3'a)	0,550	0,182	0,180	6
H(3'b)	0,541	0,263	0,195	9
H(3'c)	0,644	0,234	0,180	5
H(8')	0,558	0,066	-0,106	2
H(9'a)	0,679	0,123	0,117	4
H(9'b)	0,659	0,051	0,058	4
H(9'c)	0,596	0,079	0,114	4

Tableau S5-4

*Distances (Å) et angles (°) pour*  
 $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35}(CH_3OH)_{0,65}]_2 \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH.$

Ru-Cl(1)	2,309(2)	Ru'-Cl(1')	2,323(2)
Ru-Cl(2)	2,325(2)	Ru'-Cl(2')	2,338(2)
Ru-Cl(3)	2,342(2)	Ru'-Cl(3')	2,333(2)
Ru-O(10)	2,115(5)	Ru'-O(10')	2,069(5)
Ru-O(11)	2,083(5)	Ru'-O(11')	2,120(5)
Ru-N(7)	2,067(6)	Ru'-N(7')	2,059(6)
N(1)-C(1)	1,474(11)	N(1')-C(1')	1,473(10)
N(1)-C(2)	1,386(10)	N(1')-C(2')	1,387(9)
N(1)-C(6)	1,409(10)	N(1')-C(6')	1,380(10)
C(2)-N(3)	1,367(10)	C(2')-N(3')	1,377(10)
C(2)-O(2)	1,227(9)	C(2')-O(2')	1,221(9)
N(3)-C(3)	1,469(10)	N(3')-C(3')	1,481(9)
N(3)-C(4)	1,377(9)	N(3')-C(4')	1,359(9)
C(4)-C(5)	1,371(10)	C(4')-C(5')	1,378(9)
C(4)-N(9)	1,351(9)	C(4')-N(9')	1,359(9)
C(5)-C(6)	1,415(10)	C(5')-C(6')	1,423(10)
C(5)-N(7)	1,379(9)	C(5')-N(7')	1,388(9)
C(6)-O(6)	1,234(9)	C(6')-O(6')	1,232(8)
N(7)-C(8)	1,304(9)	N(7')-C(8')	1,309(8)
C(8)-N(9)	1,364(9)	C(8')-N(9')	1,344(9)
N(9)-C(9)	1,476(10)	N(9')-C(9')	1,471(9)
O(11)-C(11)	1,54(2)	O(11')-C(11')	1,41(2)
O(21)-C(21)	1,24(7)		
Cl(1)-Ru-Cl(2)	92,56(9)	Cl(1')-Ru'-Cl(2')	91,18(8)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	174,83(8)	Cl(1')-Ru'-Cl(3')	176,75(7)
Cl(1)-Ru-O(10)	88,83(15)	Cl(1')-Ru'-O(10')	89,99(15)
Cl(1)-Ru-O(11)	92,33(16)	Cl(1')-Ru'-O(11')	87,44(16)
Cl(1)-Ru-N(7)	88,94(17)	Cl(1')-Ru'-N(7')	90,10(16)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	92,52(8)	Cl(2')-Ru'-Cl(3')	91,83(8)
Cl(2)-Ru-O(10)	176,18(16)	Cl(2')-Ru'-O(10')	177,56(14)
Cl(2)-Ru-O(11)	89,65(17)	Cl(2')-Ru'-O(11')	90,11(14)
Cl(2)-Ru-N(7)	91,44(16)	Cl(2')-Ru'-N(7')	92,04(16)
Cl(3)-Ru-O(10)	86,15(15)	Cl(3')-Ru'-O(10')	86,96(15)
Cl(3)-Ru-O(11)	88,64(16)	Cl(3')-Ru'-O(11')	91,33(16)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,00(17)	Cl(3')-Ru'-N(7')	91,01(16)
O(10)-Ru-O(11)	86,8(2)	O(10')-Ru'-O(11')	87,8(2)
O(10)-Ru-N(7)	92,1(2)	O(10')-Ru'-N(7')	90,1(2)
O(11)-Ru-N(7)	178,3(2)	O(11')-Ru'-N(7')	176,8(2)
C(1)-N(1)-C(2)	116,3(7)	C(1')-N(1')-C(2')	116,7(7)



Tableau S5-4 (suite)

C(1)-N(1)-C(6)	117,7(7)	C(1')-N(1')-C(6')	116,0(6)
C(2)-N(1)-C(6)	126,0(6)	C(2')-N(1')-C(6')	127,1(6)
C(2)-N(3)-C(3)	118,0(6)	C(2')-N(3')-C(3')	116,7(6)
C(2)-N(3)-C(4)	118,7(6)	C(2')-N(3')-C(4')	119,0(6)
C(3)-N(3)-C(4)	123,2(6)	C(3')-N(3')-C(4')	124,2(6)
Ru-N(7)-C(5)	134,0(5)	Ru'-N(7')-C(5')	132,1(4)
Ru-N(7)-C(8)	120,6(5)	Ru'-N(7')-C(8')	122,1(5)
C(5)-N(7)-C(8)	105,3(6)	C(5')-N(7')-C(8')	105,1(6)
C(4)-N(9)-C(8)	105,3(6)	C(4')-N(9')-C(8')	105,8(5)
C(4)-N(9)-C(9)	134,0(6)	C(4')-N(9')-C(9')	132,0(6)
C(8)-N(9)-C(9)	120,7(6)	C(8')-N(9')-C(9')	122,2(6)
O(2)-C(2)-N(1)	121,0(7)	O(2')-C(2')-N(1')	120,8(7)
O(2)-C(2)-N(3)	121,4(7)	O(2')-C(2')-N(3')	122,5(7)
N(1)-C(2)-N(3)	117,6(7)	N(1')-C(2')-N(3')	116,7(6)
N(3)-C(4)-N(9)	128,5(6)	N(3')-C(4')-N(9')	128,6(6)
N(3)-C(4)-C(5)	123,6(7)	N(3')-C(4')-C(5')	123,7(6)
N(9)-C(4)-C(5)	107,9(6)	N(9')-C(4')-C(5')	107,7(6)
N(7)-C(5)-C(4)	108,5(6)	N(7')-C(5')-C(4')	107,9(6)
N(7)-C(5)-C(6)	131,2(7)	N(7')-C(5')-C(6')	132,3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120,3(7)	C(4')-C(5')-C(6')	119,7(6)
O(6)-C(6)-N(1)	118,3(7)	O(6')-C(6')-N(1')	119,7(6)
O(6)-C(6)-C(5)	128,2(7)	O(6')-C(6')-C(5')	126,8(7)
N(1)-C(6)-C(5)	113,5(6)	N(1')-C(6')-C(5')	113,5(6)
N(7)-C(8)-N(9)	113,0(6)	N(7')-C(8')-N(9')	113,5(6)
Ru-O(11)-C(11)	118,2(7)	Ru'-O(11')-C(11')	122,8(7)

D...A

O(10)···O(6)	2,519(8)
O(10)···Cl(2') <sup>ii</sup>	3,271(5)
O(11)···O(20) <sup>iii</sup>	2,565(9)
O(11)···O(23)	2,46(2)
O(10')···O(6')	2,536(7)
O(10')···O(2) <sup>iii</sup>	2,644(7)
O(11')···O(21) <sup>iii</sup>	2,650(9)
O(11')···O(25)	2,70(2)
O(20)···Cl(3') <sup>iv</sup>	3,391(7)
O(20)···O(2') <sup>vi</sup>	2,923(9)
O(21)···O(22)	2,67(2)
O(21)···O(24)	2,74(3)
O(22)···Cl(3') <sup>ii</sup>	3,12(1)

Tableau S5-4 (suite)

O(23)···Cl(1) <sup>i</sup>	3,24(2)
O(24)···Cl(2') <sup>ii</sup>	3,29(3)
O(25)···Cl(2') <sup>v</sup>	3,24(2)
<u>A···B···C</u>	
Ru-O(10)···O(6)	102,5(2)
Ru-O(10)···Cl(2') <sup>ii</sup>	131,7(2)
Ru'-O(10')···O(6')	102,3(2)
Ru'-O(10')···O(2) <sup>iii</sup>	118,5(2)
Ru-O(11)···O(20) <sup>iii</sup>	131,4(3)
Ru'-O(11')···O(21) <sup>iii</sup>	118,1(3)
O(11) <sup>iv</sup> ···O(20)···O(2') <sup>vi</sup>	116,8(3)
O(11) <sup>iv</sup> ···O(20)···Cl(3') <sup>iv</sup>	105,3(3)
Cl(3') <sup>iv</sup> ···O(20)···O(2') <sup>vi</sup>	137,8(3)
Ru-O(11)···O(23)	121,3(5)
Ru'-O(11')···O(25)	116,8(5)
O(11') <sup>iv</sup> ···O(21)···O(22)	106,3(4)
O(11') <sup>iv</sup> ···O(21)···O(24)	98,9(6)
O(11') <sup>iv</sup> ···O(21)···C(21)	106(3)
O(21)···O(22)···Cl(3') <sup>ii</sup>	133,4(5)
O(11)···O(23)···Cl(1) <sup>i</sup>	117,2(6)
O(21)···O(24)···Cl(2') <sup>ii</sup>	125,8(9)
O(11')···O(25)···Cl(2') <sup>v</sup>	120,9(7)
O(10) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···O(24) <sup>ii</sup>	71,8(4)
O(10) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···O(25) <sup>v</sup>	97,6(4)
Ru'-Cl(2')···O(24) <sup>ii</sup>	104,6(4)
Ru'-Cl(2')···O(25) <sup>v</sup>	121,3(4)
O(24) <sup>ii</sup> ···Cl(2')···O(25) <sup>v</sup>	78,6(6)
O(20) <sup>iii</sup> ···Cl(3')···O(22) <sup>ii</sup>	149,7(3)
Ru'-Cl(3')···O(22) <sup>ii</sup>	109,3(3)
Ru-Cl(1)···O(23) <sup>i</sup>	132,4(3)

Code de symétrie: (i) -x, -y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) x, y, -1+z; (iv) x, y, 1+z;  
(v) 1-x, -y, -1-z; (vi) -0,5+x, 0,5-y, 0,5+z; (vii) 0,5+x, 0,5-y, 0,5+z;  
(viii) 0,5-x, -0,5+y, -0,5-z.

**Tableau S5-5** Distances (Å) et angles (°) pour les atomes d'hydrogène dans  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35}(CH_3OH)_{0,65}]_2 \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH$ .

C(1)-H(1a)	0,83	C(1')-H(1'a)	0,95
C(1)-H(1b)	1,00	C(1')-H(1'b)	0,86
C(1)-H(1c)	1,04	C(1')-H(1'c)	0,68
C(3)-H(3a)	1,10	C(3')-H(3'a)	0,99
C(3)-H(3b)	1,00	C(3')-H(3'b)	0,87
C(3)-H(3c)	1,02	C(3')-H(3'c)	1,01
C(8)-H(8)	0,98	C(8')-H(8')	0,81
C(9)-H(9a)	1,02	C(9')-H(9'a)	0,84
C(9)-H(9b)	0,93	C(9')-H(9'b)	0,96
C(9)-H(9c)	1,08	C(9')-H(9'c)	0,85
H(1a)-C(1)-H(1b)	94	H(1'a)-C(1')-H(1'b)	85
H(1a)-C(1)-H(1c)	103	H(1'a)-C(1')-H(1'c)	121
H(1b)-C(1)-H(1c)	108	H(1'b)-C(1')-H(1'c)	104
N(1)-C(1)-H(1a)	120	N(1')-C(1')-H(1'a)	110
N(1)-C(1)-H(1b)	120	N(1')-C(1')-H(1'b)	112
N(1)-C(1)-H(1c)	107	N(1')-C(1')-H(1'c)	116
H(3a)-C(3)-H(3b)	102	H(3'a)-C(3')-H(3'b)	101
H(3a)-C(3)-H(3c)	102	H(3'a)-C(3')-H(3'c)	110
H(3b)-C(3)-H(3c)	118	H(3'b)-C(3')-H(3'c)	128
N(3)-C(3)-H(3a)	111	N(3')-C(3')-H(3'a)	105
N(3)-C(3)-H(3b)	114	N(3')-C(3')-H(3'b)	104
N(3)-C(3)-H(3c)	106	N(3')-C(3')-H(3'c)	104
N(7)-C(8)-H(8)	124	N(7')-C(8')-H(8')	123
N(9)-C(8)-H(8)	122	N(9')-C(8')-H(8')	123
H(9a)-C(9)-H(9b)	102	H(9'a)-C(9')-H(9'b)	111
H(9a)-C(9)-H(9c)	126	H(9'a)-C(9')-H(9'c)	115
H(9b)-C(9)-H(9c)	102	H(9'b)-C(9')-H(9'c)	118
N(9)-C(9)-H(9a)	106	N(9')-C(9')-H(9'a)	105
N(9)-C(9)-H(9b)	104	N(9')-C(9')-H(9'b)	102
N(9)-C(9)-H(9c)	112	N(9')-C(9')-H(9'c)	100

**Tableau S5-6** Distances (Å) aux plans calculés des isocaféine pour  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35}(CH_3OH)_{0,65}]_2 \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH$ .

**Purine 1**

N(1)	-0,009(8)	C(6)	0,062(9)
C(2)	-0,064(9)	N(7)	-0,032(7)
N(3)	0,013(8)	C(8)	-0,019(9)
C(4)	0,017(8)	N(9)	0,019(8)
C(5)	0,018(8)		
Ru	-0,231(8)*	C(3)	0,135(11)*
C(1)	-0,031(12)*	O(6)	0,156(9)*
O(2)	-0,127(9)*	C(9)	0,003(12)*

**Cycle Pyrimidine 1**

N(1)	-0,001(8)	C(4)	-0,007(9)
C(2)	-0,036(10)	C(5)	-0,026(9)
N(3)	0,025(8)	C(6)	0,033(10)
C(1)	-0,005(14)*	O(6)	0,113(10)*
O(2)	-0,068(10)*	N(7)	-0,110(11)*
C(3)	0,168(12)*	N(9)	-0,026(11)*

**Cycle Imidazole 1**

C(4)	-0,013(9)	C(8)	0,001(9)
C(5)	0,014(10)	N(9)	0,005(8)
N(7)	-0,006(8)		
Ru	-0,156(12)*	C(6)	0,048(14)*
N(3)	-0,050(12)*	C(9)	-0,023(14)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Tableau S5-6 (suite)

**Purine 2**

N(1')	0,015(8)	C(6')	-0,047(9)
C(2')	0,025(9)	N(7')	0,013(7)
N(3')	-0,008(7)	C(8')	0,007(9)
C(4')	-0,013(7)	N(9')	-0,005(7)
C(5')	0,008(8)		
Ru'	0,280(8)*	C(3')	-0,115(11)*
C(1')	-0,048(13)*	O(6')	-0,166(9)*
O(2')	0,045(9)*	C(9')	-0,016(11)*

**Cycle Pyrimidine 2**

N(1')	0,011(8)	C(4')	-0,002(8)
C(2')	0,013(9)	C(5')	0,026(9)
N(3')	-0,012(8)	C(6')	-0,036(9)
C(1')	-0,060(14)*	O(6')	-0,149(10)*
O(2')	0,021(11)*	N(7')	0,046(11)*
C(3')	-0,128(12)*	N(9')	0,015(10)*

**Cycle Imidazole 2**

C(4')	-0,004(9)	C(8')	-0,001(9)
C(5')	0,004(9)	N(9')	0,002(8)
N(7')	-0,001(8)		
Ru'	0,243(11)*	C(6')	-0,052(13)*
N(3')	0,014(12)*	C(9')	0,001(13)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Angle dièdre imidazole 1-pyrimidine 1:** 2,9(3)°

**Angle dièdre imidazole 2-pyrimidine 2:** 1,2(3)°

**Tableau S5-7**      *Distances (Å) aux plans calculés dans les octaèdres pour*  
*[RuCl<sub>3</sub>(isocaf)(H<sub>2</sub>O)<sub>1,35</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>0,65</sub>]<sub>2</sub> · 3,2H<sub>2</sub>O · 0,25CH<sub>3</sub>OH.*

**Plan 1**

Ru	-0,0002(9)	Cl(3)	0,019(3)
Cl(1)	0,020(3)	O(10)	-0,115(6)
Cl(2)	-0,018(4)		
N(7)	2,067(6)*	O(11)	-2,082(6)*

**Plan 2**

Ru	-0,0014(9)	O(10)	0,038(6)
Cl(2)	0,007(4)	O(11)	0,021(8)
N(7)	0,024(7)		
Cl(1)	-2,308(3)*	Cl(3)	2,338(3)*

**Plan 3**

Ru	0,0125(9)	N(7)	-0,001(8)
Cl(1)	-0,093(3)	O(11)	-0,013(8)
Cl(3)	-0,087(3)		
Cl(2)	2,337(3)*	O(10)	-2,100(6)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Tableau S5-7 (suite)

**Plan 4**

Ru'	0,0044(8)	Cl(3')	-0,020(3)
Cl(1')	-0,020(3)	O(10')	-0,058(5)
Cl(2')	-0,012(3)		
N(7')	2,063(6)*	O(11')	-2,114(6)*

**Plan 5**

Ru'	0,0000(8)	O(10')	-0,038(5)
Cl(2')	-0,007(3)	O(11')	0,042(7)
N(7')	0,046(7)		
Cl(1')	2,322(2)*	Cl(3')	-2,332(2)*

**Plan 6**

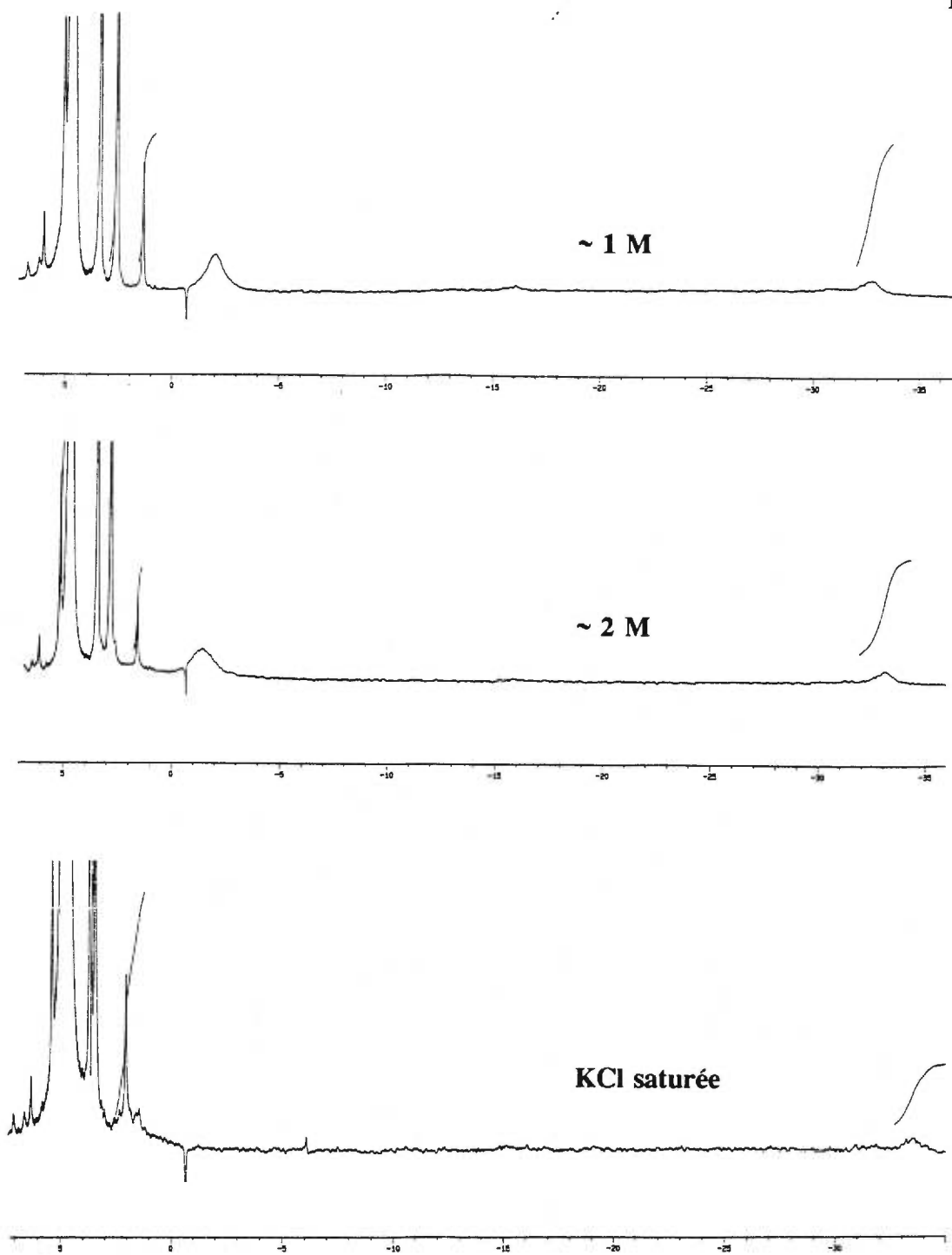
Ru'	0,0081(8)	N(7')	-0,037(7)
Cl(1')	-0,054(3)	O(11')	-0,025(7)
Cl(3')	-0,053(3)		
Cl(2')	2,345(2)*	O(10')	-2,059(5)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S5-8** Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) dans les octaèdres pour  $[RuCl_3(isocaf)(H_2O)_{1,35}(CH_3OH)_{0,65}]_2 \cdot 3,2H_2O \cdot 0,25CH_3OH$ .

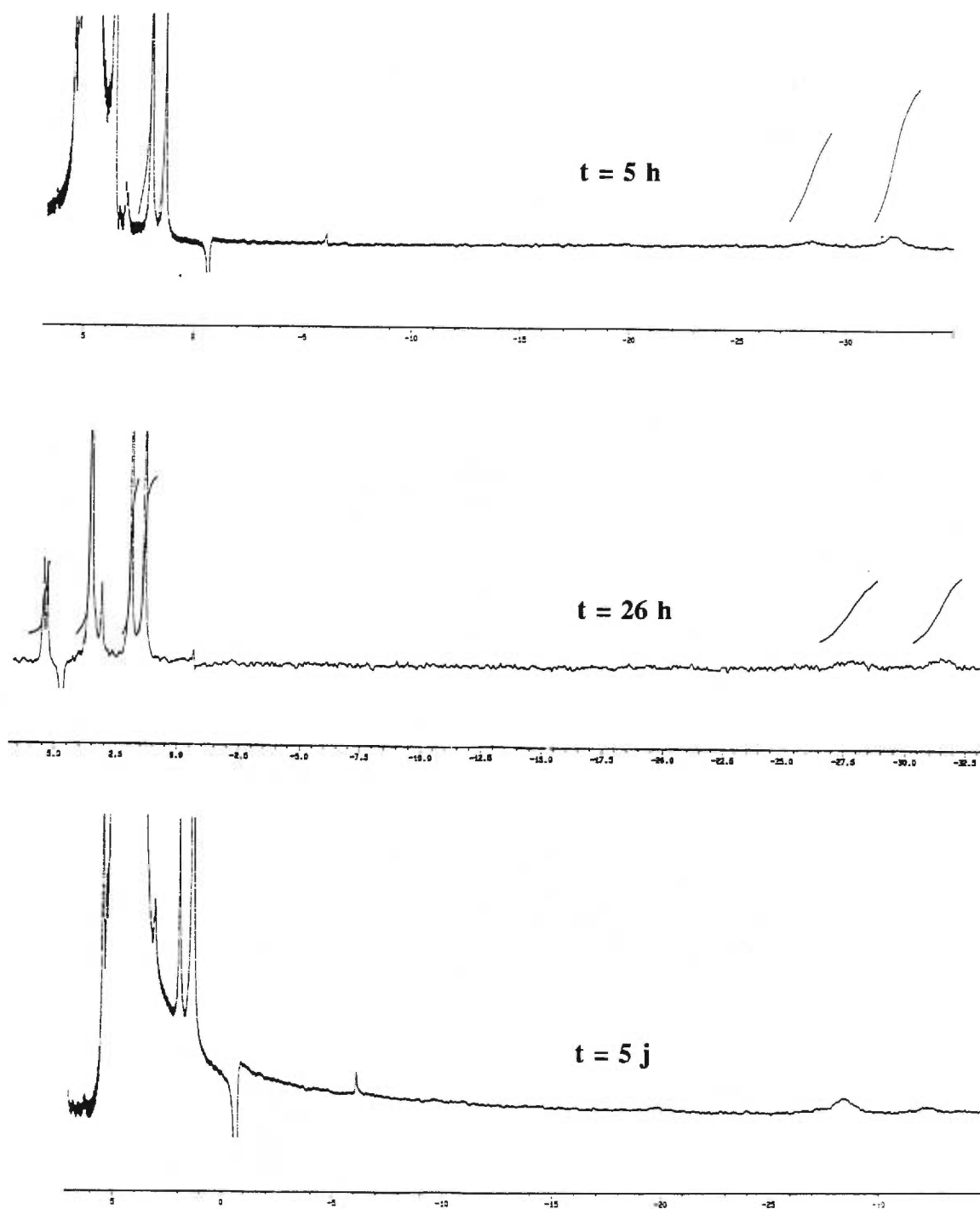
Cl(1)-Ru-N(7)-C(5)	54,9(5)	Cl(1')-Ru'-N(7')-C(5')	47,5(5)
Cl(1)-Ru-N(7)-C(8)	-120,0(7)	Cl(1')-Ru'-N(7')-C(8')	-121,7(7)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(5)	147,5(7)	Cl(2')-Ru'-N(7')-C(5')	138,7(7)
Cl(2)-Ru-N(7)-C(8)	-27,5(5)	Cl(2')-Ru'-N(7')-C(8')	-30,5(5)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(5)	-120,0,(7)	Cl(3')-Ru'-N(7')-C(5')	-129,5(7)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(8)	65,1(6)	Cl(3')-Ru'-N(7')-C(8')	61,3(6)
O(10)-Ru-N(7)-C(5)	-33,9(5)	O(10')-Ru'-N(7')-C(5')	-42,5(5)
O(10)-Ru-N(7)-C(8)	151,2(8)	O(10')-Ru'-N(7')-C(8')	148,3(8)
Cl(1)-Ru-O(11)-C(11)	-41,0(10)	Cl(1')-Ru'-O(11')-C(11')	150,5(10)
Cl(2)-Ru-O(11)-C(11)	-133,5(11)	Cl(2')-Ru'-O(11')-C(11')	59,3(9)
Cl(3)-Ru-O(11)-C(11)	133,9(11)	Cl(3')-Ru'-O(11')-C(11')	-32,5(9)
O(10)-Ru-O(11)-C(11)	47,7(10)	O(10')-Ru'-O(11')-C(11')	-119,4(10)





Spectres RMN  $^1\text{H}$  (ppm) d'une solution fraîche du composé 1 à différentes concentrations de KCl.

Figure S8-1



Spectres RMN  $^1\text{H}$  (ppm) du composé 1 dans une solution saturée de KCl en fonction du temps.

Figure S8-2

## **ANNEXE III**

**Étude de la solvolysse à pH neutre et de la réactivité avec l'imidazole et les purines de complexes chlorés de Ru(III) avec des purines.**

**MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE****Structure de  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

Tableau S6-1 Coordonnées et facteurs de température isotropes (1 page)

Tableau S6-2 Facteurs de température anisotropes (1 page)

Tableau S6-3 Coordonnées et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène  
(1 page)

Tableau S6-4 Distances et angles (2 pages)

Tableau S6-5 Distances et angles pour les atomes d'hydrogène (1 page)

Tableau S6-6 Distances aux plans calculés des 9-méthylhypoxanthine (2 pages)

Tableau S6-7 Distances aux plans calculés dans l'octaèdre (1 page)

Tableau S6-8 Angles de torsion ( $^\circ$ ) dans l'octaèdre (1 page)

Tableau S6-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2$ ) pour  
 $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,12607(3)	0,16900(3)	0,17876(3)	1,48(2)
Cl(1)	-0,03020(10)	0,17235(10)	0,22713(9)	2,10(6)
Cl(2)	0,08641(11)	0,07316(9)	0,08170(9)	2,09(6)
Cl(3)	0,16460(12)	0,05490(9)	0,25483(9)	2,18(6)
O(1)	0,0812(3)	0,2629(3)	0,1092(2)	1,9(2)
N(1)	0,0639(4)	0,4692(3)	0,2866(3)	2,7(3)
C(2)	0,1214(5)	0,4896(4)	0,3431(4)	2,6(3)
N(3)	0,1877(4)	0,4412(3)	0,3699(3)	2,2(2)
C(4)	0,1944(4)	0,3656(4)	0,3348(3)	1,7(2)
C(5)	0,1384(4)	0,3369(4)	0,2774(3)	1,9(2)
C(6)	0,0689(5)	0,3929(4)	0,2465(4)	2,0(2)
O(6)	0,0188(3)	0,3847(3)	0,1916(3)	2,7(2)
N(7)	0,1687(4)	0,2548(3)	0,2585(3)	1,6(2)
C(8)	0,2405(5)	0,2389(4)	0,3031(4)	2,1(3)
N(9)	0,2587(4)	0,3035(3)	0,3501(3)	2,0(2)
C(9)	0,3337(5)	0,3062(5)	0,4051(4)	2,9(3)
N(1')	0,3969(4)	0,3690(3)	0,0973(3)	2,4(2)
C(2')	0,4786(5)	0,3300(4)	0,0754(4)	2,7(3)
N(3')	0,4907(4)	0,2472(3)	0,0750(3)	2,2(2)
C(4')	0,4116(4)	0,2056(4)	0,0995(3)	1,9(2)
C(5')	0,3251(4)	0,2384(4)	0,1200(3)	1,7(2)
C(6')	0,3123(4)	0,3310(4)	0,1214(4)	2,1(3)
O(6')	0,2431(3)	0,3736(3)	0,1379(3)	2,7(2)
N(7')	0,2648(3)	0,1716(3)	0,1399(3)	1,6(2)
C(8')	0,3168(5)	0,1020(4)	0,1289(4)	1,9(2)
N(9')	0,4034(4)	0,1188(3)	0,1037(3)	1,7(2)
C(9')	0,4812(5)	0,0576(4)	0,0899(4)	2,7(3)
O(2)	0,3303(3)	0,8041(3)	0,9865(3)	3,0(2)
O(3)	0,2854(4)	0,5241(3)	0,4864(3)	4,2(3)

**Tableau S6-2** *Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .*

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	1,668(18)	1,332(17)	2,616(20)	-0,018(19)	0,084(22)	0,098(22)
Cl(1)	1,82(7)	2,45(7)	3,71(8)	0,04(7)	0,49(6)	0,26(8)
Cl(2)	3,04(8)	1,67(7)	3,22(8)	-0,12(6)	-0,34(7)	-0,13(6)
Cl(3)	2,92(8)	2,04(7)	3,30(8)	0,24(7)	-0,07(7)	0,77(7)
O(1)	2,5(2)	2,0(2)	2,7(2)	0,3(2)	-0,0(2)	0,4(2)
N(1)	4,5(4)	1,7(3)	4,0(4)	1,2(3)	-0,2(3)	-0,3(3)
C(2)	3,8(4)	2,6(3)	3,6(4)	-0,1(3)	1,0(4)	-0,5(3)
N(3)	2,9(3)	1,8(3)	3,8(3)	-0,9(2)	0,8(3)	-0,8(3)
C(4)	1,9(3)	1,9(3)	2,7(4)	0,1(3)	0,5(3)	-0,1(3)
C(5)	2,7(3)	1,4(3)	3,0(3)	0,5(3)	1,0(3)	-0,3(3)
C(6)	2,5(4)	2,1(3)	2,9(3)	0,4(3)	0,7(3)	-0,2(3)
O(6)	3,9(3)	2,6(3)	3,8(3)	1,3(2)	-1,1(2)	-0,5(2)
N(7)	1,8(3)	1,7(2)	2,5(3)	0,3(2)	0,1(2)	-0,4(2)
C(8)	2,2(3)	2,3(3)	3,4(4)	-0,1(3)	0,2(3)	-0,1(3)
N(9)	1,9(3)	2,7(3)	2,9(3)	0,1(2)	0,1(3)	-0,4(3)
C(9)	2,6(4)	4,4(4)	4,0(4)	0,0(3)	-0,3(3)	-0,8(4)
N(1')	2,7(3)	1,9(3)	4,5(4)	-0,7(2)	-0,1(3)	0,5(3)
C(2')	2,7(3)	3,2(4)	4,1(4)	-1,2(3)	0,1(3)	0,8(4)
N(3')	2,1(3)	2,9(3)	3,2(3)	-0,7(3)	0,2(3)	0,5(3)
C(4')	2,1(3)	2,6(3)	2,3(3)	0,0(3)	-0,4(3)	-0,2(3)
C(5')	2,0(3)	2,0(3)	2,3(3)	-0,3(3)	-0,2(3)	0,3(3)
C(6')	2,6(3)	2,1(3)	3,4(4)	-0,8(3)	-0,6(3)	0,7(3)
O(6')	2,9(3)	1,9(2)	5,5(3)	0,3(2)	0,3(3)	-0,2(2)
N(7')	2,2(3)	1,3(2)	2,7(3)	-0,3(2)	0,3(2)	-0,3(2)
C(8')	2,4(3)	1,9(3)	2,8(3)	0,0(3)	1,0(3)	0,2(3)
N(9')	2,1(3)	2,0(3)	2,2(3)	0,3(2)	0,1(2)	-0,1(2)
C(9')	2,6(4)	2,9(4)	4,7(5)	0,6(3)	0,6(3)	-0,7(4)
O(2)	2,9(3)	4,1(3)	4,5(3)	0,2(2)	0,6(3)	1,1(3)
O(3)	7,0(4)	4,2(3)	4,7(3)	-1,2(3)	-0,6(3)	-0,6(3)

$$\text{T.F.} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Tableau S6-3

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(O1a)	0,052	0,311	0,123	6
H(O1b)	0,115	0,275	0,078	4
H(O2a)	0,370	0,792	0,958	3
H(O2b)	0,309	0,870	0,982	7
H(O3a)	0,246	0,510	0,443	8
H(O3b)	0,268	0,497	0,510	5
H(1)	0,028	0,510	0,263	7
H(2)	0,109	0,553	0,371	4
H(8)	0,278	0,185	0,300	4
H(9a)	0,373	0,260	0,395	5
H(9b)	0,299	0,311	0,452	5
H(9c)	0,374	0,349	0,393	7
H(1')	0,396	0,418	0,095	4
H(2')	0,531	0,365	0,063	4
H(8')	0,294	0,042	0,139	2
H(9'a)	0,453	0,002	0,088	4
H(9'b)	0,507	0,067	0,043	3
H(9'c)	0,535	0,071	0,121	6

**Tableau S6-4** Distances (Å) et angles (°) pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ .

Ru-Cl(1)	2,360(2)	N(7)-C(8)	1,320(8)
Ru-Cl(2)	2,396(2)	C(8)-N(9)	1,353(8)
Ru-Cl(3)	2,331(2)	N(9)-C(9)	1,457(9)
Ru-O(1)	2,048(4)	N(1')-C(2')	1,357(9)
Ru-N(7)	2,076(5)	N(1')-C(6')	1,397(8)
Ru-N(7')	2,069(5)	C(2')-N(3')	1,308(9)
N(1)-C(2)	1,350(9)	N(3')-C(4')	1,360(8)
N(1)-C(6)	1,405(8)	C(4')-C(5')	1,369(9)
C(2)-N(3)	1,295(9)	C(4')-N(9')	1,366(8)
N(3)-C(4)	1,350(8)	C(5')-C(6')	1,460(9)
C(4)-C(5)	1,389(9)	C(5')-N(7')	1,392(8)
C(4)-N(9)	1,355(8)	C(6')-O(6')	1,214(8)
C(5)-C(6)	1,427(9)	N(7')-C(8')	1,326(8)
C(5)-N(7)	1,398(7)	C(8')-N(9')	1,324(8)
C(6)-O(6)	1,234(8)	N(9')-C(9')	1,472(8)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	94,56(6)	Ru-N(7)-C(5)	133,1(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	90,31(6)	Ru-N(7)-C(8)	122,3(4)
Cl(1)-Ru-O(1)	86,28(12)	C(5)-N(7)-C(8)	104,6(5)
Cl(1)-Ru-N(7)	89,21(14)	N(7)-C(8)-N(9)	113,4(5)
Cl(1)-Ru-N(7')	176,92(14)	C(4)-N(9)-C(8)	106,3(5)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	91,12(6)	C(4)-N(9)-C(9)	126,9(5)
Cl(2)-Ru-O(1)	85,09(13)	C(8)-N(9)-C(9)	126,9(5)
Cl(2)-Ru-N(7)	175,94(15)	C(2')-N(1')-C(6')	128,0(5)
Cl(2)-Ru-N(7')	88,44(14)	N(1')-C(2')-N(3')	123,8(6)
Cl(3)-Ru-O(1)	174,68(13)	C(2')-N(3')-C(4')	111,6(5)
Cl(3)-Ru-N(7)	90,37(14)	N(3')-C(4')-C(5')	129,1(6)
Cl(3)-Ru-N(7')	90,31(14)	N(3')-C(4')-N(9')	124,3(6)
O(1)-Ru-N(7)	93,66(18)	C(5')-C(4')-N(9')	106,5(5)
O(1)-Ru-N(7')	93,31(18)	C(4')-C(5')-C(6')	119,1(5)
N(7)-Ru-N(7')	87,77(19)	C(4')-C(5')-N(7')	109,0(5)
C(2)-N(1)-C(6)	125,1(5)	C(6')-C(5')-N(7')	131,8(6)
N(1)-C(2)-N(3)	125,4(6)	N(1')-C(6')-C(5')	108,3(5)
C(2)-N(3)-C(4)	112,5(6)	N(1')-C(6')-O(6')	121,4(6)
N(3)-C(4)-C(5)	127,3(6)	C(5')-C(6')-O(6')	130,3(6)
N(3)-C(4)-N(9)	125,2(6)	Ru-N(7')-C(5')	132,3(4)
C(5)-C(4)-N(9)	107,4(5)	Ru-N(7')-C(8')	123,4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119,2(5)	C(5')-N(7')-C(8')	104,3(5)
C(4)-C(5)-N(7)	108,3(5)	N(7')-C(8')-N(9')	113,0(5)
C(6)-C(5)-N(7)	132,4(6)	C(4')-N(9')-C(8')	107,2(5)



Tableau S6-4 (suite)

N(1)-C(6)-C(5)	110,3(6)	C(4')-N(9')-C(9')	125,1(5)
N(1)-C(6)-O(6)	119,3(6)	C(8')-N(9')-C(9')	127,4(5)
C(5)-C(6)-O(6)	130,4(6)		

<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
O(1)-H(O1a)···O(6)	1,77	2,587(6)	151
O(1)-H(O1b)···O(2) <sup>i</sup>	1,90	2,651(7)	165
O(2)-H(O2a)···N(3') <sup>v</sup>	2,13	2,863(7)	155
O(2)-H(O2b)···O(3) <sup>ii</sup>	1,70	2,762(7)	170
O(3)-H(O3a)···N(3)	1,90	2,853(8)	158
N(1)-H(1)···Cl(1) <sup>iii</sup>	2,55	3,227(5)	130
N(1')-H(1')···Cl(2) <sup>iv</sup>	2,46	3,218(5)	172

A··B··C

Ru-O(1)···O(6)	105,5(2)
Ru-O(1)···O(2) <sup>i</sup>	124,2(2)
O(6)···O(1)···O(2) <sup>i</sup>	118,4(2)
O(1) <sup>vi</sup> ···O(2)···O(3) <sup>ii</sup>	110,1(2)
O(1) <sup>vi</sup> ···O(2)···N(3') <sup>v</sup>	81,9(2)
O(3) <sup>ii</sup> ···O(2)···N(3') <sup>v</sup>	118,2(2)
O(2)···O(3) <sup>ii</sup> ···N(3) <sup>ii</sup>	123,6(3)
Ru <sup>iii</sup> -Cl(1) <sup>iii</sup> ···N(1)	94,8(1)
Ru <sup>iv</sup> -Cl(2) <sup>iv</sup> ···N(1')	122,6(1)

Code de symétrie: (i) 1/2-x, y-1/2, z-1; (ii) x, 3/2-y, 1/2+z; (iii) -x, 1/2+y, 1/2-z;  
 (iv) 1/2-x, 1/2+y, z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) 1/2-x, 1/2+y, z+1.

**Tableau S6-5**      *Distances (Å) et angles (°) pour les atomes d'hydrogène dans [RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 2H<sub>2</sub>O.*

O(1)-H(O1a)	0,89	C(9)-H(9a)	0,93
O(1)-H(O1b)	0,77	C(9)-H(9b)	0,98
O(2)-H(O2a)	0,78	C(9)-H(9c)	0,90
O(2)-H(O2b)	1,07	N(1')-H(1')	0,76
O(3)-H(O3a)	1,00	C(2')-H(2')	0,94
O(3)-H(O3b)	0,65	C(8')-H(8')	1,01
N(1)-H(1)	0,92	C(9')-H(9'a)	0,96
C(2)-H(2)	1,13	C(9')-H(9'b)	0,94
C(8)-H(8)	1,00	C(9')-H(9'c)	0,97
Ru-O(1)-H(O1a)	124	H(9a)-C(9)-H(9c)	99
Ru-O(1)-H(O1b)	116	H(9b)-C(9)-H(9c)	116
H(O1a)-O(1)-H(O1b)	107	C(2')-N(1')-H(1')	116
H(O2a)-O(2)-H(O2b)	111	C(6')-N(1')-H(1')	115
H(O3a)-O(3)-H(O3b)	100	N(1')-C(2')-H(2')	117
C(2)-N(1)-H(1)	121	N(3')-C(2')-H(2')	118
C(6)-N(1)-H(1)	111	N(7')-C(8')-H(8')	124
N(1)-C(2)-H(2)	117	N(9')-C(8')-H(8')	122
N(3)-C(2)-H(2)	116	N(9')-C(9')-H(9'a)	106
N(7)-C(8)-H(8)	121	N(9')-C(9')-H(9'b)	109
N(9)-C(8)-H(8)	125	N(9')-C(9')-H(9'c)	109
N(9)-C(9)-H(9a)	105	H(9'a)-C(9')-H(9'b)	105
N(9)-C(9)-H(9b)	104	H(9'a)-C(9')-H(9'c)	123
N(9)-C(9)-H(9c)	107	H(9'b)-C(9')-H(9'c)	101
H(9a)-C(9)-H(9b)	121		

**Tableau S6-6** Distances ( $\text{\AA}$ ) aux plans calculés des 9-méthylhypoxanthine dans  $[\text{RuCl}_3(9\text{-MeHyp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Purine 1**

N(1)	-0,001(7)	C(6)	0,049(8)
C(2)	-0,010(8)	N(7)	-0,026(6)
N(3)	-0,014(7)	C(8)	0,012(7)
C(4)	-0,006(7)	N(9)	0,025(6)
C(5)	-0,021(7)		
Ru	-0,008(7)*	C(9)	0,084(10)*
O(6)	0,182(8)*		

**Cycle Pyrimidine 1**

N(1)	-0,013(7)	C(4)	0,009(8)
C(2)	-0,004(8)	C(5)	-0,024(8)
N(3)	0,006(7)	C(6)	0,031(8)
O(6)	0,148(9)*	N(9)	0,051(9)*
N(7)	-0,027(9)*		

**Cycle Imidazole 1**

C(4)	-0,006(8)	C(8)	0,003(8)
C(5)	0,007(8)	N(9)	0,002(7)
N(7)	-0,004(7)		
Ru	0,042(10)*	C(6)	0,105(11)*
N(3)	-0,018(10)*	C(9)	0,028(11)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Tableau S6-6 (suite)

**Purine 2**

N(1')	0,010(7)	C(6')	0,002(8)
C(2')	-0,005(8)	N(7')	-0,002(6)
N(3')	-0,007(7)	C(8')	0,012(7)
C(4')	0,017(7)	N(9')	-0,003(6)
C(5')	-0,019(7)		
Ru	0,011(7)*	C(9')	0,089(9)*
O(6')	-0,016(8)*		

**Cycle Pyrimidine 2**

N(1')	0,007(7)	C(4')	0,020(8)
C(2')	-0,008(8)	C(5')	-0,015(8)
N(3')	-0,007(7)	C(6')	0,002(8)
O(6')	-0,016(9)*	N(9')	0,002(9)*
N(7')	0,004(9)		

**Cycle Imidazole 2**

C(4')	0,017(8)	C(8')	0,008(8)
C(5')	-0,012(8)	N(9')	-0,010(6)
N(7')	0,002(6)		
Ru	0,021(10)*	C(6')	0,016(11)*
N(3')	-0,007(10)*	C(9')	0,075(11)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Angle dièdre imidazole 1-pyrimidine 1:** 2,1(2)°

**Angle dièdre imidazole 2-pyrimidine 2:** 0,4(2)°

**Tableau S6-7** Distances (Å) aux plans calculés dans l'octaèdre pour  $[RuCl_3(9-MeHyp)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ .

**Plan 1**

Ru	0,0011(7)	N(7)	-0,049(5)
Cl(1)	-0,002(2)	N(7')	-0,020(5)
Cl(2)	-0,004(2)		
Cl(3)	2,332(2)*	O(1)	-2,034(4)*

**Plan 2**

Ru	0,0011(7)	O(1)	-0,128(5)
Cl(1)	0,010(2)	N(7')	0,102(5)
Cl(3)	-0,017(2)		
Cl(2)	-2,387(2)*	N(7)	2,077(5)*

**Plan 3**

Ru	0,0006(7)	O(1)	-0,118(5)
Cl(2)	0,011(2)	N(7)	0,129(5)
Cl(3)	-0,016(2)		
Cl(1)	-2,353(2)*	N(7')	2,069(5)*

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

**Tableau S6-8**      *Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour*  
*[RuCl<sub>3</sub>(9-MeHyp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 2H<sub>2</sub>O.*

Cl(1)-Ru-N(7)-C(5)	-58,1(5)	O(1)-Ru-N(7')-C(5')	41,0(5)
Cl(1)-Ru-N(7)-C(8)	124,8(7)	O(1)-Ru-N(7')-C(8')	-139,3(8)
O(1)-Ru-N(7)-C(5)	28,1(5)	N(7)-Ru-N(7')-C(5')	-52,5(6)
O(1)-Ru-N(7)-C(8)	-149,0(8)	N(7)-Ru-N(7')-C(8')	127,1(7)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(5)	-148,4(7)	Cl(2)-Ru-N(7')-C(5')	126,0(7)
Cl(3)-Ru-N(7)-C(8)	34,5(5)	Cl(2)-Ru-N(7')-C(8')	-54,4(6)
N(7')-Ru-N(7)-C(5)	121,3(7)	Cl(3)-Ru-N(7')-C(5')	-142,9(7)
N(7')-Ru-N(7)-C(8)	-55,8(6)	Cl(3)-Ru-N(7')-C(8')	36,8(5)

## **ANNEXE IV**

**RMN  $^1\text{H}$  de complexes paramagnétiques du type  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec les pyridines et les imidazoles.**

**MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE****Structure de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-Meim})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

- Tableau S8-1 Coordonnées et facteurs de température isotropiques (1 page)  
Tableau S8-2 Facteurs de température anisotropiques (1 page)  
Tableau S8-3 Coordonnées et facteurs de température isotropiques des atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S8-4 Distances et angles (2 pages)  
Tableau S8-5 Distances aux plans calculés dans l'octaèdre (1 page)  
Tableau S8-6 Angles de torsion ( $^\circ$ ) dans l'octaèdre (1 page)

**Structure de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$** 

- Tableau S9-1 Coordonnées et facteurs de température isotropiques (1 page)  
Tableau S9-2 Facteurs de température anisotropiques (1 page)  
Tableau S9-3 Coordonnées et facteurs de température isotropiques des atomes d'hydrogène (1 page)  
Tableau S9-4 Distances et angles (2 pages)  
Tableau S9-5 Distances aux plans calculés dans l'octaèdre (1 page)  
Tableau S9-6 Angles de torsion ( $^\circ$ ) dans l'octaèdre (1 page)

**Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes avec les imidazoles (5 pages)**

**Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes avec les pyridines (6 pages)**

**Spectres UV-visibles des complexes avec les imidazoles (5 pages)**

**Spectres UV-visibles des complexes de Ru(II) avec les pyridines (5 pages)**

**Spectres UV-visibles des complexes de Ru(III) avec les pyridines (6 pages)**



Tableau S8-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-Meim})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,34799(2)	0,2500	0,63634(3)	2,40(2)
N(3)	0,4113(2)	0,2500	0,7810(4)	3,5(1)
N(7)	0,3961(1)	0,4610(5)	0,5379(3)	3,57(8)
N(8)	0,2956(2)	0,4560(5)	0,7273(3)	3,75(8)
N(9)	0,2823(2)	0,2500	0,4898(5)	4,4(1)
N(1)	0,4963(3)	0,2500	0,8925(5)	6,2(2)
C(2)	0,4738(2)	0,2500	0,7782(5)	3,5(1)
C(4)	0,3948(3)	0,2500	0,9057(6)	5,1(2)
C(5)	0,4476(3)	0,2500	0,9749(7)	6,9(3)
C(6)	0,5168(3)	0,2500	0,6701(6)	3,9(1)
Cl(1)	0,72275(8)	0,2500	0,5226(2)	4,44(4)
Cl(2)	0,49636(8)	0,2500	0,3243(2)	4,96(4)
Cl(3) <sup>i</sup>	0,3547(1)	0,6805(5)	0,1116(3)	7,2(1)
O(1)	0,1222(3)	0,2500	0,3276(6)	6,0(1)
O(2) <sup>ii</sup>	0,339(1)	0,298(6)	0,250(2)	10,(2)
O(3) <sup>ii</sup>	0,346(1)	0,432(3)	0,251(2)	6,8(6)

<sup>i</sup> Atome ayant un facteur d'occupation de 0,50.

<sup>ii</sup> Atome ayant un facteur d'occupation de 0,25.

**Tableau S8-2** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-Meim})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	1,87(3)	2,78(3)	2,56(3)	0,0	0,26(1)	0,0
N(3)	3,3(2)	4,4(3)	2,6(2)	0,0	0,1(2)	0,0
N(7)	2,9(2)	3,7(2)	4,0(2)	0,6(2)	0,5(1)	-0,3(1)
N(8)	3,3(2)	3,3(2)	4,6(2)	-0,1(2)	1,0(1)	0,4(1)
N(9)	3,3(3)	6,4(4)	3,5(3)	0,0	-0,5(2)	0,0
N(1)	3,3(3)	12,3(6)	3,1(3)	0,0	-0,5(2)	0,0
C(2)	1,9(2)	5,2(4)	3,5(3)	0,0	-0,5(2)	0,0
C(4)	3,0(3)	9,7(6)	2,6(3)	0,0	0,2(2)	0,0
C(5)	3,9(4)	13,5(9)	3,3(3)	0,0	-0,4(3)	0,0
C(6)	2,5(3)	5,8(4)	3,6(3)	0,0	0,4(2)	0,0
Cl(1)	4,30(8)	4,11(8)	4,91(8)	0,0	-1,71(7)	0,0
Cl(2)	5,07(9)	5,8(1)	4,01(8)	0,0	0,13(7)	0,0
Cl(3)	2,9(1)	12,4(4)	6,3(1)	-1,0(2)	-0,60(9)	-0,2(1)
O(1)	5,9(3)	5,8(3)	6,1(3)	0,0	1,2(3)	0,0
O(2)	8,(1)	17,(6)	3,8(7)	1,(2)	1,9(7)	6,(3)
O(3)	8,0(1)	8,(2)	4,8(8)	0,(1)	-0,7(7)	-1,(1)

$$\text{T.F.} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$$

**Tableau S8-3**

*Coordonnées et facteurs de températures isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-Meim})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .*

atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(7a)	0,3686	0,5429	0,5085	5,3
H(7b)	0,4171	0,4110	0,4746	5,3
H(7c)	0,4226	0,5178	0,5892	5,3
H(8a)	0,2648	0,4033	0,7706	5,6
H(8b)	0,2795	0,5330	0,6709	5,6
H(8c)	0,3203	0,5191	0,7791	5,6
H(9a)	0,2483	0,1880	0,5135	6,6
H(9b)	0,2988	0,1957	0,4229	6,6
H(9c)	0,2719	0,3663	0,4712	6,6
H(1)	0,5353	0,2500	0,9122	7,4
H(4)	0,3541	0,2500	0,9368	6,1
H(5)	0,4503	0,2500	1,0617	8,3
H(6a)	0,4965	0,1934	0,5998	5,9
H(6b)	0,5538	0,1812	0,6907	5,9
H(6c)	0,5280	0,3753	0,6497	5,9

**Tableau S8-4** Distances (Å) et angles (°) pour  $[Ru(NH_3)_5(2-Meim)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ .

Ru-N(3)	2,056(5)	N(1)-C(5)	1,364(9)
Ru-N(7)	2,117(3)	C(2)-N(3)	1,338(7)
Ru-N(8)	2,100(3)	C(2)-C(6)	1,477(8)
Ru-N(9)	2,106(5)	N(3)-C(4)	1,381(7)
N(1)-C(2)	1,314(8)	C(4)-C(5)	1,351(9)

N(3)-Ru-N(7)	93,2(1)	C(2)-N(1)-C(5)	108,9(6)
N(3)-Ru-N(8)	90,1(1)	N(1)-C(2)-N(3)	110,1(5)
N(3)-Ru-N(9)	179,3(2)	N(1)-C(2)-C(6)	120,1(5)
N(7)-Ru-N(7) <sup>i</sup>	91,9(2)	N(3)-C(2)-C(6)	129,7(5)
N(7)-Ru-N(8)	88,9(1)	Ru-N(3)-C(2)	129,9(4)
N(7)-Ru-N(8) <sup>i</sup>	176,6(1)	Ru-N(3)-C(4)	124,0(4)
N(7)-Ru-N(9)	87,3(1)	C(2)-N(3)-C(4)	106,1(5)
N(8)-Ru-N(8) <sup>i</sup>	90,1(2)	N(3)-C(4)-C(5)	108,4(6)
N(8)-Ru-N(9)	89,4(2)	N(1)-C(5)-C(4)	106,5(6)

D...A

Cl(2)···O(1) <sup>ii</sup>	3,145(6)
Cl(3)···O(1) <sup>iii</sup>	3,119(7)
Cl(3)···O(2)	3,15(4)
Cl(3)···O(3) <sup>iv</sup>	3,17(2)

A...H-D

Cl(1)···H(7a) <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup>	2,48
Cl(1)···H(8a) <sup>vi</sup> -N(8) <sup>vi</sup>	2,63
Cl(1)···H(8b) <sup>v</sup> -N(8) <sup>v</sup>	2,60
Cl(2)···H(7b)-N(7)	2,61
Cl(2)···H(7c) <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup>	2,58
Cl(3)···H(1) <sup>v</sup> -N(1) <sup>v</sup>	2,42
Cl(3)···H(9a) <sup>iii</sup> -N(9) <sup>iii</sup>	2,44
O(1)···H(8c) <sup>vii</sup> -N(8) <sup>vii</sup>	2,13
O(2)···H(9b) <sup>i</sup> -N(9)	2,04
O(3)···H(9b) <sup>i</sup> -N(9)	2,29
O(3)···H(8a) <sup>viii</sup> -N(8) <sup>viii</sup>	2,66

H...AD...A

3,349(4)
3,434(4)
3,435(4)
3,484(4)
3,437(4)
3,227(6)
3,243(6)
2,955(5)
2,86(2)
3,18(2)
3,14(2)

A...H-D

165
150
158
168
161
157
151
153
153
177
115

Tableau S8-4 (suite)

<u>A...B...C</u>		<u>A...B...C</u>	
Ru <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup> ...Cl(1)	100,1(1)	N(1) <sup>v</sup> ...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	149,6(2)
Ru <sup>v</sup> -N(8) <sup>v</sup> ...Cl(1)	97,9(1)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...N(1) <sup>v</sup>	78,8(2)
Ru <sup>vi</sup> -N(8) <sup>vi</sup> ...Cl(1)	107,3(1)	O(2)...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	103,1(4)
Ru-N(7)...Cl(2)	108,2(1)	O(3) <sup>iv</sup> ...Cl(3)...N(1) <sup>v</sup>	85,8(4)
Ru <sup>v</sup> -N(7) <sup>v</sup> ...Cl(2)	123,2(1)	O(3) <sup>iv</sup> ...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	90,0(4)
Ru <sup>v</sup> -N(1) <sup>v</sup> ...Cl(3)	137,6(2)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...N(9) <sup>iii</sup>	74,2(2)
Ru <sup>iii</sup> -N(9) <sup>iii</sup> ...Cl(3)	107,7(2)	O(2)...Cl(3)...N(1) <sup>v</sup>	104,5(4)
Ru <sup>vii</sup> -N(8) <sup>vii</sup> ...O(1)	111,0(2)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...O(2)	128,1(5)
Ru-N(9)...O(2)	112,8(5)	O(1) <sup>iii</sup> ...Cl(3)...O(3) <sup>iv</sup>	109,0(4)
Ru-N(9)...O(3)	108,2(4)	O(2)...Cl(3)...O(3) <sup>iv</sup>	123,0(6)
Ru <sup>viii</sup> -N(8) <sup>viii</sup> ...O(3)	137,1(4)	Cl(2) <sup>ix</sup> ...O(1)...N(8) <sup>vii</sup>	108,7(2)
N(8) <sup>vi</sup> ...Cl(1)...N(7) <sup>v</sup>	103,03(8)	Cl(3) <sup>x</sup> ...O(1)...N(8) <sup>vii</sup>	112,0(2)
N(8) <sup>v</sup> ...Cl(1)...N(7) <sup>v</sup>	51,60(8)	Cl(2) <sup>xi</sup> ...O(1)...Cl(3) <sup>x</sup>	129,7(2)
N(8) <sup>vi</sup> ...Cl(1)...N(8) <sup>v</sup>	113,05(3)	Cl(3)...O(2)...N(9)	125(1)
N(7) <sup>v</sup> ...Cl(2)...N(7)	82,28(8)	Cl(3) <sup>iv</sup> ...O(3)...N(9)	140,0(8)
O(1) <sup>ii</sup> ...Cl(2)...N(7)	150,01(8)	Cl(3) <sup>iv</sup> ...O(3)...N(8) <sup>viii</sup>	78,0(6)
O(1) <sup>ii</sup> ...Cl(2)...N(7) <sup>v</sup>	69,5(1)	N(8) <sup>viii</sup> ...O(3)...N(9)	76,0(5)

Code de symétrie: (i) x, 1/2-y, z; (ii) x+1/2, 1/2-y, 1/2-z; (iii) 1/2-x, y+1/2, z-1/2;  
 (iv) x, 3/2-y, z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) x+1/2, y, 3/2-z;  
 (vii) 1/2-x, y-1/2, z-1/2; (viii) 1/2-x, 1-y, z-1/2; (ix) x-1/2, 1/2-y, 1/2-z;  
 (x) 1/2-x, 1-y, z+1/2; (xi) x-1/2, 1/2-y, 1/2-z.

**Tableau S8-5** Distances ( $\text{\AA}$ ) aux plans calculés dans l'octaèdre pour  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-Meim})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Plan 1**

Ru	-0,011(1)	N(8) <sup>i</sup>	0,007(2)
N(3)	-0,002(2)	N(9)	-0,002(2)
N(7)	0,007(2)		
N(7) <sup>i</sup>	-2,124(4) <sup>*</sup>	N(8)	2,089(4) <sup>*</sup>

**Plan 2**

Ru	0,011(1)	N(8)	-0,007(2)
N(3)	0,002(2)	N(9)	0,002(2)
N(7) <sup>i</sup>	-0,007(2)		
N(7)	2,124(4) <sup>*</sup>	N(8) <sup>i</sup>	-2,089(4) <sup>*</sup>

**Plan 3**

Ru	0,049(2)	N(8)	-0,012
N(7)	-0,012	N(8) <sup>i</sup>	-0,012
N(7) <sup>i</sup>	-0,012		
N(3)	2,103(5) <sup>*</sup>	N(9)	-2,056(5) <sup>*</sup>

\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Code de symétrie: (i) x, 1/2-y, z.

**Tableau S8-6** Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour  $[Ru(NH_3)_5(2-Meim)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ .

N(7)-Ru-N(3)-C(2)	-46,04(9)	N(7)-Ru-N(3)-C(4)	133,96(9)
N(8)-Ru-N(3)-C(2)	-134,97(9)	N(8)-Ru-N(3)-C(4)	45,03(9)

Tableau S9-1

Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$ .

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,2500	0,2500	0,18757(4)	2,75(3)
Cl(1)	0,7500	0,7500	0,2010(2)	3,92(6)
O(1a)	0,7500	0,6117(6)	0,1439(4)	5,4(1)
O(1b)	0,6015(9)	0,7500	0,2546(4)	7,1(2)
Cl(2)	0,7500	0,2500	0,3492(3)	8,4(1)
O(2a)	0,7500	0,2500	0,2518(8)	11,9(5)
O(2b) <sup>i</sup>	0,631(2)	0,381(2)	0,367(1)	12,1(5)
O(2c) <sup>i</sup>	0,888(3)	0,2500	0,400(2)	22,(2)
Cl(3)	0,2500	0,7500	0,0278(2)	4,98(7)
O(3a)	0,2500	0,7500	0,1244(5)	7,3(3)
O(3b) <sup>i</sup>	0,364(1)	0,618(1)	0,0074(6)	8,0(3)
O(3c) <sup>i</sup>	0,107(3)	0,7500	-0,020(1)	16,(1)
N(2)	0,2500	0,2500	0,0452(6)	4,9(2)
N(3)	0,4399(6)	0,4218(6)	0,1842(2)	4,5(1)
N(1)	0,2500	0,2500	0,3300(6)	4,7(2)
C(2) <sup>i</sup>	0,2500	0,365(3)	0,391(1)	4,9(5)
C(3) <sup>i</sup>	0,2500	0,322(4)	0,481(1)	9,(1)
C(4) <sup>i</sup>	0,2500	0,169(4)	0,513(2)	8,6(9)
C(5) <sup>i</sup>	0,2500	0,048(3)	0,451(1)	8,4(7)
C(6) <sup>i</sup>	0,2500	0,089(3)	0,360(1)	7,3(8)
C(7) <sup>i</sup>	0,2500	0,531(3)	0,364(2)	8,0(6)

<sup>i</sup> Atome ayant un facteur d'occupation de 0,50.



Tableau S9-2

Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru	3,07(5)	2,07(4)	3,12(4)	0,0	0,0	0,0
Cl(1)	4,3(1)	3,0(1)	4,4(1)	0,0	0,0	0,0
O(1a)	6,9(4)	3,1(3)	6,2(3)	-0,7(2)	0,0	0,0
O(1b)	7,0(4)	6,8(4)	7,6(4)	0,0	2,9(4)	0,0
Cl(2)	7,1(2)	9,0(3)	9,1(3)	0,0	0,0	0,0
O(2a)	10,(1)	14,(1)	11,(1)	0,0	0,0	0,0
O(2b)	11,(1)	13,(1)	13,(1)	-7,(1)	1,5(8)	1,7(9)
Cl(3)	6,4(2)	3,9(1)	4,6(1)	0,0	0,0	0,0
O(3a)	10,3(8)	6,4(6)	5,1(4)	0,0	0,0	0,0
O(3b)	12,0(9)	5,4(5)	6,7(5)	-0,8(4)	2,8(5)	2,3(6)
N(2)	6,1(6)	5,5(5)	3,3(4)	0,0	0,0	0,0
N(3)	4,3(2)	3,4(2)	5,7(2)	0,4(2)	-0,3(2)	-1,1(2)
N(1)	5,5(6)	4,9(5)	3,9(4)	0,0	0,0	0,0
C(2)	5,2(9)	5,(1)	4,(1)	-1,9(9)	0,0	0,0
C(3)	9,(2)	13,(2)	4,(2)	-5,(2)	0,0	0,0
C(4)	11,(2)	11,(2)	4,(1)	3,(1)	0,0	0,0
C(5)	13,(2)	6,(1)	6,(1)	1,(1)	0,0	0,0
C(6)	13,(2)	4,(1)	4,(1)	-0,5(9)	0,0	0,0
C(7)	11,(2)	5,(1)	8,(1)	-2,(1)	0,0	0,0

$$\text{T.F.} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$$

**Tableau S9-3**

*Coordonnées et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixés des atomes d'hydrogène pour  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-pic})](\text{ClO}_4)_3$ .*

atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
H(2a)	0,34	0,20	0,0252	7,4
H(2b)	0,26	0,349	0,0252	7,4
H(2c)	0,16	0,21	0,0252	7,4
H(3a)	0,498	0,418	0,2352	6,8
H(3b)	0,3951	0,5177	0,178	6,8
H(3c)	0,507	0,403	0,1378	6,8
H(3)	0,2500	0,404	0,5232	10,4
H(4)	0,2500	0,149	0,575	10,3
H(5)	0,2500	-0,058	0,4690	10,1
H(6)	0,2500	0,009	0,3171	8,7
H(7a)	0,358	0,575	0,373	12,0
H(7b)	0,17	0,588	0,399	12,0
H(7c)	0,22	0,539	0,301	12,0

Tous les hydrogènes ont une occupation de 0,5

**Tableau S9-4**      *Distances (Å) et angles (°) pour [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(2-pic)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.*

Ru-N(1)	2,115(9)	C(5)-C(6)	1,39(2)
Ru-N(2)	2,114(8)	Cl(1)-O(1a)	1,442(5)
Ru-N(3)	2,106(4)	Cl(1)-O(1b)	1,436(6)
N(1)-C(2)	1,33(2)	Cl(2)-O(2a)	1,45(1)
N(1)-C(6)	1,43(2)	Cl(2)-O(2b)	1,49(1)
C(2)-C(3)	1,39(2)	Cl(2)-O(2c)	1,34(2)
C(2)-C(7)	1,45(3)	Cl(3)-O(3a)	1,435(8)
C(3)-C(4)	1,37(2)	Cl(3)-O(3b)	1,472(9)
C(4)-C(5)	1,38(3)	Cl(3)-O(3c)	1,35(1)
N(1)-Ru-N(2)	180,0	C(4)-C(5)-C(6)	117,(2)
N(1)-Ru-N(3)	91,4(1)	N(1)-C(6)-C(5)	123,(2)
N(2)-Ru-N(3)	88,7(1)	O(1a)-Cl(1)-O(1a) <sup>v</sup>	108,0(5)
N(3)-Ru-N(3) <sup>i</sup>	177,3(2)	O(1a)-Cl(1)-O(1b)	109,0(2)
N(3)-Ru-N(3) <sup>ii</sup>	93,1(3)	O(1b)-Cl(1)-O(1b) <sup>iv</sup>	112,7(6)
N(3)-Ru-N(3) <sup>iii</sup>	86,9(3)	O(2a)-Cl(2)-O(2b)	100,0(6)
Ru-N(1)-C(2)	133,(1)	O(2a)-Cl(2)-O(2c)	124,(2)
Ru-N(1)-C(6)	108,2(9)	O(2b)-Cl(2)-O(2b) <sup>iii</sup>	96,(1)
C(2)-N(1)-C(6)	119,(2)	O(2b)-Cl(2)-O(2c)	115,9(9)
N(1)-C(2)-C(3)	118,(2)	O(3a)-Cl(3)-O(3b)	101,9(4)
N(1)-C(2)-C(7)	121,(2)	O(3a)-Cl(3)-O(3c)	122,(1)
C(3)-C(2)-C(7)	121,(2)	O(3b)-Cl(3)-O(3b) <sup>v</sup>	97,8(9)
C(2)-C(3)-C(4)	125,(2)	O(3b)-Cl(3)-O(3c)	114,9(7)
C(3)-C(4)-C(5)	118,(2)		

Tableau S9-4 (suite)

<u>D-H...A</u>	<u>H...A</u>	<u>D...A</u>	<u>D-H...A</u>
O(1a)-H(3c)···N(3)	2,64	3,026(5)	108
O(1b)-H(3b)···N(3)	2,81	3,231(6)	111
O(2a)-H(3a)···N(3)	2,49	3,056(6)	122
O(3a)-H(3b)···N(3)	2,42	3,283(5)	165

<u>A...B...C</u>	<u>A...B...C</u>		
Ru-N(3)···O(1a)	165,3(2)	O(2a)···N(3)···O(3a)	150,3(2)
Ru-N(3)···O(1b)	150,9(2)	N(3)···O(1a)···N(3) <sup>iv</sup>	111,2(2)
Ru-N(3)···O(2a)	105,0(2)	N(3)···O(1b)···N(3) <sup>vi</sup>	117,8(3)
Ru-N(3)···O(3a)	104,4(2)	N(3)···O(2a)···N(3) <sup>i</sup>	56,6(2)
O(1a)···N(3)···O(1b)	43,8(2)	N(3)···O(2a)···N(3) <sup>iv</sup>	109,6(3)
O(1a)···N(3)···O(2a)	69,0(2)	N(3)···O(2a)···N(3) <sup>viii</sup>	141,6(4)
O(1a)···N(3)···O(3a)	83,4(1)	N(3)···O(3a)···N(3) <sup>ii</sup>	55,5(2)
O(1b)···N(3)···O(2a)	88,3(2)	N(3)···O(3a)···N(3) <sup>ix</sup>	148,6(3)
O(1b)···N(3)···O(3a)	63,5(2)	N(3)···O(3a)···N(3) <sup>vi</sup>	114,8(2)

Code de symétrie: (i) 1/2-x, 1/2-y, z; (ii) 1/2-x, y, z; (iii) x, 1/2-y, z; (iv) 3/2-x, y, z;  
(v) x+1/2, 3/2-y, z; (vi) x, 3/2-y, z; (vii) 3/2-x, 1/2-y, z;  
(viii) 1/2-x, 3/2-y,z.

**Tableau S9-5** Distances (Å) aux plans calculés dans l'octaèdre pour  $[Ru(NH_3)_5(2-pic)](ClO_4)_3$ .

**Plan 1**

Ru	0,050(4) *	N(3) <sup>ii</sup>	0,000
N(3)	0,000	N(3) <sup>iii</sup>	0,000
N(3) <sup>i</sup>	0,000		
N(1)	2,17(1) *	N(2)	-2,065(9) *

**Plan 2**

Ru	0,000	N(3)	0,000
N(1)	0,000	N(3) <sup>iii</sup>	0,000
N(2)	0,000		
N(3) <sup>i</sup>	-2,103(4) *	N(3) <sup>ii</sup>	2,103(4) *

**Plan 3**

Ru	0,000	N(3) <sup>i</sup>	0,000
N(1)	0,000	N(5) <sup>ii</sup>	0,000
N(2)	0,000		
N(3)	2,103(4) *	N(3) <sup>iii</sup>	-2,103(4) *

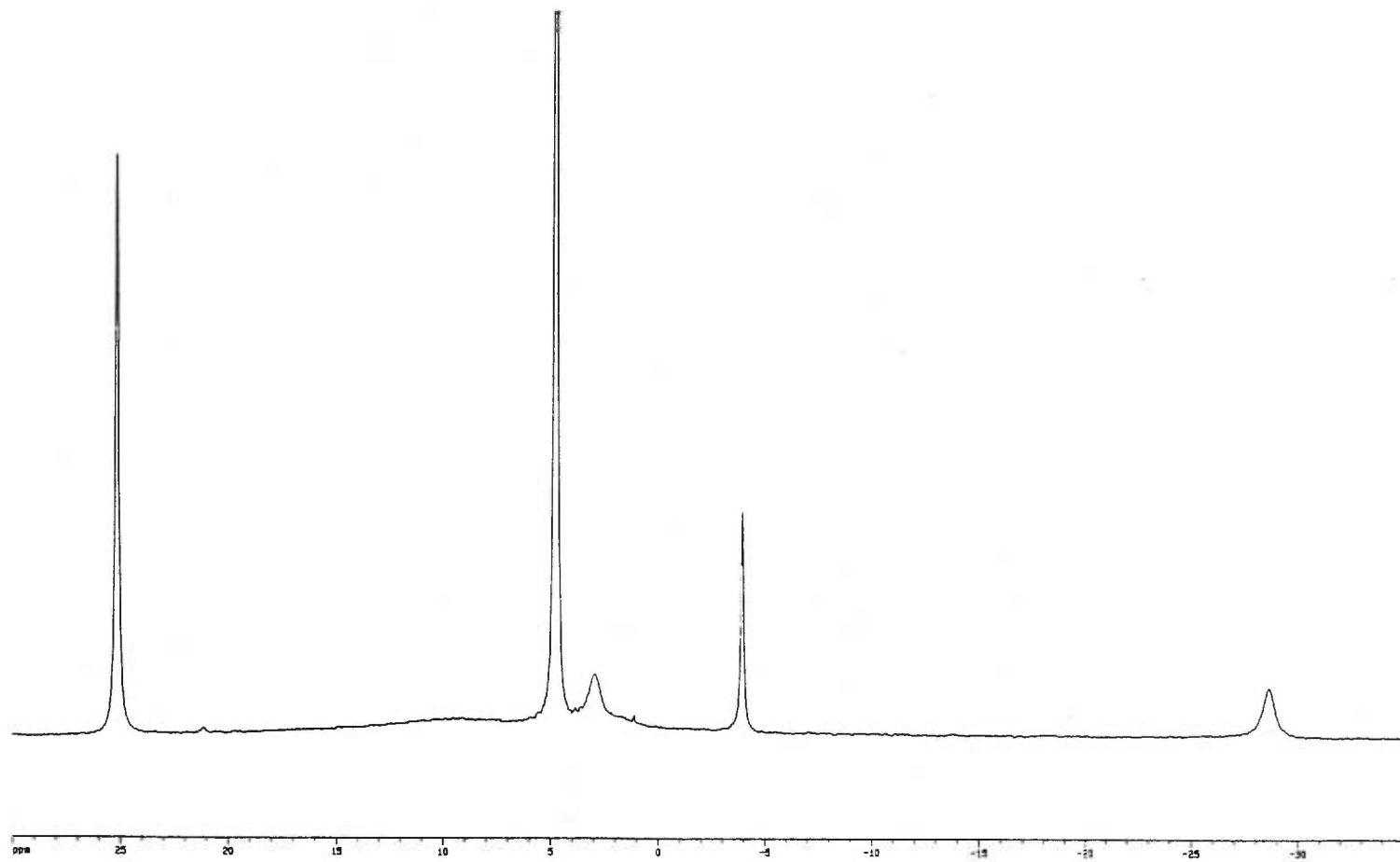
\* Atome non inclus dans le calcul du plan.

Code de symétrie: (i) x, 1/2-y, z; (ii) 1/2-x, y, z; (iii) 1/2-x, 1/2-y, z.

**Tableau S9-6**      *Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour  
[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(2-pic)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.*

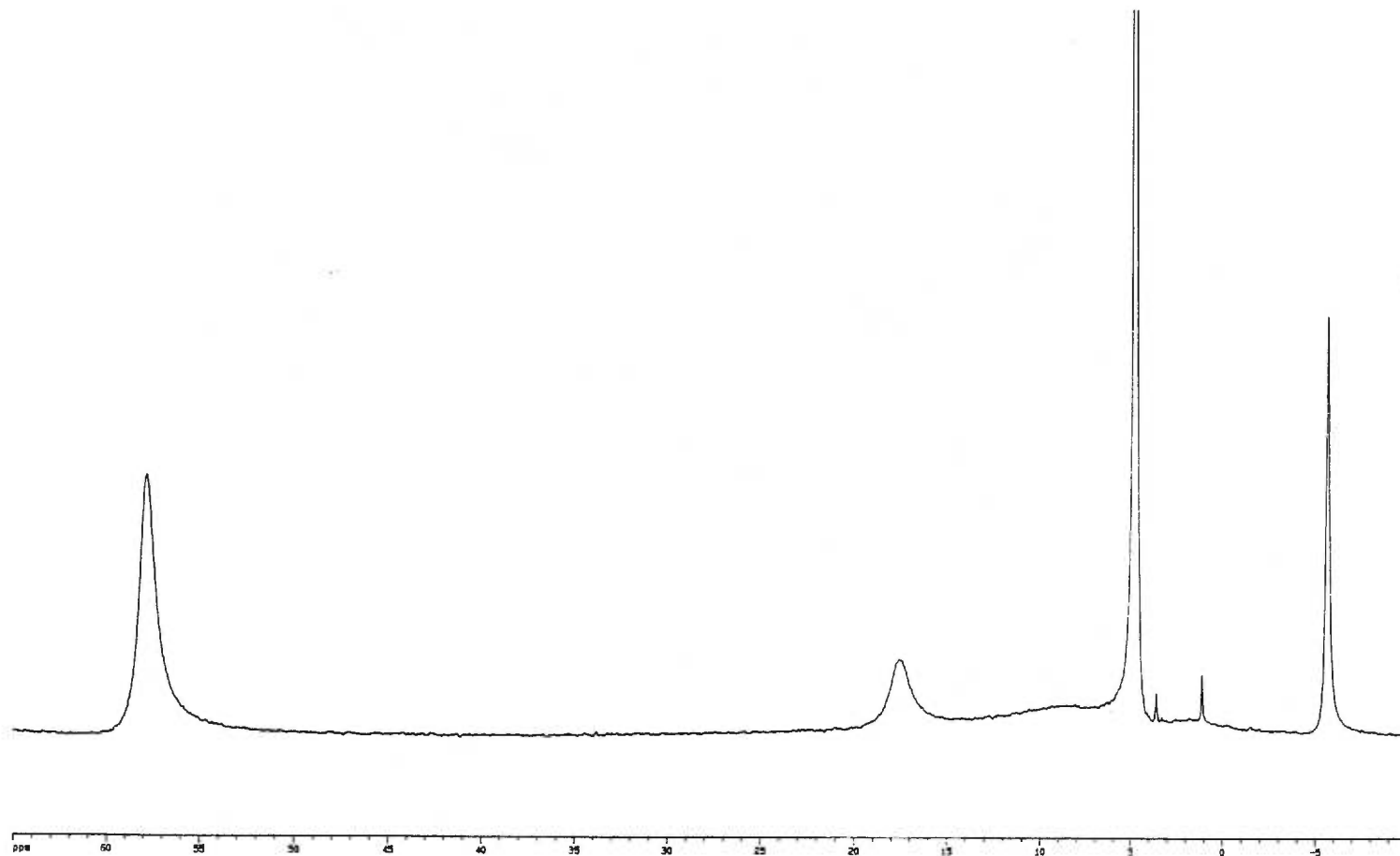
N(3)-Ru-N(1)-C(2)	46,6(1)	N(3)-Ru-N(1)-C(6)	-133,5(1)
-------------------	---------	-------------------	-----------

**Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec les imidazoles.**

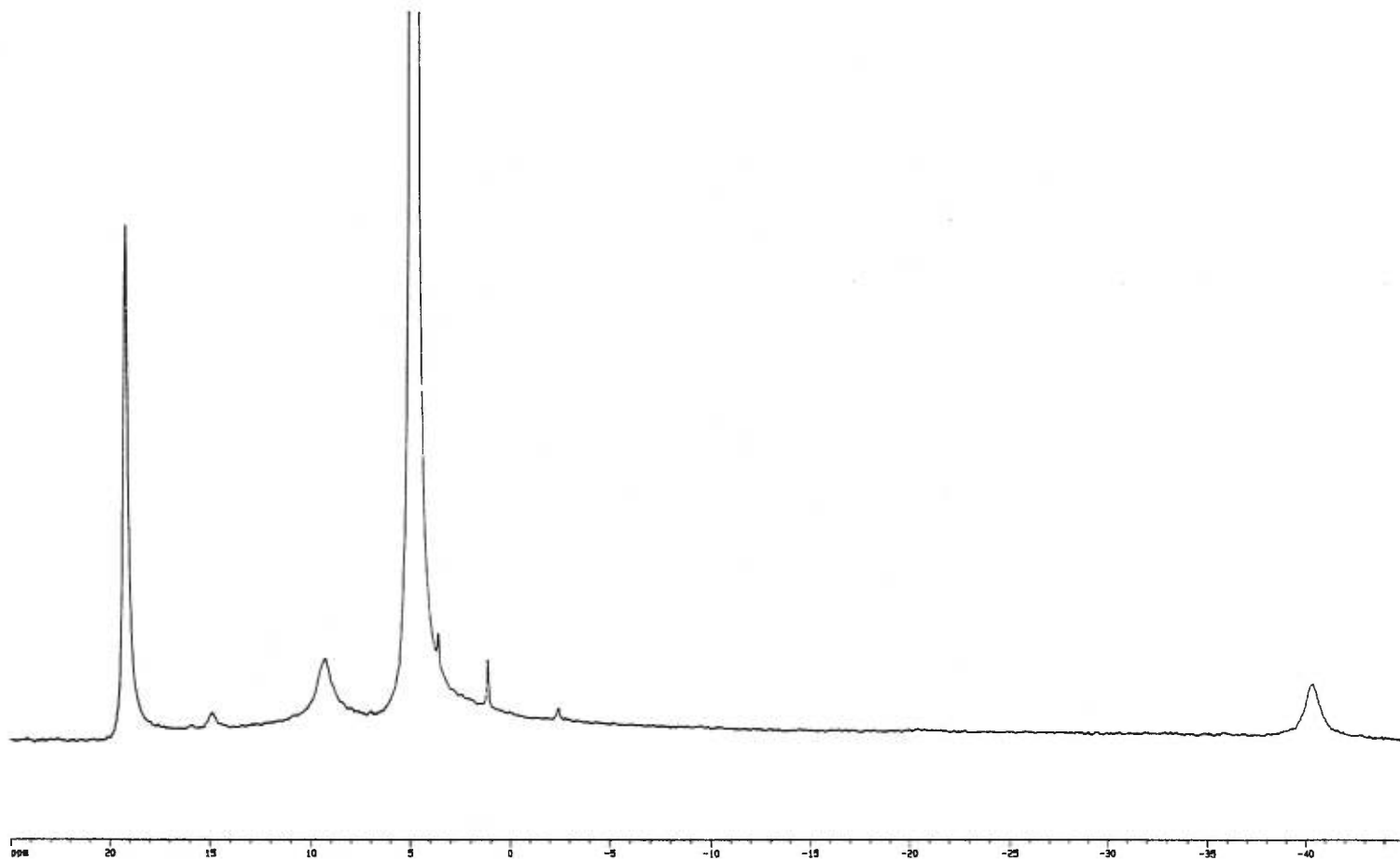


**L = 1-MeIm**

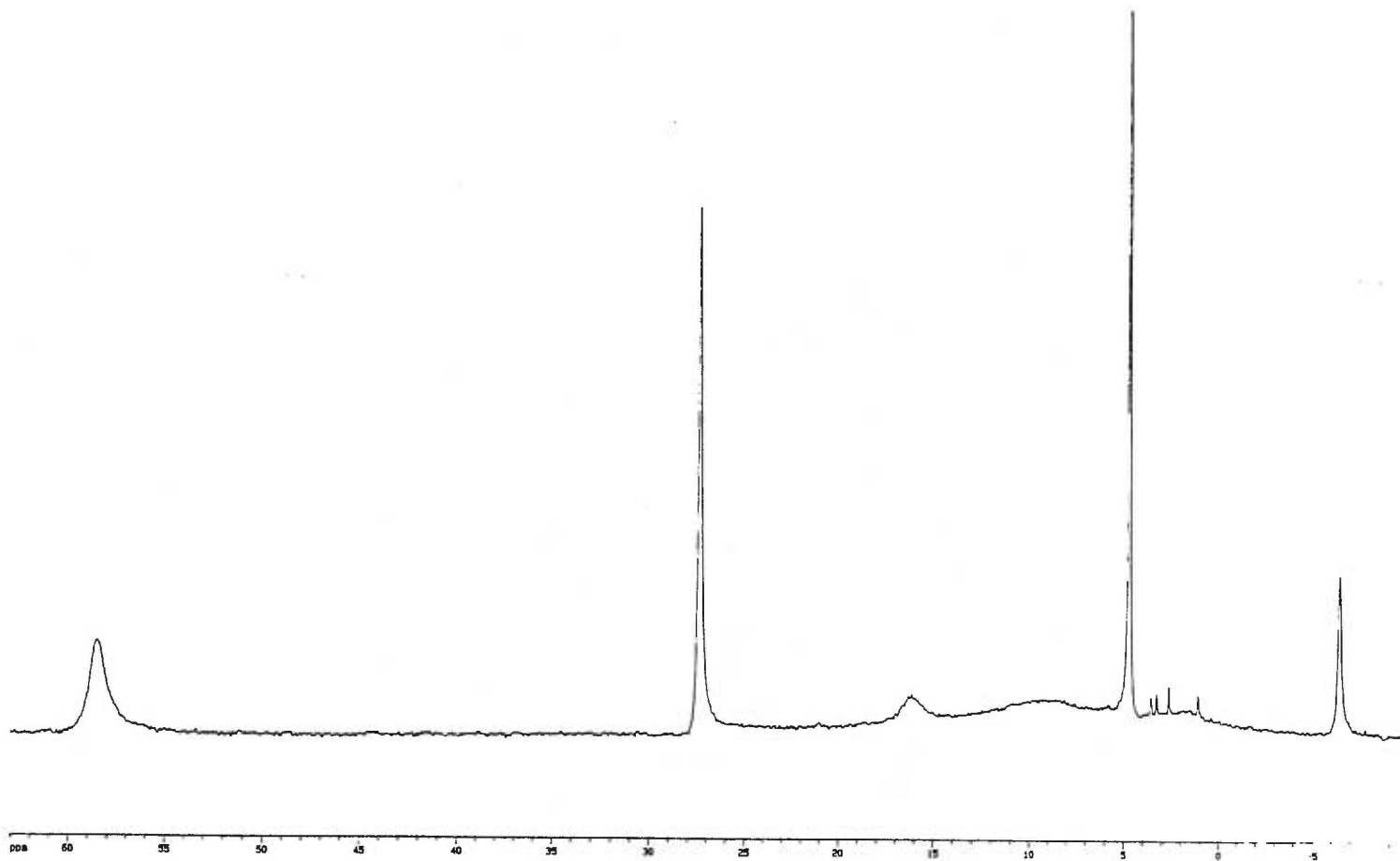




**L = 2-MeIm**

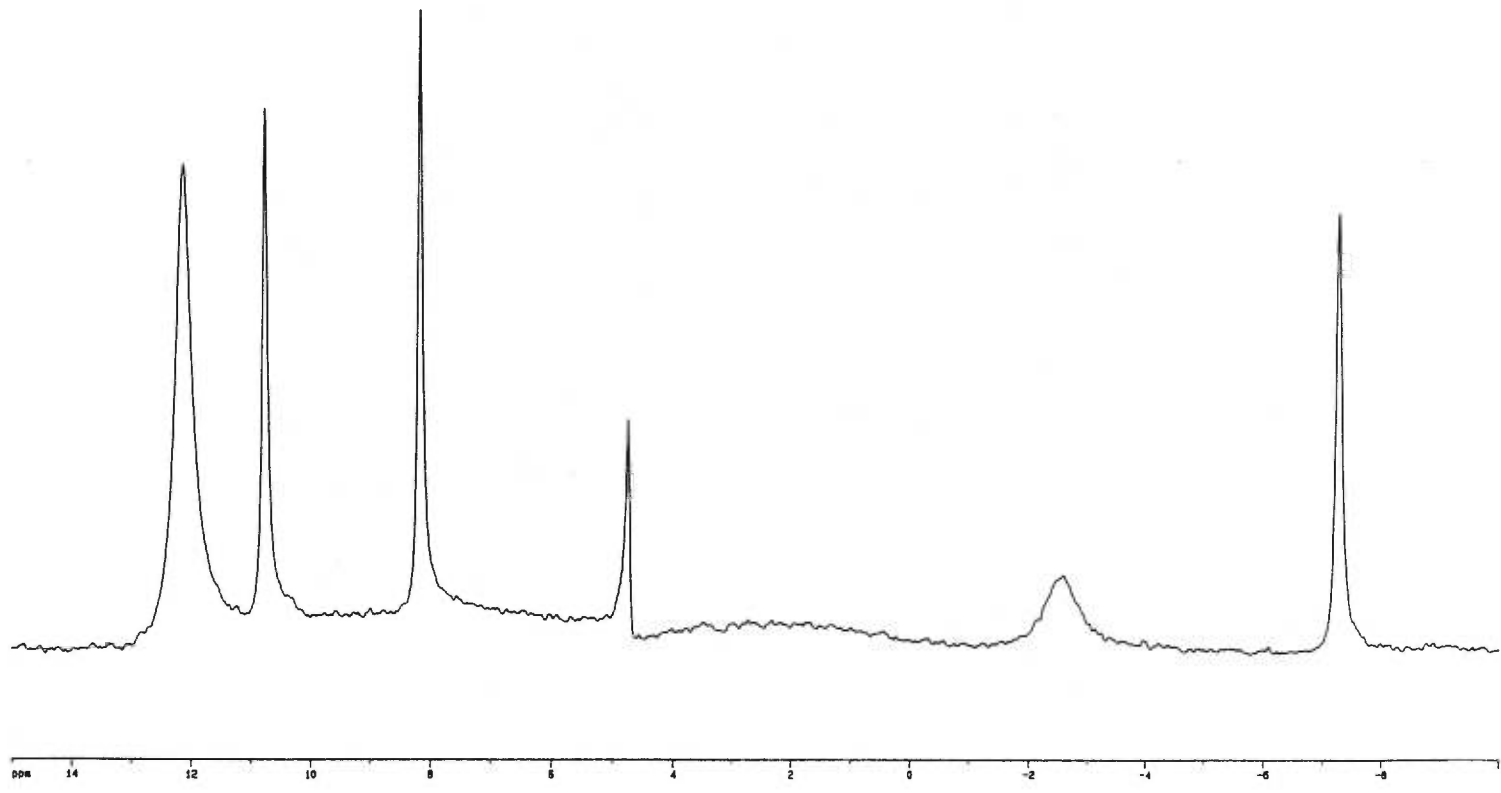


**L = 5-MeIm**

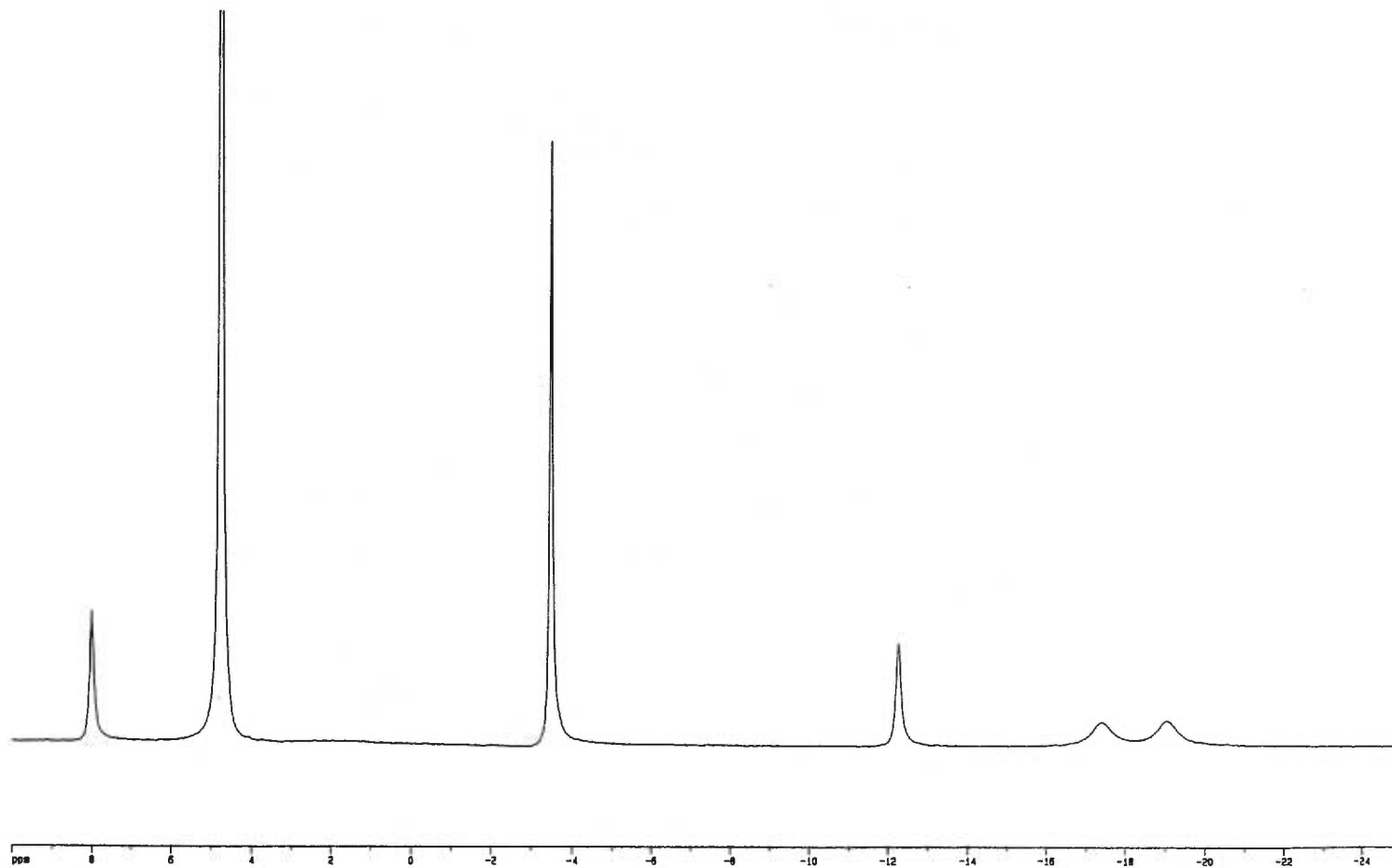


L = 1,2-MeIm

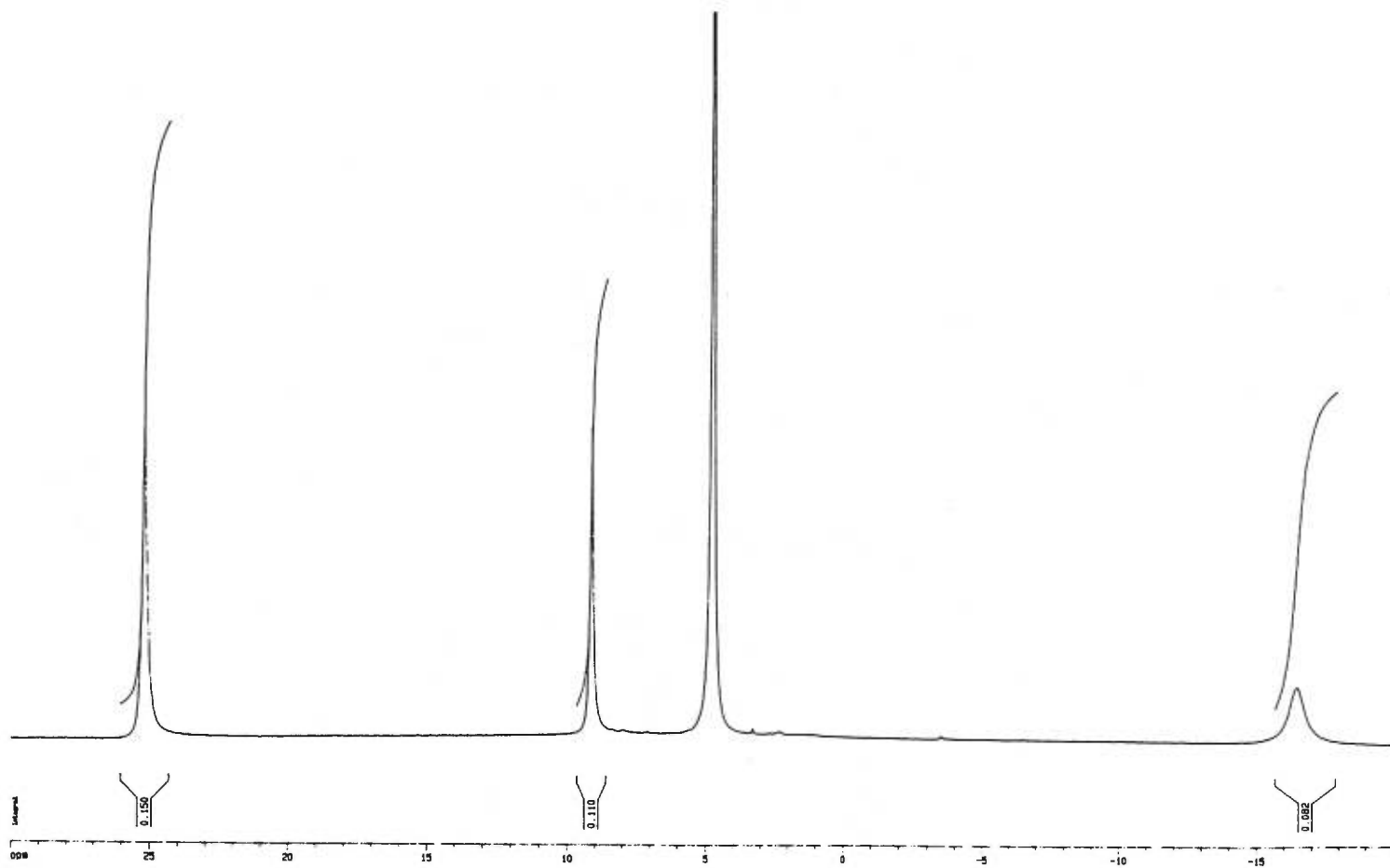
**Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec les pyridines.**



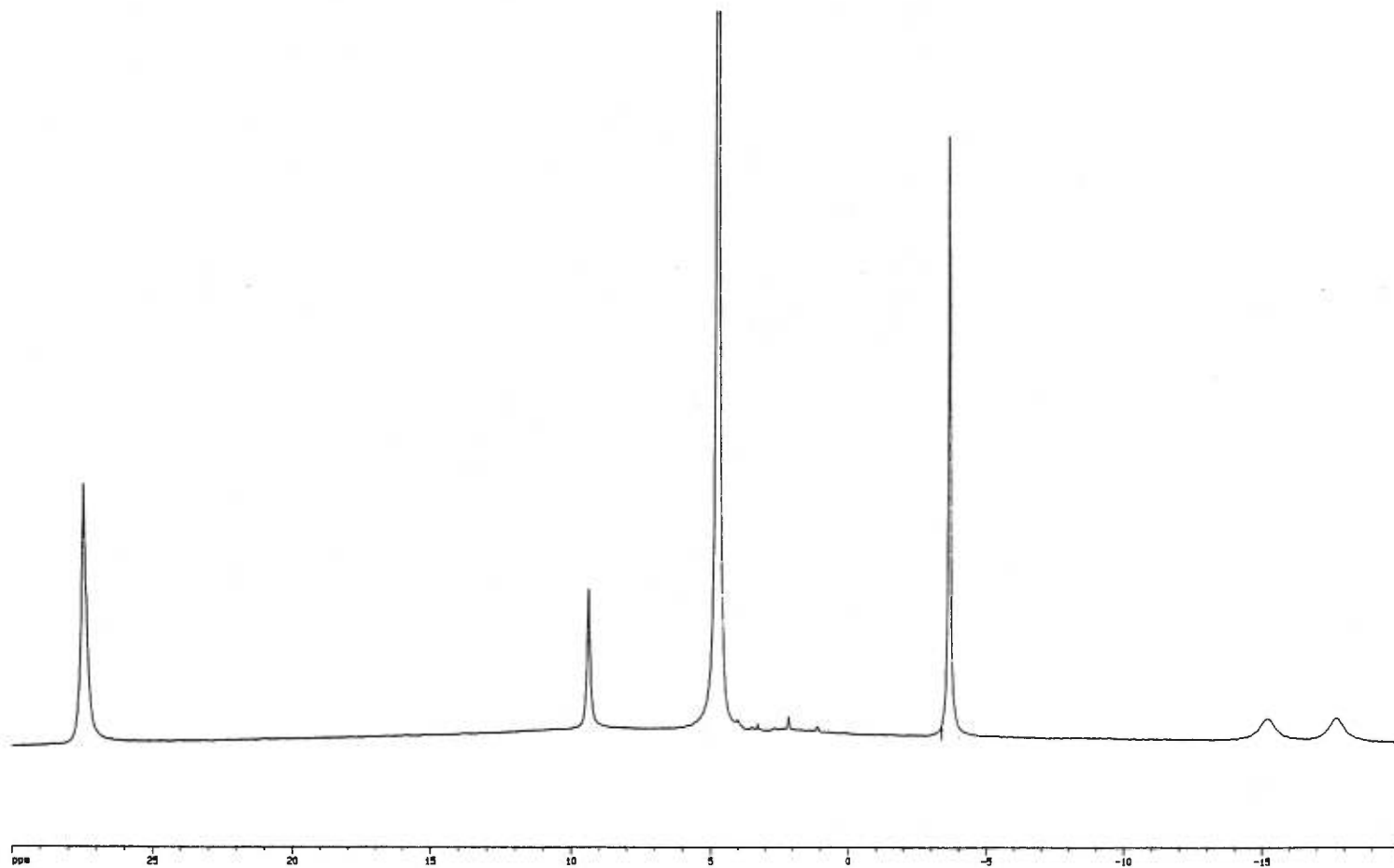
L = 2-pic



L = 3-pic

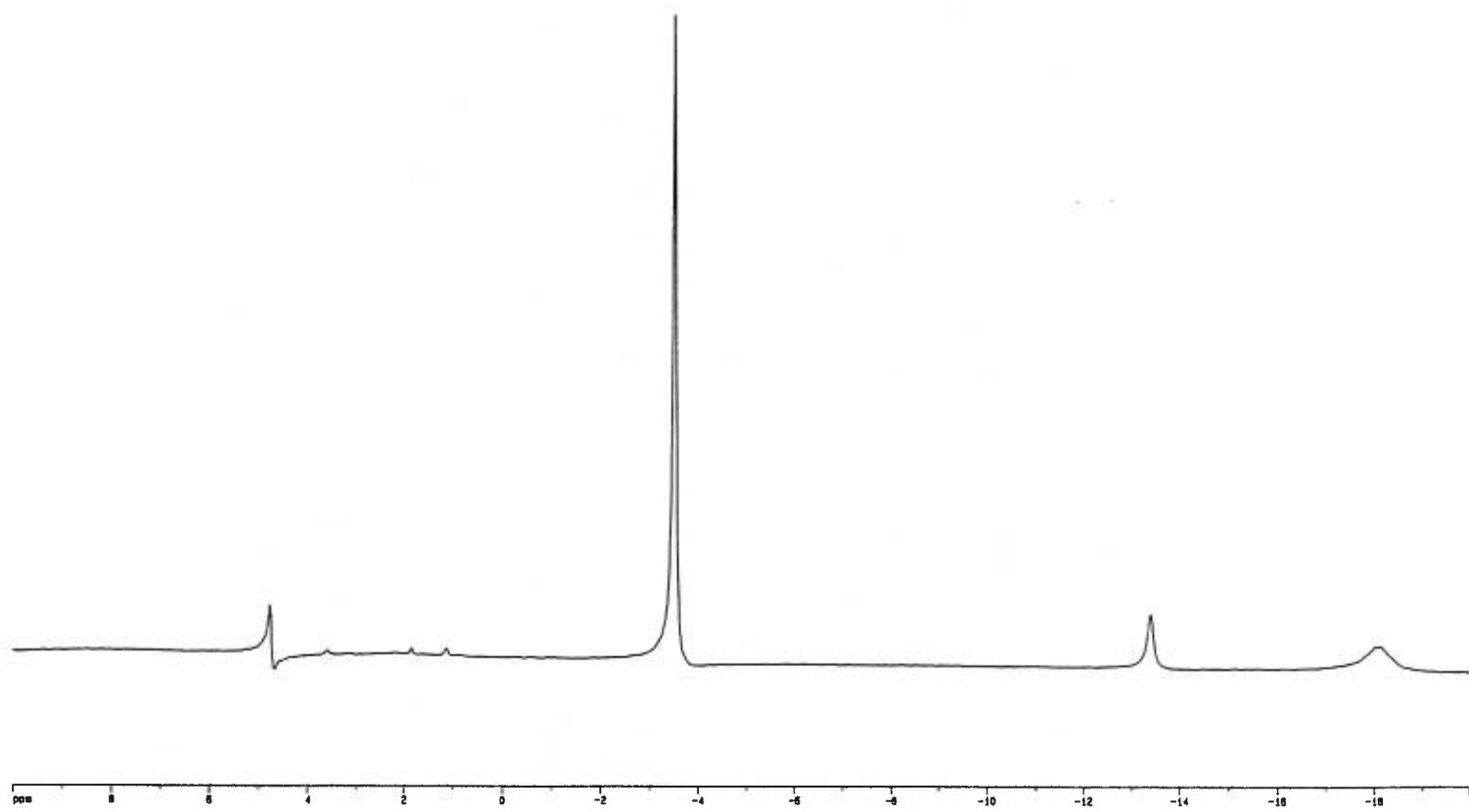


L = 4-pic



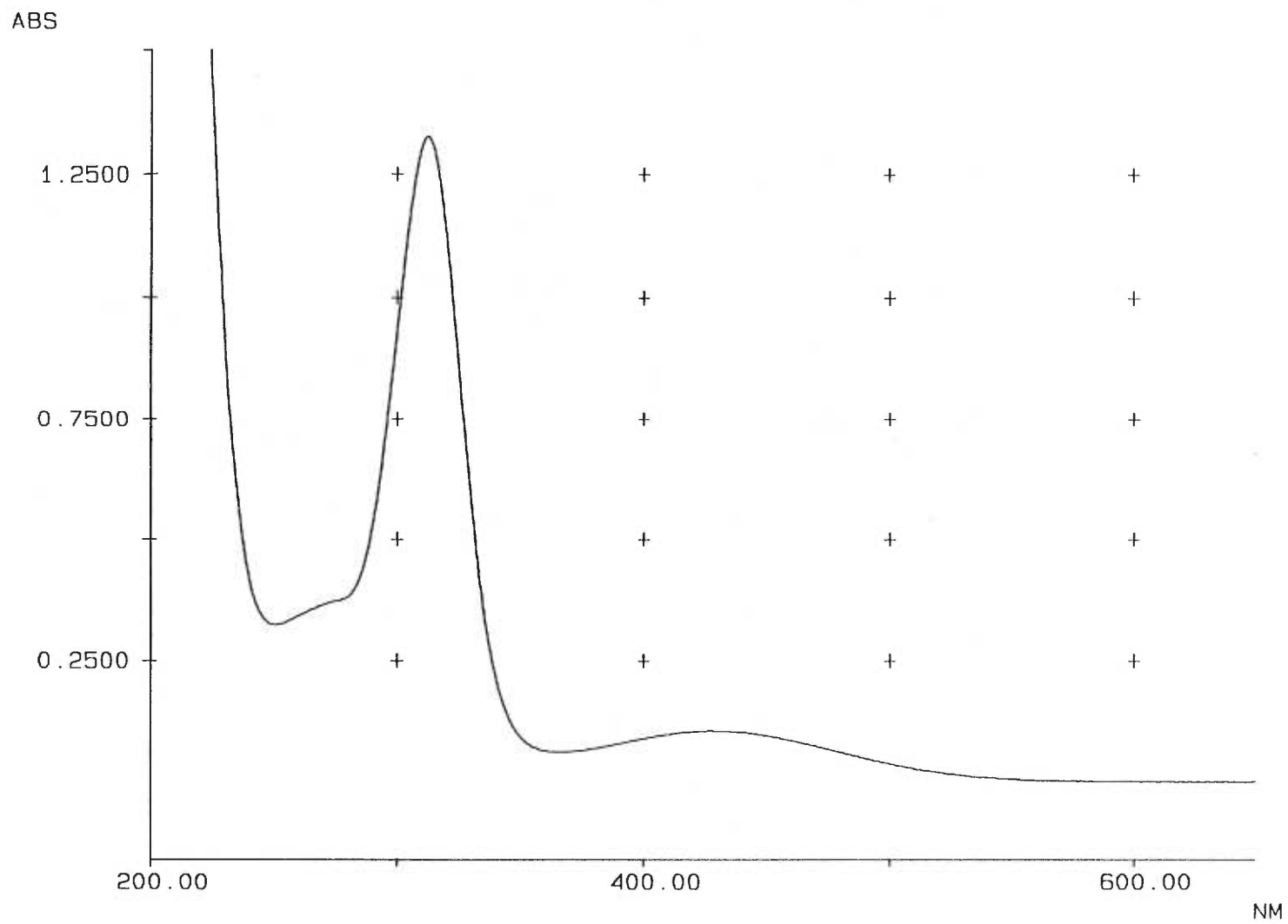
**L = 3,4-lut**



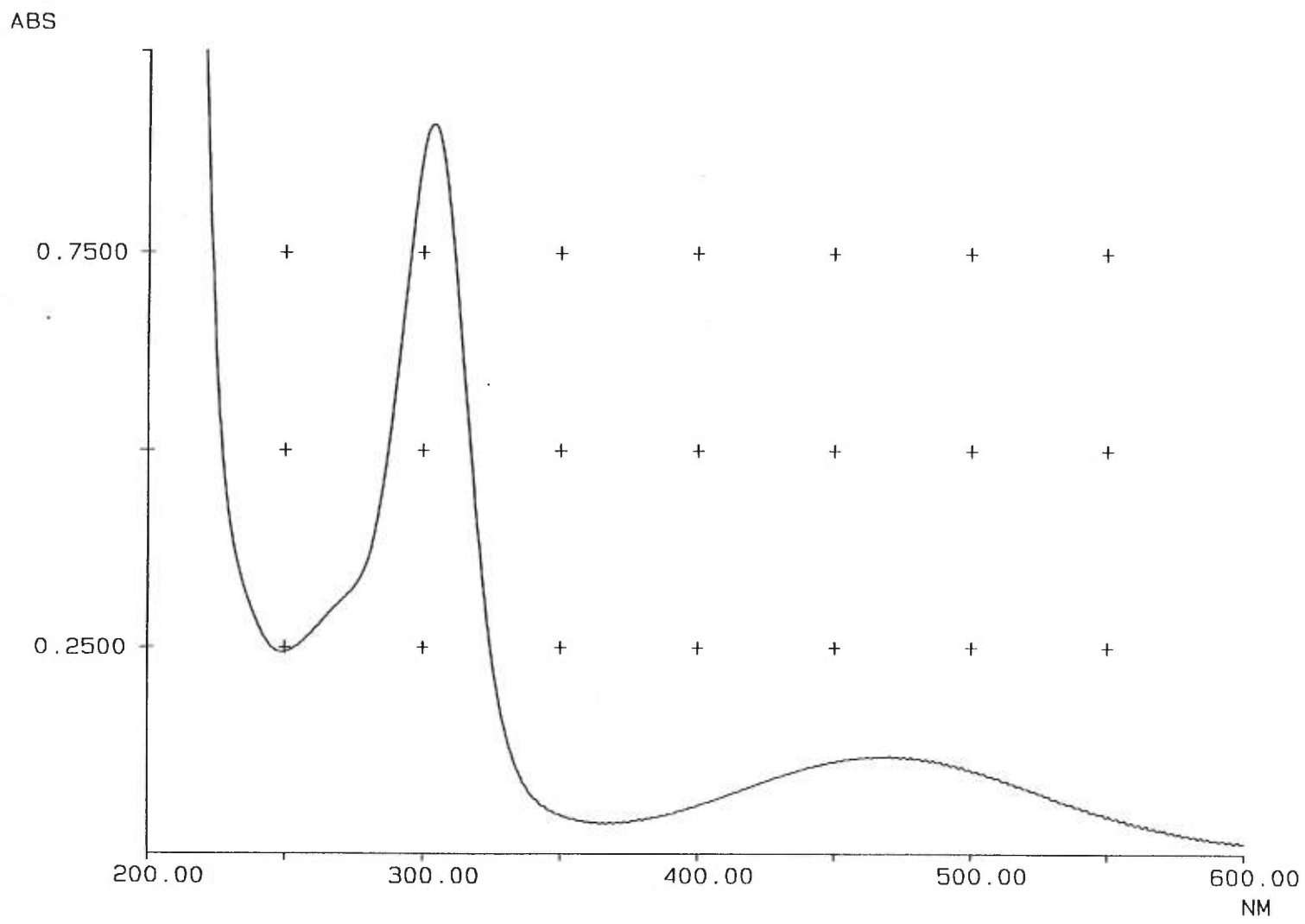


**L = 3,5-lut**

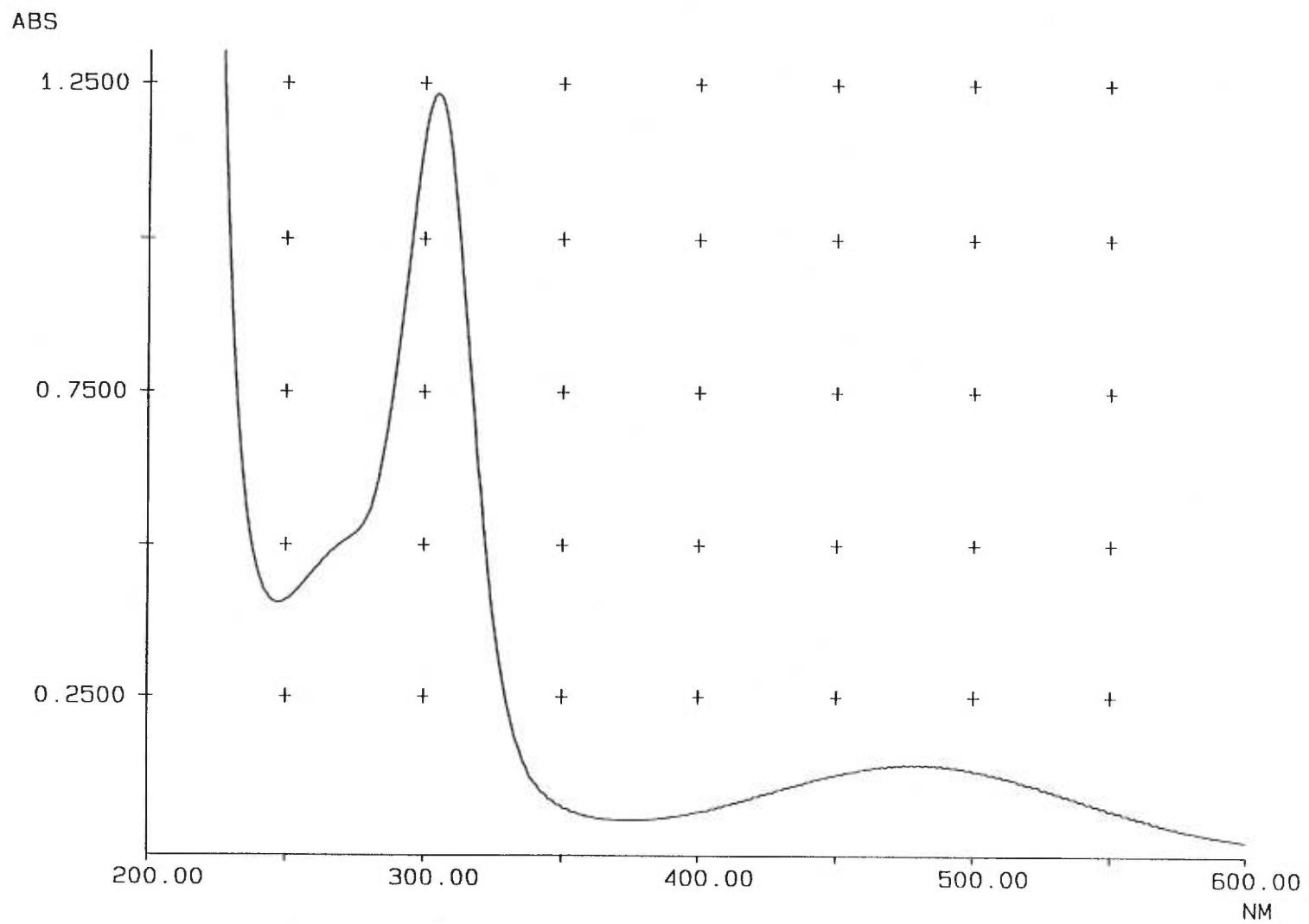
**Spectres UV-visibles des complexes  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec les imidazoles.**



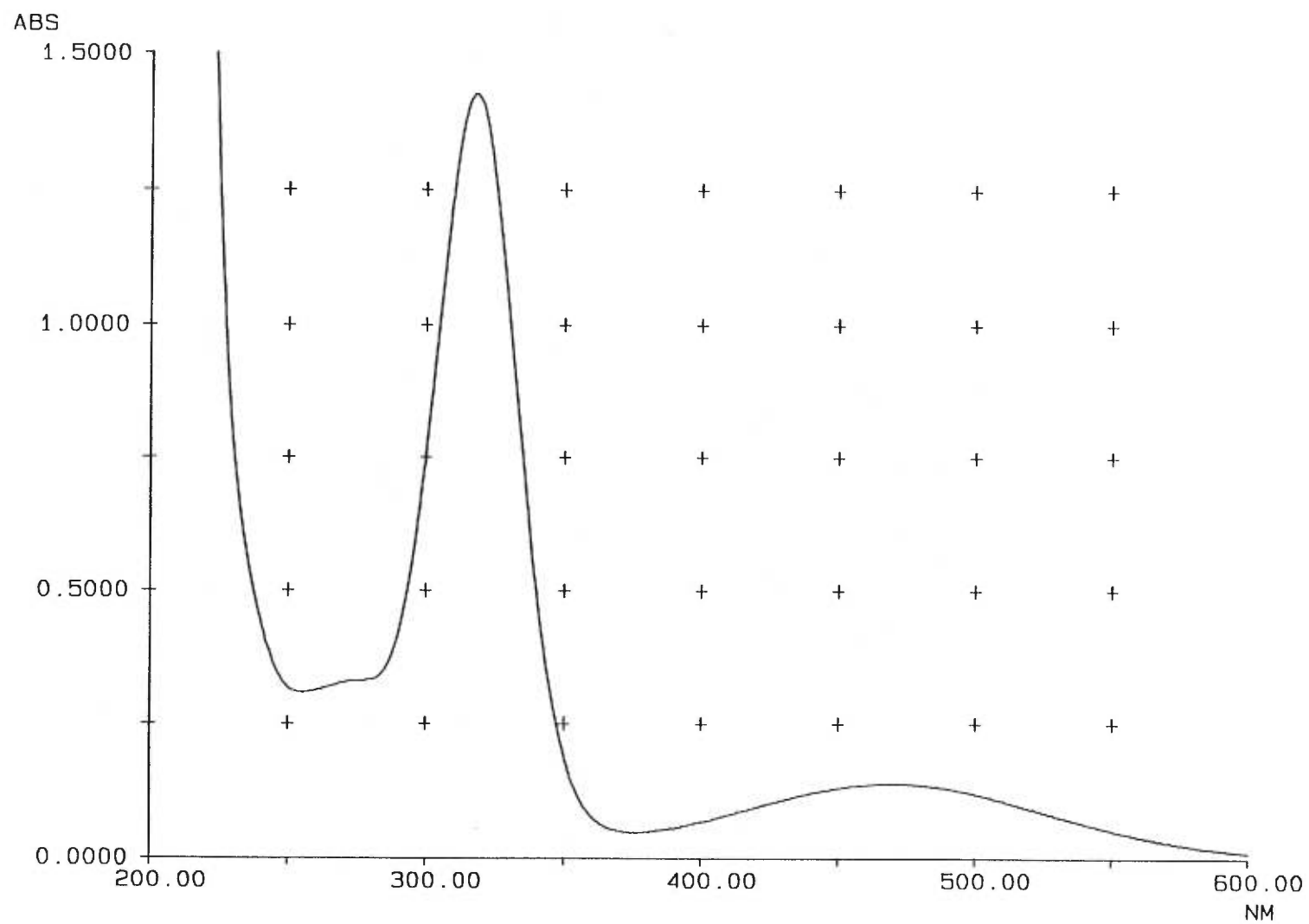
**L = 1-MeIm**



**L = 2-Melm**

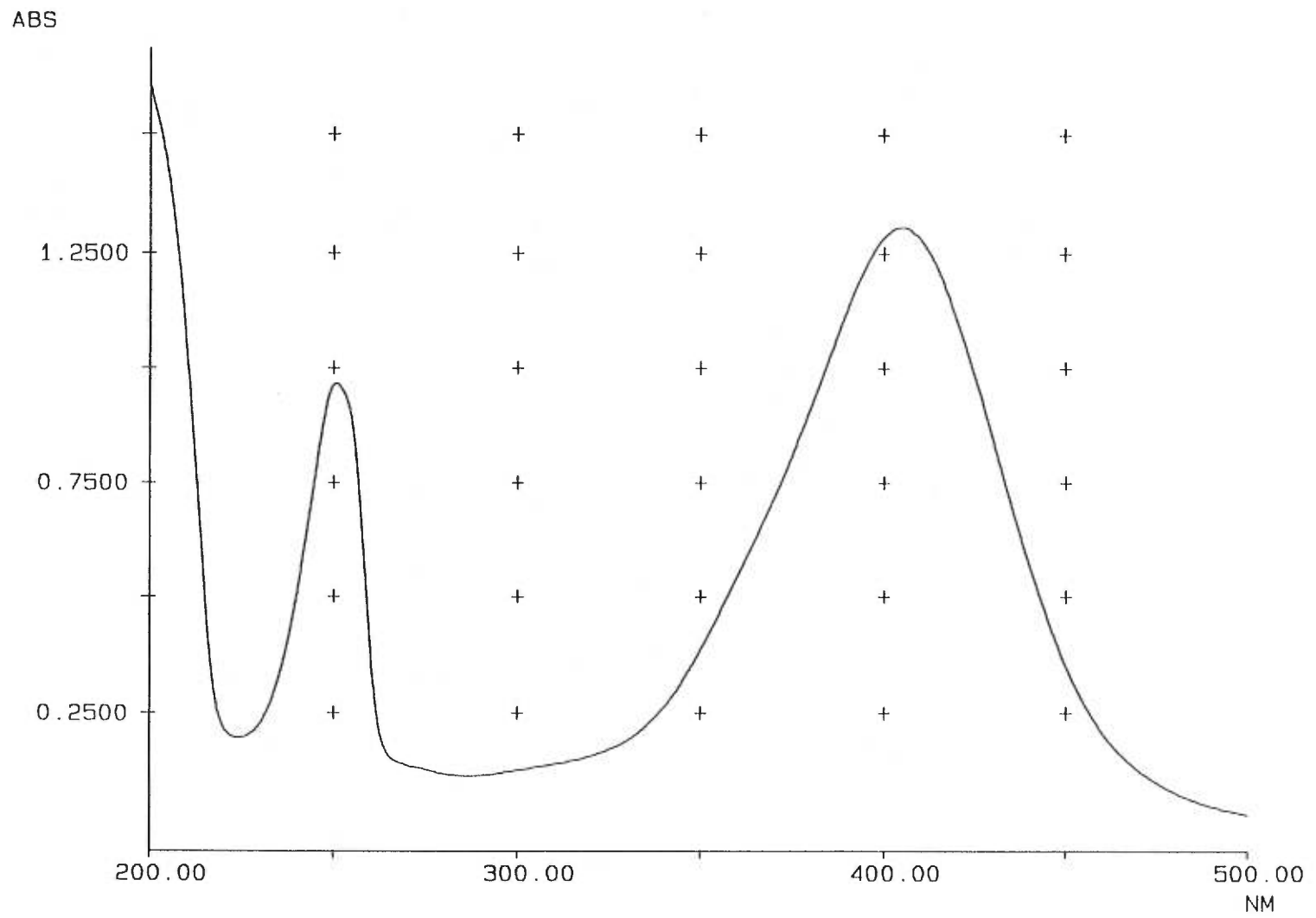


**L = 5-MeIm**



**L = 1,2-MeIm**

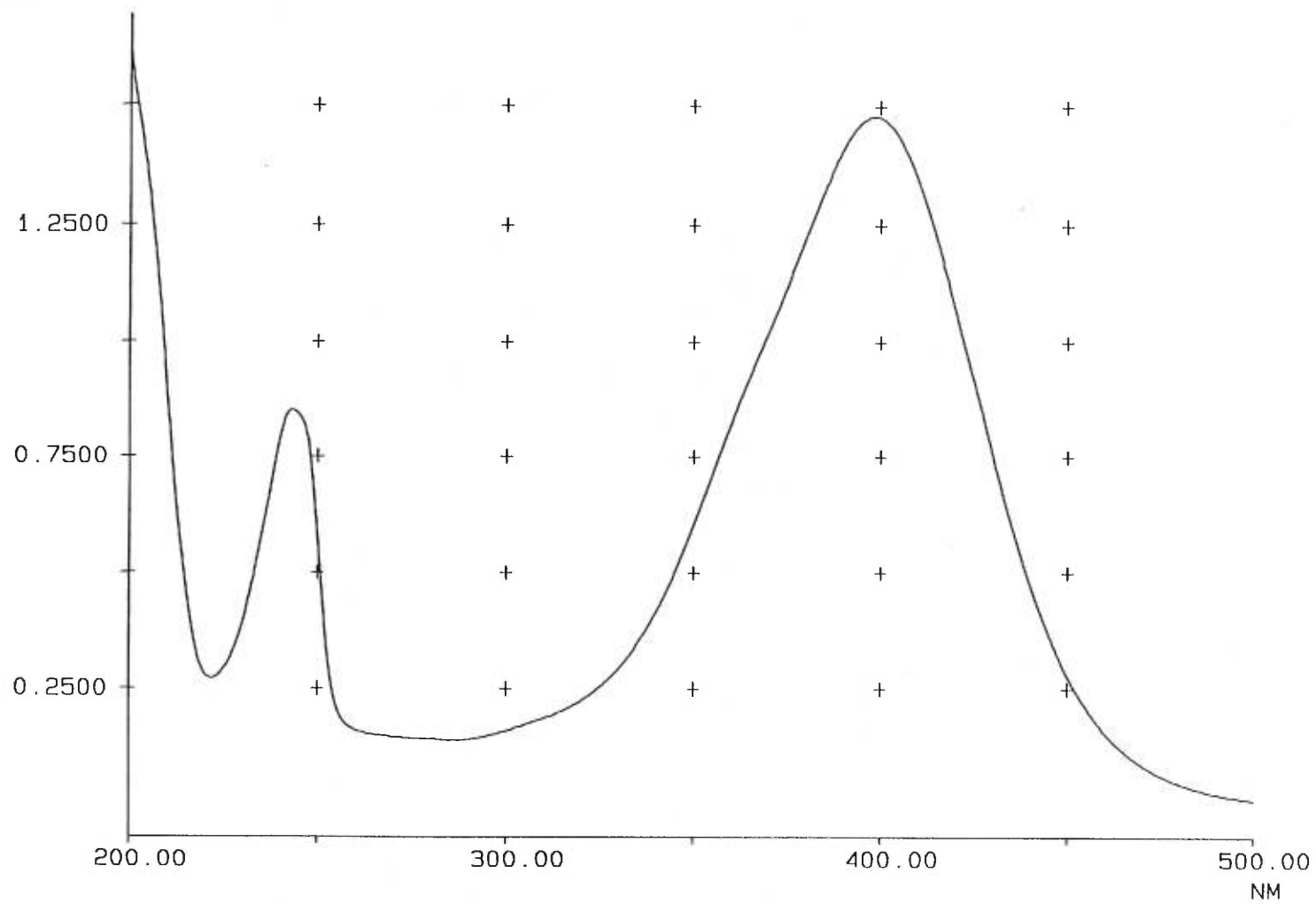
**Spectres UV-visibles des complexes de Ru(II)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  avec les pyridines.**



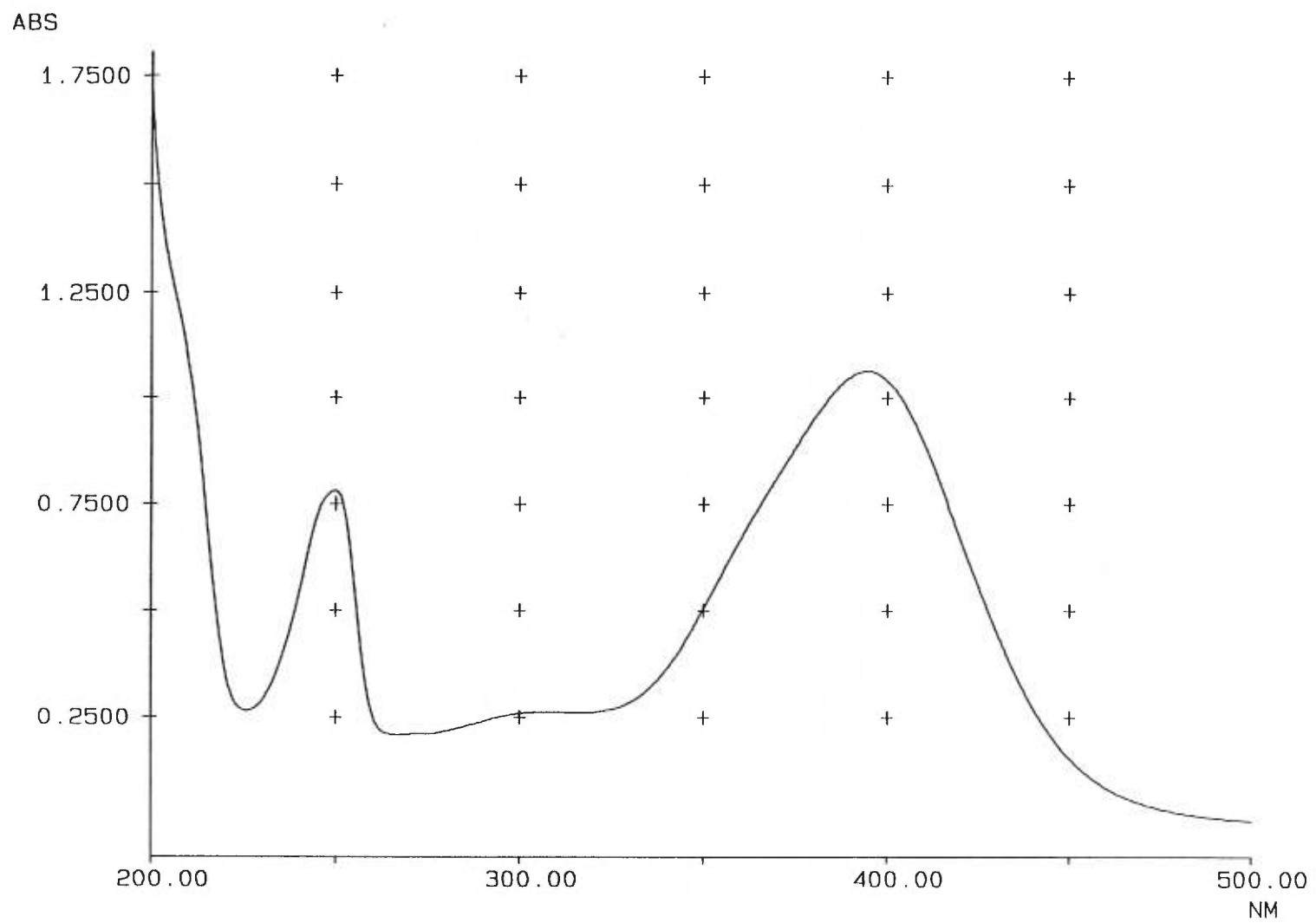
**L = 3-pic**



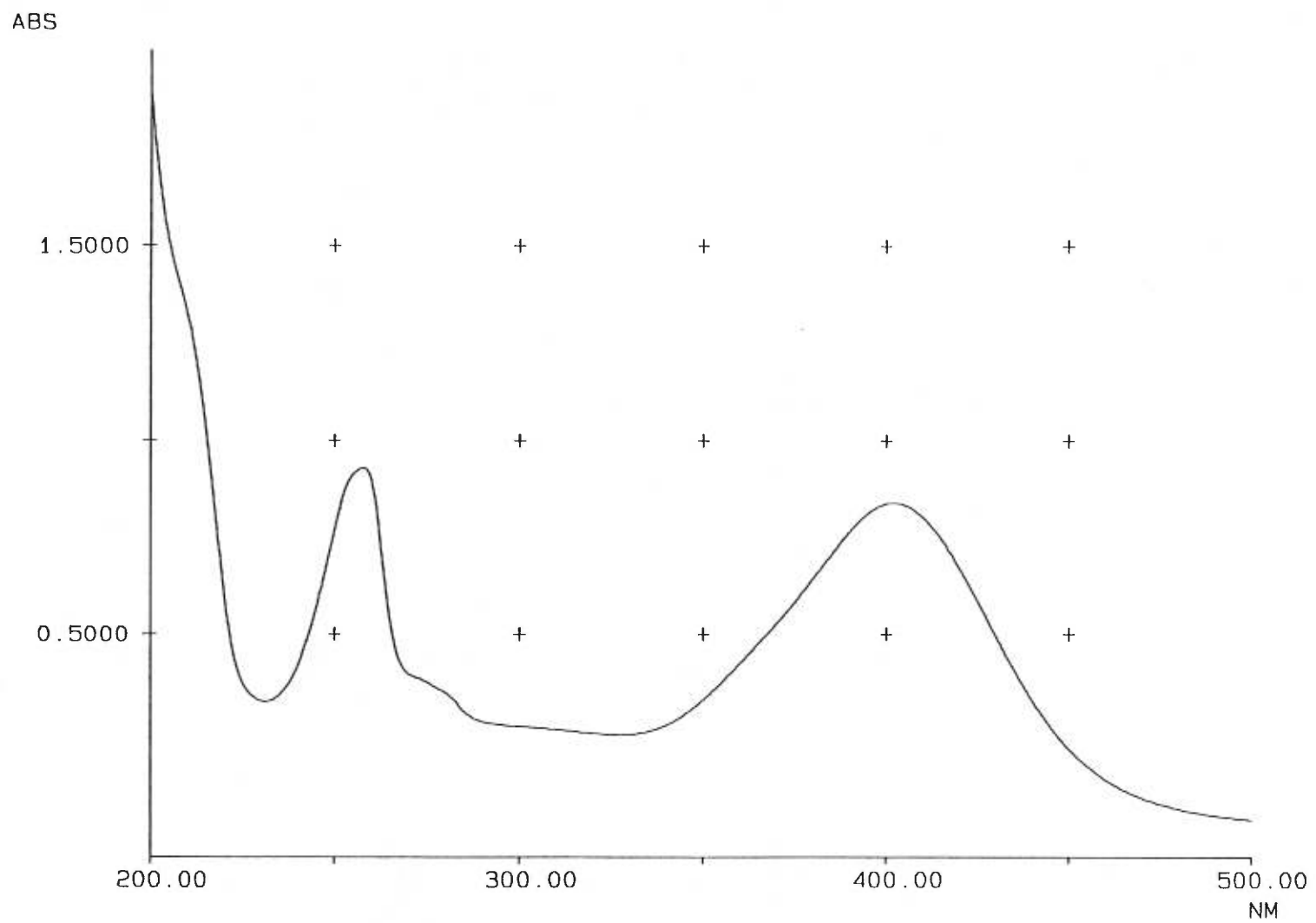
ABS



**L = 4-pic**

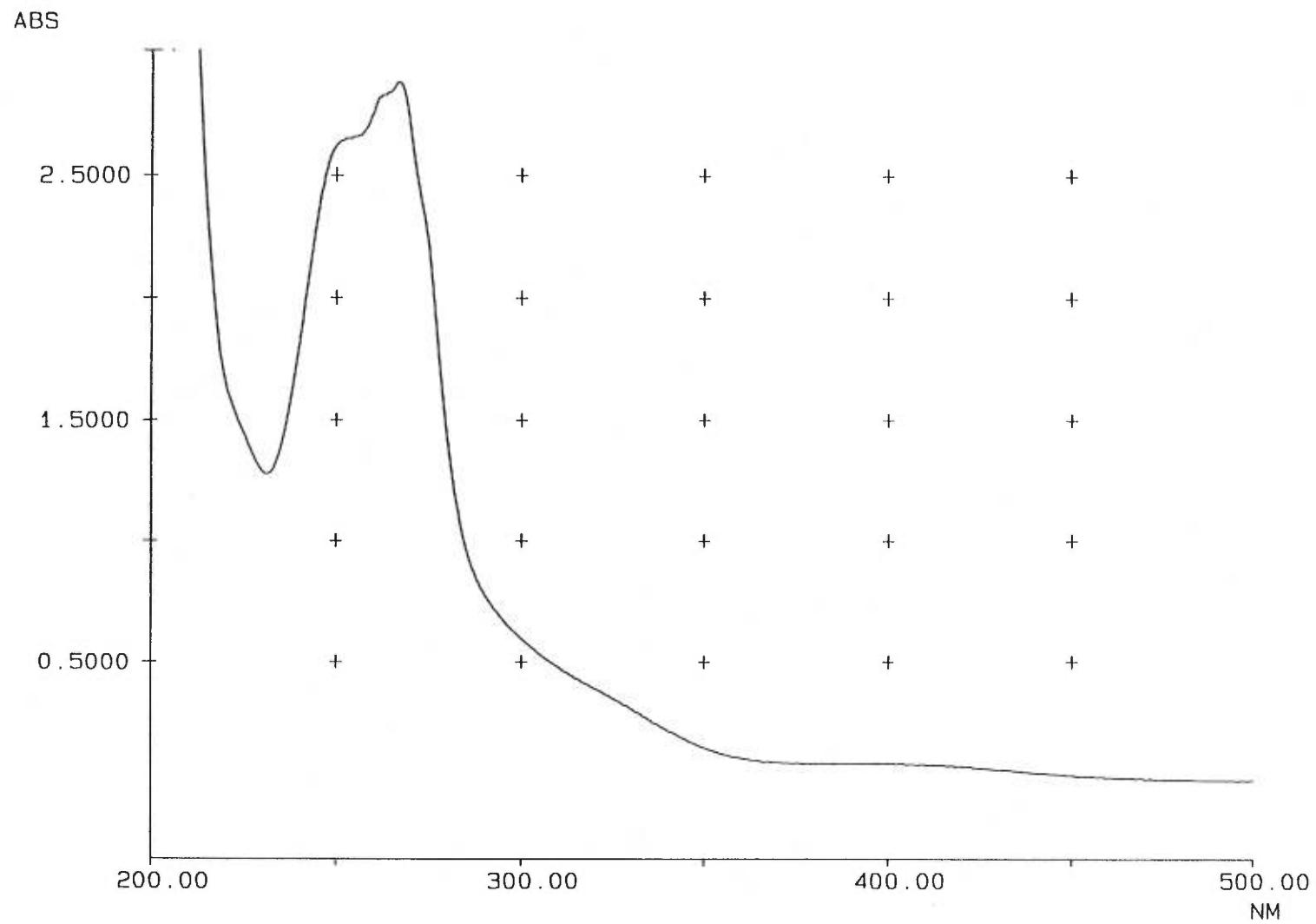


**L = 3,4-lut**

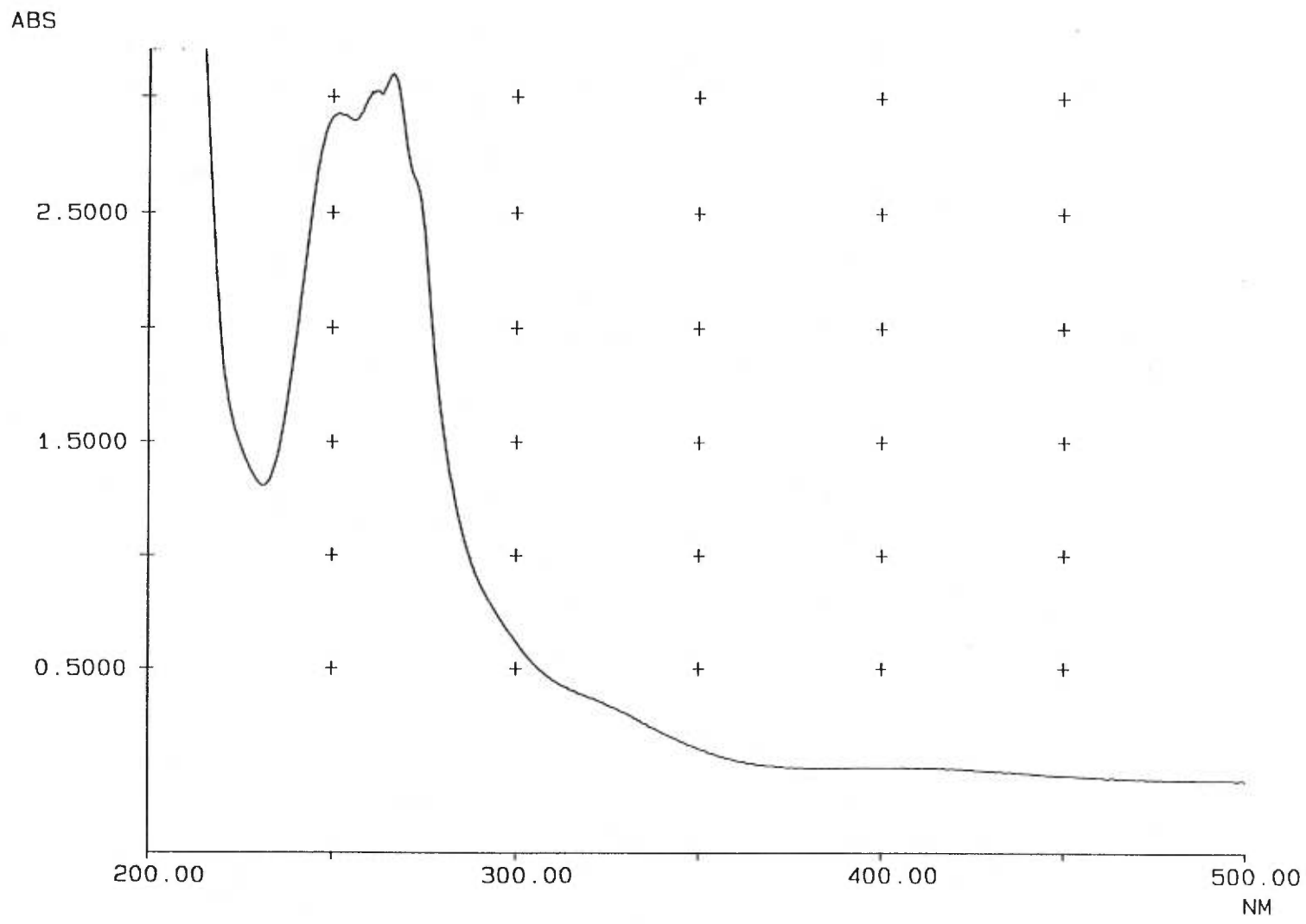


**L = 3,5-lut**

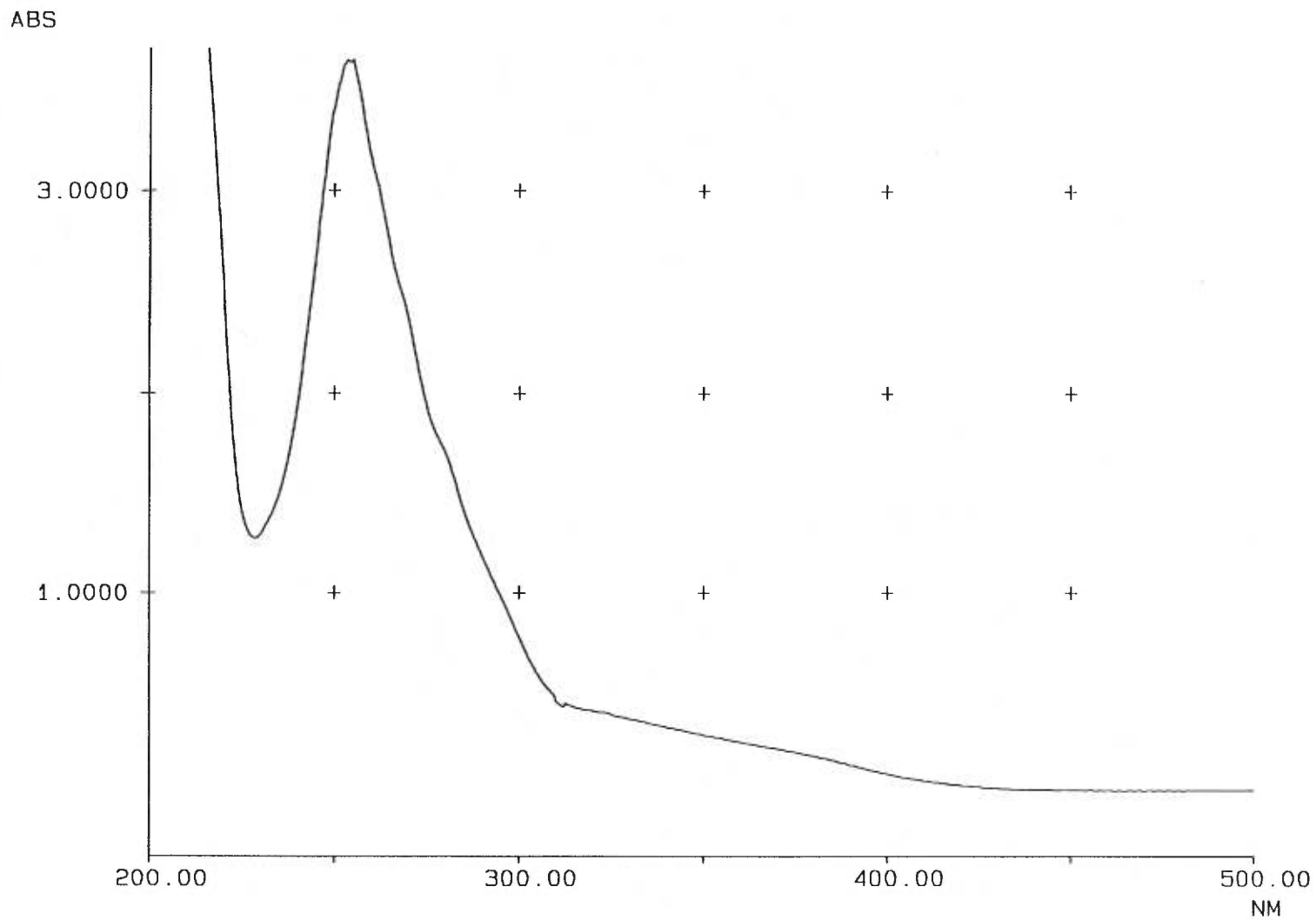
**Spectres UV-visibles des complexes de Ru(III)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  avec les pyridines.**



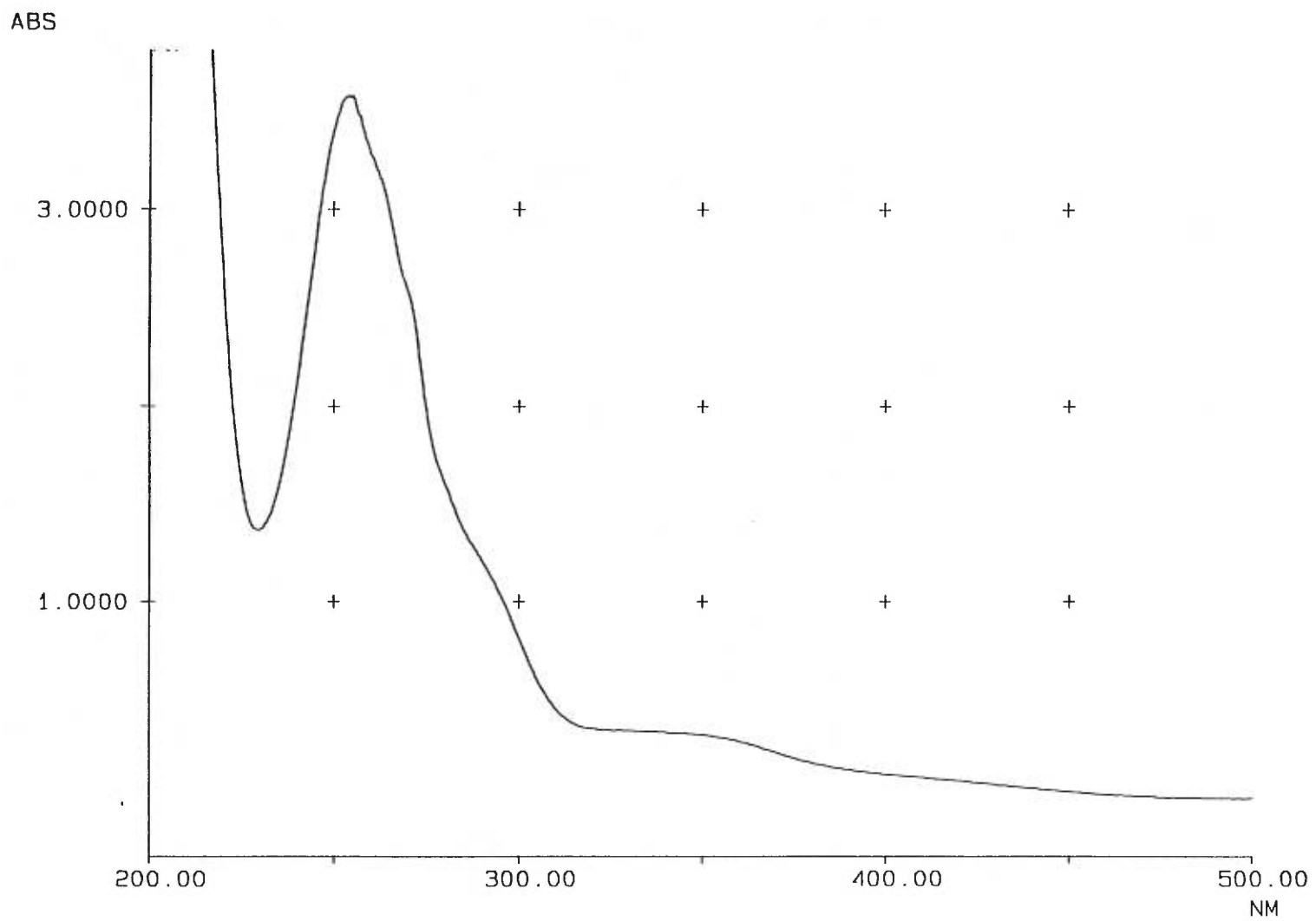
L = 2-pic



L = 3-pic

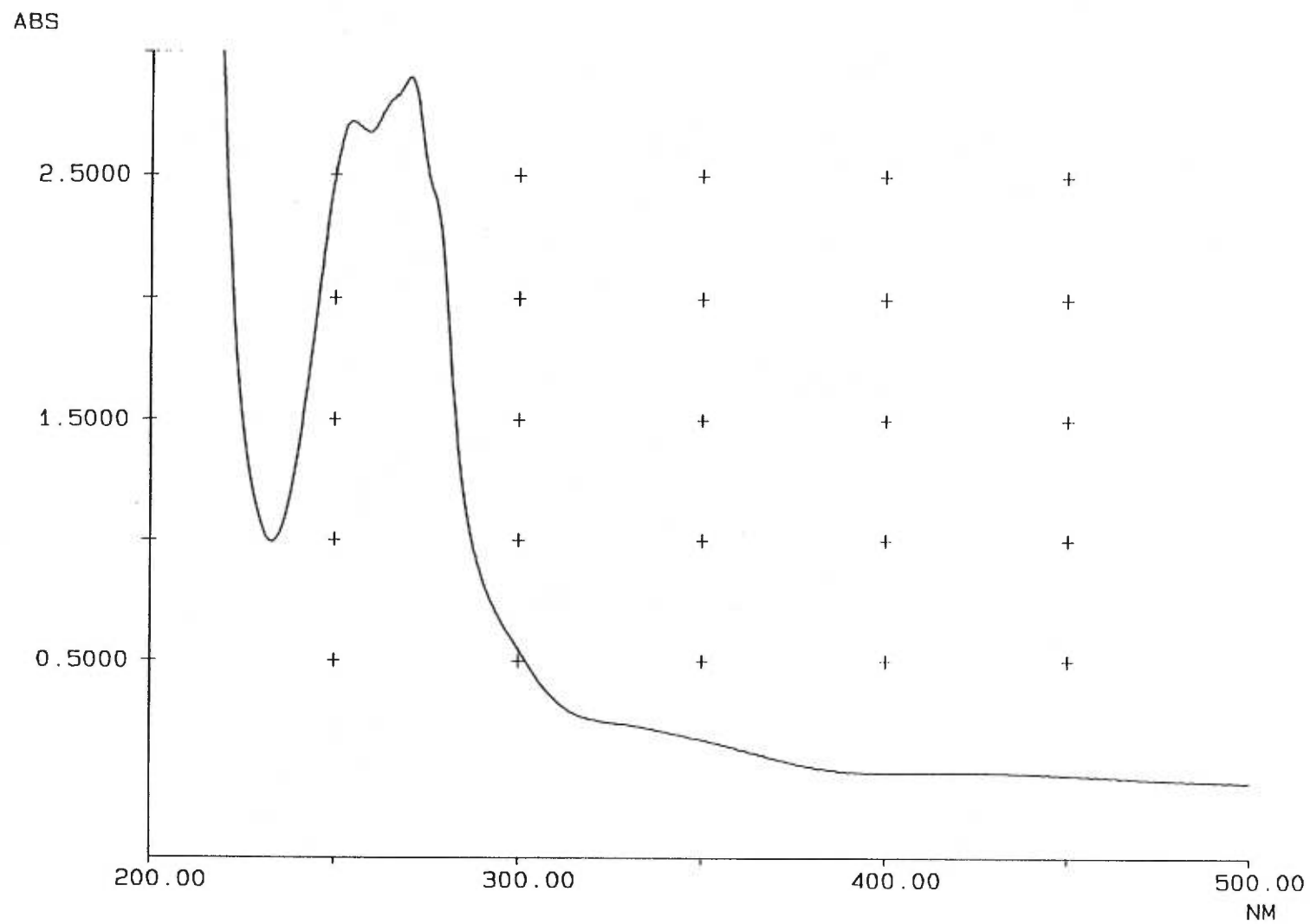


$L = 4$ -pic



**L = 3,4-lut**





L = 3,5-lut

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur André Beauchamp, pour son support moral, ses encouragements, son support financier et pour ses précieux conseils.

Je voudrais également remercier Michel Simard et Francine Bélanger-Gariépy du service de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal, pour leurs nombreuses explications ainsi que pour leur amitié.

J'aimerais également souligner le support technique que j'ai reçu de Mme Sylvie Bilodeau, M. Robert Mayer et du Dr. Phan Viet du Centre Régional de RMN à Haut Champs, situé à l'Université de Montréal, pour l'enregistrement de spectres RMN, M. Jean Vaugois, Céline Pearson et Suzanne Bélanger pour l'enregistrement des spectres infrarouges et de Carole Savoie pour l'enregistrement des spectres UV-visibles.

Je ne peux passer sous silence la collaboration à ce projet de France Lacroix et Stéfanie Hénault dans le cadre de leur projet-terme ainsi que tous les étudiants, passés et présents, des groupes de recherche des professeurs François Brisse, Davit Zargarian, Christian Reber et André Beauchamp pour l'esprit de travail plaisant qui régnait au laboratoire.

Finalement, j'aimerais remercier ma femme Janick Legault, mes parents Normand et Aline Leduc ainsi que tous ceux qui m'ont toujours encouragé durant mes études.