

2m11.2986.9

Université de Montréal

**ÉTUDE PAR RMN  $^1\text{H}$  DE COMPLEXES PARAMAGNÉTIQUES AMMINES DE  
RUTHÉNIUM(III) CONTENANT DES PYRIDINES**

par

Guillaume Chassé

Département de chimie  
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des Études Supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès Science (M.Sc.)

en chimie

Novembre 2001

© Guillaume Chassé, 2002



QD

3

UB4

2002

v.029

7

0

Université de Montréal  
Faculté des Études Supérieures

Ce mémoire intitulé :

**ÉTUDE PAR RMN  $^1\text{H}$  DE COMPLEXES PARAMAGNÉTIQUES AMMINES DE  
RUTHÉNIUM(III) CONTENANT DES PYRIDINES**

présenté par

Guillaume Chassé

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Christian Reber	..... :	Président rapporteur
André L. Beauchamp	..... :	Directeur de recherche
Davit Zargarian	..... :	Membre du jury

Mémoire accepté le : .....

*« Le Dieu qui a fait le monde et tout ce qui s'y trouve, étant le Seigneur du ciel et de la terre, n'habite pas dans des temples faits de main d'homme; il n'est pas servi par des mains humaines, comme s'il avait besoin de quoi que ce soit, lui qui donne à tous la vie, la respiration, et toutes choses. Il a fait que tous les hommes, sortis d'un seul sang, habitent sur toute la surface de la terre, ayant déterminé la durée des temps et les bornes de leur demeure; il a voulu qu'ils cherchent le Seigneur, et qu'ils s'efforcent de le trouver en tâtonnant, bien qu'il ne soit pas loin de chacun de nous, car en lui nous avons la vie, le mouvement et l'être. »*

Actes 17 : 24-28

*« Confie-toi en l'Éternel de tout ton cœur, et ne t'appuie pas sur ta sagesse; reconnais-le dans toutes tes voies, et il aplanira tes sentiers. Ne sois pas sage à tes propres yeux, crains l'Éternel, et détourne-toi du mal... »*

Proverbes 3 : 5-7

*« Pour moi, je regarderai vers l'Éternel, je mettrai mon espérance dans le Dieu de mon salut; mon Dieu m'exaucera. »*

Michée 7 : 7

## SOMMAIRE

Des complexes paramagnétiques de type *cis*- et *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})(\text{L}')^n]^{n+}$ , avec divers ligands  $\text{L}'$  en position *cis* et *trans* de la pyridine, ont été synthétisés et leurs propriétés spectroscopiques ont été examinées. Les déplacements chimiques de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  ont été étudiés afin d'évaluer l'influence de la stéréochimie ainsi que des variations du ligand  $\text{L}'$ . On a pu observer que les positions *mé*ta et *para* de la pyridine sont particulièrement sensibles au caractère donneur – accepteur  $\pi$  du ligand  $\text{L}'$ . Certaines tendances ont également été observées pour les protons *ortho*, qui sont plus sensibles aux effets dipolaires. De plus, il a été observé que la méthylation aux positions *mé*ta et *para* de la pyridine engendre des légères variations de déplacements chimiques chez certains autres signaux. Les résultats obtenus suggèrent l'importance de la délocalisation de l'électron non-pairé à travers le système  $\pi$  de la pyridine. De façon générale, les isomères *cis* montrent une inversion des tendances par rapport aux isomères *trans* correspondants.

D'autres complexes ammines de Ru(II) et de Ru(III) contenant des pyridines ont également été synthétisés et étudiés par RMN  $^1\text{H}$  afin d'examiner l'influence des ligands accessoires sur les déplacements chimiques de la pyridine. On observe parfois, chez ces complexes, un comportement nettement différent de celui des complexes chlorés analogues. Il semble que cela soit dû à des différences dans l'orientation de l'axe magnétique principal des complexes. Certaines données ont aussi été obtenues en RMN  $^1\text{H}$  avec d'autres ligands que la pyridine (nitriles, imidazoles, purines et thioéthers), bien que ceux-ci ne présentent pas des tendances aussi claires.

Au cours de ce projet, on a pu noter qu'il existe une influence significative du solvant sur les déplacements chimiques dans les composés paramagnétiques, causant des variations pouvant parfois aller jusqu'à 10 ppm. Par ailleurs, on a pu établir que le complexe  $[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$  préparé par Chatt *et al.* est l'isomère *méridional*, contrairement à ce qui a été proposé dans la littérature. De plus, trois structures cristallographiques ont été obtenues, celles des composés *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *cis*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$  et *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$ .

Mots clés : RMN  $^1\text{H}$ , paramagnétisme, déplacement chimique, ruthénium, ammine, pyridine, chimie de coordination, donneur  $\pi$ , accepteur  $\pi$

## SUMMARY

A number of paramagnetic complexes *cis*- and *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>n+</sup>, with varied L' ligands *cis* and *trans* relative to the pyridine type ligand, have been synthesised and their spectroscopic properties been examined. <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of the pyridine have been investigated in order to examine the influence of stereochemistry and of L' ligand variations. *Meta* and *para* positions on the pyridine are particularly sensitive to the π donor – acceptor character of the L' ligand. Some tendencies have also been observed for *ortho* protons, which are more prone to dipolar effects. Furthermore, methylation at both *meta* and *para* positions on the pyridine generates some slight variations on other chemical shifts. These results suggest the importance of delocalization of unpaired electron through the π system of pyridine. Tendencies are generally inverted when comparing corresponding *cis* and *trans* isomers.

Other ammine complexes of Ru(II) and Ru(III) containing pyridines have also been synthesised and studied by <sup>1</sup>H NMR in order to examine the influence of accessory ligands on pyridine chemical shifts. The behaviour of such complexes is sometimes significantly different from that of analogous chloro complexes. This seems to be due to differences in the orientation of the principal magnetic axis. Preliminary results have been obtained on <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of ligands other than pyridine (nitriles, imidazoles, purines and thioethers) in similar Ru(III) complexes, although these do not exhibit very sharp tendencies.

Throughout this project, a significant influence of the solvent on chemical shifts of paramagnetic compounds has been observed, causing variations of up to 10 ppm. Upon reproduction of Chatt *et al.*'s synthesis of [RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>], a more detailed analysis of the complex has shown it to be the *meridional* isomer, despite what has been proposed in the literature. Finally, it has been possible to determine three crystallographic structures, those of *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> complexes.

Key words : <sup>1</sup>H NMR, paramagnetism, chemical shift, ruthenium, ammine, pyridine, coordination chemistry, π donor, π acceptor

## TABLE DES MATIÈRES

Sommaire .....	iv
Table des matières .....	vi
Liste des tableaux .....	x
Liste des figures.....	xiv
Liste des abréviations .....	xvi
1. Introduction.....	1
1.1. Historique et généralités .....	1
1.2. Utilisation biomédicale des complexes de Ru(III) .....	2
1.3. Problématique.....	4
1.4. Études antérieures de RMN <sup>1</sup> H sur des complexes paramagnétiques .....	5
1.5. Objectifs et étendue du projet.....	6
1.6. Organisation du présent mémoire.....	7
2. Théorie .....	8
2.1. RMN <sup>1</sup> H des complexes paramagnétiques.....	8
2.1.A Déplacement isotrope .....	8
2.1.B Relaxation .....	11
3. Partie expérimentale.....	14
3.1. Réactifs et appareils.....	14
3.2. Paramètres RMN <sup>1</sup> H .....	14
3.3. Diffraction des rayons X.....	15
3.3.A Structure de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	15
3.3.B Structure de <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	17
3.3.C Structure de <i>fac</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	18
3.4. Préparation des complexes.....	20
3.4.A Synthèse des précurseurs .....	20
3.4.B Synthèse des complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)SO <sub>4</sub> ]Cl.....	20
3.4.C Synthèse des complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)X]X <sub>2</sub> .....	21
3.4.D Synthèse des complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> .....	23
3.4.E Synthèse des complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)(L')] <sup>3+</sup> .....	23

3.4.F	Synthèse des complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)X]X <sub>2</sub> .....	24
3.4.G	Synthèse des complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> .....	25
3.4.H	Synthèse des complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)(L')] <sup>3+</sup> .....	26
3.4.I	Synthèse des complexes de type <i>fac</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Py) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> (où n = 2, 3)....	27
3.4.J	Synthèse des complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> (où n = 2, 3) ...	28
3.4.K	Synthèse des complexes de type <i>trans</i> -[RuX(NH <sub>3</sub> )(py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	29
3.4.L	Synthèse du complexe <i>mer</i> -[RuBr <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ] .....	30
4.	Complexes <i>trans</i> -tétraammine .....	31
4.1.	Complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)X] <sup>n+</sup> .....	31
4.1.A	Synthèse .....	31
4.1.B	Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	32
4.1.C	Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	35
4.2.	Complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> .....	38
4.2.A	Synthèse .....	38
4.2.B	Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	39
4.2.C	Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	40
4.2.D	Structure de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	41
4.3.	Complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)(L')] <sup>3+</sup> .....	46
4.3.A	Synthèse .....	46
4.3.B	Détermination du pK <sub>a</sub> de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	47
4.3.C	Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	48
4.3.D	Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	50
4.4.	Influence des ligands <i>trans</i> sur les déplacements chimiques de la pyridine.....	53
4.4.A	Les protons <i>mé</i> ta et <i>para</i> .....	54
4.4.B	Les protons <i>ortho</i> .....	63
4.4.C	Les protons méthyles.....	65
5.	Complexes <i>cis</i> -tétraammine.....	68
5.1.	Complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)X]X <sub>2</sub> .....	68
5.1.A	Synthèse .....	68
5.1.B	Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	69
5.1.C	Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	69



5.2. Complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> .....	70
5.2.A Synthèse .....	70
5.2.B Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	70
5.2.C Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	70
5.2.D Structure de <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	71
5.3. Complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)(L')] <sup>3+</sup> .....	76
5.3.A Synthèse .....	76
5.3.B Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	77
5.3.C Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	78
5.4. Complexes de type <i>fac</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Py) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> (où n = 2, 3) .....	82
5.4.A Synthèse .....	82
5.4.B Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	83
5.4.C Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	85
5.4.D Structure de <i>fac</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	87
5.5. Influence des ligands <i>cis</i> sur les déplacements chimiques de la pyridine .....	92
6. Autres complexes de Ru(III) .....	98
6.1. Complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> (où n = 2, 3) .....	98
6.1.A Synthèse .....	98
6.1.B Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	99
6.1.C Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	100
6.2. Complexes de type <i>trans</i> -[RuX(NH <sub>3</sub> )(py) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	102
6.2.A Synthèse .....	102
6.2.B Spectroscopies infrarouge et UV-visible .....	103
6.2.C Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	104
6.3. Complexes de type <i>mer</i> -[RuX <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ] .....	108
6.3.A Synthèse .....	108
6.3.B Spectroscopies infrarouge, Raman et UV-visible .....	109
6.3.C Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	111
6.4. Influence du grand nombre de ligands pyridine sur les déplacements chimiques de celle-ci .....	114

7.	Discussion.....	116
7.1.	Déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes de Ru(II).....	116
7.1.A	Complexes ammines de Ru(II).....	116
7.1.B	Complexes neutres de Ru(II).....	118
7.2.	Déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes de Ru(III).....	120
7.2.A	Influence des ligands en position <i>cis</i> et <i>trans</i> .....	120
7.2.B	Influence des ligands accessoires (Cl vs. NH <sub>3</sub> ).....	121
7.2.C	Comparaison avec le comportement d'autres ligands.....	123
7.2.D	Effet du champ et du solvant.....	126
8.	Conclusion.....	128
	Références.....	133
	Remerciements.....	xvii
	Annexes.....	
A.	Spectres Raman des complexes <i>mer</i> -[RuX <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ].....	A-1
B.	Spectres UV-visible des complexes avec Py = py.....	B-1
C.	Spectres RMN <sup>1</sup> H des complexes avec Py = py.....	C-1
D.	Matériel supplémentaire pour la structure de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O .. .....	D-1
E.	Matériel supplémentaire pour la structure de <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	E-1
F.	Matériel supplémentaire pour la structure de <i>fac</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	F-1

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-I	Données cristallographiques pour <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O..	15
Tableau 3-II	Données cristallographiques pour <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	17
Tableau 3-III	Données cristallographiques pour <i>fac</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	19
Tableau 4-I	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)X] <sup>n+</sup> .....	33
Tableau 4-II	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN <sup>1</sup> H pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)X] <sup>n+</sup> dans D <sub>2</sub> O.....	37
Tableau 4-III	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> .....	40
Tableau 4-IV	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN <sup>1</sup> H pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> dans D <sub>2</sub> O .....	40
Tableau 4-V	Distances et angles principaux dans <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	42
Tableau 4-VI	Distances et angles des liaisons hydrogène dans <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	46
Tableau 4-VII	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(L')] <sup>n+</sup> .....	50
Tableau 4-VIII	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN <sup>1</sup> H pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(L')] <sup>n+</sup> dans D <sub>2</sub> O .....	51
Tableau 4-IX	Déplacements chimiques des nitriles en RMN <sup>1</sup> H pour les complexes de type <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(L')] <sup>n+</sup> dans D <sub>2</sub> O .....	51
Tableau 4-X	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN <sup>1</sup> H pour divers complexes de type <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(L')] <sup>n+</sup> dans D <sub>2</sub> O .....	53
Tableau 4-XI	Valeur du paramètre C <sub>B</sub> pour divers ligands étudiés.....	58
Tableau 4-XII	Différences de déplacements chimiques en position <i>para</i> de la pyridine..	66
Tableau 5-I	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>cis</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)X] <sup>2+</sup> .....	69

Tableau 5-II	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{X}]^{2+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	70
Tableau 5-III	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$ .....	71
Tableau 5-IV	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	73
Tableau 5-V	Distances et angles principaux dans $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$ .....	74
Tableau 5-VI	Distances et angles des liaisons hydrogène dans $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$ .....	76
Tableau 5-VII	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{n+}]^{n+}$ .....	78
Tableau 5-VIII	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{3+}]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	79
Tableau 5-IX	Déplacements chimiques de l'imidazole en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{3+}]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	80
Tableau 5-X	Déplacements chimiques des nitriles en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{3+}]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	81
Tableau 5-XI	Déplacements chimiques des purines en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{3+}]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	81
Tableau 5-XII	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{2+}$ .....	83
Tableau 5-XIII	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{3+}$ .....	84
Tableau 5-XIV	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{2+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	85
Tableau 5-XV	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	86
Tableau 5-XVI	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ de $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$ dans divers solvants.....	86
Tableau 5-XVII	Distances et angles principaux dans $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$ .....	88
Tableau 5-XVIII	Angles de torsion principaux dans $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$ .....	89

Tableau 5-XIX	Distances et angles des liaisons hydrogène dans <i>fac</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$ .....	91
Tableau 5-XX	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour divers complexes de type <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L})]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	92
Tableau 6-I	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{2+}$ .....	100
Tableau 6-II	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{3+}$ .....	100
Tableau 6-III	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{2+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	101
Tableau 6-IV	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	102
Tableau 6-V	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$ .....	103
Tableau 6-VI	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	104
Tableau 6-VII	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	105
Tableau 6-VIII	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ de <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$ dans divers solvants.....	106
Tableau 6-IX	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ de <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{3+}$ dans divers solvants.....	107
Tableau 6-X	Bandes observées par spectroscopies infrarouge et Raman pour <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$ et <i>mer</i> - $[\text{RuBr}_3(\text{py})_3]$ .....	110
Tableau 6-XI	Bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type <i>mer</i> - $[\text{RuX}_3(\text{L})_3]$ .....	110
Tableau 6-XII	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour les complexes de type <i>mer</i> - $[\text{RuX}_3(\text{py})_3]$ dans $\text{CDCl}_3$ .....	112
Tableau 6-XIII	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ de <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$ dans divers solvants .....	113
Tableau 6-XIV	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour divers complexes de type <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	115

Tableau 7-I	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour divers complexes ammines de Ru(II) dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	117
Tableau 7-II	Déplacements chimiques de la pyridine en RMN $^1\text{H}$ pour divers complexes halogénés de Ru(II) dans $\text{CDCl}_3$ .....	119
Tableau 7-III	Déplacements chimiques des nitriles en RMN $^1\text{H}$ pour divers complexes de type $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{RCN})]^{3+}$ dans $\text{D}_2\text{O}$ .....	124

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Complexes de Ru ayant des propriétés électroniques intéressantes.....	2
Figure 1-2	Familles de complexes de Ru(III) déjà étudiées par RMN $^1\text{H}$ .....	5
Figure 2-1	Schéma du système d'axe utilisé dans les équations (3) et (5).....	9
Figure 2-2	Relation entre $T_{1e}$ et la largeur des raies observées en RMN.....	12
Figure 4-1	Spectre UV-visible de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)I]I <sub>2</sub> .....	34
Figure 4-2	Spectres RMN $^1\text{H}$ de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)Cl]Cl <sub>2</sub> et de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (4-pic)Cl]Cl <sub>2</sub> .....	35
Figure 4-3	Spectre RMN $^1\text{H}$ de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)F] <sup>2+</sup> .....	36
Figure 4-4	Vue ORTEP du cation <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> .....	42
Figure 4-5	Vue ORTEP de la maille du composé <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O en projection selon l'axe crystallographique <i>a</i> .....	44
Figure 4-6	Vue ORTEP de la maille du composé <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O en projection selon l'axe crystallographique <i>b</i> .....	45
Figure 4-7	Spectres UV-visible de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(H <sub>2</sub> O)] <sup>3+</sup> à divers pH .....	47
Figure 4-8	Détermination du pKa de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(H <sub>2</sub> O)] <sup>3+</sup> .....	48
Figure 4-9	Spectres RMN $^1\text{H}$ de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(MeCN)] <sup>3+</sup> et de <i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)(PhCN)] <sup>3+</sup> .....	52
Figure 4-10	Plage de déplacements chimiques de la pyridine dans la série de complexes <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)L] <sup>n+</sup> .....	54
Figure 4-11	Schéma du système d'axe utilisé pour décrire les orbitales métalliques....	56
Figure 4-12	Relation entre le paramètre C <sub>B</sub> et le déplacement chimique des protons <i>para</i> dans les complexes <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)L] <sup>n+</sup> .....	58
Figure 4-13	Relation entre le paramètre C <sub>B</sub> et le déplacement chimique des protons <i>méta</i> dans les complexes <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)L] <sup>n+</sup> .....	59
Figure 4-14	Schéma de l'ordre des orbitales t <sub>2g</sub> .....	62
Figure 4-15	Relation entre le paramètre C <sub>B</sub> et le déplacement chimique des protons <i>ortho</i> dans les complexes <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)L] <sup>n+</sup> .....	64
Figure 4-16	Plage de déplacements chimiques des CH <sub>3</sub> <i>para</i> de la pyridine dans la série de complexes <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)L] <sup>n+</sup> .....	65
Figure 4-17	Plage de déplacements chimiques des CH <sub>3</sub> <i>méta</i> de la pyridine dans la série de complexes <i>trans</i> -[Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Py)L] <sup>n+</sup> .....	66

Figure 5-1	Spectre RMN $^1\text{H}$ de l'espèce diamagnétique $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$ ..... 72
Figure 5-2	Vue ORTEP du cation $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$ ..... 73
Figure 5-3	Vue ORTEP de la maille du composé $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$ en projection selon l'axe cristallographique $a$ ..... 75
Figure 5-4	Diagramme montrant les ligands imidazole, hypoxanthine et inosine ..... 76
Figure 5-5	Spectre RMN $^1\text{H}$ de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Ino})]^{3+}$ ..... 82
Figure 5-6	Vue ORTEP des cations 1 et 2 $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$ ..... 87
Figure 5-7	Vue ORTEP de la maille du composé $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$ en projection selon l'axe cristallographique $a$ ..... 90
Figure 5-8	Plage de déplacements chimiques de la pyridine dans la série de complexes $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{L}]^{n+}$ ..... 93
Figure 5-9	Schéma du système d'axe utilisé pour décrire les orbitales métalliques.... 93
Figure 5-10	Schéma de l'ordre des orbitales $t_{2g}$ ..... 94
Figure 5-11	Relation entre le paramètre $C_B$ et le déplacement chimique des divers protons de la pyridine dans les complexes $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{L}]^{n+}$ ..... 96
Figure 5-12	Plage de déplacements chimiques des groupements méthyles de la pyridine dans la série de complexes $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})\text{L}]^{n+}$ ..... 97
Figure 6-1	Spectre RMN $^1\text{H}$ de l'espèce paramagnétique $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$ après environ 19 heures dans $\text{D}_2\text{O}$ ..... 105
Figure 6-2	Spectre RMN $^1\text{H}$ de l'espèce $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$ dans $\text{CD}_3\text{OD}$ ..... 107
Figure 6-3	Spectres RMN $^1\text{H}$ de $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(n\text{-PrSPh})_3]$ et de $\text{mer-}[\text{RuBr}_3(n\text{-PrSPh})_3]$ dans $\text{CDCl}_3$ ..... 111
Figure 6-4	Schéma de la géométrie des complexes $\text{mer-}[\text{RuX}_3(\text{py})_3]$ et étiquettes assignées aux pyridines non-équivalentes ..... 112
Figure 6-5	Spectres RMN $^1\text{H}$ de l'espèce $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$ dans $\text{CDCl}_3$ et dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ..... 113
Figure 7-1	Plage de déplacements chimiques de la pyridine pour les séries de complexes $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$ et $\text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{Py})_2]^-$
Figure 8-1	Plage de déplacements chimiques de la pyridine pour diverses séries de complexes de Ru(III) ..... 129



**LISTE DES ABRÉVIATIONS**

PhCN	benzonitrile
DMSO	diméthylsulfoxyde
ép	épaulement
Et	éthyle
f	faible
F	forte
Gua	guanine
Guo	guanosine
Hyp	hypoxanthine
IL	transition électronique intra-ligand
Im	imidazole
Ino	inosine
isn	isonicotinamide
3,4-lut	3,4-lutidine
3,5-lut	3,5-lutidine
m	moyenne
Me	méthyle
MeCN	acétonitrile
MeOH	méthanol
Ph	phényle
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -propyle
3-pic	3-picoline
4-pic	4-picoline
py	pyridine
Py	ligand de type pyridine
R	dérivé alkyle ou aryle quelconque
RCN	nitrile
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
TCLM	transfert de charge ligand-métal
TCML	transfert de charge métal-ligand
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane

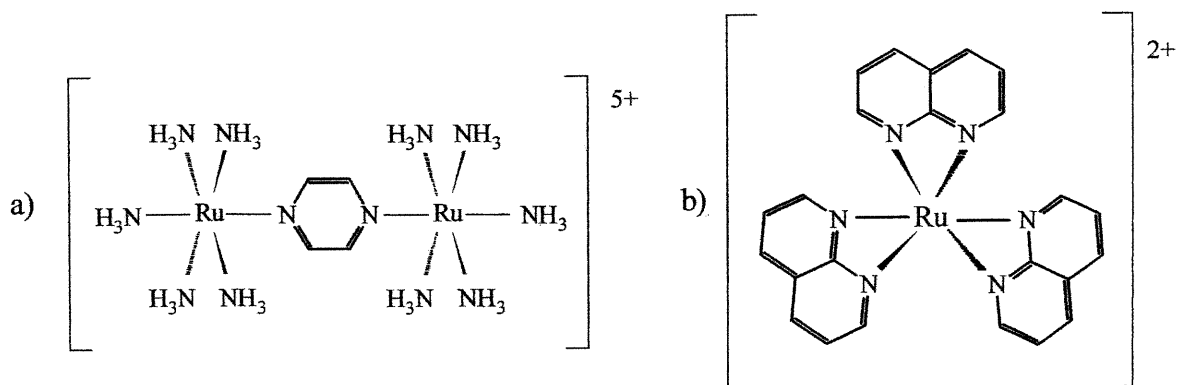
## 1. INTRODUCTION

### 1.1. Historique et généralités

Le ruthénium a été découvert dans les monts Oural à l'intérieur de minerais de platine. Il tire d'ailleurs son nom de *ruthenia*, nom latin désignant la Russie.<sup>1</sup> On le retrouve également en Colombie, dans l'ouest des États-Unis et à Sudbury, en Ontario.<sup>2</sup> On utilise le ruthénium comme agent durcisseur dans les alliages de platine et de palladium ainsi que dans ceux d'osmium, élément avec lequel il partage de nombreuses similitudes.<sup>1,2</sup> Il possède aussi plusieurs applications en catalyse :<sup>2,3,4</sup> polymérisation, hydrogénation des alcynes, des alcènes et des cétones, réduction du NO, extraction du H<sub>2</sub>S dans le raffinage du pétrole et autres procédés industriels. On connaît des composés de ruthénium possédant plusieurs degrés d'oxydation : de -2 à +8, les plus courants étant +2 et +3.

Ce sont d'ailleurs les complexes octaédriques de Ru(II) et surtout de Ru(III) qui ont été étudiés lors du présent travail. Pratiquement tous les complexes de ruthénium ont une géométrie octaédrique, bien qu'il existe quelques complexes pentacoordinés, avec une géométrie pyramidale à base carrée<sup>5</sup> ou bipyramidale à base triangulaire.<sup>4a</sup> Les composés octaédriques de Ru(III) sont paramagnétiques avec un seul électron non-pairé ( $d^5$ , spin bas), alors que ceux de Ru(II) sont diamagnétiques ( $d^6$ , spin bas également). De façon générale, les complexes de Ru(II) sont labiles, surtout lorsqu'il s'agit de phénomènes d'aquation en milieu acide, bien qu'ils soient beaucoup plus inertes que les cations des métaux de transition de la première rangée. Les complexes de Ru(III) sont inertes, leurs propriétés cinétiques étant semblables à celles du Cr(III) et du Co(III).<sup>6a</sup>

Les complexes de ruthénium ont été étudiés abondamment en raison des phénomènes d'échange électronique que l'on observe parfois entre des complexes de Ru(II) et de Ru(III).<sup>7</sup> Ceux-ci ont d'ailleurs contribué à l'élaboration d'une théorie concernant les mécanismes de transferts électroniques.<sup>6a</sup> De tels échanges électroniques se produisent aussi à l'intérieur de complexes dinucléaires contenant un Ru(II) et un Ru(III) reliés par des ligands bidentates (notamment la pyrazine et la 4,4'-bipyridine).<sup>8</sup> Un des premiers exemples de composés de ce type est l'ion Creutz-Taube,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-pyrazine})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ,<sup>8b</sup> représenté à la figure 1-1a.



**Figure 1-1.** Complexes de ruthénium ayant des structures électroniques intéressantes : a)  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-pyrazine})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  b)  $[\text{Ru}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$

Les composés de ruthénium(II) possèdent également d'intéressantes caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques, étant donné la grande capacité de ce métal à effectuer de la rétrodonation vers des ligands accepteurs  $\pi$ . Une très grande variété de complexes portant des ligands de type bipyridine a donc été synthétisée afin d'étudier ces propriétés.<sup>9</sup> Enfin, les applications biologiques représentent un autre domaine d'intérêt des complexes de ruthénium, qui sont utilisés comme modèles de systèmes respiratoires ou photosynthétiques<sup>5</sup> et comme agents antitumoraux. Ce dernier aspect intéresse particulièrement notre laboratoire et sera développé à la prochaine section.

## 1.2. Utilisation biomédicale des complexes de Ru(III)

L'emploi de métaux et de composés contenant des métaux à des fins médicales remonte à environ 3000 ans avant notre ère, avec l'utilisation par les Égyptiens du cuivre pour stériliser l'eau.<sup>10</sup> Bien que certaines de ces pratiques tenaient plutôt de la superstition, plusieurs composés inorganiques ont effectivement une grande importance pour les organismes vivants. On peut penser à l'hémoglobine et la myoglobine qui permettent le transport d'oxygène aux cellules grâce à leurs atomes de fer. La production d'oxygène lors de la photosynthèse est effectuée par une série de réactions d'oxydo-réduction dans lesquelles interviennent différents cytochromes contenant du fer ainsi qu'un complexe multinucléaire de manganèse. Les diverses chlorophylles sont composées d'un cycle porphyrinique auquel est lié un atome de magnésium, alors que la vitamine B<sub>12</sub> contient du cobalt.<sup>6</sup>

Cette utilité des métaux dans les organismes vivants justifie les efforts observés durant le dernier siècle afin de les incorporer dans des médicaments pour le traitement de nombreuses maladies. À partir de 1965, Rosenberg *et al.* publièrent une série d'articles<sup>11</sup> faisant état des propriétés anti-tumorales du *Cisplatin*,  $cis-[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$ , découvertes fortuitement suite à des expériences d'électrochimie effectuées sur des bactéries. On utilise maintenant ce produit et quelques analogues dans le traitement de nombreux cancers (poumons, testicules, ovaires, leucémie, etc.). Toutefois, ces composés de platine sont toxiques et relativement peu sélectifs envers les cellules cancéreuses.

Afin de remédier à ce problème, plusieurs chercheurs se sont tournés vers des complexes de ruthénium(III).<sup>12,13</sup> Ce métal permet une plus grande sélectivité en raison de sa réduction facile en milieu physiologique : le potentiel électrochimique associé au passage du Ru(III) au Ru(II) varie généralement de  $-0.5$  V à  $+0.5$  V, selon le composé. La présence d'une plus grande concentration d'oxygène dans les cellules saines favorise une ré-oxydation en ruthénium(III), degré d'oxydation pour lequel les composés sont relativement inertes. Par contre, les cellules cancéreuses se trouvant dans un état d'hypoxie, le ruthénium y demeure au degré d'oxydation  $+2$ . Les ligands étant plus labiles pour les complexes de Ru(II), il peut alors y avoir complexation avec les bases azotées de l'ADN, en particulier avec le fragment imidazole de la guanine.<sup>12,14</sup> La réplication de l'ADN est ainsi bloquée et la cellule cancéreuse est neutralisée. Cette complexation du Ru(II) aux bases azotées de l'ADN constitue un mécanisme d'action semblable à celui proposé pour les composés de platine,<sup>12b</sup> tel le *Cisplatin*.

Plusieurs complexes de ruthénium font régulièrement l'objet d'études *in vitro* pour le traitement du cancer, aussi bien en radiothérapie qu'en chimiothérapie, ainsi qu'à titre d'immunosuppresseurs.<sup>13</sup> Toutefois, en raison de leur faible solubilité en milieu aqueux ou de leur faible activité, peu de ces composés passent à la phase clinique. Parmi ceux qui parviennent à cette étape, on trouve  $cis-[Ru^{III}(NH_3)_4(Im)_2]^{3+}$ ,<sup>13c,14</sup>  $[Ru^{III}(NH_3)_5(4-pic)]^{3+}$ <sup>14</sup> et  $cis-[Ru^{III}Cl_4(Im)_2]^-$ .<sup>13b,15</sup>

Une technique couramment utilisée, proposée par Clarke,<sup>12</sup> est d'administrer un complexe stable de Ru(III). Celui-ci se répand dans l'organisme et est réduit en un complexe de Ru(II) dans les cellules cancéreuses selon le principe énoncé précédemment. Par ailleurs, il y a souvent décomposition des complexes lors de leur ingestion et de leur

transport jusqu'aux cellules, et même à l'intérieur de la cellule. Cette décomposition consiste parfois en une substitution de certains ligands par des molécules organiques présentes dans le milieu biologique, ou parfois en une simple solvolysé.

### 1.3. Problématique

La technique de choix afin de suivre ces modifications et d'identifier les espèces actives au niveau de la tumeur est habituellement la RMN. Cependant, le paramagnétisme des composés de Ru(III) cause des problèmes quant à l'interprétation de leurs spectres en RMN  $^1\text{H}$ . En effet, la présence d'un électron non-pairé fournit un mécanisme très efficace de relaxation nucléaire et affecte grandement la répartition de la densité électronique dans le complexe.

Il en résulte donc que les déplacements chimiques observés sont peu prévisibles, varient sur une plus grande plage de valeurs (-100 à +100 ppm) et que les signaux obtenus sont trop larges pour que les couplages scalaires soient observés. Dans la plupart des cas, l'attribution des signaux est beaucoup plus difficile et requiert la préparation de dérivés méthylés afin d'éliminer toute ambiguïté. Cette méthode d'analyse est alors souvent limitée au rôle de simple empreinte digitale du composé. Le chapitre 2 traite plus en détail de ces phénomènes en leur donnant une base théorique.

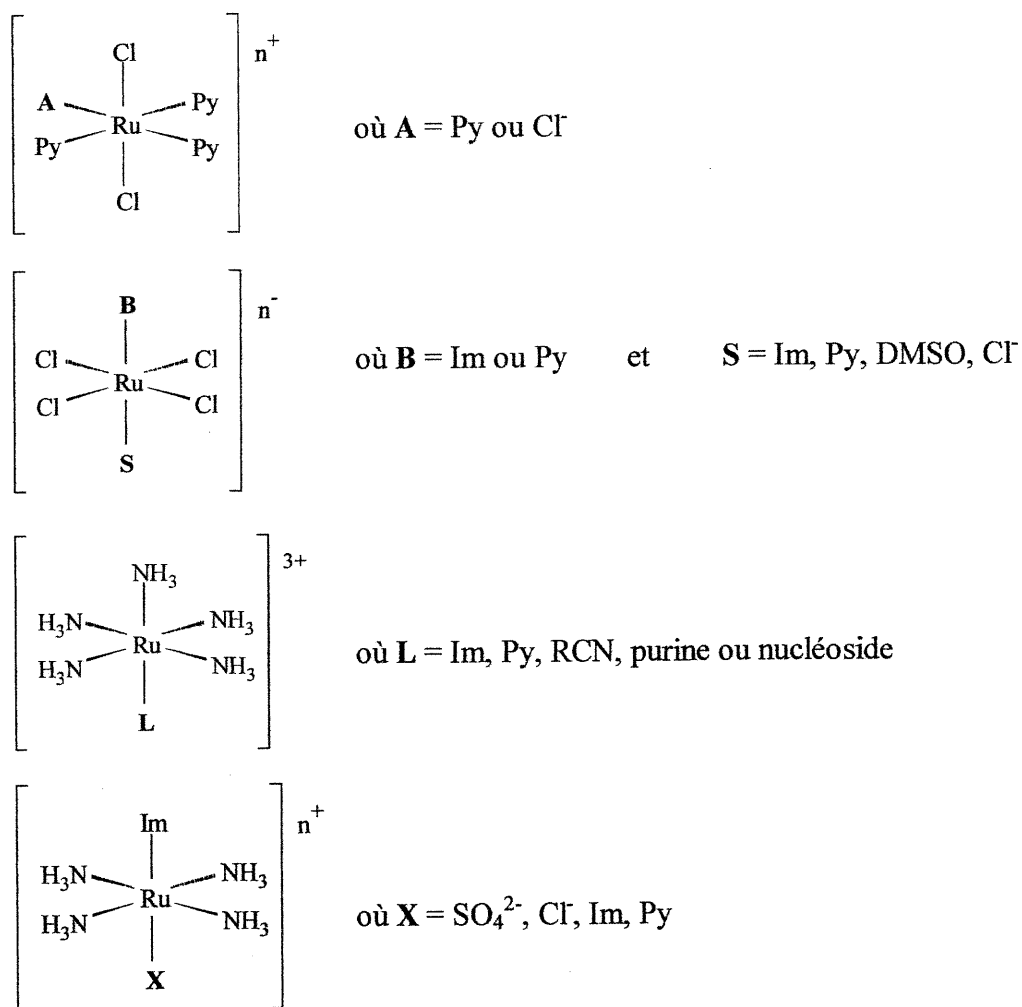
Pourtant, la RMN  $^1\text{H}$  peut être très utile afin de suivre les transformations d'un composé en fonction du temps, comme l'ont démontré Anderson et Beauchamp dans une étude de la solvolysé des complexes chlorés de Ru(III) contenant des imidazoles.<sup>16</sup> Il serait alors possible d'étudier le "parcours" d'un complexe de Ru(III) utilisé comme pro-drogue et de déterminer la nature de l'agent réellement actif envers les cellules cancéreuses. On pourrait éventuellement tirer plusieurs informations quant au mécanisme responsable des propriétés anti-tumorales.

De plus, une meilleure compréhension de la RMN  $^1\text{H}$  du Ru(III) pourrait permettre de faciliter l'obtention d'informations structurales à propos d'un complexe à partir des spectres enregistrés. On pourrait ainsi prédire la stéréochimie d'un complexe (ex. : la solvolysé a-t-elle eu lieu en position *cis* ou *trans* ?) ou la nature de certains ligands (ex. : la molécule d'eau est-elle neutre ou déprotonée ?) à l'aide des déplacements chimiques observés.

### 1.4. Études antérieures de RMN $^1\text{H}$ sur des composés paramagnétiques

Peu après que le phénomène de résonance magnétique nucléaire ait été découvert, des expériences sur des composés paramagnétiques, principalement de nickel(II) et de cobalt(II), ont été réalisées.<sup>17</sup> Plus tard, beaucoup d'activité dans ce domaine a été générée par un intérêt envers les complexes de M(III) (où M = Fe, Ru, Os) contenant des porphyrines, utilisés comme modèles de divers systèmes biologiques.<sup>5,18</sup> Des études ont également été effectuées sur des complexes que ces métaux forment avec des ligands polypyridyls.<sup>19</sup>

Au cours des dernières années, des efforts ont été faits afin de rationaliser les déplacements chimiques de diverses familles de complexes octaédriques de Ru(III), énumérées ci-après et illustrées à la figure 1-2.



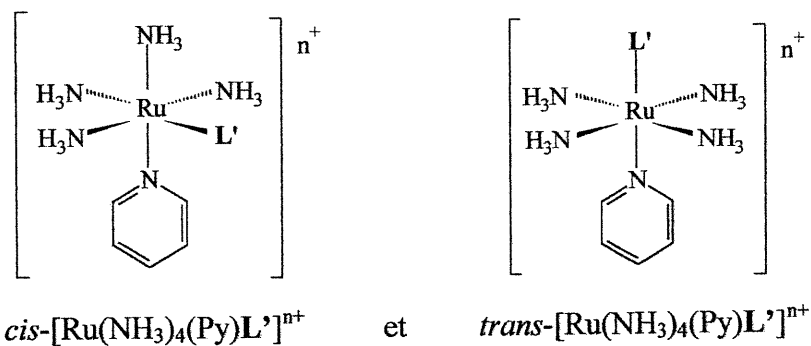
**Figure 1-2.** Familles de complexes de Ru(III) déjà étudiées par RMN  $^1\text{H}$ .

Dans le laboratoire du Prof. Beauchamp, Anderson<sup>16</sup> a étudié les complexes chlorés d'imidazole; Leduc<sup>20</sup> a étudié les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$  (où L = imidazole et ses dérivés ainsi que pyridine et ses dérivés); Hénault<sup>21</sup> a étudié les complexes de type *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Py})_2]^-$ ,<sup>‡</sup> *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{Py})_3]$  et *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{Py})_4]^+$ ; et j'ai étudié les complexes pentaammines contenant divers nitriles lors d'un projet de terme.<sup>22</sup> Les groupes de Clarke,<sup>14,23-27</sup> de Gray<sup>28</sup> et de Keppler<sup>15,29</sup> ont également effectué des recherches sur quelques-unes de ces familles de composés ainsi que d'autres contenant des purines ou des bases azotées. Jusqu'à présent, aucun modèle ne permet d'expliquer l'ensemble des déplacements chimiques observés dans les complexes de Ru(III).

### 1.5. Objectifs et étendue du projet

Le présent projet s'inscrit donc dans cet effort de rationalisation des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de Ru(III). Deux facteurs principaux contribuent au déplacement chimique : le contact de Fermi (à travers les liaisons) et le pseudo-contact dipolaire (à travers l'espace). Afin de pouvoir quantifier l'importance de chacun de ces facteurs, il faudrait recourir à la RPE. De plus, des calculs faits selon la théorie des orbitales moléculaires pourraient apporter une meilleure compréhension quant à la nature et l'énergie des orbitales impliquées dans la délocalisation de l'électron non-pairé.

On cherchera, dans un premier temps, à établir un lien entre le déplacement chimique et divers paramètres structuraux : la nature des ligands considérés, la nature des ligands accessoires, la stéréochimie du complexe, etc. Dans le but d'intégrer et de compléter les résultats antérieurs dans le domaine, les familles de composés les plus pertinentes semblent être les suivantes (où L' = CO, RCN, Py, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, etc.) :



<sup>‡</sup> Ici et dans l'ensemble du présent mémoire, Py représente la pyridine et ses dérivés, alors que py ne représente que la pyridine seule.

Celles-ci devraient nous permettre d'évaluer l'influence de la variation des ligands en position *cis* et *trans* de la pyridine sur le déplacement chimique de ses divers protons. Il serait également intéressant d'étudier les complexes de type *cis*-[RuCl<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>] et *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, bien que leur synthèse semble beaucoup plus laborieuse, que celle des isomères correspondants étudiés par Hénault lors de son projet de maîtrise.<sup>21</sup> La comparaison des complexes chlorés et des complexes ammines devrait nous donner quelques indices quant à l'influence des ligands accessoires.

Comme objectif à plus long terme, on pourra se porter vers une explication plus fondamentale des phénomènes observés, en tentant de rationaliser les tendances trouvées expérimentalement pour chaque famille de composés. Ceci pourra se faire par l'analyse des spectres RMN <sup>1</sup>H, mais aussi en utilisant d'autres outils, tels la RPE et la théorie des orbitales moléculaires.

## 1.6. Organisation du présent mémoire

Suivant le présent chapitre, qui se veut une introduction aux différents aspects de ce travail, on trouvera, au chapitre 2, un aperçu théorique des divers paramètres rencontrés en RMN <sup>1</sup>H des complexes paramagnétiques. Le chapitre 3 traite des aspects expérimentaux du projet, notamment de la préparation des divers complexes étudiés. Dans le chapitre 4, on trouvera l'ensemble des résultats obtenus pour les isomères *trans*-tétraammines, *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)L']<sup>n+</sup>, alors que le chapitre 5 contient les résultats relatifs aux isomères *cis*-tétraammines et aux complexes triammines. Les résultats obtenus lors de l'étude d'autres complexes de Ru(III), notamment des complexes contenant quatre ligands pyridine et plus, se trouvent au chapitre 6. Le chapitre 7 suit avec une discussion générale des résultats portant sur la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. On y retrouve également une comparaison avec des systèmes semblables étudiés au cours de travaux antérieurs. Finalement, le chapitre 8 fait une synthèse des conclusions provenant de la présente étude. De plus, il souligne quelques aspects intéressants qui pourraient éventuellement être étudiés dans le but d'élargir les connaissances dans le domaine.



## 2. THÉORIE

### 2.1. RMN $^1\text{H}$ des complexes paramagnétiques<sup>30</sup>

#### 2.1.A. Déplacement isotrope<sup>31-34</sup>

Le déplacement isotrope ( $\delta_{iso}$ ) d'un noyau est la différence entre le déplacement chimique de ce noyau dans un complexe paramagnétique donné ( $\delta_{para}$ ) et son déplacement dans un équivalent diamagnétique ( $\delta_{dia}$ ). Ce dernier est généralement le ligand libre ou un complexe analogue ne possédant pas d'électrons non-pairés. On peut décomposer  $\delta_{para}$  en deux termes principaux : une portion due au contact de Fermi ( $\delta_{con}$ ) et une autre causée par le pseudo-contact dipolaire ( $\delta_{dip}$ ).

$$\delta_{iso} = \delta_{para} - \delta_{dia} \quad (1)$$

$$\delta_{iso} = \delta_{dip} + \delta_{con} \quad (2)$$

Le pseudo-contact dipolaire consiste en l'effet de l'électron non-pairé à travers l'espace. Cet électron possède un moment magnétique qui interagit avec le moment magnétique du noyau observé, un proton dans le cas présent. Bien que la position du proton soit fixe, celle de l'électron non-pairé est toutefois plus difficile à déterminer. En effet, il peut se produire une délocalisation de la densité électronique sur l'ensemble du complexe; le moment magnétique électronique moyen doit alors être considéré.

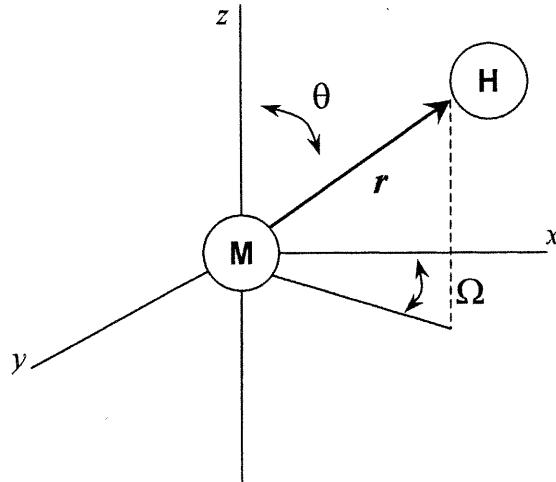
En pratique, l'électron non-pairé est considéré comme résidant entièrement sur le métal lorsque le noyau d'intérêt est un proton. La distance entre le moment magnétique nucléaire et celui de l'électron est alors égale à la distance métal-noyau ( $r$ ). Par contre, lorsque l'on désire évaluer  $\delta_{dip}$  pour un noyau autre que l'hydrogène (possédant des orbitales p), il devient nécessaire de prendre en compte la délocalisation électronique sur le ligand. L'équation générale décrivant le déplacement dipolaire est la suivante :

$$\delta_{dip} = \frac{1}{2r^3} \left\{ \frac{1}{3} (1 - 3 \cos^2 \theta) (2\chi_{zz} - \chi_{xx} - \chi_{yy}) + \sin^2 \theta \cos 2\Omega (\chi_{yy} - \chi_{xx}) \right\} \quad (3)$$

où  $\theta$  est l'angle formé par le vecteur métal-noyau et l'axe  $z$  (voir figure 2-1),

$\Omega$  est l'angle formé par la projection du vecteur métal-noyau dans le plan  $xy$  et l'axe  $x$ ,

et  $\chi_{ii}$  est la composante du tenseur de susceptibilité magnétique selon l'axe  $i$ .



**Figure 2-1.** Schéma du système d'axe utilisé dans les équations (3) et (5)

Pour un complexe avec un seul niveau peuplé de spin  $S$ , on a

$$\chi_{ii} = \frac{\beta^2 S(S+1)}{3kT} g_{ii}^2 \quad (4)$$

ce qui permet de relier  $\delta_{dip}$  aux tenseurs  $g$  du complexe par l'équation suivante :

$$\delta_{dip} = \frac{\beta^2 S(S+1)}{9kTr^3} \left\{ (1 - 3 \cos^2 \theta) \left[ g_{zz}^2 - \frac{(g_{xx}^2 + g_{yy}^2)}{2} \right] + (\sin^2 \theta \cos 2\Omega) \frac{3(g_{yy}^2 - g_{xx}^2)}{2} \right\} \quad (5)$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr

$k$  est la constante de Boltzmann

$T$  est la température

et  $g_{ii}$  est la composante du tenseur  $g$  selon l'axe  $i$ .

Lorsque des états excités possèdent des énergies similaires à celle de l'état fondamental, ils peuvent causer des perturbations du second ordre et le terme d'échange de Zeeman devient non négligeable. C'est le cas pour des complexes possédant un état fondamental  $T_1$  ou  $T_2$ , tels ceux du Ru(III), où le couplage spin-orbite est relativement grand. La situation est alors plus difficile à traiter théoriquement car l'équation (4) n'est plus strictement valide. Aucun développement n'a été proposé jusqu'à maintenant; la majorité des études réalisées supposaient que l'équation (4) était adéquate.

La seconde composante du déplacement isotrope est due au contact de Fermi, c'est-à-dire à la présence de densité électronique non-pairée sur le noyau considéré. Cette délocalisation électronique peut s'effectuer à travers des orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$  ou un mélange des deux. C'est donc un moyen de jauger la covalence du lien métal-ligand ainsi que la distribution de l'électron non-pairé sur le ligand. Lorsque tous les états électroniques accessibles sont de spin  $S$  et qu'il y a dégénérescence de l'état fondamental en l'absence de champ magnétique, le terme de contact est donné par l'équation suivante :

$$\delta_{con} = A_{con} \frac{\bar{g} \beta S(S+1)}{(\gamma_H / 2\pi) 3kT} \quad (6)$$

où  $A_{con}$  est la constante de contact; elle est propre à chaque noyau et proportionnelle à la densité de spin centrée sur ce noyau,

$\bar{g}$  est la valeur moyenne (sur toutes les orientations) du tenseur  $g$

et  $\gamma_H$  est le rapport magnétogyrique nucléaire

La constante  $A_{con}$  est aussi appelée constante de couplage hyperfin (couplage entre un noyau et l'électron non-pairé). Elle est semblable à la constante de couplage spin-spin ( $J$ ) pour les noyaux. Lorsque la densité de spin non-pairée n'est pas délocalisée sur un noyau,  $A_{con}$  pour ce noyau est nulle. Pour observer un déplacement dû au contact de Fermi, il doit donc y avoir transfert de spin du métal vers le ligand, à travers les orbitales moléculaires, puis polarisation des électrons liants. Autrement, le déplacement isotrope observé sera causé uniquement par une interaction dipolaire.

Il paraît évident que la symétrie de l'orbitale (ou des orbitales) atomique(s) contenant l'électron non-pairé affectera la nature et la grandeur de la délocalisation de spin vers le ligand. Il faudrait donc modifier l'équation (6) pour tenir compte de l'anisotropie du tenseur  $g$  et de la constante  $A_{con}$ . Une bonne description des orbitales moléculaires du complexe est nécessaire afin de pouvoir bien interpréter les déplacements chimiques observés.

De façon générale,  $\delta_{dip}$  est évaluée à l'aide des paramètres géométriques ( $R$ ,  $\theta$ ,  $\Omega$ ) provenant de structures expérimentales ou modélisées, et des valeurs de tenseurs  $g_{ii}$  obtenues par RPE. Dans les systèmes avec des distortions importantes à la symétrie axiale, il est parfois nécessaire de recourir à des calculs théoriques pour obtenir une ou deux composantes du tenseur  $g$ . La valeur de  $\delta_{con}$  est alors obtenue par simple soustraction, à l'aide de l'équation (2).

### 2.1.B. Relaxation<sup>35</sup>

En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques nucléaires vont s'aligner dans la même direction que celui-ci. Lorsque l'on émet une impulsion de fréquence radio, le vecteur de magnétisation nucléaire (qui représente la somme des vecteurs de chaque noyau observé) subit une rotation selon l'axe de l'impulsion. Le phénomène de relaxation en RMN consiste en la perte de ce vecteur de magnétisation, ce qui peut se produire de deux façons.

Ce que l'on appelle relaxation longitudinale est le retour du vecteur de magnétisation à son état initial, dans la direction du champ appliqué. Le temps nécessaire à ce processus est identifié par  $T_1$ . La relaxation transversale concerne la perte de cohérence des vecteurs individuels de chaque noyau dans la plan de détection du signal, ce qui tend à annuler la magnétisation globale observée. Le temps nécessaire à ce processus est identifié par  $T_2$ .

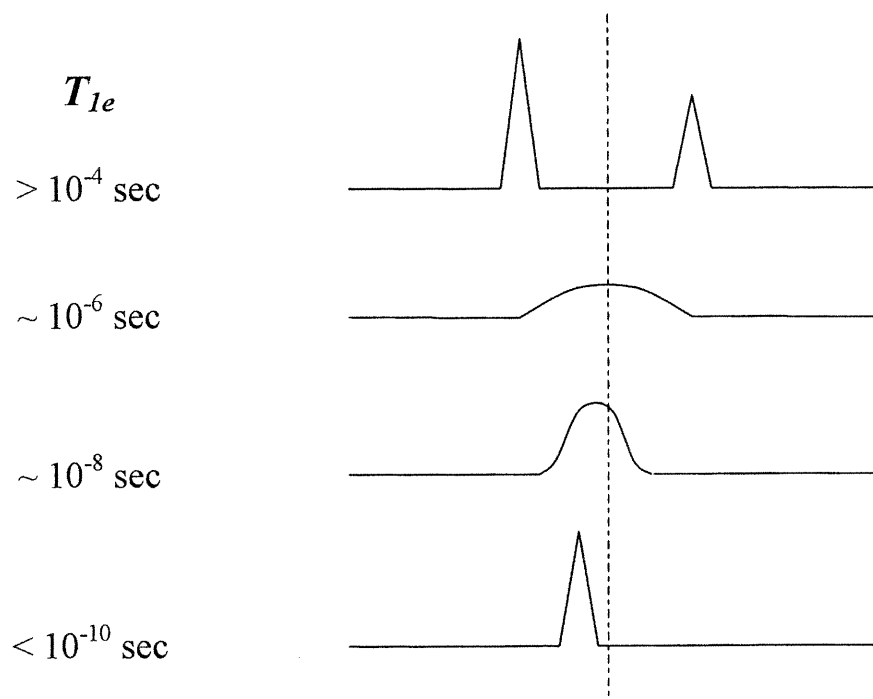
Des molécules en solution sont constamment en mouvement. Elles ne perçoivent donc pas toujours les effets du champ magnétique de la même façon, ce qui affecte leur capacité à relaxer. On peut définir un temps de corrélation ( $\tau_c$ ) qui constitue le temps moyen pendant lequel le champ magnétique peut être considéré constant pour une molécule donnée. Plus la molécule est petite, plus ce temps sera court. Pour les complexes qui nous intéressent,  $\tau_c$  est d'environ  $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  sec à température ambiante.

La valeur de  $T_2$  pour un noyau donné déterminera la largeur à mi-hauteur de la raie ( $\Delta_{1/2}$ ) qui lui est associée, selon l'équation suivante :

$$\Delta_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (7)$$

Celle-ci n'est valide que si  $T_1 \approx T_2$  et que la raie possède une forme dite Lorentzienne. Lorsque le produit de la fréquence de résonance du noyau ( $\omega_H$ ) et du temps de corrélation du complexe est de beaucoup inférieur à 1, on se trouve en condition de 'mouvement rapide', et l'approximation  $T_1 \approx T_2$  est justifiée. C'est le cas des noyaux d'hydrogène de complexes de Ru(III) observés lors du présent projet. On voit donc que plus la relaxation d'un noyau est rapide, plus la raie observée est large.

Les électrons non-pairés possédant un spin, ils peuvent interagir avec les spins nucléaires pour effectuer un couplage hyperfin, auquel est associé une constante  $A_{con}$  vue précédemment. Tout comme les noyaux, ils possèdent des temps de relaxation que l'on note habituellement  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$ . Lorsque l'inverse de  $T_{1e}$  est beaucoup plus petit que  $A_{con}/\hbar$ , on peut observer deux signaux dus au couplage hyperfin. Cette situation hypothétique est illustrée par le schéma du haut de la figure 2-2. Lorsque  $1/T_{1e}$  est de beaucoup supérieur à  $A_{con}/\hbar$ , le couplage noyau-électron ne sera pas observé. Dans la situation intermédiaire, on observe un seul signal associé au noyau et celui-ci se trouve élargi de façon significative. Puisque le temps de relaxation électronique dans les complexes de Ru(III) est d'environ  $10^{-12}$  sec, on observe des raies qui ne sont pas trop élargies par le couplage hyperfin.



**Figure 2-2.** Relation entre le temps  $T_{1e}$  et la largeur des raies observées en RMN

Pour des molécules diamagnétiques,  $T_1$  et  $T_2$  varient généralement entre quelques dixièmes de secondes et quelques minutes. Par contre, pour des molécules paramagnétiques, on observe plutôt des valeurs entre 0,1 et 100 microsecondes. Cela est dû au mécanisme de relaxation particulièrement efficace favorisé par la présence de l'électron non-pairé. En effet, dans les systèmes où il ne se produit pas d'échange chimique ou électronique rapide entre la molécule d'intérêt et son milieu, ce sont les processus de relaxation impliquant l'électron non-pairé qui vont dominer. Comme pour le déplacement isotrope, on retrouve encore une composante dipolaire et une composante de contact.

Les équations décrivant le terme dipolaire de  $T_1$  et  $T_2$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2S(S+1)\gamma_H^2 \bar{g}^2 \beta^2}{15r^6} \left[ \frac{\tau_c}{1+(\omega_H - \omega_s)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_H + \omega_s)^2 \tau_c^2} \right] \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{S(S+1)\gamma_H^2 \bar{g}^2 \beta^2}{15r^6} \left[ 4\tau_c + \frac{\tau_c}{1+(\omega_H - \omega_s)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+\omega_s^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_H + \omega_s)^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

où  $\omega_s$  est la fréquence de résonance électronique et les autres variables ont été décrites précédemment. On remarque ici que le temps de relaxation nucléaire est proportionnel à  $r^6$  et donc, que les raies seront plus larges pour des noyaux à proximité du centre paramagnétique.

Les équations décrivant le terme de contact de  $T_1$  et  $T_2$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2S(S+1)A_{con}^2}{3\hbar^2} \left[ \frac{\tau_e}{1+(\omega_H - \omega_s)^2 \tau_e^2} \right] \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{S(S+1)A_{con}^2}{3\hbar^2} \left[ \tau_e + \frac{\tau_e}{1+(\omega_H - \omega_s)^2 \tau_e^2} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

où  $\tau_e$  est le temps d'échange électronique, qui est du même ordre de grandeur que  $T_{1e}$ . Étant donné que  $T_1^{-1}$  et  $T_2^{-1}$  sont proportionnels à  $(A_{con})^2$ , on remarque que plus la densité de spin présente sur un noyau est grande, plus la relaxation de ce noyau sera rapide. Puisque  $\omega_s$  est beaucoup plus grand que  $\omega_H$  et que l'approximation de 'mouvement rapide' est valide, on peut combiner les deux termes et écrire les équations simplifiées suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2S(S+1)\gamma_H^2 \bar{g}^2 \beta^2}{15r^6} \left[ 3\tau_c + \frac{7\tau_c}{1+\omega_s^2 \tau_c^2} \right] + \frac{2S(S+1)A_{con}^2}{3\hbar^2} \left[ \frac{\tau_e}{1+\omega_s^2 \tau_e^2} \right] \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{S(S+1)\gamma_H^2 \bar{g}^2 \beta^2}{15r^6} \left[ 7\tau_c + \frac{13\tau_c}{1+\omega_s^2 \tau_c^2} \right] + \frac{S(S+1)A_{con}^2}{3\hbar^2} \left[ \tau_e + \frac{\tau_e}{1+\omega_s^2 \tau_e^2} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Encore une fois, on a supposé que le tenseur  $g$  et  $A_{con}$  sont isotropes, ce qui n'est pas le cas pour les complexes étudiés. Des équations ont été proposées pour des cas où les complexes possèdent une symétrie axiale, mais il faudrait ici adapter l'équation (10) en fonction d'une symétrie inférieure (axe 2). Ceci n'a pas été fait jusqu'à présent, mais il est fort probable que les écarts soient négligeables entre les valeurs calculées à l'aide de l'équation (10) et celles que l'on pourrait calculer à l'aide d'une équation plus adéquate.

### 3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### 3.1. Réactifs et appareils

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), les solvants et les autres réactifs ont été utilisés sans purification additionnelle, sauf pour la pyridine qui a été distillée. Les solvants deutérés proviennent de CDN Isotopes et de Aldrich. L'eau utilisée au cours de l'ensemble de ce projet a été distillée et purifiée.

Les spectres infrarouges des échantillons sous la forme de pastilles de KBr ont été enregistrés à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 1750 FTIR (de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $450\text{ cm}^{-1}$ ) et Perkin-Elmer 783 (de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $250\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres Raman ont été enregistrés de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $100\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un système Renishaw 3000 avec microscope à imagerie Raman. Une raie excitatrice de  $514,5\text{ nm}$  a été utilisée. Les spectres UV-visible ont été obtenus à température ambiante ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) sur un spectromètre Varian Cary-5E. Ces spectres ont été enregistrés sous la forme de solutions aqueuses acides ( $0,001\text{ M HCl}$ ), dont la force ionique a été ajustée à  $0,2\text{ M}$  grâce à l'ajout de NaCl.

La détermination du  $\text{pK}_a$  de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$  a été réalisée en mesurant le rapport des absorbances ( $A$ ) à  $251\text{ nm}$  et à  $311\text{ nm}$ ,  $A_{311\text{nm}}/A_{251\text{nm}}$  pour des solutions à différents pH. Ces solutions ont été préparées par dilution adéquate de HCl concentré, avec une force ionique ajustée à  $0,2\text{ M}$  grâce à l'ajout de NaCl. Leur pH a été vérifié à l'aide d'un pH-mètre convenablement calibré. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal.

#### 3.2. Paramètres RMN $^1\text{H}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à  $300\text{ MHz}$  sur un spectromètre Bruker AMX-300, à  $20(1)^\circ\text{C}$ . Le signal résiduel du solvant a été utilisé comme étalon interne et les déplacements chimiques sont rapportés en utilisant TMS comme référence. L'effet du champ a été étudié avec l'appareil précédent ainsi que les spectromètres Varian EM360L ( $60\text{ MHz}$ ), Bruker ARX-400 ( $400\text{ MHz}$ ) et Bruker DMX-600 ( $600\text{ MHz}$ ). Pour les spectres enregistrés à  $600\text{ MHz}$ , la température de l'échantillon était de  $30(1)^\circ\text{C}$ .

Pour les spectres enregistrés à 300 MHz, une fenêtre spectrale allant de +150 ppm à -150 ppm a été utilisée afin de ne négliger aucun signal possible. Quant aux spectres enregistrés à 400 et 600 MHz, une fenêtre spectrale de +50 ppm à -50 ppm a été utilisée, ce qui était amplement suffisant pour les complexes étudiés. Pour les spectres enregistrés à 60 MHz, les données obtenues par balayages succesifs des fréquences ont été moyennisées à l'aide d'un oscilloscope Varian modèle V-2048.

### 3.3. Diffraction des rayons X

#### 3.3.A. Structure de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

Les données cristallographiques pertinentes sont compilées dans le tableau 3-I, alors que les informations supplémentaires se trouvent à l'annexe D.

**Tableau 3-I** Données cristallographiques pour *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

formule	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Ru
masse moléculaire (g/mol)	661,79
<i>T</i> (°C)	-63(2)
groupe d'espace, système cristallin	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (No. 15), monoclinique
paramètres de maille	
<i>a</i> (Å)	16,701(6)
<i>b</i> (Å)	8,331(3)
<i>c</i> (Å)	17,486(7)
$\beta$ (deg)	101,39(3)
volume (Å <sup>3</sup> )	2385(2)
<i>Z</i>	4
dimensions du cristal (mm)	0,18 x 0,18 x 0,04
radiation (monochromateur au graphite)	Cu <i>K</i> $\alpha$ ( $\lambda = 1,54178$ Å)
$d_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,86
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	94,06
facteurs de transmission relatifs	0,19 – 0,71
$R = \Sigma( F_o  -  F_c ) / \Sigma F_o $	0,0586
$wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	0,1579
$S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2) / \sigma] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{paramètres}})$	1,026



Des cristaux uniques de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, sous forme de petites plaquettes jaunes, ont été obtenus par évaporation lente à 4°C du filtrat provenant du milieu réactionnel. Un cristal convenable monté sur une tige de verre a été placé dans le faisceau d'un diffractomètre Nonius CAD-4. Les mesures ont été réalisées à 210(2) K afin de prévenir la décomposition du cristal; le cristal ne diffractant que très peu après quelques heures à température ambiante. La maille réduite a été déterminée à partir de 20 réflexions trouvées sur un cliché de rotation et centrées. Les paramètres de Niggli indiquaient une maille monoclinique à centrage I. Les groupes d'espace *Ia* et *I2/a* étaient compatibles avec les absences systématiques de *hkl*,  $h + k + l \neq 2n$ ; *hk0*,  $h \neq 2n$ . Ces conditions d'extinction ont ensuite été confirmées sur l'ensemble des données recueillies.

L'intensité de cinq réflexions étalons, mesurée à chaque heure, a diminué de moins de 2,8% pendant la collection des données. Un total de 10831 réflexions ont été mesurées sur l'ensemble de la sphère et moyennisées à 2261 réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}}$  de 0,063), desquelles 1831 étaient observées avec une intensité supérieure à  $2\sigma$ . Une correction empirique d'absorption a été appliquée, les facteurs de transmission minimal et maximal sont respectivement de 0,19 et de 0,71.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace *I2/a* par les méthodes directes de SHELXS-96<sup>36</sup> et des synthèses de Fourier  $\Delta F$  calculées au moyen de SHELXL-96.<sup>36</sup> L'affinement a été fait par la méthode des moindres carrés avec la matrice complète sur  $F^2$ . Les atomes d'hydrogène ont été inclus dans la structure à des positions idéales (C-H = 0,90 Å, N-H = 0,86 Å, O-H = 0,83 Å) et des paramètres thermiques isotropes leur ont été assignés. Le facteur de diffusion des atomes neutres et les effets de la dispersion anormale ont été inclus dans le calcul des  $F_c$ .

Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés en mode anisotrope. Au cours de l'affinement, les hydrogènes chevauchaient leur atome porteur et leur facteur thermique était ajusté à 1,5 fois celui de l'atome porteur pour les CH<sub>3</sub> et à 1,2 fois celui de l'atome porteur dans les autres cas. On a trouvé du désordre dans un des perchlorates, Cl(2), et celui-ci a été résolu à l'aide de deux orientations différentes possédant des occupations de 50% chacune et soumises à la contrainte SAME dans SHELXL-96.<sup>36</sup> Cinq résidus de 0,92 – 1,51 e/Å<sup>3</sup> se trouvent à proximité des atomes Ru et Cl(2). Le fond continu dans la carte  $\Delta F$  finale était inférieur à 0,70 e/Å<sup>3</sup>.

### 3.3.B. Structure de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Les données cristallographiques pertinentes sont compilées dans le tableau 3-II, alors que les informations supplémentaires se trouvent à l'annexe E.

**Tableau 3-II.** Données cristallographiques pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

formule	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Ru
masse moléculaire (g/mol)	625,76
<i>T</i> (°C)	20(2)
groupe d'espace, système cristallin	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14), monoclinique
paramètres de maille	
<i>a</i> (Å)	9,973(1)
<i>b</i> (Å)	17,254(2)
<i>c</i> (Å)	13,276(1)
$\beta$ (deg)	96,01(1)
volume (Å <sup>3</sup> )	2271,9(4)
<i>Z</i>	4
dimensions du cristal (mm)	0,77 x 0,57 x 0,49
radiation	Mo <i>K</i> $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,71073 Å)
(monochromateur au graphite)	
<i>d</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,829
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	11,1
facteurs de transmission relatifs	0,52 – 0,61
$R = \Sigma( F_o  -  F_c ) / \Sigma F_o $	0,0329
$wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	0,0828
$S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2) / \sigma] / (N_{obs} - N_{paramètres})$	1,099

Des cristaux uniques de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sous forme de gros blocs oranges ont été obtenus par évaporation lente à 4°C du filtrat provenant du milieu réactionnel. Un cristal convenable monté sur une tige de verre a été placé dans le faisceau d'un diffractomètre Bruker P-4. La collection de données a été effectuée avec une source de radiation au molybdène en raison de la forte absorption du cristal. Les mesures ont été réalisées à 293(2) K. La maille réduite a été déterminée à partir de 57 réflexions trouvées sur un cliché de rotation et centrées. Les paramètres de Niggli indiquaient une maille monoclinique primitive. Le groupe d'espace a été déterminé sans ambiguïté au moyen des absences systématiques de *h*0*l*, *l* ≠ 2*n* et 0*k*0, *k* ≠ 2*n*.

L'intensité de trois réflexions étalons, mesurée à toutes les 297 réflexions, n'a pas diminué pendant la collection des données. Un ensemble de 20497 réflexions ont été mesurées sur la totalité de la sphère et moyennisées à 5220 réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}}$  de 0,027), desquelles 4719 étaient observées avec une intensité supérieure à  $2\sigma$ . Une correction empirique d'absorption a été appliquée, les facteurs de transmission minimal et maximal sont respectivement de 0,52 et de 0,61.

La structure a été résolue par les méthodes directes de SHELXS-97<sup>36</sup> et des synthèses de Fourier  $\Delta F$  calculées au moyen de SHELXL-96.<sup>36</sup> L'affinement a été fait tel que décrit pour le composé précédent. On a trouvé du désordre dans deux des perchlorates et celui-ci a été résolu en définissant deux orientations différentes pour chacun des perchlorates désordonnés, puis en les soumettant à la contrainte SAME dans SHELXL-96.<sup>36</sup> Dans le cas du perchlorate Cl(2)/Cl(3), ces deux orientations possèdent des occupations de 51% et de 49%, alors que pour le perchlorate Cl(4)/Cl(5), les occupations sont de 60% et de 40%. Trois résidus de  $0,47 - 0,59 \text{ e}/\text{\AA}^3$  se trouvent à proximité des atomes Cl(1) et O(44). Le fond continu dans la carte  $\Delta F$  finale était inférieur à  $0,35 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

### 3.3.C. Structure de *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Les données cristallographiques pertinentes sont compilées dans le tableau 3-III, alors que les informations supplémentaires se trouvent à l'annexe F.

Des cristaux uniques de *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sous forme de petits blocs oranges ont été obtenus par évaporation lente à 4°C du filtrat provenant du milieu réactionnel. Un cristal convenable monté sur une tige de verre a été placé dans le faisceau d'un diffractomètre Bruker Smart 2K CCD. Les mesures ont été réalisées à 293(2) K. La maille réduite a été trouvée à partir d'un balayage de 9° (les mesures étant prises sur des plans espacés de 0,3°) dans quatre régions de l'espace réciproque, pour un total de 120 plans mesurés. Les paramètres de Niggli indiquaient une maille monoclinique primitive. Le groupe d'espace a été déterminé sans ambiguïté au moyen des absences systématiques de  $h0l$ ,  $l \neq 2n$  et  $0k0$ ,  $k \neq 2n$ .

**Tableau 3-III** Données cristallographiques pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

formule	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Ru
masse moléculaire (g/mol)	687,82
<i>T</i> (°C)	20(2)
groupe d'espace, système cristallin	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14), monoclinique
paramètres de maille	
<i>a</i> (Å)	15,638(2)
<i>b</i> (Å)	19,172(2)
<i>c</i> (Å)	18,053(2)
$\beta$ (deg)	108,757(3)
volume (Å <sup>3</sup> )	5125(1)
<i>Z</i> (M <sub>mol</sub> /maille)	8
dimensions du cristal (mm)	0,16 x 0,10 x 0,08
radiation (monochromateur au graphite)	Cu <i>K</i> $\alpha$ ( $\lambda$ = 1,54178 Å)
<i>d</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,783
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	84,71
facteurs de transmission relatifs	0,391 – 0,626
$R = \Sigma( F_o  -  F_c ) / \Sigma F_o $	0,0336
$wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$	0,0831
$S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2) / \sigma] / (N_{obs} - N_{paramètres})$	0,976

L'intensité de 425 réflexions étalons, mesurée à chaque heure, a diminué de moins de 0,01% pendant la collection des données. Un total de 62222 réflexions ont été mesurées sur l'ensemble de la sphère et moyennisées à 10422 réflexions indépendantes ( $R_{int}$  de 0,037), desquelles 4559 étaient observées avec une intensité supérieure à  $2\sigma$ . Une correction empirique d'absorption a été appliquée, les facteurs de transmission minimal et maximal sont respectivement de 0,39 et de 0,63.

La structure a été résolue par les méthodes directes de SHELXS-97<sup>36</sup> et des synthèses de Fourier  $\Delta F$  calculées au moyen de SHELXL-96.<sup>36</sup> L'affinement a été fait selon la méthode décrite précédemment. On a trouvé du désordre dans deux des perchlorates et celui-ci a été résolu en définissant deux orientations différentes pour chacun des perchlorates désordonnés, puis en les soumettant à la contrainte SAME dans SHELXL-96.<sup>36</sup> Dans le cas du perchlorate Cl(4), ces deux orientations possèdent des occupations de 65% et de 35%, alors que pour le perchlorate Cl(6), les occupations sont de 53% et de 47%. Deux résidus de 0,54 – 0,55 e/Å<sup>3</sup> se trouvent à proximité des atomes Ru(1) et O(31). Le fond continu dans la carte  $\Delta F$  finale était inférieur à  $\pm 0,50$  e/Å<sup>3</sup>.

### 3.4.Préparation des complexes

L'ensemble des produits préparés ont été caractérisés par spectroscopies infrarouge, UV-visible, RMN  $^1\text{H}$  et, dans certains cas, par diffraction des rayons X. Les résultats de ces caractérisations sont présentés et discutés en détails dans les sections appropriées des chapitres 4, 5 et 6. Des analyses élémentaires ont été effectuées sur la majorité des produits obtenus. Il est à noter que l'on retrouve parfois des molécules d'eau ou de HCl dans la formulation des complexes. Ceci est cohérent avec les caractérisations spectroscopiques ainsi qu'avec les données de la littérature pour ce type de complexes. En certaines occasions, les microanalyses n'ont pas été jugées nécessaires, étant donné la ressemblance évidente des résultats obtenus par des méthodes spectroscopiques avec ceux des autres membres d'une même famille de composés. Dans ces cas, il est possible que les rendements et les valeurs de coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) rapportés soient légèrement faussés par la présence de molécules d'eau ou d'acide, non comprises dans la formule proposée.

#### 3.4.A. Synthèse des précurseurs

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,<sup>37</sup> *cis/trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,<sup>38</sup> *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ ,<sup>38</sup> *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})]\text{Cl}_2$ ,<sup>39</sup> *cis/trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]^{2+}$ ,<sup>40</sup> *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,<sup>22,37a</sup>  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)](\text{PF}_6)_2$ ,<sup>41</sup> *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ ,<sup>42</sup> *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ ,<sup>42</sup> *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ ,<sup>43</sup> *trans*- $[\text{RuBr}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ ,<sup>43</sup> *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ ,<sup>43</sup> *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ ,<sup>43</sup> *trans*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ ,<sup>43</sup> sulfure de phényle et de *n*-propyle,<sup>44</sup> *mer*- $[\text{RuCl}_3(n\text{-PrSPh})_3]$ ,<sup>45</sup> *mer*- $[\text{RuBr}_3(n\text{-PrSPh})_3]$ <sup>45</sup> et *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$ <sup>45</sup> ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature.

*Les sels de perchlorate peuvent être explosifs dans certaines conditions extrêmes! Il est donc préférable de travailler avec de petites quantités de tels produits, en exerçant une grande prudence.*

#### 3.4.B. Synthèse des complexes de type *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})(\text{SO}_4)]\text{Cl}$

Les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{Py})]\text{Cl}$  ont été préparés selon la méthode de Chang *et al.*<sup>46</sup> On fait réagir *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$  avec un ligand de type pyridine à  $\sim 55^\circ\text{C}$ , puis on oxyde en milieu acide à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Immédiatement,

après leur préparation, ces complexes sont de différentes teintes d'orangé, sauf pour le complexe où Py = py, qui est jaune. Toutefois, en phase solide, les composés prennent progressivement une coloration verte plus ou moins foncée avec le temps, bien qu'ils présentent toujours les mêmes caractéristiques spectroscopiques.

***trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(SO<sub>4</sub>)]Cl·½H<sub>2</sub>O** - Rendement: 87%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>17,5</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4,25</sub>RuS : C, 15,63; H, 4,59; N, 18,22; S, 8,34. Exp: C, 16,13; H, 4,55; N, 17,74; S, 8,05.

***trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3-pic)(SO<sub>4</sub>)]Cl** - Rendement: 70%.

***trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)(SO<sub>4</sub>)]Cl·HCl·H<sub>2</sub>O** - Rendement: 87%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>RuS : C, 16,08; H, 4,95; N, 15,62; S, 7,15. Exp: C, 16,14; H, 4,94; N, 15,18; S, 7,02.

***trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,4-lut)(SO<sub>4</sub>)]Cl·2H<sub>2</sub>O** - Rendement: 78%. Anal. Calc: pour C<sub>7</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>6</sub>RuS : C, 18,94; H, 5,68; N, 15,78; S, 7,22. Exp: C, 18,82; H, 5,59; N, 15,68; S, 7,24.

***trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)(SO<sub>4</sub>)]Cl** - Rendement: 75%.

### 3.4.C. Synthèse des complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)X]X<sub>2</sub>

Les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)X]X<sub>2</sub> (où X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) ont été préparés selon la méthode de Marchant *et al.*<sup>47</sup> On réduit *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(Py)]Cl avec un amalgame de zinc dans une solution diluée de l'acide approprié (HCl ou HBr), puis on oxyde à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans le cas de complexes bromés, une solution de BaBr<sub>2(aq)</sub> (pour éliminer les ions sulfates) a été substituée à la solution de BaCl<sub>2(aq)</sub>, ce qui permet de diminuer les impuretés (voir section 4.1.A de la partie expérimentale). Les complexes iodés sont obtenus directement en mélangeant le complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(Py)]Cl et une solution de NaI<sub>(aq)</sub> dans l'eau. Les complexes chlorés sont de couleur jaune pâle sous forme de poudre et orangés sous forme cristalline. Les complexes bromés sont orangés alors que les complexes iodés sont indigo. Une recristallisation dans une solution diluée de l'acide approprié est nécessaire afin de purifier les produits.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)Cl]Cl<sub>2</sub>·½HCl·½H<sub>2</sub>O - Rendement: 90%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>18,5</sub>Cl<sub>3,5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>0,5</sub>Ru : C, 15,73; H, 4,88; N, 18,34. Exp: C, 15,85; H, 4,81; N, 17,94.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3-pic)Cl]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O - Rendement: 55%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>ORu : C, 16,08; H, 4,95; N, 15,62. Exp: C, 16,14; H, 4,94; N, 15,18.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)Cl]Cl<sub>2</sub>·½H<sub>2</sub>O - Rendement: 55%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>0,5</sub>Ru : C, 19,08; H, 5,34; N, 18,54. Exp: C, 18,97; H, 5,28; N, 18,31.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,4-lut)Cl]Cl<sub>2</sub> - Rendement: 61%.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)Cl]Cl<sub>2</sub> - Rendement: 66%.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)Br]Br<sub>2</sub> - Rendement: 55%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 12,31; H, 3,51; N, 14,35. Exp: C, 12,82; H, 3,46; N, 14,27.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3-pic)Br]Br<sub>2</sub> - Rendement: 19%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 14,35; H, 3,81; N, 13,95. Exp: C, 14,50; H, 3,85; N, 13,68.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)Br]Br<sub>2</sub> - Rendement: 26%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 14,35; H, 3,81; N, 13,95. Exp: C, 14,68; H, 4,00; N, 13,69.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,4-lut)Br]Br<sub>2</sub> - Rendement: 27%. Anal. Calc: pour C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 16,29; H, 4,10; N, 13,57. Exp: C, 16,46; H, 4,04; N, 13,21.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)Br]Br<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O - Rendement: 12%. Anal. Calc: pour C<sub>7</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>ORu : C, 15,74; H, 4,34; N, 13,11. Exp: C, 15,96; H, 4,15; N, 12,52.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)I]I<sub>2</sub> - Rendement: 68%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>17</sub>I<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 9,55; H, 2,72; N, 11,13. Exp: C, 9,57; H, 2,72; N, 10,75.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3-pic)I]I<sub>1,9</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>0,1</sub> - Rendement: 74%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>I<sub>3,2</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 10,68; H, 2,87; N, 10,38. Exp: C, 11,05; H, 2,68; N, 10,31.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)I]I<sub>1,85</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>0,15</sub> - Rendement: 72%. Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>I<sub>3,3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 10,68; H, 2,87; N, 10,38. Exp: C, 10,79; H, 2,81; N, 10,26.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,4-lut)I]I<sub>2</sub> - Rendement: 66%. Anal. Calc: pour C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>I<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 12,80; H, 3,22; N, 10,66. Exp: C, 12,84; H, 3,06; N, 10,43.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)I]I<sub>2</sub> - Rendement: 60%. Anal. Calc: pour C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>I<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 12,80; H, 3,22; N, 10,66. Exp: C, 12,49; H, 3,25; N, 10,27.

### 3.4.D. Synthèse des complexes de type $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$

$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$  a été préparé selon la méthode de Ford et Sutton.<sup>48</sup> On réduit  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{I}$  avec un amalgame de zinc en milieu acide, en présence de la pyridine, puis on oxyde à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, cette méthode a été légèrement modifiée pour les dérivés méthylés de la pyridine car seul le produit de départ pouvait être récupéré dans ces cas. L'ensemble des produits de cette série sont de couleur jaune, sous forme de poudre et sous forme cristalline.

Dans une procédure type,  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{I}$  (117 mg, 0,328 mmol) est dissous dans 3 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , de la 3-picoline (1,3 g, 14 mmol) est ajoutée et de l'argon est bullé dans la solution. On ajoute de l'amalgame de zinc (~1,0 g) et quelques gouttes de TFA. La solution orange est filtrée après 30 minutes d'agitation et 0,8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% /  $\text{HCl}$  1,5 M (~1:1) est ajouté goutte à goutte au filtrat. La solution jaune foncé est ajoutée à 15 volumes d'acétone pour induire la précipitation d'un solide jaune pâle, qui est recueilli par filtration, puis lavé avec de l'acétone et séché sous vide. Rendement: 119 mg (79%). Le sel de perchlorate  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(3\text{-pic})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  a été préparé pour analyse en dissolvant le complexe précédent dans de l'eau chaude et en précipitant avec  $\text{NaClO}_4$ . Anal. Calc: pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{12,5}\text{Ru}$  : C, 21,75; H, 4,11; N, 12,68. Exp: C, 21,70; H, 4,07; N, 12,51.

$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Rendement: 5%.

$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})_2](\text{ClO}_4)_3$  - Rendement: 48%. Anal. Calc: pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ru}$  : C, 22,05; H, 4,01; N, 12,85. Exp: C, 22,44; H, 4,09; N, 12,95.

$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(3,4\text{-lut})_2]\text{Cl}_3$  - Rendement: 10%.

$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(3,5\text{-lut})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  - Rendement: 48%. Anal. Calc: pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{12,5}\text{Ru}$  : C, 24,34; H, 4,52; N, 12,16. Exp: C, 24,6; H, 4,5; N, 12,2.

### 3.4.E. Synthèse des complexes de type $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})\text{L}']^{n+}$

$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})(\text{RCN})]^{3+}$  (où R = Me, Ph, 3-MePh) – Dans une procédure type,  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{py})]\text{Cl}$  (84 mg, 0,221 mmol) est dissous dans 2,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , du benzonitrile (1,75 g, 17 mmol) et 0,3 mL de MeOH sont ajoutés, puis de l'argon est bullé



dans la solution. On ajoute de l'amalgame de zinc (~1,0 g) et quelques gouttes de TFA. La solution jaune foncé est filtrée après 60 minutes d'agitation et 0,9 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% / HCl 1,5 M (~1:1) est ajouté goutte à goutte au filtrat. La solution brune est ajoutée à 15 volumes d'acétone pour induire la précipitation d'un solide jaune-brun pâle, qui est recueilli par filtration, lavé avec de l'acétone et séché sous vide. Rendement: 81 mg (78% selon la formulation *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(PhCN)]Cl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>·H<sub>2</sub>O). Anal. Calc: pour C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>RuS<sub>0,5</sub>: C, 29,51; H, 4,95; N, 17,21; S, 3,28. Exp: C, 29,47; H, 4,92; N, 16,61; S, 3,68.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(MeCN)]Cl<sub>3</sub> – Rendement: 58%. Solide vert.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(3-MePhCN)]Cl<sub>3</sub> – Rendement: 68%. Solide jaune-vert.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)(PhCN)]Cl<sub>3</sub> – Rendement: 10%. Solide jaune.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(CO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(CO)]Cl<sub>2</sub> (83 mg, 0,29 mmol) est dissous dans 3,5 mL H<sub>2</sub>O, quelques gouttes de TFA sont ajoutées et de l'argon est bullé dans la solution. De la pyridine (0,7 g, 8,8 mmol) est ajoutée et la solution jaune pâle est agitée pendant 4 heures. NaClO<sub>4</sub> est ajouté afin d'induire la précipitation d'un solide jaune très pâle, qui est recueilli par filtration, puis lavé avec de l'éthanol et de l'éther et séché sous vide. Rendement: 85 mg (61%). Anal. Calc: pour C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Ru: C, 15,17; H, 3,61; N, 14,74. Exp: C, 15,34; H, 3,60; N, 14,74.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – Les ions *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(py)]<sup>2+</sup> sont préparés par la méthode d'Isied *et al.*,<sup>40</sup> ajoutés à du NaClO<sub>4</sub> et oxydé doucement à l'air pendant 5 minutes. Le précipité jaune-vert de Ru(III) est filtré, lavé avec de l'éther et séché sous vide. Rendement: 64 mg (48%). Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>13</sub>Ru: C, 10,64; H, 3,39; N, 12,40. Exp: C, 11,05; H, 3,24; N, 12,39. Le produit devient vert foncé avec le temps, mais donne toujours des analyses concordantes.

### 3.4.F. Synthèse des complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)X]X<sub>2</sub>

Les complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)X]X<sub>2</sub> (où X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) ont été préparés selon la méthode de Marchant *et al.*<sup>47</sup> On réduit *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl avec un amalgame de zinc dans une solution diluée de l'acide approprié, on ajoute un équivalent de pyridine,

puis on oxyde à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces complexes ont des colorations similaires à celles des isomères *trans* correspondants.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)Cl]Cl<sub>1,8</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>0,1</sub>·H<sub>2</sub>O** - Rendement: 18%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2,8</sub>N<sub>5</sub>O<sub>1,6</sub>RuS<sub>0,2</sub> : C, 15,74; H, 5,02; N, 18,35; S, 1,68. Exp: C, 15,4; H, 5,0; N, 17,9; S, 1,8.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)Br]Br<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O** - Rendement: 52%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>ORu : C, 11,87; H, 3,78; N, 13,84. Exp: C, 11,73; H, 3,73; N, 13,42. Ce produit a été préparé à partir de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Br, car on obtenait un peu de l'analogue chloré avec *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)I]I<sub>2</sub>** - Rendement: 10%. Anal. Calc: pour C<sub>5</sub>H<sub>17</sub>I<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Ru : C, 9,55; H, 2,72; N, 11,13. Exp: C, 9,76; H, 2,65; N, 11,15.

### 3.4.G. Synthèse des complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Les complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ont été préparés selon la procédure décrite pour les isomères *trans* correspondants. On réduit *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl avec un amalgame de zinc en milieu acide, on ajoute le ligand de type pyridine, puis on oxyde à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La précipitation a été induite directement par l'ajout de NaClO<sub>4</sub> ou à l'aide d'un grand volume d'acétone. Le complexe avec Py = py est de couleur jaune-orangé, alors que les complexes avec les picolines sont jaunes et les complexes avec les lutidines sont orangés.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** - Rendement: 13%. Anal. Calc: pour C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Ru : C, 19,19; H, 3,54; N, 13,43. Exp: C, 19,98; H, 3,70; N, 13,33.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3-pic)<sub>2</sub>]Cl<sub>2,8</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>0,1</sub>·2H<sub>2</sub>O** - Rendement: 70%. Anal. Calc: pour C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2,8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2,6</sub>RuS<sub>0,2</sub> : C, 28,44; H, 5,97; N, 16,58; S, 1,27. Exp: C, 28,26; H, 5,96; N, 16,60; S, 1,62.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)<sub>2</sub>]Cl<sub>2,7</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>0,15</sub>·2H<sub>2</sub>O** - Rendement: 69%. Anal. Calc: pour C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2,7</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2,9</sub>RuS<sub>0,3</sub> : C, 28,19; H, 5,92; N, 16,44; S, 1,88. Exp: C, 27,96; H, 6,06; N, 16,41; S, 1,76.

***cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,4-lut)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** - Rendement: 80%. Anal. Calc: pour C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Ru : C, 24,66; H, 4,43; N, 12,33. Exp: C, 24,58; H, 4,41; N, 12,26.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O - Rendement: 68%. Anal. Calc: pour C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>14</sub>Ru : C, 23,42; H, 4,77; N, 11,71. Exp: C, 23,46; H, 4,77; N, 11,74.

### 3.4.H. Synthèse des complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>3+</sup>

Les complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>3+</sup> (où L' = MeCN, PhCN, Im, 5-MeIm, Hyp, Ino) ont été préparés selon la procédure décrite pour les isomères *trans* correspondants, à partir de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> et d'un grand excès de ligand (~10 équivalents). L'oxydation des complexes de Ru(II) en Ru(III) est réalisée à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu acide. La précipitation a été induite directement par l'ajout de NaClO<sub>4</sub> (ce qui permet d'obtenir ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> comme contre-ion) ou à l'aide d'un grand volume d'acétone (ce qui permet d'obtenir Cl<sup>-</sup> comme contre-ion).

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·1,25NaClO<sub>4</sub> - Rendement: 11%. Solide jaune. Anal. Calc: pour C<sub>7</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>4,25</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>1,25</sub>O<sub>17</sub>Ru : C, 11,35; H, 2,72; N, 11,35. Exp: C, 11,62; H, 2,71; N, 11,37.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(PhCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3/8NaClO<sub>4</sub> - Rendement: 13%. Solide orangé. Anal. Calc: pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>3,375</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>0,375</sub>O<sub>13,5</sub>Ru : C, 20,72; H, 3,19; N, 12,08. Exp: C, 20,85; H, 3,18; N, 11,98.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(Im)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·1/4NaClO<sub>4</sub> - Rendement: 33%. Solide rouge-orangé. Anal. Calc: pour C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3,25</sub>N<sub>7</sub>Na<sub>0,25</sub>O<sub>14</sub>Ru : C, 14,89; H, 3,28; N, 15,19. Exp: C, 15,05; H, 3,20; N, 15,21.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)(Im)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - Rendement: 56%. Solide rouge-orangé.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(5-MeIm)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - Rendement: 33%. Solide mauve pâle.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(Hyp)]Cl<sub>3</sub> - Rendement: ~10 mg. Solide rouge foncé. Ce produit n'a pu être purifié ni par recristallisation ni par chromatographie et contient une quantité importante de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>.

*cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(Ino)]Cl<sub>3</sub> - Rendement: ~50 mg. Solide rouge pâle. Ce produit n'a pu être purifié ni par recristallisation ni par chromatographie et contient une quantité non-négligeable de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>.

### 3.4.I. Synthèse des complexes de type *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (où n = 2, 3)

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Dans une procédure type, *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (144 mg, 0,557 mmol) est mis en suspension dans 4 mL H<sub>2</sub>O, de la pyridine (1,35 g, 17 mmol) est ajoutée et de l'argon est bullé dans la solution. On ajoute de l'amalgame de zinc (~1,0 g) et quelques gouttes de TFA. La solution orange est filtrée après 5 heures d'agitation et NaClO<sub>4</sub> est ajouté au filtrat. Le solide jaune vif résultant, *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, est filtré, lavé avec de l'éthanol et séché sous vide. Rendement: 174 mg (53%). Anal. Calc: pour C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Ru : C, 30,62; H, 4,11; N, 14,28. Trouvé: C, 30,35; H, 4,05; N, 14,09.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-pic)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 83%. Solide jaune.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4-pic)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 65%. Solide jaune.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3,5-lut)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 51%. Solide jaune.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – Dans une procédure type, *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (65 mg, 0,110 mmol) est dissous dans un minimum d'eau et 1,2 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% / HCl 3 M (~1:1) est ajouté goutte à goutte au filtrat. Après 6 heures d'agitation, NaClO<sub>4</sub> est ajouté afin d'induire la précipitation d'un solide jaune-orangé, *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, qui est recueilli par filtration, puis lavé avec de l'éthanol et de l'éther et séché sous vide. Rendement: 45 mg (60%). Anal. Calc: pour C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Ru : C, 26,19; H, 3,52; N, 12,22. Trouvé: C, 26,38; H, 3,50; N, 12,17.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3-pic)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – Rendement: 76%. Solide orangé-rouge. Anal. Calc: pour C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Ru : C, 29,62; H, 4,14; N, 11,51. Trouvé: C, 29,58; H, 4,08; N, 11,33.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4-pic)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·½H<sub>2</sub>O – Rendement: 65%. Solide jaune-orangé. Anal. Calc: pour C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12,5</sub>Ru : C, 29,26; H, 4,23; N, 11,37. Trouvé: C, 29,25; H, 4,27; N, 11,26.

*fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3,5-lut)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – Rendement: 10%. Solide orangé-rouge. Anal. Calc: pour C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>13</sub>Ru : C, 31,93; H, 4,85; N, 10,64. Trouvé: C, 32,24; H, 4,90; N, 10,63.

### 3.4.J. Synthèse des complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (où n = 2, 3)

Les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ont été préparés selon la méthode de Allen *et al.*<sup>41</sup> On porte à reflux pendant quelques heures une solution aqueuse contenant [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ainsi qu'un grand excès (20-25 équivalent) de ligand de type pyridine. Les complexes comportant des dérivés méthylés de la pyridine nécessitent des temps de reflux plus long (jusqu'à ~7 heures). Les produits commencent à précipiter en refroidissant, mais on peut obtenir plus de produit en ajoutant du NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> à la solution. Les produits obtenus sont tous de couleur jaune.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 58%. Anal. Calc: pour C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru : C, 26,19; H, 3,52; N, 12,22. Trouvé: C, 26,38; H, 3,50; N, 12,17.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 15%. Anal. Calc: pour C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru : C, 29,62; H, 4,14; N, 11,51. Trouvé: C, 29,58; H, 4,08; N, 11,33.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4-pic)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 56%.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,5-lut)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> – Rendement: 37%.

Les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>](S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)(PF<sub>6</sub>) ont été préparés par oxydation des analogues de Ru(II) avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dans l'acétonitrile, en portant à ébullition pendant quelques minutes. Les produits bruts précipitent lorsque formés, sont filtrés, lavés avec de l'éthanol et de l'éther, puis séchés sous vide. Les complexes désirés sont accompagnés d'une quantité importante de sulfate de sodium, résultant de la réduction du sel de persulfate. Ces complexes n'ont pu être isolés malgré des essais de recristallisation.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·10(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – Rendement: 15%. Solide orangé. Anal. Calc: pour C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>F<sub>18</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>20</sub>O<sub>40</sub>P<sub>3</sub>RuS<sub>10</sub> : C, 10,41; H, 1,14; N, 3,64; S, 13,9. Trouvé: C, 10,48; H, 1,22; N, 3,40; S, 12(4).

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3-pic)<sub>4</sub>](S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)(PF<sub>6</sub>) – Rendement: 18%. Solide rose-orangé.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,5-lut)<sub>4</sub>](S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)(PF<sub>6</sub>) – Rendement: 12%. Solide rose-orangé pâle.

### 3.4.K. Synthèse des complexes de type *trans*-[RuX(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

*trans*-[RuCl(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> – *trans*-[RuCl(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>) (84 mg, 0,136 mmol) est mis en suspension dans 1,2 mL de HCl 1,5 M et 0,3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% est ajouté goutte à goutte. Après quelques minutes, NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> est ajouté afin d'induire la précipitation d'un solide jaune-orange qui est recueilli par filtration, lavé avec de l'éthanol et de l'éther, puis séché sous vide. Rendement: 86 mg (83%). Anal. Calc: pour C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ClF<sub>12</sub>N<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Ru : C, 31,61; H, 3,05; N, 9,22. Trouvé: C, 31,38; H, 2,84; N, 9,16.

L'oxydation de l'analogue bromé avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HBr ou avec Br<sub>2</sub> en milieu organique produit le complexe *trans*-[RuBr(NO)(py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

*trans*-[Ru(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O·¼NaClO<sub>4</sub> – *trans*-[Ru(OH)(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) (77 mg, 0,119 mmol) est mis en suspension dans 1,5 mL de HClO<sub>4</sub> 1,5 M et 0,3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% est ajouté goutte à goutte. Après 20 minutes de léger chauffage, la solution passe de jaune à orangé. NaClO<sub>4</sub> est alors ajouté afin d'induire la précipitation d'un solide orange pâle qui est recueilli par filtration, lavé avec de l'éthanol et de l'éther, puis séché sous vide. Rendement: 63 mg (81%). Anal. Calc: pour C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>3,25</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>0,25</sub>O<sub>16</sub>Ru : C, 29,38; H, 3,58; N, 8,57. Trouvé: C, 29,62; H, 3,58; N, 8,53.

*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>5</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (357 mg, 0,539 mmol) est dissous dans 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M et la solution désaérée sous argon. On ajoute un grand excès d'amalgame de zinc (~6,0 g). La solution orange est filtrée après 30 minutes d'agitation et de la pyridine (6,0 mL, 74,2 mmol) est ajoutée au filtrat. Après 4 heures d'agitation à 45°C, NaClO<sub>4</sub> (12 g) est ajouté à la solution jaune. Le solide jaune résultant est filtré, lavé avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther, puis séché sous vide. Rendement: 275 mg (72%).

### 3.4.L. Synthèse du complexe *mer*-[RuBr<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]·0,1(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Ce complexe a été préparé de façon similaire à son analogue chloré, par la méthode de Chatt, Leigh et Storace.<sup>45</sup> *mer*-[RuBr<sub>3</sub>(*n*-PrSPh)<sub>3</sub>] (233 mg, 0,292 mmol) est dissous dans 15 mL de benzène et 0,5 mL de pyridine est ajouté. La solution violette est chauffée à reflux pendant 15 minutes, puis refroidie. Le solide violet très foncé est filtré, lavé avec du benzène et de l'éther, puis séché sous vide. Rendement : 153 mg (90%). Anal. Calc: pour C<sub>15,6</sub>H<sub>15,6</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ru : C, 31,98; H, 2,68; N, 7,17. Trouvé: C, 32,08; H, 2,47; N, 7,15.

## 4. Complexes *trans*-tétraammines de Ru(III)

Des complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)L']<sup>n+</sup>, où L' = SO<sub>4</sub>, F, Cl, Br, I, OH, H<sub>2</sub>O, Py, RCN et CO ont été préparés et caractérisés. On cherchait, avec cette série de composés, à vérifier l'influence que le ligand *trans* à la pyridine pouvait avoir sur les déplacements chimiques de celle-ci. Ce chapitre est divisé en trois grandes sections : la première renferme les complexes avec des ligands anioniques, la deuxième est composée des complexes bis(pyridine) et la dernière porte sur les complexes comportant des ligands neutres autres que la pyridine.

### 4.1. Complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)X]<sup>n+</sup>

#### 4.1.A. Synthèse

Les produits de ce type, où X = F, Cl, Br, I et SO<sub>4</sub>, ont été obtenus selon les procédures de la littérature,<sup>46,47</sup> avec des rendements similaires et parfois légèrement meilleurs. Pour les dérivés halogénés, la recristallisation des produits dans une solution aqueuse diluée de l'acide correspondant permet généralement d'obtenir des cristaux en aiguilles (orangés pour X = Cl, rouge-orange pour X = Br et bleu foncé pour X = I). Bien qu'aucune étude cristallographique de ces complexes n'apparaît dans la littérature, il n'a pas été jugé utile de confirmer les structures proposées par les auteurs. En effet, il est bien établi<sup>47-49</sup> que les réactions de substitution dans les complexes ammines de Ru(II) ne donnent lieu à aucune isomérisation *cis* – *trans*.

Les précipités poudreux, aussi bien que les cristaux, contiennent parfois des molécules d'eau et/ou de HCl, même après recristallisation. Ceci est également rencontré dans la littérature concernant ce type de complexes,<sup>25,27,46,47</sup> étant donné les multiples possibilités de formation de ponts hydrogène. De plus, la présence de HCl à l'état solide peut s'expliquer par la formation de l'ion (Cl – H – Cl)<sup>-</sup>,<sup>50a</sup> ou par des interactions entre un contre-ion chlorure et la molécule de HCl, ce qui a déjà été observé à plusieurs reprises.<sup>50b</sup>

On a noté que, dans une solution aqueuse de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(Py)]Cl, une substitution partielle (environ 40%) des ions sulfates par des ions chlorures dans la sphère de coordination se produit en l'espace d'un jour. L'équilibre semble être atteint rapidement



car la situation ne change pas, même après neuf jours en solution. Par contre, aucun signe de coordination d'une molécule d'eau au Ru(III) n'a été détecté.

Cette affinité des ions chlorures a également été rencontrée lors de la synthèse de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)Br]Br<sub>2</sub>. Le produit de départ étant *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(Py)]Cl, Marchant *et al.*<sup>47</sup> recommandent l'usage de BaCl<sub>2(aq)</sub> afin d'éliminer les ions sulfates du milieu réactionnel. Le produit ainsi obtenu est un mélange des complexes chlorés et bromés. Lorsque BaBr<sub>2(aq)</sub> est utilisé afin de précipiter les ions sulfates, seulement des traces du complexe chloré sont présentes alors que le produit bromé est majoritaire. Cette compétition des ions bromures avec les ions chlorures en solution pour le site de coordination peut probablement expliquer les faibles rendements obtenus avec les composés bromés.

Par ailleurs, le complexe où X = F n'a pu être isolé : il a été obtenu en faible quantité dans un mélange contenant l'analogie chloré et le produit de départ. Nous sommes malgré tout confiant de l'identité du produit, les autres composantes du mélange étant bien identifiées et caractérisées. Encore une fois, on remarque l'affinité particulière du chlore pour le Ru(III). Des essais ont été effectués afin de placer d'autres ligands anioniques (CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) en position *trans* de la pyridine, mais ils ont été infructueux. Dans chacun des cas, la pyridine semble être labilisée lors de l'oxydation ou avant.

Lors des essais avec NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, on a remarqué une décomposition de cet ion en NO<sup>+</sup> lors de la coordination au ruthénium, ce qui cause la présence de bandes à 1845 et 1885 cm<sup>-1</sup> dans le spectre infrarouge. Ce résultat n'a pas été investigué plus longuement car ce n'était pas le but de notre étude et très peu de ce produit a pu être obtenu. Par ailleurs, les travaux de Bottomley et Crawford<sup>51</sup> sur des complexes de Ru(II) contenant un ligand nitro ou nitrosyle ont montré des résultats semblables.

#### 4.1.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Les spectres infrarouges ne présentent rien de très remarquable. Mis à part les complexes où X = SO<sub>4</sub>, qui montrent une bande intense à environ 1140 – 1185 cm<sup>-1</sup>, les bandes observées sont uniquement dues à la pyridine et aux groupements NH<sub>3</sub>.<sup>52</sup> La déformation symétrique (δ<sub>s</sub>) de l'ammoniac donne une bande intense à environ 1300 – 1320 cm<sup>-1</sup>. Elle se trouve à une fréquence légèrement plus basse lorsque X = I que lorsque

X = Cl (quelques  $\text{cm}^{-1}$  seulement). La déformation asymétrique ( $\delta_a$ ) des  $\text{NH}_3$  est toujours retrouvée entre 1620 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , encore une fois à plus basse fréquence pour le complexe iodé. Cette bande d'intensité moyenne est un peu plus prononcée lorsque le ligand de type pyridine est symétrique. Il est parfois difficile de la distinguer en raison d'une bande assez intense due à la pyridine à environ 1600 – 1620  $\text{cm}^{-1}$ . La bande due à la vibration des liens N-H de l'ammoniac est intense et large; elle couvre typiquement la région entre 3100 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, les bandes dues à la pyridine dans le complexe sont très semblables à celles du ligand libre.<sup>52</sup>

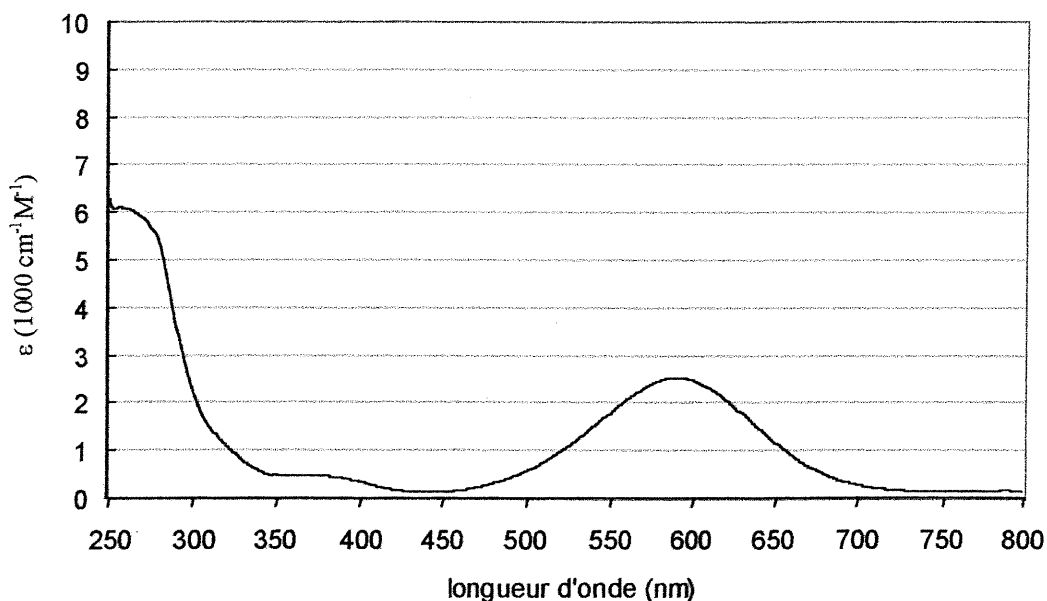
**Tableau 4-I.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})\text{X}]^{\text{II}}$  dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	X	IL	TCLM	autres
py	$\text{SO}_4$	254 (5,06)	329 (2,53)	
3-pic	$\text{SO}_4$	264 (5,53)	326 (2,87)	
4-pic	$\text{SO}_4$	254 (6,53), 277 (4,58)	328 (3,48)	
3,4-lut	$\text{SO}_4$	258 (6,20), 279 (4,59)	325 (3,51)	
3,5-lut	$\text{SO}_4$	258 (4,84), 270 (5,25)	319 (3,22)	
<i>py</i> <sup>b</sup>	OH	251 (5,59)	311 (4,50)	408 (0,73) 581 (0,72)
py	F	251 (4,26)	333 (1,71)	486 (0,76)
py	Cl	250 (6,10)	345 (3,25)	
3-pic	Cl	254 (4,23), 266 (4,38)	342 (2,81)	
4-pic	Cl	255 (5,43), 277 (4,33)	346 (2,86)	
3,4-lut	Cl	257 (5,15), 279 (4,00)	343 (3,13)	
3,5-lut	Cl	257 (4,07), 270 (4,39)	340 (2,35)	
py	Br	253 (5,03)	424 (2,47)	350(1,00)
3-pic	Br	257 (4,33), 268 (4,53)	422 (2,15)	349 (1,01)
4-pic	Br	256 (5,17), 277 (4,52)	419 (2,03)	349 (1,28)
3,4-lut	Br	260 (5,29), 282 (4,33)	419 (2,21)	349 (1,38)
3,5-lut	Br	260 (5,62), 272 (6,16)	422 (2,56)	348 (0,95)
py	I	262 (6,08)	590 (2,53)	350 (0,50)
3-pic	I	267 (7,91)	588 (2,91)	349 (0,62)
4-pic	I	257 (6,92), 281 (6,97)	585 (2,77)	357 (0,63)
3,4-lut	I	261 (7,53), 266 (7,55)	585 (2,65)	355 (0,72)
3,5-lut	I	272 (7,73)	587 (2,61)	357 (0,69)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en  $1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . <sup>b</sup> pH = 5,6, pour plus de détails, voir la section 4.3.B.

Le tableau 4-I résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible. On note la présence constante d'une bande entre  $\sim 250$  et  $280$  nm, qui est due à des transitions  $\pi - \pi^*$  à l'intérieur du ligand de type pyridine (IL).<sup>47</sup> Cette bande est parfois dédoublée. Une bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM) est aussi observable et varie grandement selon la nature du ligand en position *trans* de la pyridine.<sup>47</sup> Ainsi, cette bande passe de  $311$  nm (pour  $X = \text{OH}$ ) à  $590$  nm (pour  $X = \text{I}$ ). Les autres bandes observées sont peu intenses (quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) et correspondent vraisemblablement à des transitions *d-d*.

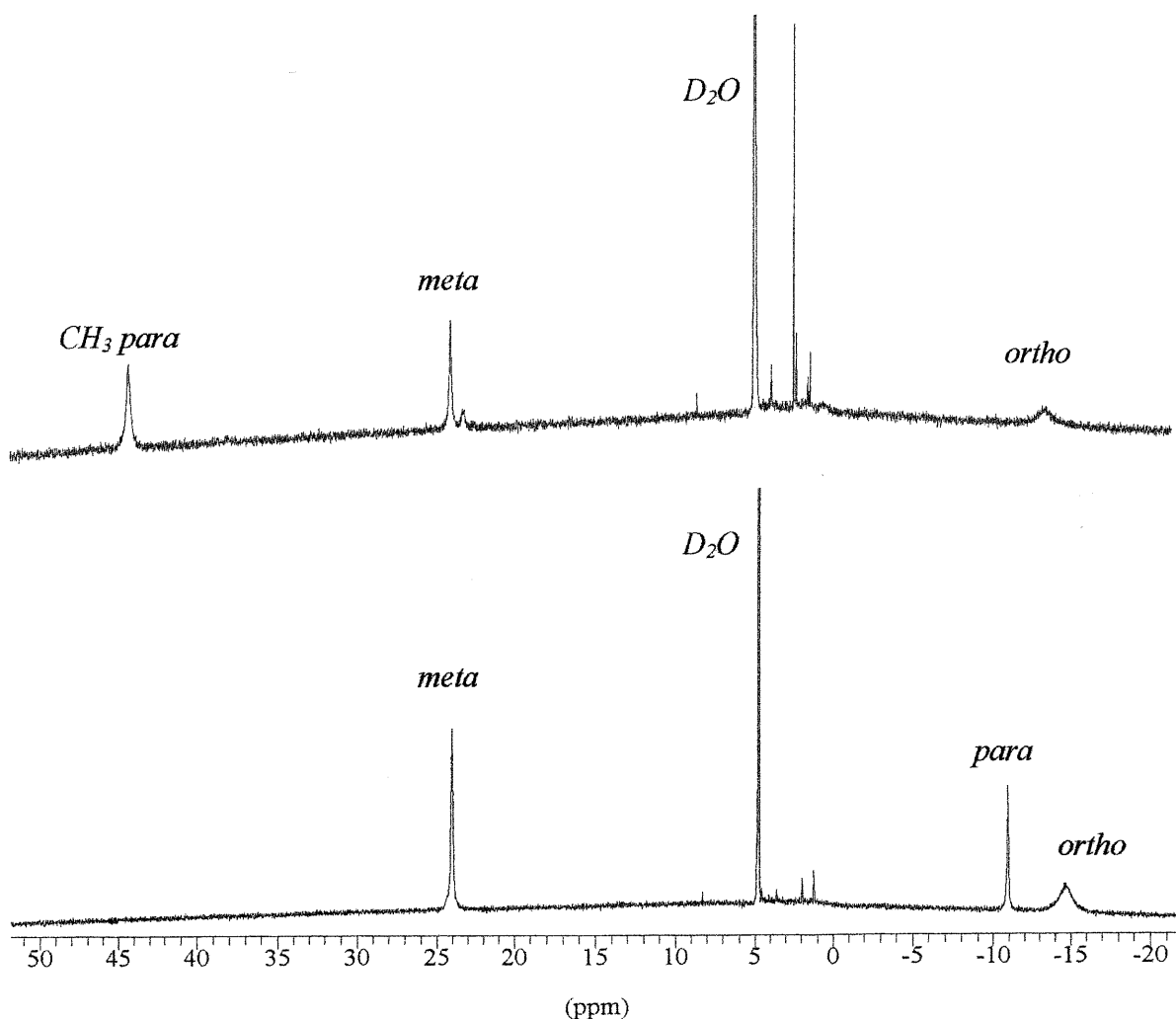
Pour les complexes où  $\text{Py} = \text{py}$ , la position des bandes observées s'accorde bien avec la littérature.<sup>47</sup> Dans certains cas, les coefficients d'extinction molaire calculés sont supérieurs à ceux de la littérature,<sup>47</sup> mais ils demeurent dans le même ordre de grandeur et sont cohérents entre eux à l'intérieur d'une même série. La bande TCLM du complexe *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{I}]\text{I}_2$ , à la figure 4-1, a été observée à  $590$  nm plutôt qu'à  $597$  nm.<sup>47</sup> Il faut noter que pour les complexes où  $X = \text{I}$ , les spectres ont été enregistrés à l'aide de solutions fraîches contenant du  $\text{NaCl}$  au lieu de  $\text{NaI}$  ; aucune décomposition immédiate n'a été notée.



**Figure 4-1.** Spectre UV-visible de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{I}]\text{I}_2$  dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$   $0,2 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

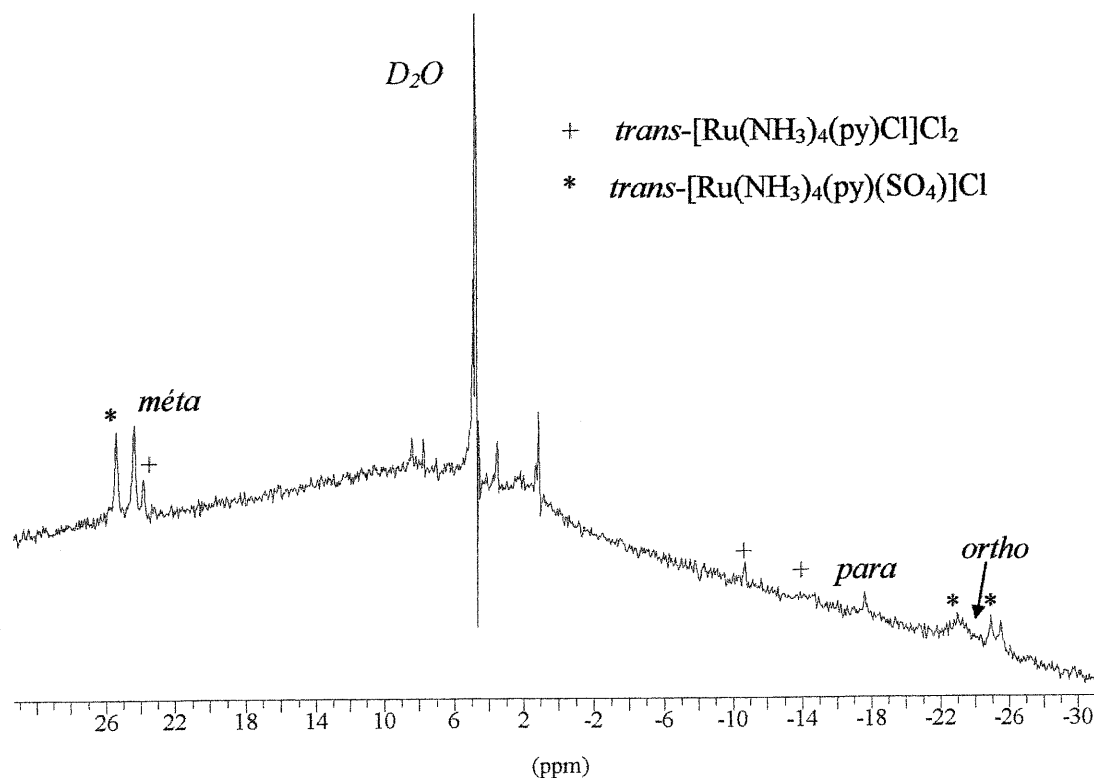
#### 4.1.C. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Dans un complexe paramagnétique de Ru(III), la substitution d'un proton par un groupement méthyle sur la pyridine entraîne un effet relativement faible sur le déplacement chimique des autres résonances. L'attribution des signaux a donc été faite par comparaison des spectres du complexe contenant la pyridine non-substituée avec les complexes contenant des pyridines méthylées (voir figure 4-2). De plus, le signal des protons *ortho* de la pyridine est toujours plus large que les autres en raison de sa proximité au centre paramagnétique. Bien que les intégrations ne soient pas toujours quantitatives, on trouve généralement un ratio  $\sim 2 : 1$  entre la hauteur du signal des protons *méta* et la hauteur du signal des protons *para*.



**Figure 4-2.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (bas) et *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (haut).

Dans le cas où  $X = F$  (figure 4-3), le spectre n'est pas très net car trois produits sont présents. La faible quantité du produit obtenu n'a pas permis d'enregistrer un spectre plus concentré. Toutefois, les autres constituants du mélange sont bien identifiés.



**Figure 4-3.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{F}]^{2+}$ .

Le signal le plus étroit est toujours celui du groupement  $\text{CH}_3$  en position *mé*ta, suivi généralement par celui des protons *mé*ta. Dans le cas des complexes halogénés, par contre, le signal des protons *para* est légèrement plus étroit que celui de ses voisins. Les intégrations des divers signaux ne sont pas tout à fait quantitatives, mais elles reflètent tout de même bien le nombre de protons auxquels elles correspondent. Plus le signal est large, plus son intégration dévie de la valeur attendue.

Le tableau 4-II permet de remarquer que les signaux des protons *ortho* de la pyridine sont toujours déplacés à champ fort par rapport au ligand libre (8,55 ppm), de façon plus ou moins importante selon le ligand X. Pour le complexe où le ligand *trans* à la pyridine est un fluor, le signal des protons *ortho* se trouve à environ -24 ppm, alors que pour l'analogie iodé, ce signal est à -8,5 ppm. Pour les complexes avec la 3-picoline ou la 3,4-lutidine, la perte de symétrie cause la présence de deux signaux dus aux protons *ortho*. Ceux-ci sont assez bien résolus, surtout dans les complexes avec la 3,4-lutidine.

**Tableau 4-II.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})\text{X}]^{\text{n}+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $20(1)^\circ\text{C}$ .

Py	X	<i>ortho</i>		<i>méta</i> <sup>a</sup>		<i>para</i> <sup>a</sup>
py	SO <sub>4</sub>	-23,4		25,5		-25,3
3-pic	SO <sub>4</sub>	-22,4	-25,7	25,3	(-6,0)	-26,7
4-pic	SO <sub>4</sub>	-23,2		24,6		(59,3)
3,4-lut	SO <sub>4</sub>	-21,1	-26,0	24,1	(-6,8)	(61,5)
3,5-lut	SO <sub>4</sub>	-24,2		(-6,1)		-28,3
py <sup>b</sup>	OH	-22,0		25,0		-22,6
py	F	~-24		24,3		-17,6
py	Cl	-14,7		24,0		-10,9
3-pic	Cl	-13,8	-16,1	24,0	(-1,4)	-12,0
4-pic	Cl	-13,7		23,9		(44,3)
3,4-lut	Cl	-12,9	~-16,2	23,7	(-2,1)	(46,3)
3,5-lut	Cl	-15,0		(-1,5)		-13,2
py	Br	-13,3		22,3		-8,1
3-pic	Br	-12,5	-14,5	22,3	(-0,7)	-9,1
4-pic	Br	-12,3		22,5		(39,3)
3,4-lut	Br	-10,9	-14,0	22,3	(-1,3)	(41,1)
3,5-lut	Br	-13,2		(-0,6)		-9,7
py	I	-8,5		22,2		-2,9
3-pic	I	~-7,8	-9,3	21,9	(1,0)	-3,6
4-pic	I	-7,7		22,1		(33,2)
3,4-lut	I	-6,7	-9,0	21,9	(0,6)	(34,5)
3,5-lut	I	-8,9		(1,0)		-4,4

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles. <sup>b</sup> Pour plus de détails, l'origine de ce complexe est discutée dans la section 4.3.B.

On remarque également que les signaux des protons *méta* de la pyridine sont toujours déplacés à champ faible par rapport au ligand libre (7,46 ppm), entre 21,9 et 25,5 ppm. On note moins de variation dans la valeur du déplacement chimique à cette position qu'aux autres. Lorsque la position *méta* est méthylée, le signal du groupement CH<sub>3</sub> est déplacé en sens inverse de celui des protons correspondants, à haut champ par rapport au ligand libre (2,25 ppm). Ce signal se trouve entre 0,6 ppm (complexe où X = I) et -6,8 ppm (complexe où X = SO<sub>4</sub>).

Comme les protons *ortho*, les protons *para* de la pyridine sont toujours déplacés à champ fort par rapport au ligand libre (7,88 ppm), de façon plus ou moins importante selon

le ligand X. Les écarts sont toutefois plus importants : le signal passe de  $-25,3$  ppm (pour  $X = \text{SO}_4$ ) à  $-2,9$  ppm (pour  $X = \text{I}$ ). Il en résulte que le signal des protons *para* est parfois à plus bas champ que les protons *ortho*, parfois à plus haut champ. Encore une fois, la résonance du groupement méthyle en position *para* est déplacée en sens inverse de celle des protons correspondants, à bas champ par rapport au ligand libre ( $2,34$  ppm). Ce signal se trouve entre  $33,2$  ppm (complexe où  $X = \text{I}$ ) et  $61,5$  ppm (complexe où  $X = \text{SO}_4$ ), une variation très importante.

La présence d'un groupement  $\text{CH}_3$  en position *para* sur la pyridine entraîne de légères variations (moins de  $1$  ppm) sur le déplacement chimique des protons *ortho* vers le champ faible. Lorsque l'on place un ou deux groupements méthyles en position *mé*ta, le déplacement isotrope à la position *para* devient plus grand (jusqu'à  $3$  ppm de différence). Cet effet semble additif et prépondérant sur l'effet du groupement  $\text{CH}_3$  en position *para* dans le cas de la 3,4-lutidine.

## 4.2. Complexes de type *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$

### 4.2.A. Synthèse

Le complexe avec  $\text{Py} = \text{py}$  a été préparé par la méthode de Ford et Sutton<sup>48</sup> avec un très faible rendement ( $5\%$ ) et il n'a pas été possible d'obtenir le complexe attendu avec cette méthode pour les dérivés de la pyridine. De légères modifications, telles que décrites dans la partie expérimentale, ont été apportées afin de synthétiser les complexes désirés. Les analyses ayant révélé que le produit brut avec  $\text{Cl}^-$  comme contre-ion n'était pas assez pur, une reprecipitation du complexe avec  $\text{ClO}_4^-$  comme contre-ion a été effectuée, accompagnée de légères pertes de rendement. Ceux-ci varient beaucoup, de  $10\%$  pour le complexe avec la 3,4-lutidine à  $79\%$  pour le complexe avec la 3-picoline. Les complexes précipitent parfois avec des molécules d'eau, comme en témoigne la structure cristalline présentée à la section 4.2.D.

Il est à noter qu'une analyse élémentaire du précurseur, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , préparé selon la méthode de Boggs *et al.*,<sup>38</sup> suggère la formulation suivante : *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{I} \cdot \frac{1}{4}\text{HCl}$  (calculé : H,  $3,28$ ; N,  $14,90$ ; expérimental : H,  $3,05$ ; N,  $14,90$ ). De plus, un précipité jaunâtre d'iodure d'argent est obtenu lors de l'addition de  $\text{AgNO}_3$  à une

solution aqueuse du complexe. Toutefois, le complexe présente la réactivité attendue. Il est possible que la dernière étape de préparation du produit, qui vise à échanger le contre-ion  $\text{ICl}_2^-$  dans *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{ICl}_2)$  par  $\text{Cl}^-$ , ne soit pas complète.

#### 4.2.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Les spectres infrarouges présentent les diverses bandes attendues pour les ligands pyridine et  $\text{NH}_3$ , avec peu de changements par rapport à la série précédente. La vibration du lien N-H des ligands amines est responsable de la forte absorbance entre 3000 et 3250  $\text{cm}^{-1}$ , alors que la bande intense  $\delta_s(\text{NH}_3)$  se trouve entre 1325 et 1335  $\text{cm}^{-1}$ . Fait remarquable, on observe également une bande à environ 1930  $\text{cm}^{-1}$ , plus ou moins intense selon le dérivé de la pyridine, lorsque le contre-ion est  $\text{Cl}^-$ . Lorsque le contre-ion est  $\text{ClO}_4^-$ , on retrouve un doublet à  $\sim 1930$  et 1950  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette bande peut être due à la présence d'une impureté diamagnétique contenant un ligand nitrosyle coordonné au Ru(II). En effet, on verra plus loin (chapitre 6) qu'il est possible, en certaines occasions, d'oxyder un ligand ammine en NO à l'aide de peroxyde d'hydrogène. La présence de petits signaux étroits dans la région diamagnétique (0 – 10 ppm) du spectre RMN  $^1\text{H}$  pourrait appuyer cette hypothèse, mais justifie difficilement l'intensité de la bande observée en infrarouge. Il semble toutefois plus probable que cette bande soit le résultat d'une combinaison entre  $\delta(\text{CH}_3)$  et  $\nu(\text{CC})$  d'un groupement méthyle. En effet, elle n'est pas retrouvée dans le spectre où  $\text{Py} = \text{py}$ .

Le tableau 4-III résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus avec le complexe où  $\text{Py} = \text{py}$  concordent bien avec les valeurs de Ford et Sutton.<sup>48</sup> On note la présence constante d'une bande entre  $\sim 235$  et 270 nm, qui est due aux transitions  $\pi-\pi^*$  à l'intérieur du ligand de type pyridine. Cette bande est parfois dédoublée et accompagnée d'un épaulement. Une autre bande entre  $\sim 360$  et 375 nm est également observée lorsque  $\text{Py} = 4\text{-pic}$ , 3,4-lut et 3,5-lut. Son origine n'a pu être déterminée avec certitude, mais il est fort probable qu'elle soit due à des transferts de charge métal-ligand. Elle pourrait également être causée par une impureté de Ru(II), un complexe avec NO par exemple, qui montre une grande absorption dans cette région. Cependant, les isomères *cis* correspondants montrent aussi une bande similaire, tout comme les complexes de type *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{3+}$ .



**Tableau 4-III.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> dans NaCl<sub>(aq)</sub> 0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	IL	TCML
py	255 (9,64), 261 (9,74), 267 (8,75)	
3-pic	258 (10,80), 265 (11,09), 273sh (9,35)	
4-pic	256 (12,08), 297sh (4,40)	363 (1,38)
3,4-lut	238 (9,15), 257 (8,96), 298sh (2,55)	373 (0,76)
3,5-lut	269 (14,25), 300sh (3,61)	367 (1,10)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>.

#### 4.2.C. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de l'espèce diamagnétique *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> montre des signaux étroits avec le couplage attendu. Le doublet à 8,27 ppm est dû au protons *ortho*, un déplacement de 0,28 ppm à champ fort par rapport à la pyridine libre. Les protons *méta* (7,83 ppm) et *para* (8,13 ppm) donnent des triplets déplacés à champ faible par rapport au ligand libre, de 0,37 et 0,25 ppm respectivement. Aucun signal pour les protons des ligands ammines n'a été observé, probablement en raison de la présence d'une petite quantité du complexe paramagnétique de Ru(III) correspondant, plus acide que celui de Ru(II). Le Ru(III) peut favoriser un échange rapide des protons ammines avec le solvant deutéré ou diminuer leur temps de relaxation, conduisant dans les deux cas à un signal élargi.

**Tableau 4-IV.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

Py	<i>ortho</i>	<i>méta</i> <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>
py	-11,7	4,5	-15,2
3-pic	-10,6, -12,6	5,4, (-4,5)	-17,0
4-pic	-9,7	8,0	(29,9)
3,4-lut	-8,8, -12,0	8,8, (-4,9)	(33,6)
3,5-lut	-11,6	(-4,6)	-19,1

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles.

Le tableau 4-IV présente les résultats relatifs aux complexes *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>. On remarque que les protons *ortho* et *para* sont déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, de façon plus importante pour ces derniers. Les protons *méta*, pour leur part, possèdent un faible déplacement isotrope : à champ fort pour les complexes

avec la pyridine et la 3-picoline, à champ faible pour les complexes avec la 4-picoline et la 3,4-lutidine. Leur signal est plus étroit que pour les autres positions sur la pyridine. La substitution du proton en position *para* par un groupement méthyle inverse le déplacement isotrope, le signal se retrouvant à champ faible. Une substitution similaire en position *méta* cause la présence d'un pic étroit entre -4,5 et -4,9 ppm.

Encore une fois, on note un faible effet de la présence de groupements CH<sub>3</sub> dans le cycle de la pyridine sur les autres déplacements chimiques. Un méthyle en *para* entraîne un déplacement à champ plus faible pour les protons *ortho* (de 1 à 2 ppm) et *méta* (de ~3,5 ppm). Lorsque le méthyle est en *méta*, le déplacement isotrope à la position *para* est plus important (jusqu'à 4 ppm).

Lors de certains essais ratés en vue de la préparation de ces complexes, un signal très large entre 30 et 40 ppm a été observé. Il pourrait être dû aux groupements ammines d'un composé non-identifié, qui ne sont généralement pas observés chez les complexes de Ru(III). Les spectres étant enregistrés dans le D<sub>2</sub>O, ces protons peuvent être en échange rapide avec ceux du solvant. De plus, leur proximité avec le centre paramagnétique leur confère une relaxation très efficace, ce qui élargit le signal au point de le confondre avec la ligne de base. McGarvey *et al.*<sup>53</sup> ont cependant réussi à obtenir trois signaux larges dus aux protons de ligands NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O en enregistrant le spectre de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> dans le carbonate de 1,2-propanediol.

#### 4.2.D. Structure de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

La figure 4-4 montre la structure du cation *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, confirmant ainsi la stéréochimie attendue pour ce produit. Il cristallise avec deux molécules d'eau par complexe dans le groupe monoclinique *I2/a*. L'atome de ruthénium se trouve sur un centre d'inversion, ce qui rend les deux pyridines équivalentes par symétrie, de même que les ligands ammines deux à deux.

La distance métal-pyridine (2,108(5) Å), au tableau 4-V, est semblable aux distances trouvées dans d'autres complexes de Ru(III) contenant des pyridines (2,077(10) – 2,125(3) Å).<sup>21,54-56</sup> De plus, elle est statistiquement équivalente aux distances Ru-NH<sub>3</sub>, 2,108(5) et 2,114(5) Å. Par ailleurs, les distances Ru-NH<sub>3</sub> concordent bien avec les données de la littérature pour d'autres complexes de Ru(III) (2,085(5) – 2,144(4) Å).<sup>23,24,54-56</sup>

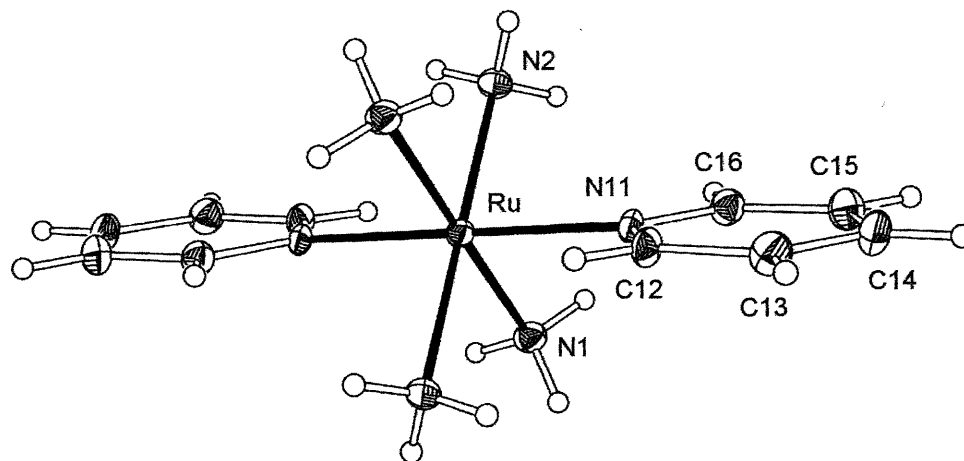


Figure 4-4. Vue ORTEP du cation  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$

Tableau 4-V. Distances (Å) et angles (°) principaux dans  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ru-N(11)	2,108(5)	Ru-N(1)	2,108(5)
Ru-N(2)	2,114(5)	N(11)-C(12)	1,338(7)
N(11)-C(16)	1,349(7)	C(12)-C(13)	1,374(9)
C(13)-C(14)	1,386(10)	C(14)-C(15)	1,373(10)
C(15)-C(16)	1,370(8)		
<hr/>			
N(11)-Ru-N(1) <sup>a</sup>	91,81(18)	N(11)-Ru-N(1)	88,19(18)
N(11)-Ru-N(2)	90,2(2)	N(11)-Ru-N(2) <sup>a</sup>	89,8(2)
N(1)-Ru-N(2)	92,59(19)	N(1)-Ru-N(2) <sup>a</sup>	87,41(19)
C(12)-N(11)-Ru	121,2(4)	C(16)-N(11)-Ru	119,6(4)
N(11)-C(12)-C(13)	121,8(6)	C(12)-C(13)-C(14)	119,4(6)
C(15)-C(14)-C(13)	118,4(6)	C(16)-C(15)-C(14)	120,0(6)
N(11)-C(16)-C(15)	121,3(6)	C(12)-N(11)-C(16)	119,1(5)

<sup>a</sup>  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1/2$

Bottomley<sup>57</sup> a comparé les distances métal-ligand de complexes analogues de Ru(II) et de Co(III) afin de mettre en évidence la rétrodonation du Ru(II). Dans le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ , où ces auteurs supposent que la rétrodonation est nulle, les distances Co-NH<sub>3</sub> sont plus longues de 0,06 Å que les distances Co-NO<sub>2</sub>. Cependant, dans le complexe correspondant de Ru(II), les liens Ru-NH<sub>3</sub> équatoriaux sont plus longs que les liens Ru-NO<sub>2</sub> d'environ 0,22 Å. De plus, on observe un effet *trans* du ligand nitro : la distance Ru-NH<sub>3</sub> axiale est plus longue de 0,07 Å que la distance moyenne Ru-NH<sub>3</sub> équatoriale.

Ce résultat a été attribué à la rétrodonation importante dans les complexes de Ru(II), qui est également appuyée par les caractérisations spectroscopiques (IR et UV-visible).<sup>49</sup> Chez les complexes ammines de Ru(II) contenant un ligand pyridine, on remarque que les distances Ru-NH<sub>3</sub> sont plus longues que les distances Ru-Py d'environ 0,1 Å (on retrouve des différences encore plus grandes avec d'autres accepteurs  $\pi$  tels la pyrazine ou les nitriles<sup>56</sup>) et l'on observe un faible effet *trans* du ligand accepteur  $\pi$ .<sup>55</sup>

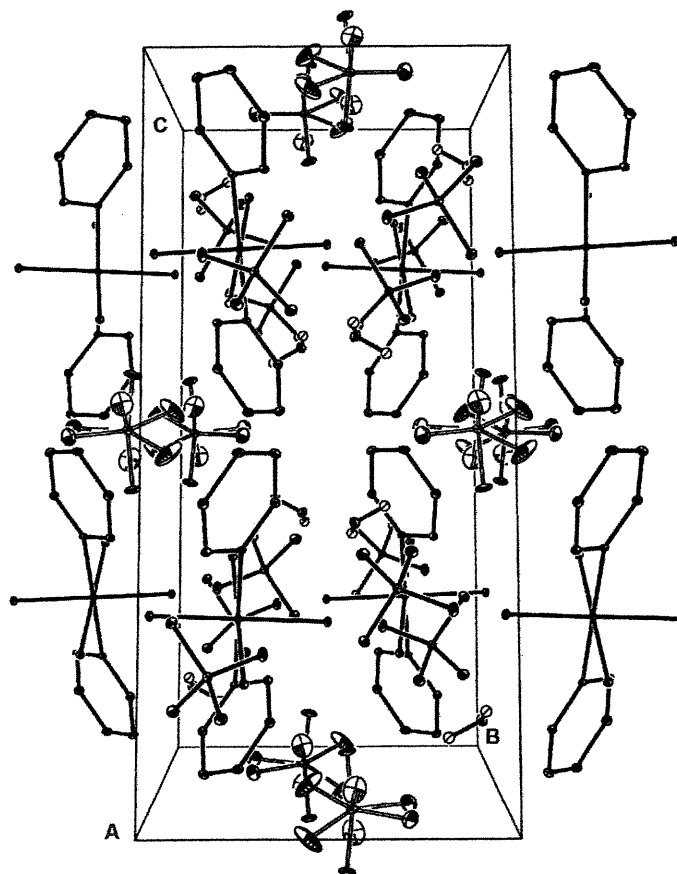
Par analogie, on peut supposer que l'absence d'écarts significatifs entre les distances Ru(III)-NH<sub>3</sub> et Ru(III)-Py provient de la faible propension du Ru(III) à effectuer de la rétrodonation. Cependant, ces faibles variations dans la longueur des liens Ru-N doivent être considérées avec prudence, puisque l'on observe parfois des bandes appartenant vraisemblablement à des transferts de charge métal-ligand dans les spectres UV-visible de ces complexes (voir tableaux 4-III et 4-VII). Il se peut donc que le Ru(III) effectue de la rétrodonation, mais que celle-ci ne soit pas suffisamment importante pour entraîner des écarts significatifs entre les divers liens Ru-N de ces composés à l'état solide, comme c'est souvent le cas.

Par ailleurs, c'est ce que Richardson et collaborateurs<sup>55</sup> ont observé, avec le complexe *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(isonicotinamide)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O : les distances Ru-NH<sub>3</sub> étant plus longues que les distances Ru-isonicotinamide de seulement ~0,03 Å. Ces auteurs, ainsi que Shin *et al.*,<sup>56</sup> laissent aussi entendre que la faiblesse de cet écart est due au fait que le Ru(III) n'effectue pas de rétrodonation significative vers une orbitale  $\pi^*$  du ligand de type pyridine. De plus, les liens M(II)-NH<sub>3</sub> dans des complexes octaédriques où M = Zn, Cd et Hg (configuration  $d^{10}$ ), pour lesquels on suppose également que la rétrodonation est nulle, couvrent les mêmes intervalles de longueurs que les liens M(II)-Py.<sup>58</sup>

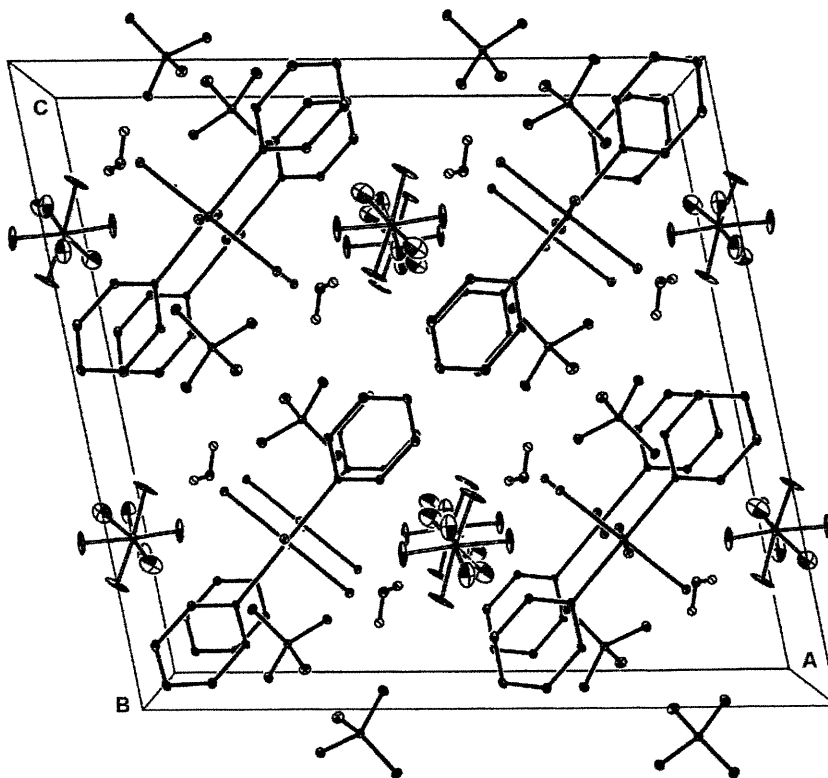
L'octaèdre est peu déformé, les angles *trans* étant tous d'exactly 180° en raison de la symétrie et les angles *cis* ne s'écartent pas de plus de 2,6° de la valeur idéale, soit 90°. L'angle de torsion de la pyridine par rapport aux ligands ammines, N(2)-Ru-N(11)-C(16), est de 48,5(4)°; les cycles des pyridines sont donc orientés pratiquement selon la bissectrice entre les liaisons Ru-NH<sub>3</sub> dans le plan équatorial. Ce comportement est commun chez les complexes de ruthénium contenant des hétérocycles azotés.<sup>14,23,24,54-56</sup>

Les figures 4-5 et 4-6 montrent une vue de la maille selon l'axe *a* et selon l'axe *b*, respectivement. On remarque que les quatre atomes de ruthénium se trouvent sur

l'équipoint particulier  $c$  (symétrie locale  $\bar{1}$ ). Les cations sont orientés de manière à ce que les liaisons py-Ru-py soient parallèles à la bissectrice de la face  $ac$  et sont empilés en colonnes pour former des couches parallèles à l'axe  $b$ . À l'intérieur d'une couche donnée, les cycles pyridines sont tous parallèles entre eux, mais ils sont perpendiculaires aux cycles des couches adjacentes.



**Figure 4-5.** Vue ORTEP de la maille du composé *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O en projection selon l'axe cristallographique  $a$ . L'ion perchlorate Cl(2), représenté par de grandes ellipsoïdes, est désordonné selon deux orientations reliées par l'axe 2.



**Figure 4-6.** Vue ORTEP de la maille du composé *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O en projection selon l'axe cristallographique *b*. L'ion perchlorate Cl(2), représenté par de grandes ellipsoïdes, est désordonné selon deux orientations reliées par l'axe 2.

Les ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et la molécule d'eau forment des couches parallèles aux précédentes, intercalées entre les couches de cations. Les huit ions perchlorate Cl(1) occupent un équipoint général et ne sont pas désordonnés. Par contre, les quatre perchlorates Cl(2) se trouvent sur l'équipoint particulier *e* (symétrie locale 2) et ils adoptent deux orientations reliées par la symétrie de l'axe 2.

L'oxygène O(22) effectue un pont hydrogène (2,989(16) Å) avec un des ligands amines du complexe, N(2). De plus, le tableau 4-VI permet de remarquer que la molécule d'eau se trouve à proximité de plusieurs atomes d'oxygène de ce perchlorate, dont O(21), situé à 2,81(2) Å. On trouve également des ponts hydrogène de 2,955(7) Å entre l'oxygène O(13) et le ligand ammine N(1). Ce même ligand N(1) est relié à la molécule d'eau O(1) (2,935(7) Å), qui est elle-même à 2,886(5) Å de O(11). Les positions relatives des contre-ions, des molécules d'eau et des ligands NH<sub>3</sub> dans la structure cristalline semblent donc grandement influencées par les ponts hydrogène.

**Tableau 4-VI.** Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

D - H	d(D-H)	d(H...A)	∠ DHA	d(D...A)	A
N(1)-H(1A)	0,90	2,43	138,1	3,158(7)	O(12)#1
N(1)-H(1B)	0,90	2,07	165,9	2,955(7)	O(13)#2
N(1)-H(1C)	0,90	2,10	154,8	2,935(7)	O(1)#1
N(2)-H(2A)	0,90	2,35	159,6	3,212(8)	O(14)
N(2)-H(2B)	0,90	2,25	150,1	3,067(6)	O(1)#1
N(2)-H(2C)	0,90	2,11	166,8	2,989(16)	O(22)#3
O(1)-H(1D)	0,83	2,19	141,7	2,886(5)	O(11)#4
O(1)-H(1E)	0,83	2,11	141,5	2,81(2)	O(21)#5
O(1)-H(1E)	0,83	2,41	174,9	3,23(3)	O(23)
#1 $x-\frac{1}{2}, -y, z$		#2 $-x+3/2, -y+3/2, -z+1/2$		#3 $-x+1/2, y-1, -z$	
#4 $x-\frac{1}{2}, -y-1, z$		#5 $-x, -y, -z$			

### 4.3. Complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>3+</sup>

#### 4.3.A. Synthèse

Les complexes avec un ligand nitrile en position *trans* de la pyridine ont été préparés avec d'assez bons rendements (55% à 80%), d'après une méthode similaire à celle de Tfouni et Ford.<sup>59</sup> Ils sont moins stables que les complexes des deux sections précédentes, étant donné que les ligands nitriles sont sujets à l'hydrolyse en milieu acide ou basique.<sup>60</sup> On note également une certaine décomposition à l'état solide.

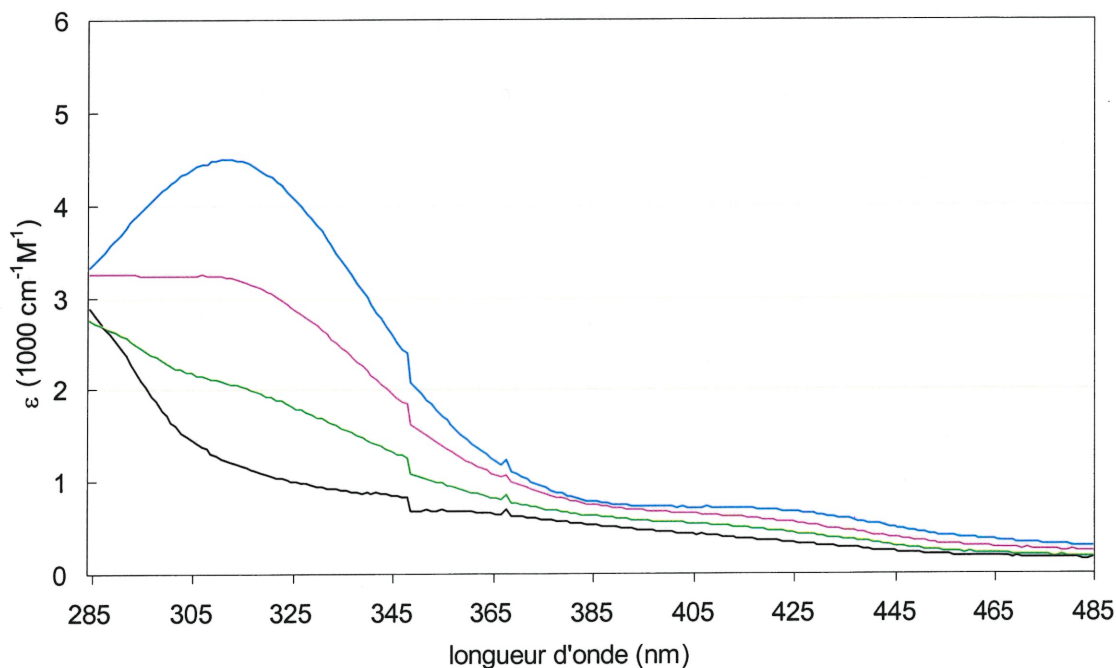
Le complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a été isolé à l'état solide avec un rendement moyen (48%). Il est de couleur jaune, mais devient de plus en plus vert avec le temps. Les analyses spectroscopiques du produit ne révèlent cependant pas de décomposition associée à ce changement de couleur. Les tentatives pour préparer le complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>3+</sup> ont donné des produits qui n'ont pu être identifiés.

Le complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(CO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été obtenu avec 60% de rendement à partir de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(CO)]Cl<sub>2</sub>. Des efforts ont été faits afin de l'oxyder pour former son analogue en Ru(III). Toutefois, aucun signe du complexe désiré n'a été observé, même après plusieurs heures de traitement avec des solutions acides de peroxyde d'hydrogène ou de persulfate de sodium. De façon similaire, Allen *et al.*<sup>39</sup> ont noté une grande résistance à l'oxydation pour *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(CO)]Cl<sub>2</sub>. Ce comportement est rationalisé par l'importance de la rétrodonation du Ru(II) avec CO, stabilisant ce degré d'oxydation dans le complexe.

Cette tendance est cohérente avec la position du monoxyde de carbone à l'extrémité de la série électrochimique des ligands proposée par Lever,<sup>61</sup> qui suggère des potentiels élevés pour des complexes contenant au moins un ligand carbonyle. Cependant, le potentiel estimé de 1,39 Volts en milieu aqueux pour *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(CO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> d'après ce paramètre ne s'accorde pas avec les résultats obtenus en laboratoire, le potentiel de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étant de 1,76 Volts. Il se peut que le paramètre de Lever pour CO soit plus ou moins précis dans le cas de certains complexes,<sup>61</sup> tel celui-ci.

#### 4.3.B. Détermination du pK<sub>a</sub> de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

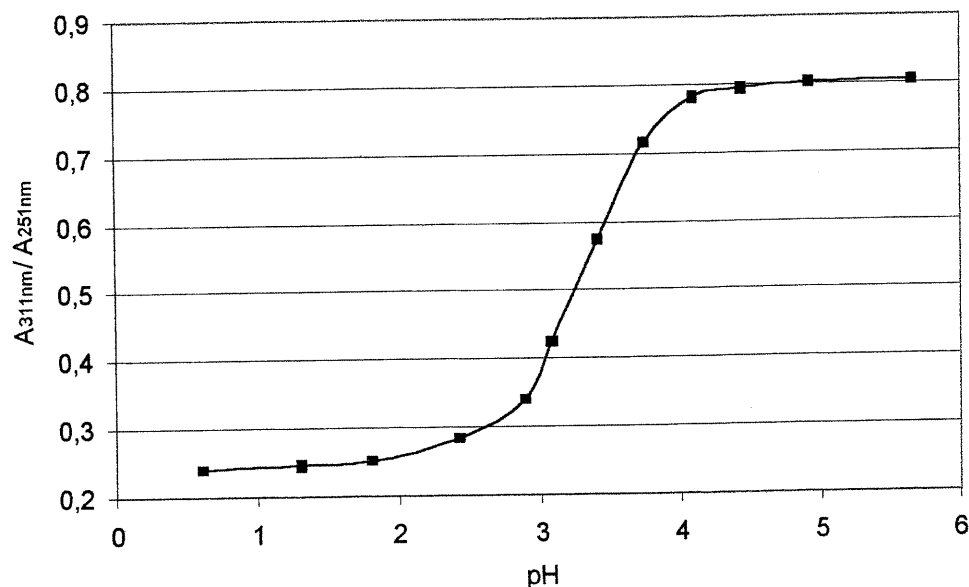
En milieu neutre et basique, la molécule d'eau dans le complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> est déprotonée pour donner l'ion complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(OH)]<sup>2+</sup>. La figure 4-7 montre le spectre UV-visible de ces deux espèces, à divers pH. On remarque l'apparition d'une bande intense à 311 nm lorsque le pH est élevé, ainsi que d'une bande plus faible à 408 nm, caractéristiques de l'espèce déprotonée. Par ailleurs, les bandes à 248 et 578 nm (non représentées dans la figure ci-dessous) dans le spectre de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> sont également déplacées de 3 nm à plus basse énergie dans le spectre de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(OH)]<sup>2+</sup>.



**Figure 4-7.** Spectres UV-visible de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> dans NaCl 0,2 M, aux pH suivants : 0,6 (—), 3,1 (—), 3,4 (—) et 5,7 (—).



Un tel phénomène de déprotonation a été observé par Kuehn et Taube<sup>62</sup> avec  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  et le  $\text{pK}_a$  de cette dernière espèce est de 4,1(1). Il a donc paru pertinent de déterminer le  $\text{pK}_a$  du complexe tétraammine à l'aide d'un graphique du rapport des absorbances à 311 nm et 251 nm en fonction du pH (figure 4-8). La courbe sigmoïde ainsi obtenue (avec 12 points) a permis de trouver un  $\text{pK}_a$  de 3,3(1). Par conséquent, la pyridine en position *trans* contribue à acidifier la molécule d'eau.



**Figure 4-8.** Détermination du  $\text{pK}_a$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  dans NaCl 0,2 M.

Étant un accepteur  $\pi$ , la pyridine prend une partie de la densité électronique du Ru(III). Le métal attire donc les électrons de la molécule d'eau plus fortement, acidifiant ainsi les protons de celle-ci. Un comportement semblable est observé chez les complexes de Ru(II), mais leurs  $\text{pK}_a$  sont plus élevés, avec des valeurs plus proches de celle de l'eau non-complexée.<sup>63</sup> Il est à noter que les ligands azotés présentent généralement des  $\text{pK}_a$  plus faibles lorsqu'ils sont complexés au Ru(III) que lorsqu'ils sont libres.

#### 4.3.C. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

La bande très intense à  $1970\text{ cm}^{-1}$  (avec un épaulement à  $1953\text{ cm}^{-1}$ ) dans le spectre infrarouge de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$  est attribuée à l'étirement du lien multiple C-O. Ceci représente une variation de  $51\text{ cm}^{-1}$  à plus grande énergie par rapport au précurseur  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})]\text{Cl}_2$ .<sup>39</sup> Une variation de  $47\text{ cm}^{-1}$  à plus basse énergie

est également observée pour la bande  $\nu(\text{Ru-C})$  ( $515 \text{ cm}^{-1}$  pour  $L = \text{H}_2\text{O}$  vs.  $562 \text{ cm}^{-1}$  pour  $L = \text{py}$ ). Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition entre CO et la pyridine pour les mêmes électrons  $\pi$ , ce qui abaisse le degré de rétrodonation du Ru(II) vers le monoxyde de carbone. Le lien C-O est alors renforcé tandis que le lien Ru-C est affaibli.

La bande  $\nu(\text{CN})$  de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{PhCN})]\text{Cl}_3$  et *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(3\text{-MePhCN})]\text{Cl}_3$  montre un parallèle avec celle des complexes  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{RCN})](\text{ClO}_4)_3$  correspondants.<sup>22,64</sup> Toutefois, pour *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{MeCN})]\text{Cl}_3$ , la bande  $\nu(\text{CN})$  est faible et déplacée de  $15 \text{ cm}^{-1}$  vers de plus hautes fréquences par rapport à son analogue pentaammine ( $2301 \text{ cm}^{-1}$  vs.  $2286 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette bande se présente sous la forme d'un épaulement de la bande à  $2327 \text{ cm}^{-1}$ , qui est une combinaison de  $\delta(\text{CH}_3)$  et  $\nu(\text{CC})$ . Comme précédemment avec CO, l'acétonitrile est en compétition avec la pyridine pour les mêmes électrons  $\pi$ , réduisant ainsi le faible degré de rétrodonation du Ru(III) et renforçant le lien C-N. Cependant, on remarque que l'effet de la pyridine sur le lien C-N est moins grand que dans le cas du lien C-O.

Dans les complexes *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')]\text{Cl}_3$ , lorsque  $\text{L}'$  est un nitrile, la déformation symétrique du ligand  $\text{NH}_3$  se trouve entre  $1325$  et  $1345 \text{ cm}^{-1}$ , alors que lorsque  $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ , elle est plutôt à  $1310 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce dernier composé, on observe une bande étroite à  $3545 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à l'étirement du lien O-H. La présence de contre-ions sulfates dans les complexes contenant des nitriles entraîne également la présence d'une bande large et dédoublée entre  $1160$  et  $1220 \text{ cm}^{-1}$ . Les autres bandes observées sont celles attendues pour les ligands pyridines et nitriles.

Le tableau 4-VII résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible. On note la présence constante d'une bande entre  $\sim 245$  et  $270 \text{ nm}$ , qui est due aux transitions  $\pi-\pi^*$  de la pyridine et des nitriles aromatiques.<sup>52,64</sup> Cette bande est parfois dédoublée et accompagnée d'un épaulement. Comme pour les complexes pentaammines correspondants, des bandes TCML sont observées dans les complexes contenant des nitriles à  $308$ ,  $313$  et  $385\text{-}395 \text{ nm}$ .<sup>64</sup> Le complexe avec  $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$  présente deux bandes correspondant vraisemblablement à des transitions  $d-d$  à  $352$  et  $578 \text{ nm}$ . Ces transitions pourraient également être causées par des transferts de charge ligand-métal, étant donné que l'eau peut agir en tant que donneur  $\pi$ . Par ailleurs, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$  ne présente pas la bande caractéristique de transfert de charge autour de  $400 \text{ nm}$  des

complexes de Ru(II). Celle-ci semble être déplacée à plus forte énergie et se confond dans la bande intense à ~260 nm.

**Tableau 4-VII.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(L')]<sup>n+</sup> dans NaCl<sub>(aq)</sub> 0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

L'	n	IL	TCML	autres
CO	2	255 (5,59), 260 (5,79)		
		267sh (4,91)		
H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	3	248 (5,35)		352 (0,69)
				578 (0,49)
MeCN	3	248 (4,69), 255 (4,56)	395 (0,73)	
		263sh (4,02)		
PhCN	3	230sh (14,83), 248 (18,89)	308 (2,89), 385 (1,20)	
3-MePhCN	3	250 (13,16), 255 (12,75)	313 (2,31), 385 (1,40)	

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> pH = 0,6 (sans NaCl).

#### 4.3.D. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Les signaux de l'espèce diamagnétique *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(CO)]<sup>2+</sup> sont donnés au tableau 4-VIII et montrent le couplage attendu pour les protons de la pyridine. Les signaux des protons *mé*ta et *para* sont déplacés à champ faible de quelques dixièmes de ppm par rapport au ligand libre. En effet, la rétrodonation du Ru(II) dans les orbitales du CO entraîne une diminution de densité électronique sur la pyridine, qui est plus importante lorsque l'on s'éloigne du centre métallique. On observe également un pic à 2,60 ppm dû à la présence des ligands ammines. Ici, le temps de relaxation suffisant long des protons ammines (à l'échelle de temps de la RMN) en l'absence d'électrons non-pairés permet de détecter un signal net.

Pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(RCN)]<sup>3+</sup>, tous les signaux des protons de la pyridine sont déplacés à champ fort, de façon plus marquée pour les protons *ortho*. Les protons *mé*ta, qui étaient toujours déplacés à champ faible jusqu'à maintenant, se trouvent entre -4,0 et -4,2 ppm, ce qui correspond à un déplacement isotrope d'environ

-11,5 ppm. Pour les complexes avec les nitriles, les signaux de la pyridine ont aisément été identifiés en comparant les spectres où RCN = MeCN et PhCN : les signaux communs étant ceux de la pyridine.

**Tableau 4-VIII.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(L')]<sup>3+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

L'	n	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>
CO <sup>a</sup>	2	8,51(d)	7,69(t)	8,10(t)
MeCN	3	-16,9	-4,2	-5,9
PhCN	3	-16,5	-4,1	-6,0
PhCN <sup>b</sup>	3	???	(-3,9)	-8,2
3-ToluCN	3	-16,8	-4,0	-6,1

<sup>a</sup> On observe également un singulet pour les NH<sub>3</sub> à 2,60 ppm. <sup>b</sup> Ici, la 3,5-lutidine est le ligand *trans* au benzonitrile. Le signal *méta* correspond aux groupements méthyles.

La distinction entre le signal des protons *méta* et celui des protons *para* a été possible grâce à la préparation du complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(3,5-lut)(PhCN)]<sup>3+</sup>. Dans le spectre de cette espèce, on ne voit pas le signal des protons *ortho*, mais on peut observer un pic intense correspondant au groupement méthyle en position *méta* à -3,9 ppm. Par ailleurs, l'effet de la méthylation en *méta* sur le déplacement chimique des protons *para* a été confirmé : on remarque une variation de 2,2 ppm vers le champ fort.

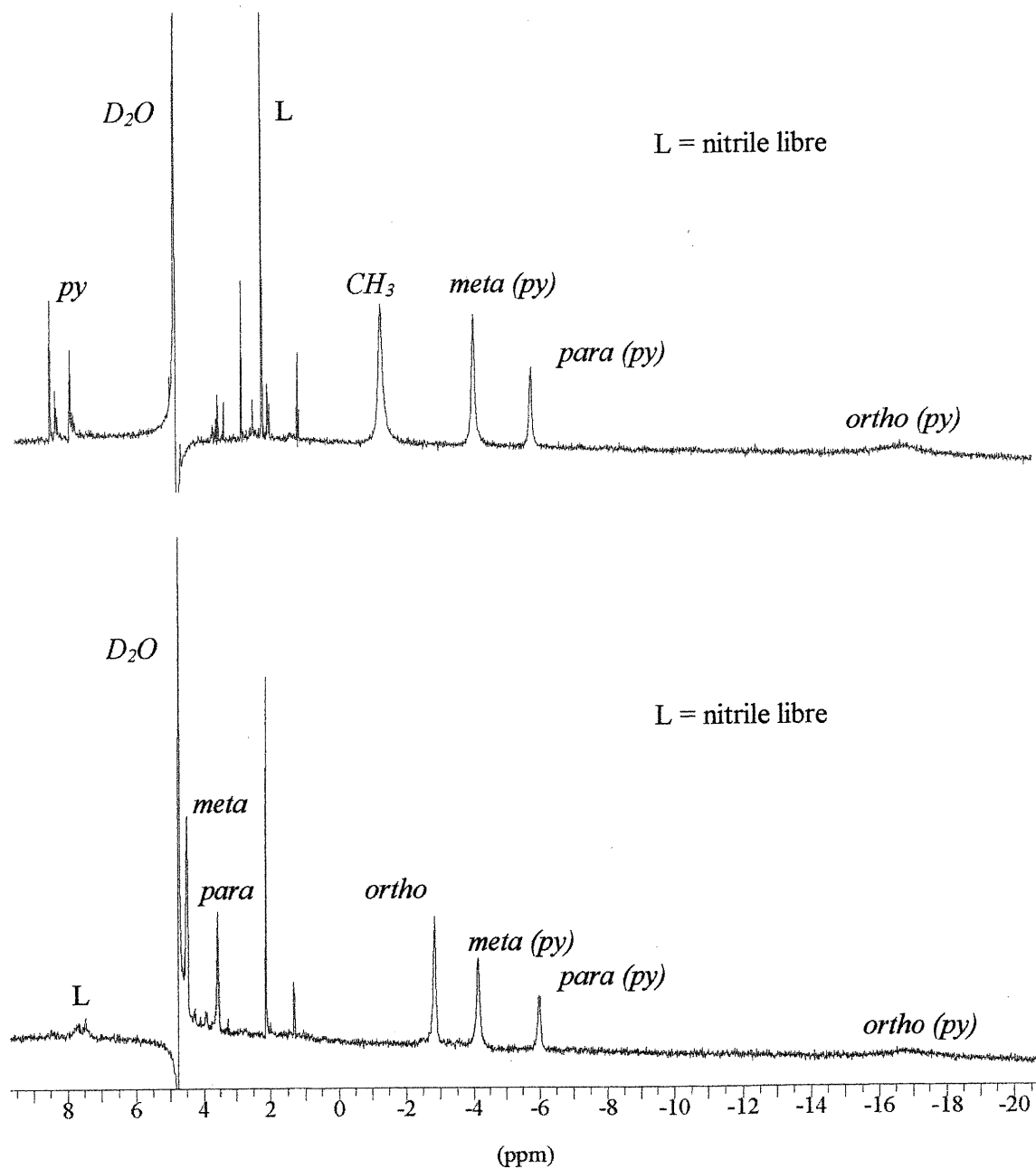
**Tableau 4-IX.** Déplacements chimiques (en ppm) des nitriles en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(RCN)]<sup>3+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

RCN	CH <sub>3</sub>	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>
MeCN	-1,4	-	-	-
PhCN	-	-2,8	4,5	3,6
PhCN <sup>a</sup>	-	-2,8	4,9	3,4
3-MePhCN	-	-3,0, -3,1	4,4, (-0,5)	3,2

<sup>a</sup> Ici, la 3,5-lutidine est le ligand *trans* au benzonitrile.

L'identification des signaux appartenant aux ligands nitriles a nécessité la méthylation en position *méta* du benzonitrile. On remarque, grâce au tableau 4-IX, que les déplacements isotropes des nitriles aromatiques sont moins grand que ceux de la pyridine. Tous les signaux sont déplacés à champ fort, de façon plus importante pour les protons *ortho*. Le groupement CH<sub>3</sub> en position *méta* se trouve à -0,5 ppm, un petit déplacement à champ fort par rapport au ligand libre. Le déplacement chimique du groupement méthyle

dans le complexe contenant l'acétonitrile, à  $-1,4$  ppm, diffère de ceux dans lesquels le nitrile est aromatique; le signal est aussi un peu plus large. Les spectres (figure 4-8) montrent la présence de traces de ligand libre, ce qui témoigne de la labilité relative des ligands nitriles.



**Figure 4-9.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{MeCN})]^{3+}$  (haut) et  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{PhCN})]^{3+}$  (bas).

#### 4.4. Influence des ligands *trans* sur les déplacements chimiques de la pyridine

À notre connaissance, la littérature ne comporte aucune étude des propriétés RMN de complexes paramagnétiques portant sur un échantillon de composés qui soit aussi homogène que celui-ci et dont une variable soit modifiée systématiquement dans un intervalle aussi grand. Nous avons donc cherché à relier empiriquement les variations observées à des propriétés simples du métal et du ligand.

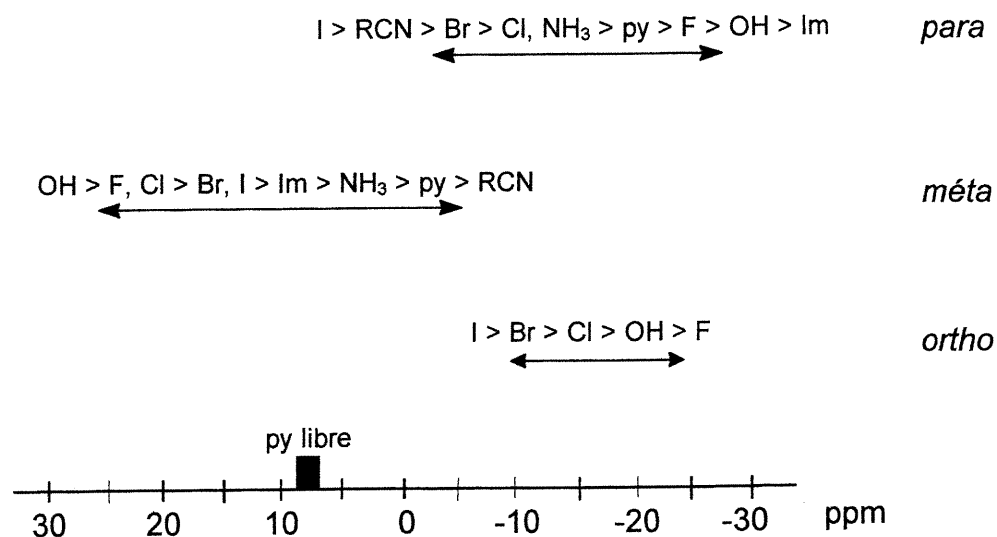
On voit, au tableau 4-X, que pour les complexes *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>n+</sup> avec L' = Cl, Br, I, NH<sub>3</sub> et RCN, l'ordre des résonances de la pyridine est *mé*ta, *para*, *ortho*, tandis que pour L' = SO<sub>4</sub>, OH, Py, Im ou purine, l'ordre est plutôt *mé*ta, *ortho*, *para*. Comme ces trois résonances n'apparaissent pas dans un ordre constant, les déplacements chimiques ont été analysés proton par proton et l'influence du ligand *trans* a été étudiée séparément pour chaque position du cycle de la pyridine.

**Tableau 4-X.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour divers complexes de type *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(L')]<sup>n+</sup> à 20(1)°C, dans D<sub>2</sub>O.

L'	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>	référence
SO <sub>4</sub>	-23,4	25,5	-25,3	ce travail
OH	-22,0	25,0	-22,6	"
F	~-24	24,3	-17,6	"
Cl	-14,7	24,0	-10,9	"
Br	-13,3	22,3	-8,1	"
I	-8,5	22,2	-2,9	"
Im (N <sup>3</sup> )	-11,7	14,9	-26,3	23
9-MeGua (N <sup>7</sup> )	-11,2	11,7	-24,1	25
Gua (N <sup>7</sup> )	-11,2	11,3	-24,2	25
Guo (N <sup>7</sup> )	-10,9	9,8	-22,7	25
Ino (N <sup>7</sup> )	-10,3	7,3	-20,9	27
NH <sub>3</sub>	-18,3	7,5	-11,0	20
py	-11,7	4,5	-15,2	ce travail
3-MePhCN	-16,8	-4,0	-6,1	"
PhCN	-16,5	-4,1	-6,0	"
MeCN	-16,9	-4,2	-5,9	"

#### 4.4.A. Les protons *mé*ta et *para*

La tendance que nous avons remarquée en premier lieu implique la position *mé*ta. Comme le montre la figure 4-9, la variation du ligand L' dans la série de complexes *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')] <sup>n+</sup> permet de couvrir un plage de déplacements chimiques d'environ 30 ppm pour le proton *mé*ta. Parmi les différentes propriétés des ligands, celle qui semble suivre le mieux la variation du déplacement chimique est le caractère donneur-accepteur  $\pi$ . Lorsque le ligand en position *trans* de la pyridine est un donneur  $\pi$ , tel l'hydroxo, les halogènes ou l'imidazole, les protons *mé*ta sont déplacés à champ faible par rapport au ligand libre. Plus le caractère donneur  $\pi$  du ligand *trans* décroît, plus le déplacement isotrope du signal des protons *mé*ta décroît également, même jusqu'à devenir négatif lorsque le ligand *trans* est un bon accepteur  $\pi$ , comme les nitriles.



**Figure 4-10.** Plage de déplacements chimiques des divers protons de la pyridine dans la série de complexes *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')] <sup>n+</sup>.

Le signal des protons *para* est aussi relié d'une certaine façon au caractère donneur-accepteur  $\pi$  du ligand *trans* (voir tableau 4-X). La relation est toutefois inversée par rapport à celle observée avec les protons *mé*ta : en général, plus le ligand *trans* est un bon donneur  $\pi$ , plus le signal du proton *para* est déplacé à champ fort. On remarque

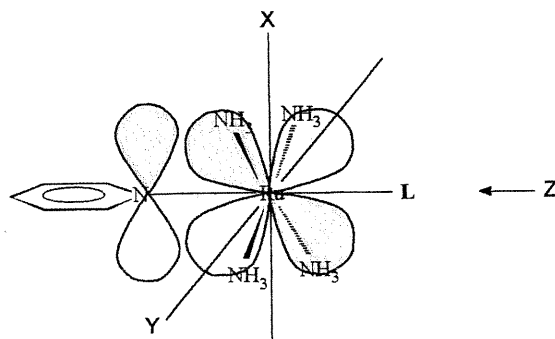
cependant une coupure nette entre les complexes où L' est neutre et ceux où L' est anionique.

Pour des complexes *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Im)(L')] <sup>n+</sup>, Clarke et collaborateurs<sup>23</sup> ont proposé, pour le proton H5 de l'imidazole non-déprotoné, celui qui est le plus éloigné du métal, une corrélation qui rappelle celle que nous notons pour les protons *méta* de la pyridine. En effet, un ligand accepteur  $\pi$  favorise un terme de contact plus négatif conduisant à un déplacement à champ plus fort. Selon des calculs d'orbitales moléculaires de type ZINDO et IEHT faits par ces auteurs,<sup>23</sup> l'électron non-pairé se trouverait principalement contenu dans l'orbitale  $d_{xz}$  du métal (voir figure 4-10), ce qui faciliterait les transferts électroniques entre les ligands *trans* par l'intermédiaire du système  $\pi$ .

On constate donc que même si le caractère donneur-accepteur  $\pi$  du ligand *trans* n'est pas le seul facteur en jeu, les positions *méta* et *para* de la pyridine semblent très sensibles à cette caractéristique. Par conséquent, bien que le Ru(III) ne soit pas reconnu pour effectuer de la rétrodonation de façon importante (*cf.* résultats cristallographiques et faible bande TCML en spectroscopie électronique), le comportement observé semble être causé, en grande partie, par des transferts d'électrons à travers le système  $\pi$ , ce qui devrait se répercuter sur la composante de contact ( $\delta_{con}$ ) du déplacement isotrope. Nous avons donc cherché à estimer les contributions relatives des effets dipolaires et de contact dans de tels systèmes.

La composante dipolaire du déplacement isotrope étant affectée par l'orientation du tenseur  $g$ , il convient de décrire le système d'axes dans lequel celui-ci est défini. Ce système d'axes, qui a été déterminé par Clarke *et al.*<sup>14,23-26</sup> pour des complexes [Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Im)(L')] <sup>n+</sup> et que nous utiliserons ici, diffère du système habituel par une rotation de 45° autour de l'axe  $z$ . Comme le montre la figure 4-10, cet axe demeure toujours l'axe principal, passant donc par la liaison Ru-py (ou la liaison Ru-Im, selon le cas). Cependant, les liaisons Ru-NH<sub>3</sub> ne sont pas orientées selon les axes  $x$  et  $y$ , mais selon leurs bissectrices. Les rôles des orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  se trouvent donc interchangés par rapport à ceux qu'ils jouent pour les orientations conventionnelles des axes dans les symétries O<sub>h</sub> ou D<sub>4h</sub>, détail qui devra être gardé en mémoire pour l'ensemble de cette discussion. Dans cette orientation, l'orbitale  $d_{xz}$  est bien positionnée pour interagir avec le système  $\pi$  du ligand aromatique situé dans le plan  $yz$ .





**Figure 4-11.** Schéma du système d'axe utilisé pour décrire les orbitales métalliques. La pyridine est dans le plan  $yz$ . L'orbitale métallique représentée est la  $d_{xz}$ .

Un retour à l'équation (5), énoncée dans la chapitre 2, permet de constater que la composante dipolaire du déplacement isotrope d'un noyau est inversement proportionnelle à  $r^3$ . Nous avons supposé que le domaine des valeurs du tenseur  $g$  rapporté par Clarke *et al.*<sup>14</sup> pour une série de complexes tétra- et penta-ammine est applicable aux composés du Tableau 4-X et nous l'avons utilisé pour calculer des valeurs limites pour le terme dipolaire. Pour les protons *para*, qui se trouvent loin du noyau et qui forment un angle  $\theta$  pratiquement nul, ce terme varie entre  $-6$  et  $-11$  ppm, à condition de placer la principale composante du tenseur  $g$  selon l'axe  $x$ . Cette orientation du tenseur  $g$  a été déterminée par Clarke *et al.*<sup>14</sup> pour le complexe  $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$  et provient d'une simulation à partir des données de RPE sur ce complexe. Par une démarche similaire, on prévoit que pour les protons *méta*, le terme dipolaire se comportera de façon semblable et variera de  $-5$  à  $-13$  ppm. Par conséquent, dans les deux cas, les variations anticipées pour le terme dipolaire sont trop faibles pour expliquer les grandes variations de déplacement chimique observées aux positions *méta* et *para* dans la série  $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{n+}]$ , ce qui porte à croire à un effet dominant du terme de contact.

Ces estimés reposent sur l'hypothèse que l'axe magnétique principal est orienté selon  $x$ , ce qui n'est pas une certitude, puisque McGarvey<sup>66</sup> a rapporté que pour les complexes  $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  et  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ , l'axe magnétique principal se trouve selon  $z$ . En reprenant les calculs ci-dessus pour cette autre orientation, on trouve que le terme dipolaire varie entre  $5$  et  $17$  ppm pour le proton *para* et entre  $4$  et  $19$  ppm pour le proton *méta*. On constate que le centre des domaines passe d'environ  $-9$  ppm à environ  $+11$

ppm en changeant l'orientation. Toutefois, le domaine des valeurs reste relativement étroit, ce qui laisse toujours croire que le terme de contact est dominant dans la variation observée au tableau 4-X.

Nous postulons donc que les variations de déplacements chimiques observées en position *mé*ta et *para* sont causées majoritairement par le terme de contact. Dans le cas des protons *ortho*, ce raisonnement n'est plus valide en raison de la faible distance du centre métallique, comme on le verra à la section suivante. Quant à l'écart existant entre les centres des domaines correspondant aux deux orientations possibles de l'axe principal, il sera considéré ci-après comme l'une des hypothèses pour expliquer la scission entre le comportement des ligands fortement donneurs  $\pi$  et les autres.

Si les déplacements chimiques des protons *mé*ta et *para* sont dominés par le terme de contact, la transmission de spin doit se faire par l'intermédiaire des liaisons covalentes. Pour vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure les déplacements chimiques suivent l'évolution de paramètres qui décrivent l'aptitude des ligands L' à participer à des interactions datives covalentes. Notre choix s'est porté sur le modèle de Drago et ses collaborateurs,<sup>65</sup> qui ont développé l'équation ci-dessous visant à déterminer des enthalpies d'interactions en phase gazeuse pour des systèmes acido-basiques.

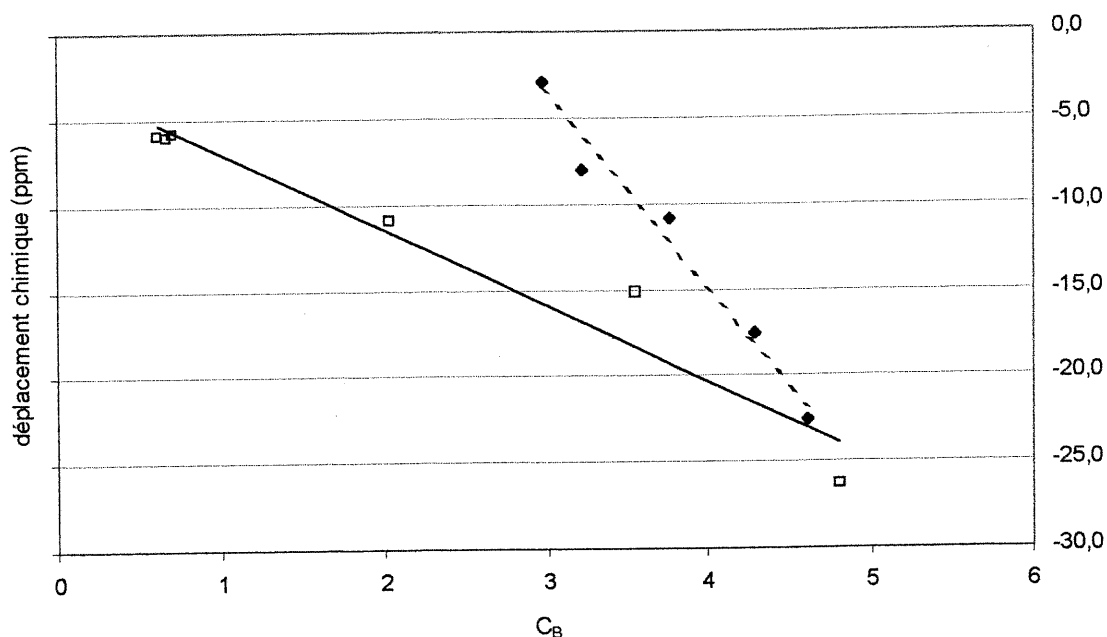
$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

Cette équation comporte deux termes, correspondant respectivement aux contributions électrostatiques ( $E_A E_B$ ) et covalentes ( $C_A C_B$ ). Chacun de ces termes est obtenu à partir de constantes associées à l'acide de Lewis (A) et à la base de Lewis (B) et décrit leur aptitude à contribuer à l'interaction électrostatique ( $E_A$ ,  $E_B$ ) ou à l'interaction covalente ( $C_A$ ,  $C_B$ ). Le paramètre  $C_B$  est utilisé pour représenter le caractère basique du ligand L' dans l'interaction covalente avec l'acide  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})]^{3+}$  qui demeure constant. Les valeurs de  $C_B$  utilisées sont présentées au tableau 4-XI. Malheureusement, aucune valeur de  $C_B$  n'est rapportée pour  $\text{SO}_4^{2-}$ , les purines, le 3-tolunitrile et l'imidazole. Le complexe sulfate a été exclu puisqu'il est le seul à porter une charge de +1. Par analogie avec l'influence de la méthylation de la pyridine sur la valeur de  $C_B$ , on a attribué une valeur de 4,80 à l'imidazole ( $C_B = 4,92$  pour MeIm) et de 0,67 au 3-tolunitrile. Des valeurs comprises entre 4,5 et 4,9 ont été utilisées pour les purines.

**Tableau 4-XI.** Valeurs du paramètre  $C_B$  pour divers ligands étudiés<sup>65</sup>

Ligand	$C_B$	Ligand	$C_B$
$\text{OH}^-$	4,60	Im	4,80
$\text{F}^-$	4,28	Py	3,54
$\text{Cl}^-$	3,76	$\text{NH}_3$	2,04
$\text{Br}^-$	3,21	MeCN	0,71
$\text{I}^-$	2,97	3-MePhCN	0,67
		PhCN	0,62

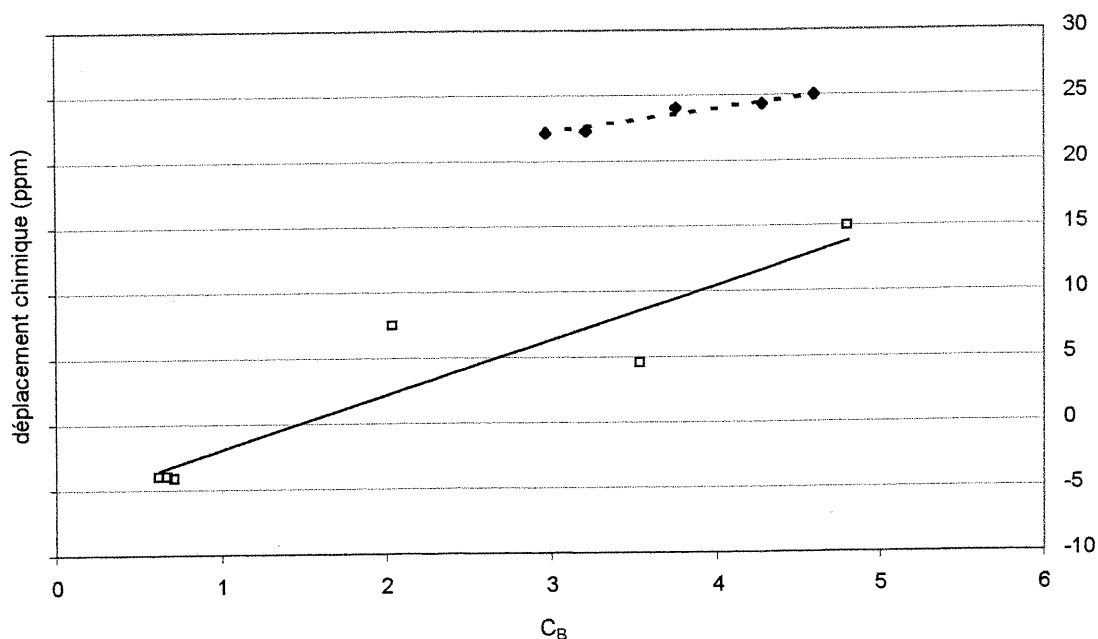
La relation entre le paramètre  $C_B$  et les déplacements chimiques en position *para* de la pyridine pour la série de complexes  $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{\text{n}+}]$  est illustrée à la figure 4-11. On observe de très bonnes corrélations, à condition de distinguer les ligands selon leur charge. On note que les complexes chargés +2 sont plus sensibles à la variation du terme  $C_B$ , vraisemblablement en raison de la meilleure transmission électronique chez ces complexes, ce qui sera discuté plus loin.



**Figure 4-12.** Relation entre le paramètre  $C_B$  et le déplacement chimique des protons *para* de la pyridine dans les complexes de type  $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{\text{m}+}]$ . La série (□) correspond aux complexes où  $\text{L}'$  est neutre, donnant l'équation suivante :  $y = -4,4(5)x - 2,6(14)$  avec  $n = 6$  et  $R = 0,97$ . La série (◆) correspond aux complexes où  $\text{L}'$  est anionique, donnant l'équation suivante :  $y = -11(1)x + 29(4)$  avec  $n = 5$  et  $R = 0,99$ .

De la même façon, on peut observer une corrélation satisfaisante entre les déplacements chimiques des protons *mé*ta dans les complexes *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^n]^{n+}$  et la valeur du paramètre  $C_B$ , ce qui est illustré à la figure 4-12. Encore une fois, on note deux comportements distincts selon la charge du complexe.

Pour la suite, la série de complexes sera subdivisée en deux sous-ensembles, l'un correspondant aux complexes de charge 3+, l'autre comprenant ceux dont la charge est plus petite. Lorsque l'on compare les figures 4-11 et 4-12, on note que dans les deux cas, la pente change de signe en passant du proton *mé*ta au proton *para*. Un examen des mécanismes proposés dans la littérature pour la transmission des effets de spin dans les complexes de Ru(III) permet de suggérer une explication à cette inversion.



**Figure 4-13.** Relation entre le paramètre  $C_B$  et le déplacement chimique des protons *mé*ta de la pyridine dans les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^n]^{n+}$ . La série (□) correspond aux complexes où  $\text{L}'$  est neutre, donnant l'équation suivante :  $y = 4,1(9)x - 6(2)$  avec  $n = 6$  et  $R = 0,92$ . La série (◆) correspond aux complexes où  $\text{L}'$  est anionique, donnant l'équation suivante :  $y = 1,8(2)x + 16,9(9)$  avec  $n = 5$  et  $R = 0,97$ .

On a déjà vu, au chapitre 2, que le terme de contact est étroitement lié à la covalence du lien métal-ligand. Un ligand effectuant un lien covalent fort avec le métal devrait donc favoriser un meilleur partage des électrons à travers tout le complexe, alors

qu'un ligand effectuant un lien peu covalent avec le métal ne devrait permettre qu'une faible communication électronique. Pour que la covalence du lien Ru(III)-L' ait des répercussions importantes sur le terme de contact des protons de la pyridine, il faut que la transmission électronique puisse s'effectuer de façon directe, du ligand L' jusqu'à la pyridine. Cela est possible lorsque l'orbitale métallique contenant l'électron non-pairé et les systèmes  $\pi$  de la pyridine et du ligand L' sont compatibles par symétrie. On peut alors former une orbitale moléculaire  $\pi$  englobant le Ru(III), la pyridine ainsi que le ligand L'. Il est à noter que le système  $\sigma$  ne permet pas une communication directe entre la pyridine et le ligand L', l'électron non-pairé étant dans une orbitale  $t_{2g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ ) du métal.

Le terme de contact dépend aussi du mécanisme de délocalisation du spin, qui peut se faire par l'intermédiaire du système de liaisons  $\sigma$ , par le système  $\pi$  ou par une combinaison des deux. Il a été démontré que lorsque la densité électronique non-pairée est propagée sur le ligand par le système  $\sigma$ , le terme de contact, qui peut être positif ou négatif, diminue graduellement en grandeur avec le nombre de liens. Par contre, lorsque la délocalisation s'effectue principalement par le système  $\pi$  d'un ligand, le signe du terme de contact alterne d'une position à l'autre sur le ligand considéré.<sup>30</sup>

L'orbitale métallique contenant l'électron non-pairé possède une densité de spin positive, qui peut être transmise sur le ligand. La délocalisation à travers le système  $\sigma$  d'un ligand est souvent associée à des déplacements chimiques à bas champ, parce que la plupart des études ont été effectuées sur des complexes de Ni(II) et de Co(II).<sup>17b,30</sup> Chez ces complexes, qui sont respectivement des systèmes  $d^8$  et  $d^7$ , les électrons non-pairés se trouvent dans des orbitales métalliques orientées selon l'axe des liens  $\sigma$ . Il y a alors délocalisation de densité de spin positive. Par contre, lorsque les électrons non-pairés du métal se trouvent seulement dans des orbitales  $t_{2g}$ , comme pour les complexes de Ru(III), la délocalisation à travers le système  $\sigma$  implique un transfert de spin du ligand vers une orbitale  $e_g$  du métal.<sup>30</sup> Les spins peuvent être transférés de manière soit parallèle, soit antiparallèle, mais une préférence (due à des effets de corrélation) devrait exister pour la densité de spin positive. Il en résulte alors une densité de spin négative sur le ligand.<sup>30</sup> Dans le cas présent, la densité de spin transmise à travers le système  $\sigma$  devrait donc être négative, comme dans le cas des complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$ , où le Fe(III) possède une configuration  $d^5$  à spin bas.<sup>19</sup>

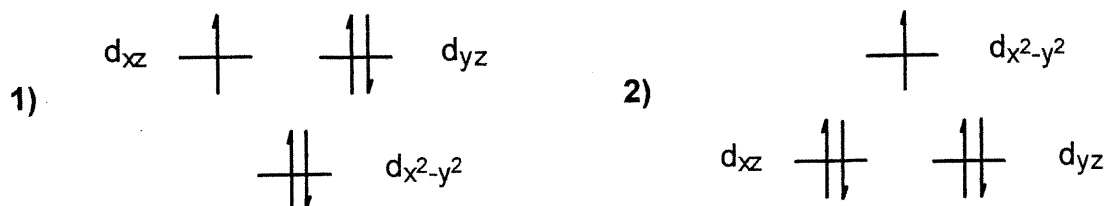
Les choses se passent différemment pour le système  $\pi$ . La transmission de la densité de spin positive vers le ligand aromatique induit une densité de spin positive sur les carbones *ortho* et *para* de la pyridine, alors qu'une densité de spin négative réside sur l'azote et les carbones *méta*.<sup>30</sup> Toujours par le mécanisme de polarisation de spin, un proton possédera une densité de spin de signe opposé à celle qui réside sur l'atome de carbone porteur.<sup>32</sup> Ainsi, les protons *ortho* et *para* montrent un déplacement à champ fort et les protons *méta*, à champ faible.

Le fait que nous observons une alternance dans la séquence *ortho-méta-para* suggère donc que la contribution dominante au terme de contact passe par le système  $\pi$ . Ceci n'exclut pas qu'une partie significative de la délocalisation se produise à travers le système  $\sigma$ , mais cela semble secondaire pour la série de complexes étudiés. Il reste néanmoins à expliquer la coupure observée entre les complexes de charge 3+ et ceux de charge plus petite. Nous croyons qu'elle pourrait résulter d'un changement dans l'orientation de l'axe magnétique principal, qui dépend de l'ordre relatif des orbitales  $t_{2g}$ .

Chez des complexes *trans*-tétraammine de Ru(III) comportant deux ligands axiaux A et B de symétrie cylindrique, les orbitales  $t_{2g}$  sont séparées en deux en raison de la symétrie  $D_{4h}$ . Il existe alors deux possibilités (voir figure 4-13) : l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est à plus basse énergie que  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  (diagramme 1) ou elle est à plus haute énergie (diagramme 2).<sup>66</sup> Le premier cas correspond à la situation où les ligands A et B, globalement, sont de meilleurs donneurs  $\pi$  que les ligands ammines. On retrouve alors l'axe magnétique principal orienté selon l'axe  $z$ , comme dans les complexes *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  et  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ .<sup>66</sup> Étant donné que la pyridine est un ligand faiblement accepteur  $\pi$ , nous postulons que cette situation prévaut chez les complexes *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{2+}]^{2+}$  chargés 2+, puisque le ligand axial  $\text{L}'$  anionique est un bon donneur  $\pi$ . L'électron non-pairé serait donc, une bonne partie du temps, dans l'orbitale  $d_{xz}$  qui permet une bonne communication avec le système  $\pi$  de la pyridine et facilite la délocalisation. Dans ce cas, les composantes du tenseur  $g$  seraient dans l'ordre  $|g_z| > |g_y| = |g_x|$ .

On retrouve cependant la situation inverse (cas 2 de la figure 4-13) chez les complexes *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^{3+}]^{3+}$  chargés 3+, où les ligands axiaux sont soit des accepteurs  $\pi$ , soit dépourvus de capacités d'interaction  $\pi$ , soit des donneurs  $\pi$  trop faibles pour contrebalancer le caractère accepteur  $\pi$  de la pyridine. On retrouve alors l'axe

magnétique principal orienté selon l'axe  $x$ , comme ce qui a été déterminé par Clarke *et al.*<sup>14</sup> pour le complexe  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$ . L'ordre des composantes du tenseur  $g$  correspondant à cette situation serait  $|g_x| = |g_y| > |g_z|$ .



**Figure 4-14.** Schéma de l'ordre des orbitales  $t_{2g}$  dans le cas où, par rapport à  $\text{NH}_3$ , : 1) A et B sont globalement donneurs  $\pi$  ou 2) A et B sont globalement accepteurs  $\pi$ .

Les considérations ci-dessus sont basées sur la symétrie idéalisée  $D_{4h}$ . En réalité, la symétrie est moindre parce que la pyridine (et parfois le ligand  $L'$ ) ne possède pas une symétrie cylindrique, ce qui lève la dégénérescence de la paire  $d_{xz}/d_{yz}$ . Cet effet est considéré comme étant négligeable dans le cas de la présente discussion, mais strictement parlant, l'équivalence  $|g_x| = |g_y|$  devrait disparaître dans les deux situations décrites précédemment et conduire à des tenseurs  $g$  de type  $|g_z| > |g_y| > |g_x|$  et  $|g_x| > |g_y| > |g_z|$ , respectivement. D'autre part, l'écart entre les deux séries d'orbitales de la figure 4-13 est relativement faible, du même ordre d'énergie que le couplage spin-orbite ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>23,53</sup> Cela devrait permettre, pour chacun des complexes étudiés, d'obtenir trois états électroniques  ${}^2T_2$  d'énergies similaires provenant du mixage des orbitales  $t_{2g}$  par le couplage spin-orbite, dont les configurations sont les suivantes :  $(d_{x^2-y^2})^1(d_{xz})^2(d_{yz})^2$ ,  $(d_{xz})^1(d_{yz})^2(d_{x^2-y^2})^2$  et  $(d_{yz})^1(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^2$ . La configuration électronique réelle est composée d'un certain pourcentage de chacun de ces états, ce qui implique un certain pourcentage de présence de l'électron non-pairé dans l'orbitale  $d_{xz}$ . Il y a donc, dans tous les cas, possibilité de délocalisation de l'électron non-pairé vers le système  $\pi$  de la pyridine.

Pour les protons *méta* et *para* de la pyridine dans les complexes de charge  $3+$ , où  $x$  est l'axe magnétique principal, le terme dipolaire (env.  $-9 \text{ ppm}$ ) est de signe opposé, mais de grandeur très semblable au déplacement chimique dans le ligand libre. Par conséquent, le terme de contact, à ces deux positions, est approximativement égal au déplacement

isotrope. Un examen du tableau 4-X permet alors de remarquer que le terme de contact est toujours négatif pour les protons *para*, alors qu'il est généralement positif pour les protons *mé*ta, sauf dans le cas où  $L' = \text{RCN}$ . Cette alternance est en bon accord avec un rôle dominant du mécanisme de polarisation de spin principalement gouverné par les orbitales  $\pi$  du complexe. Quand au saut positif de plusieurs ppm qui correspond à la coupure entre les complexes de charge 3+ et les autres, elle pourrait être attribuée au changement de direction de l'axe principal, qui selon les estimés devrait introduire une augmentation de plusieurs ppm du terme dipolaire.

En résumé, ce modèle reste assez grossier et il ne prétend pas expliquer les résultats quantitativement. Bien que très approximatif et largement hypothétique, il constitue un premier effort visant à rationaliser l'ensemble des résultats obtenus. Des calculs d'orbitales moléculaires ainsi que des résultats de RPE sur les systèmes avec la pyridine pourraient aider à analyser la validité des diverses composantes du modèle et à clarifier la nature (dipolaire ou contact) de l'influence du ligand *trans*.

#### 4.4.B. Les protons *ortho*

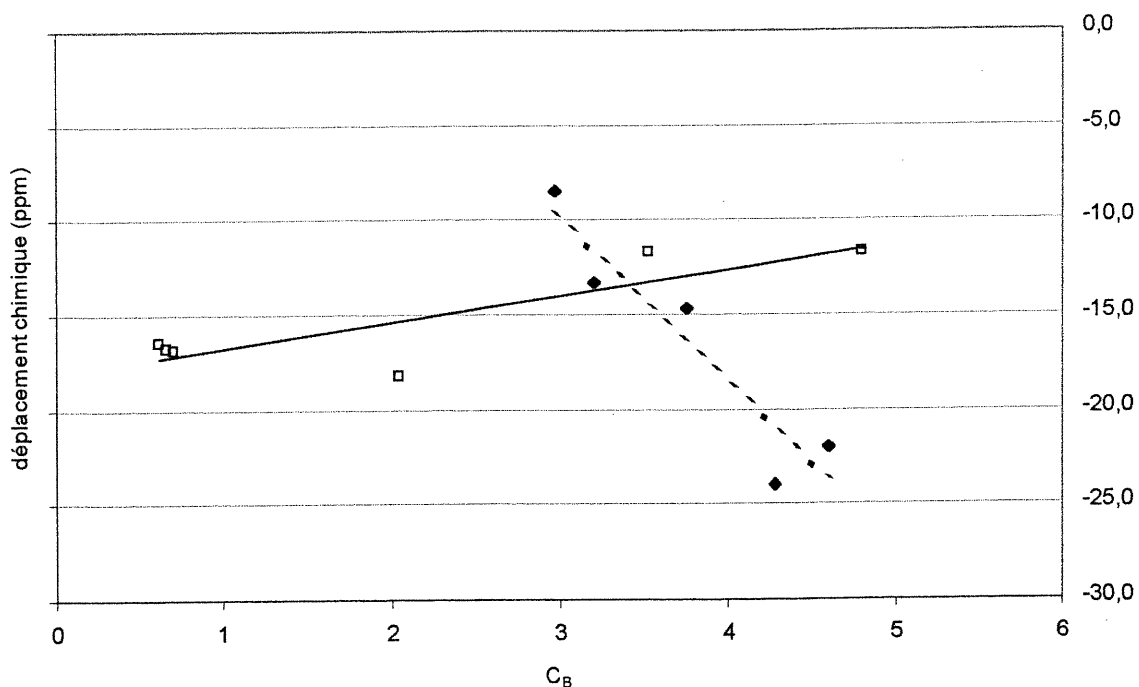
Pour ce qui est des protons *ortho* de la série de complexes *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^n]^{n+}$ , leur proximité du centre paramagnétique et l'angle  $\theta$  d'environ  $43^\circ$  qu'ils forment avec l'axe  $z$  les rend plus sensibles à la composante dipolaire du déplacement isotrope. Celle-ci peut, en effet, varier de  $-22$  à  $+26$  ppm (pour des valeurs de tenseur  $g$  raisonnables), à condition de placer la principale composante du tenseur  $g$  selon l'axe  $x$ . Si l'on place l'axe magnétique selon  $z$ , les variations s'étalent de  $-16$  à  $+36$  ppm. De plus, de légères modifications de la géométrie du complexe peuvent encore engendrer des variations du terme dipolaire de quelques ppm.

Par ailleurs, le terme de contact doit également avoir une grande importance, étant donné le peu de liens chimiques séparant les protons *ortho* du Ru(III). Il est raisonnable de penser que les variations de ce terme doivent être aussi importantes, sinon plus, que celles des protons *mé*ta et *para* déjà considérés. Par conséquent, les grands intervalles de valeurs que peuvent prendre le terme dipolaire et le terme de contact rendent la rationalisation des déplacements chimiques en position *ortho* de la pyridine beaucoup plus difficile.



Si la délocalisation électronique s'effectuait seulement par le système  $\sigma$ , le terme de contact devrait être beaucoup plus négatif pour les protons *ortho* que pour les protons *para*. Les différences de déplacement chimiques observées entre ces protons n'étant pas très grandes, on peut supposer que la délocalisation s'effectue par le système  $\sigma$  et le système  $\pi$ , conclusion semblable à ce qui a été énoncé en relation avec le déplacement chimique des autres protons.

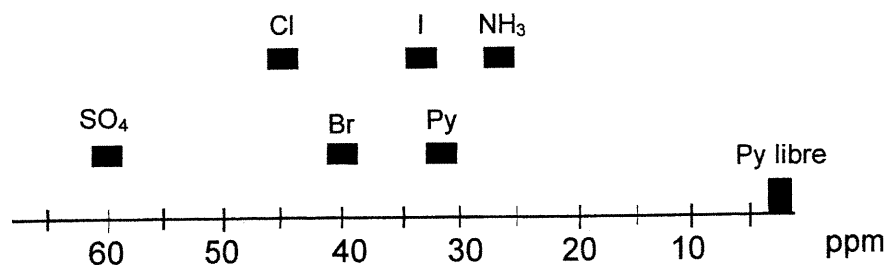
Lorsque L' est anionique, les protons *ortho* se comportent de façon similaire aux protons *para*, montrant une certaine relation avec le paramètre  $C_B$  de Drago *et al.*<sup>65</sup> (voir figure 4-14). Lorsque L' est neutre, la relation est toutefois moins évidente; la pente du graphique est d'ailleurs de signe opposé à celle des protons *para*. À la lumière de ce qui a été dit concernant l'importance du terme dipolaire chez les protons *ortho*, il n'est pas surprenant de trouver une corrélation plutôt moyenne entre les déplacements chimiques et le paramètre  $C_B$ , qui se répercute essentiellement sur le terme de contact.



**Figure 4-15.** Relation entre le paramètre  $C_B$  et le déplacement chimique des protons *ortho* de la pyridine dans les complexes de type  $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(py)(L')]^{m+}$ . La série (□) correspond aux complexes où L' est neutre, donnant l'équation suivante :  $y = 1,4(4)x - 18(1)$  avec  $n = 6$  et  $R = 0,84$ . La série (◆) correspond aux complexes où L' est anionique, donnant l'équation suivante :  $y = -9(2)x + 16(7)$  avec  $n = 5$  et  $R = 0,94$ .

#### 4.4.C. Les protons méthyles

Lorsque la position *para* est méthylée, le signe du déplacement isotrope est inversé pour cette position et la valeur varie grandement, de 25,2 à 61,5 ppm (voir figure 4-15). La composante dipolaire, comme pour les protons *para*, ne devrait pas être responsable de ces grandes variations de déplacements chimiques, étant donné la distance importante avec le métal. Elle peut varier de  $-4$  à  $-8$  ppm (pour des valeurs de tenseur  $g$  raisonnables), à condition de placer la principale composante du tenseur  $g$  selon l'axe  $x$ . Si l'on place l'axe magnétique selon l'axe  $z$ , les variations vont de 4 à 12 ppm. Il en résulte donc que le terme de contact est toujours positif à cette position. On peut encore relier le terme de contact au paramètre  $C_B$  du ligand *trans* : plus ce dernier est grand, plus le déplacement isotrope du groupement méthyle en *para* est important.



**Figure 4-16.** Plage de déplacements chimiques des  $\text{CH}_3$  *para* de la pyridine dans la série de complexes  $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})(\text{L}')]^n+$ .

Les variations de déplacements chimiques à cette position sont semblables en grandeur, mais de signe opposé, aux variations observées pour les protons *para* (voir tableau 4-XII). Ceci s'explique à nouveau par le mécanisme de polarisation de spin, qui entraîne une densité de spin, pour le proton d'un groupement méthyle, de même signe que celle de l'atome de carbone porteur sur le cycle aromatique, mais de signe opposé au proton directement attaché au cycle.<sup>32</sup> De plus, on note encore une légère coupure due à la charge du ligand  $\text{L}'$ , toujours cohérente avec l'idée d'un changement dans l'orientation de l'axe magnétique principal.

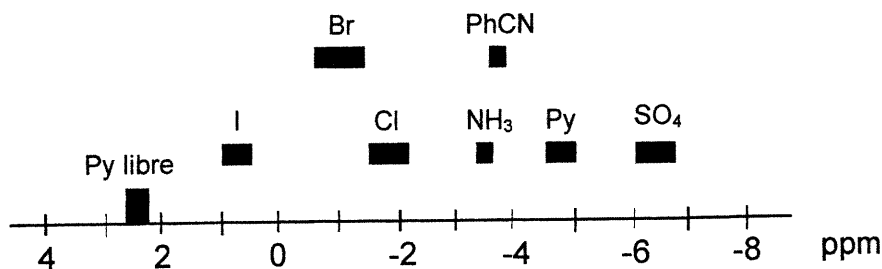
**Tableau 4-XII.** Différences de déplacements chimiques<sup>a</sup> en position *para* dans la série de complexes  $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(Py)(L')]^{n+}$ .

L'	$\Delta\delta$ (ppm) CH <sub>3</sub> <i>para</i>	$\Delta\delta$ (ppm) proton <i>para</i>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26,1	-22,4
Cl <sup>-</sup>	11,1	-8,0
Br <sup>-</sup>	6,1	-5,2
Py	4,7	-4,2

<sup>a</sup> Par rapport au complexe  $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(Py)(I)]^{2+}$  pour les ligands L' anioniques et par rapport à  $[Ru^{III}(NH_3)_5(Py)]^{3+}$  pour les complexes  $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(Py)_2]^{3+}$ .

La méthylation n'a été effectuée que pour deux séries où L' est neutre (NH<sub>3</sub> et py), mais cet échantillon est suffisant pour indiquer un déplacement à plus bas champ des protons *mé*ta. Dans tous les cas, la méthylation en *para* cause un léger déplacement des protons *ortho* à plus bas champ (moins de 2 ppm).

Lorsque la méthylation est effectuée en position *mé*ta, les protons CH<sub>3</sub> *mé*ta sont toujours déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, avec des déplacements chimiques allant de 1 à -7 ppm (voir figure 4-16). Encore une fois, la grande distance entre ces noyaux et le centre paramagnétique devrait rendre le terme dipolaire relativement peu important pour tous les complexes étudiés. Celui-ci peut varier de -2 à -8 ppm lorsque la principale composante du tenseur *g* se trouve selon l'axe *x*, mais de 2 à 11 ppm si elle se trouve selon l'axe *z*. Le terme de contact devrait donc être principalement responsable des variations de déplacements chimiques observées.



**Figure 4-17.** Plage de déplacements chimiques des CH<sub>3</sub> *mé*ta de la pyridine dans la série de complexes  $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(Py)(L')]^{n+}$ .

À l'exception de  $L' = \text{PhCN}$ , ce signal se comporte de la même façon que les protons *para* : plus le paramètre  $C_B$  du ligand *trans* est grand, plus le déplacement chimique du groupement méthyle en *méta* est à champ fort. La coupure causée par la charge est, toutefois, encore présente. Les variations d'un complexe à l'autre dans la série sont assez faibles; il est possible que la position du complexe où  $L' = \text{PhCN}$  dans la série soit due à des effets dipolaires.

De plus, la méthylation en *méta* entraîne une augmentation du déplacement isotrope en position *para*, augmentation qui semble additive et atteint jusqu'à 4 ppm. Cet effet est probablement dû à la plus grande prédisposition des pyridines méthylées à effectuer des interactions covalentes que la pyridine non-substituée (le paramètre  $C_B$  est de 3,72 pour la 3-picoline et de 3,93 pour la 4-lutidine comparativement à 3,54 pour la pyridine).<sup>65</sup> La délocalisation électronique peut alors être facilitée, ce qui augmente l'importance du terme de contact dans le déplacement isotrope. Par ailleurs, pour la 3,4-lutidine, les effets décrits précédemment pour les deux groupements méthyles en *méta* et en *para* se combinent.

En résumé, il semble clair, d'après les résultats obtenus en RMN  $^1\text{H}$ , que l'influence de l'électron non-pairé ne se fait pas sentir seulement à travers les liens ou seulement à travers l'espace, mais qu'il s'agit plutôt d'une combinaison de ces deux facteurs. Cependant, on peut prédire qu'à l'intérieur de la série de complexes, le terme dipolaire sera relativement constant pour les positions *méta* et *para* de la pyridine. Il est alors possible de corrélérer les variations de déplacements chimiques observées d'un complexe à l'autre aux variations du terme de contact, sauf pour les protons *ortho*. Le terme  $C_B$  du modèle de Drago<sup>65</sup> permet d'établir une relation entre le déplacement chimique et la basicité covalente du ligand  $L'$ . L'influence de la charge semble correspondre à un changement d'orientation de l'axe magnétique principal du complexe (voir figure 4-13). Les ligands anioniques étant de bons donneurs  $\pi$ , ils parviennent à modifier suffisamment l'énergie des orbitales  $t_{2g}$  pour causer ce changement.

## 5. Complexes *cis*-tétraammines de Ru(III)

Des complexes de type  $cis-[Ru(NH_3)_4(Py)L']^{n+}$ , où  $L' = Cl, Br, I, H_2O, Py, RCN, Im, 5-MeIm, Hyp$  et  $Ino$  ont été préparés et caractérisés. On cherchait, avec cette série de composés, à vérifier l'influence que le ligand *cis* à la pyridine pouvait avoir sur les déplacements chimiques de celle-ci. De plus, la comparaison avec les isomères *trans* correspondants peut donner des indices quant à l'importance de la stéréochimie sur le comportement de ces mêmes déplacements chimiques. Ce chapitre est divisé en quatre grandes sections : la première renferme les complexes avec des ligands anioniques, la deuxième est composée des complexes bis(pyridine), la troisième porte sur les complexes comportant des ligands neutres autres que la pyridine et la dernière comprend les complexes  $fac-[Ru(NH_3)_3(Py)_3]^{3+}$ , qui présentent plusieurs similarités avec les complexes  $cis-[Ru(NH_3)_4(Py)_2]^{3+}$ .

### 5.1. Complexes de type $cis-[Ru(NH_3)_4(py)X]X_2$

#### 5.1.A. Synthèse

Comme dans le cas des isomères *trans*, l'affinité des ions chlorures a causé certains problèmes lors de la synthèse de  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)Br]Br_2$ . Avec le produit de départ proposé par Marchant *et al.*,<sup>47</sup>  $cis-[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl$ , on observe un mélange des complexes chlorés et bromés. Par contre, lorsque  $cis-[Ru(NH_3)_4Br_2]Br$  est utilisé comme précurseur, seul le complexe bromé est obtenu. Ce problème n'est pas rencontré lors de la préparation du dérivé iodé. Des tentatives de synthèse du complexe  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)F]^{2+}$  ont été faites selon la méthode de Marchant *et al.*,<sup>47</sup> en remplaçant HCl par HF, mais le produit désiré n'a pas été obtenu : aucun produit n'a pu être isolé et l'on n'a pas cherché à pousser plus loin l'obtention de ce complexe.

De façon générale, les produits sont obtenus avec des rendements légèrement inférieurs (10% à 50%) à ceux obtenus pour les isomères *trans* correspondants. Les isomères *cis* sont également moins stables en solution aqueuse. La présence de contre-ions  $S_2O_6^{2-}$  dans le complexe  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)Cl]^{2+}$  provient de  $cis-[Ru(NH_3)_4(oxalate)](S_2O_6)$ , qui est produit lors d'une étape intermédiaire. La recristallisation du produit brut dans une solution de HCl diluée n'a pas été suffisante pour éliminer ce contre-ion.

### 5.1.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Les spectres infrarouges des isomères *cis* possèdent un plus grand nombre de bandes que ceux des isomères *trans* en raison de la moins grande symétrie des complexes. L'étirement du lien S-O des ions dithionates entraîne la présence de bandes à 1240 et 1290  $\text{cm}^{-1}$ . On retrouve l'étirement de la liaison N-H des ligands ammines entre 3050 et 3250  $\text{cm}^{-1}$  et la déformation symétrique de ces mêmes groupements entre 1310 et 1330  $\text{cm}^{-1}$ . Les autres bandes observées sont dues à la pyridine et aux autres modes de vibration des groupements  $\text{NH}_3$ .<sup>52</sup>

Le tableau 5-I résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible. On note la présence constante d'une bande, parfois dédoublée, entre 258 et 266 nm, qui est due aux transitions  $\pi-\pi^*$  de la pyridine. Une bande de transfert de charge ligand-métal assez large est aussi observable et varie grandement selon la nature du ligand en position *trans* de la pyridine. Ainsi, cette bande passe de 340 nm pour le complexe jaune où  $X = \text{Cl}$ , à 595 nm pour le complexe bleu foncé où  $X = \text{I}$ . Il est à noter que Marchant *et al.*<sup>47</sup> rapportent une valeur de 600 nm pour le complexe où  $X = \text{I}$ ; l'écart est probablement dû à la largeur de la bande. De plus, ils ne mentionnent pas la faible bande à 341 nm pour le complexe bromé.

**Tableau 5-I.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *cis*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{X}]^{2+}$  dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

X	IL	TCLM
Cl	258 (3,96), 263 (4,16)	340 (1,45)
Br	264 (3,94), 341 (0,60)	426 (1,91)
I	266 (6,45)	595 (2,68)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en  $1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

### 5.1.C. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Comme on le voit au tableau 5-II, les déplacements chimiques de la pyridine sont tous à champ fort par rapport au ligand libre et varient peu selon l'halogène qui se trouve en position *cis*. Les protons *mé*ta se retrouvent entre 0,6 (complexe iodé) et -0,1 ppm (complexe chloré), ce qui représente le plus faible déplacement isotrope. Les protons *para*

suivent, entre  $-5,8$  et  $-6,1$  ppm, et possèdent le signal le plus étroit. Le signal large des protons *ortho* est fortement déplacé à haut champ, entre  $-20,8$  (pour le complexe chloré) et  $-22,0$  ppm (pour le complexe iodé).

**Tableau 5-II.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type *cis*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{X}]^{2+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $20(1)^\circ\text{C}$ .

$\text{X}^-$	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
$\text{Cl}^-$	-20,8	-0,1	-5,9
$\text{Br}^-$	-21,4	0,5	-6,1
$\text{I}^-$	-22,0	0,6	-5,8

## 5.2. Complexes de type *cis*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$

### 5.2.A. Synthèse

Pour la synthèse du composé où  $\text{Py} = \text{py}$ , il a été nécessaire d'isoler le complexe de  $\text{Ru}(\text{II})$ , sous la forme du sel de perchlorate, avant d'effectuer l'oxydation en  $\text{Ru}(\text{III})$ . La précipitation du produit désiré a posé quelques problèmes, ce qui se reflète par le faible rendement obtenu. Par contre, pour les complexes contenant des dérivés méthylés de la pyridine, le complexe de  $\text{Ru}(\text{III})$  a pu être isolé avec des contre-ions chlorures et dithionates. Ceux-ci peuvent par la suite être échangés avec des ions perchlorates, dans le but de purifier le produit.

### 5.2.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Pour les complexes non-purifiés, les spectres infrarouges montrent des bandes entre  $1240$  et  $1290\text{ cm}^{-1}$  dues à une petite quantité de contre-ions  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ . Ces bandes disparaissent, tel que prévu, lorsque les contre-ions chlorures et dithionates sont échangés pour des perchlorates. Les bandes dues à la vibration  $\nu(\text{NH}_3)$  se trouvent entre  $3050$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$ . On remarque de deux à quatre bandes pour  $\delta_s(\text{NH}_3)$  entre  $1305$  et  $1345\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $\text{Cl}^-$  est le contre-ion et entre  $1340$  et  $1375\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $\text{ClO}_4^-$  est le contre-ion. Ceci représente une petite variation à haute énergie (environ  $15$  à  $30\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la bande  $\delta_s(\text{NH}_3)$  des isomères *trans* correspondants. Encore une fois, on remarque un plus grand

nombre de bandes que pour les isomères *trans* en raison de la moins grande symétrie des complexes.

**Tableau 5-III.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> dans NaCl<sub>(aq)</sub> 0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	IL			TCML
py	249 (11,38),	253 (11,44),	260 (10,96)	
3-pic	254 (9,41),	260 (9,43),	265ép (9,35)	
4-pic	251 (10,08),	288ép (3,41)		362 (1,88)
3,4-lut	256 (9,75),	262 (8,92),	293ép (2,83)	367 (1,01)
3,5-lut	258ép (10,12),	269 (10,31)		364 (0,84)

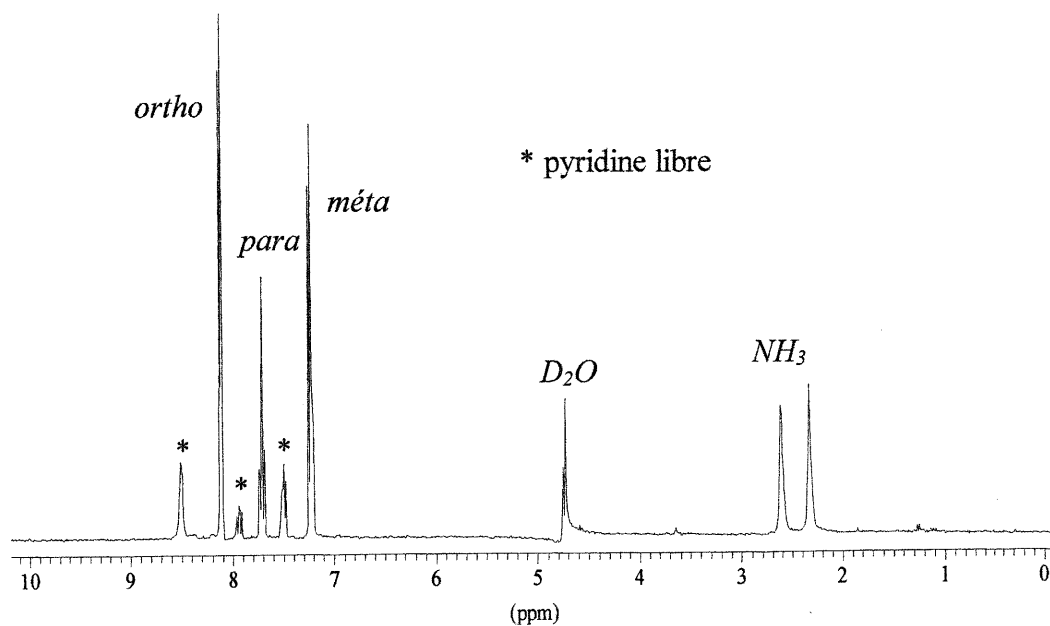
<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>.

Le tableau 5-III fait état des bandes observées dans les spectres UV-visible des complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>. On retrouve une bande intense entre 245 et 270 nm, le plus souvent dédoublée ou accompagnée d'un épaulement, en raison des transitions  $\pi-\pi^*$  des ligands de type pyridine. Tout comme pour les isomères *trans* correspondants, une bande entre ~360 et 370 nm est également observée lorsque Py = 4-pic, 3,4-lut et 3,5-lut. Bien que son origine n'ait pu être déterminée avec certitude, il semble vraisemblable qu'elle soit causée par des transferts de charge métal-ligand. Le comportement de cette bande selon le dérivé pyridine est le même que pour les isomères *trans*, se déplaçant à plus basse énergie dans l'ordre suivant : 4-picoline, 3,5-lutidine et 3,4-lutidine.

### 5.2.C. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de l'espèce diamagnétique *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, à la figure 5-1, présente des signaux fins avec le couplage attendu. On retrouve un peu de pyridine libre, ce qui illustre bien la faible stabilité des isomères *cis* en solution aqueuse. Tous les signaux de la pyridine sont déplacés à champ fort suite à la complexation avec le Ru(II). Le doublet des protons *ortho* se trouve à 8,12 ppm, un écart de 0,43 ppm par rapport au ligand libre dans l'eau. Les protons *mé*ta entraînent la présence d'un triplet à 7,24 ppm, un déplacement de 0,22 ppm à champ plus fort que la pyridine libre. Le triplet à 7,73 ppm est dû aux protons *para*, une variation de 0,15 ppm par rapport à la pyridine libre.





**Figure 5-1.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'espèce diamagnétique  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$ .

On note également deux singulets à 2,34 et 2,63 ppm dus aux groupements ammines. Il est difficile d'associer avec certitude chacun des signaux à un type de ligand  $\text{NH}_3$  donné. Il semble toutefois plus probable que le signal à 2,63 ppm soit dû aux  $\text{NH}_3$  *trans* à la pyridine. En effet, la rétrodonation du Ru(II) dans les orbitales vides de la pyridine devrait diminuer la densité électronique sur ces groupements ammines. Le signal à 2,34 ppm est donc attribué aux  $\text{NH}_3$  mutuellement *trans*; comme on le verra plus loin, ce déplacement est à champ plus fort que la majorité des autres groupements ammines complexés au Ru(II).

En ce qui a trait aux complexes de Ru(III), dont les déplacements chimiques sont présentés au tableau 5-IV, on remarque que les protons *ortho* et *para* sont déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, de façon légèrement plus importante pour les protons *ortho*. Les protons *méta*, pour leur part, possèdent un faible déplacement isotrope à champ faible. Leur signal est plus étroit que pour les autres positions sur la pyridine. La substitution du proton en position *para* par un groupement méthyle inverse le déplacement isotrope, le signal se retrouvant à champ faible. Une substitution similaire en position *méta* cause la présence d'un pic étroit entre -3,3 et -3,4 ppm.

**Tableau 5-IV.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $20(1)^\circ\text{C}$ .

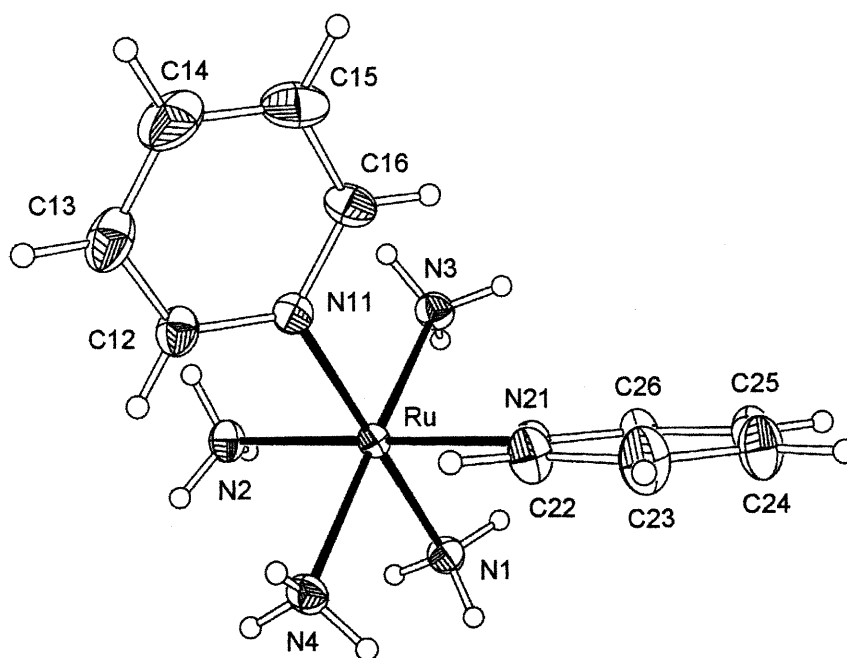
Py	<i>ortho</i>	<i>mé debate</i> <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>
py	-17,8	10,4	-12,3
3-pic	-16,7, -18,4	10,4, (-3,3)	-13,5
4-pic	-15,7	10,5	(28,8)
3,4-lut	-14,5, -16,5	10,5, (-3,4)	(30,5)
3,5-lut	-17,1	(-3,3)	-14,7

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles.

On retrouve encore le faible effet de la présence de groupements méthyle dans le cycle de la pyridine sur les autres déplacements chimiques. Un  $\text{CH}_3$  en *para* entraîne un déplacement à champ plus faible pour les protons *ortho* ( $\sim 2$  ppm). Lorsque le méthyle est en *mé debate*, le déplacement isotrope à la position *para* est plus important (de 1 à 2,5 ppm).

#### 5.2.D. Structure de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$

Une vue ORTEP du cation  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$  est présentée à la figure 5-2 : on voit que le produit possède bien la stéréochimie *cis* attendue. Le produit cristallise avec une seule molécule du complexe par unité asymétrique, dans le groupe monoclinique  $P2_1/c$ . Tous les atomes se trouvent sur des équipoints généraux.



**Figure 5-2.** Vue ORTEP du cation  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$

Les distances Ru-pyridine (2,091(2) et 2,101(2) Å), au tableau 5-V, dans le complexe concordent avec celles retrouvées dans d'autres complexes de Ru(III) contenant des pyridines (2,077(10) – 2,125(3) Å),<sup>21,54-56</sup> elles sont d'ailleurs pratiquement identiques aux distances trouvées dans *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(isonicotinamide)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (2,093(4) et 2,105(4) Å).<sup>55</sup> Comme dans l'isomère *trans* correspondant, les distances Ru-py sont équivalentes aux distances Ru-NH<sub>3</sub>, ce qui implique que la rétrodonation du Ru(III) est trop faible pour produire un effet notable sur la longueur des liens Ru-N. Par ailleurs, les distances Ru-NH<sub>3</sub> (2,107(2) – 2,123(2) Å) sont assez homogènes et concordent bien avec les données de la littérature pour d'autres complexes de Ru(III) (2,085(5) – 2,144(4) Å).<sup>23,24,54-56</sup>

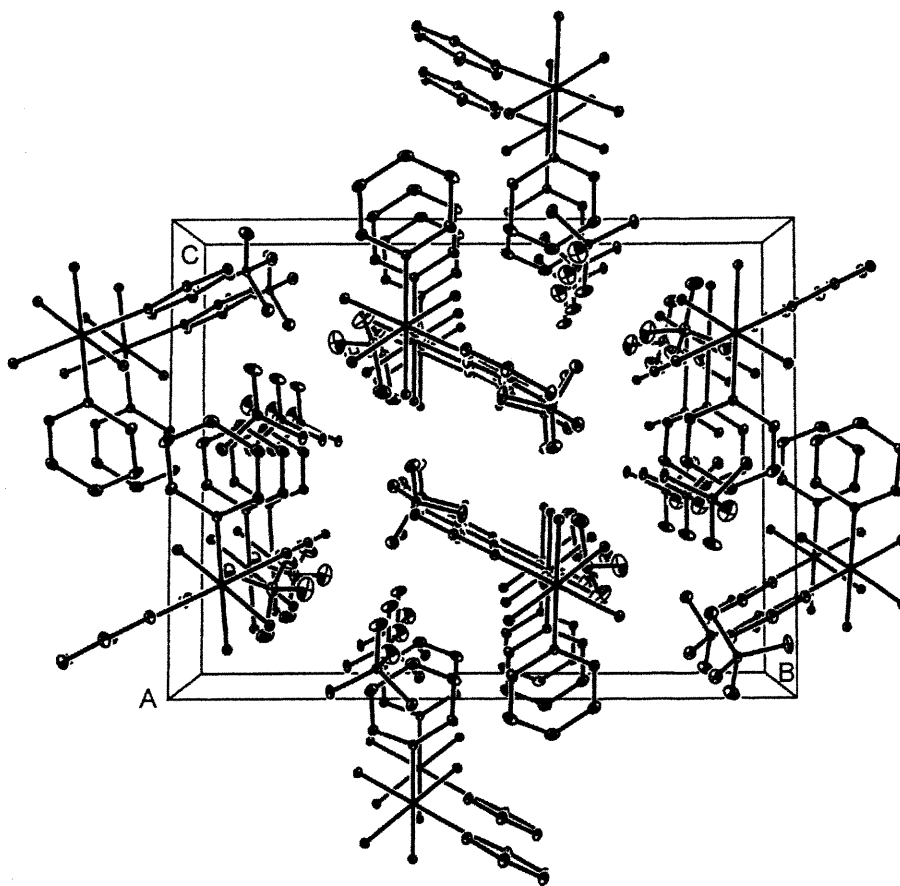
**Tableau 5-V.** Distances (Å) et angles (°) principaux dans *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Ru-N(21)	2,091(2)	Ru-N(11)	2,101(2)
Ru-N(2)	2,107(2)	Ru-N(3)	2,112(2)
Ru-N(1)	2,116(2)	Ru-N(4)	2,123(2)
N(11)-C(16)	1,342(4)	N(11)-C(12)	1,347(4)
C(12)-C(13)	1,376(4)	C(13)-C(14)	1,382(6)
C(14)-C(15)	1,375(6)	C(15)-C(16)	1,379(5)
N(21)-C(26)	1,345(3)	N(21)-C(22)	1,349(3)
C(22)-C(23)	1,377(4)	C(23)-C(24)	1,369(5)
C(24)-C(25)	1,382(5)	C(25)-C(26)	1,368(4)
N(21)-Ru-N(11)	89,99(8)	N(21)-Ru-N(2)	179,15(8)
N(11)-Ru-N(2)	89,46(8)	N(21)-Ru-N(3)	92,80(9)
N(11)-Ru-N(3)	92,04(9)	N(2)-Ru-N(3)	87,86(9)
N(21)-Ru-N(1)	91,23(9)	N(11)-Ru-N(1)	178,50(8)
N(2)-Ru-N(1)	89,33(9)	N(3)-Ru-N(1)	87,02(9)
N(21)-Ru-N(4)	89,69(9)	N(11)-Ru-N(4)	92,63(9)
N(2)-Ru-N(4)	89,69(9)	N(3)-Ru-N(4)	174,70(9)
N(1)-Ru-N(4)	88,25(9)	C(16)-N(11)-C(12)	117,6(3)
C(16)-N(11)-Ru	120,7(2)	C(12)-N(11)-Ru	121,59(18)
N(11)-C(12)-C(13)	123,0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118,6(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119,1(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119,1(4)
N(11)-C(16)-C(15)	122,5(3)	C(26)-N(21)-C(22)	117,5(2)
C(26)-N(21)-Ru	123,37(17)	C(22)-N(21)-Ru	119,18(18)
N(21)-C(22)-C(23)	122,3(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119,6(3)
C(23)-C(24)-C(25)	118,6(3)	C(26)-C(25)-C(24)	119,2(3)
N(21)-C(26)-C(25)	122,8(3)		

L'octaèdre est déformé de façon significative, les angles *trans* s'écartant jusqu'à 5,3° de la valeur idéale de 180°, alors que les angles *cis* vont de 87,02(9)° à 92,80(9)°. Les angles de torsion des ligands pyridine par rapport aux ligands ammines, N(1)-Ru(1)-N(21)-

C(26) et N(2)-Ru(1)-N(11)-C(12), sont de  $46,0(2)^\circ$  et  $50,9(2)^\circ$ , respectivement. Les cycles des pyridines sont donc orientés pratiquement selon la bissectrice entre les liaisons Ru-NH<sub>3</sub> et Ru-py situées dans le plan perpendiculaire.

La figure 5-3 montre une vue de la maille selon l'axe *a*. Les cations forment des colonnes orientées selon l'axe *a* où chaque complexe possède la même orientation. Ces colonnes se regroupent par paires de part et d'autre des centres de symétrie au milieu des axes *b* et *c*. Un ligand pyridine dans une colonne adopte une orientation parallèle à celle d'un ligand équivalent dans l'autre colonne, mais le degré d'empilement est assez faible (il n'y a pas de recouvrement des cycles). La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogènes entre les contre-ions perchlorates et les ligands ammines du complexe, comme le montre le tableau 5-VI. Ce réseau de ponts hydrogène ne semble toutefois pas suffisant pour éliminer le désordre chez deux des trois perchlorates.



**Figure 5-3.** Vue ORTEP de la maille du composé *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en projection selon l'axe cristallographique *a*. Une seule orientation est représentée pour les ions perchlorate désordonnés.

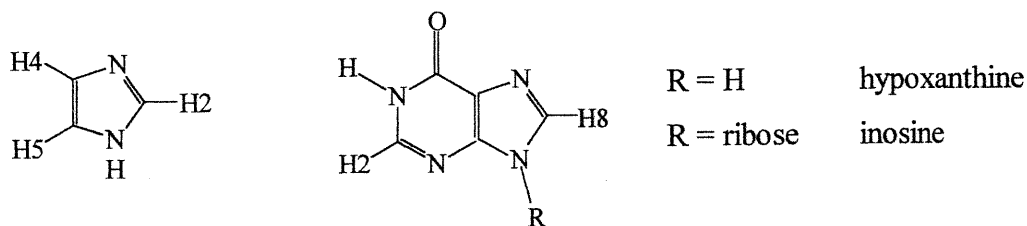
**Tableau 5-VI.** Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

D - H	d(D-H)	d(H...A)	∠ DHA	d(D...A)	A
N(1)-H(1A)	0,89	2,16	177,3	3,045(4)	O(14)#1
N(1)-H(1C)	0,89	2,14	167,6	3,014(4)	O(11)#2
N(2)-H(2B)	0,89	2,01	166,2	2,880(9)	O32b
N(2)-H(2B)	0,89	2,29	145,9	3,071(11)	O22a
N(2)-H(2C)	0,89	2,39	172,4	3,272(11)	O43a#3
N(2)-H(2C)	0,89	2,39	150,0	3,190(11)	O53b#3
N(3)-H(3A)	0,89	2,33	167,0	3,200(8)	O42a#1
N(3)-H(3B)	0,89	1,99	161,7	2,851(13)	O51b#3
N(3)-H(3B)	0,89	2,02	170,2	2,899(9)	O41a#3
N(3)-H(3C)	0,89	2,20	157,2	3,036(8)	O31b
N(4)-H(4A)	0,89	2,37	162,5	3,232(4)	O(12)#2
N(4)-H(4C)	0,89	2,05	148,9	2,847(7)	O23a#4
N(4)-H(4C)	0,89	2,25	170,6	3,133(10)	O33b#4
#1 -x+1, y+1/2, -z+3/2		#2 x, -y+1/2, z-1/2		#3 x, -y+1/2, z+1/2	#4 x+1, y, z

### 5.3. Complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>3+</sup>

#### 5.3.A. Synthèse

Des complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)L']<sup>n+</sup>, où L' = H<sub>2</sub>O, RCN, Im, 5-MeIm, Hyp et Ino ont été préparés. Contrairement à l'isomère *trans*, le complexe *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne s'oxyde pas spontanément à l'air. Les tentatives d'oxydation à l'aide du peroxyde d'hydrogène n'ont pas fourni le complexe de Ru(III) attendu, mais plutôt un mélange de composés diamagnétiques. Le pK<sub>a</sub> de cette espèce de Ru(II) n'a pu être déterminé par spectroscopie UV-visible, mais il semble supérieur à 12, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus sur des composés similaires de Ru(II).<sup>63</sup> Lors de tentatives de détermination du pK<sub>a</sub> des protons des ligands L' (L' = Im, 5-MeIm, Hyp et Ino; représentés à la figure 5-4), une décomposition irréversible des complexes *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(L')]<sup>n+</sup> a été observée à des pH supérieurs à 10.



**Figure 5-4.** Diagramme des ligands imidazole (gauche), hypoxanthine et inosine (droite)

Lors de la synthèse de plusieurs complexes de type  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L}')^n]^{n+}$  à partir de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ , des produits secondaires sont parfois apparus. Parmi ceux-ci, on retrouve  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$  et  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$ , ce qui porte à croire que la pyridine pourrait favoriser des échanges de ligands en position *cis* lorsque le ruthénium se trouve dans le degré d'oxydation +2. En effet, ces produits sont présents de façon plus significative lorsque le complexe de Ru(II) demeure longtemps en solution et que les ligands L' sont de bons donneurs  $\pi$ . C'est le cas des complexes où L' = Hyp, Ino et 5-MeIm, pour lesquels il n'a pas été possible d'isoler des produits purs malgré des tentatives de recristallisation et de chromatographie. En certaines occasions, ces produits secondaires ont également été retrouvés lors de la synthèse de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Im})]^{3+}$  et de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Cl}]^{2+}$ .

### 5.3.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

La bande due à l'étirement du lien C-N des nitriles se trouve à  $2273\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{PhCN})]^{3+}$ , une valeur semblable à celle de l'isomère *trans* correspondant. Une telle ressemblance existe également pour le dérivé contenant un ligand acétonitrile : la bande attribuée à  $\nu(\text{C-N})$  est de faible intensité et se trouve à  $2302\text{ cm}^{-1}$ . Comme pour les isomères *trans* et les complexes pentaammines, la complexation des nitriles au Ru(III) entraîne un déplacement à haute énergie par rapport au ligand libre.<sup>64</sup> Par ailleurs, pour le complexe  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Ino})]^{3+}$ , on retrouve des bandes à  $\sim 1690\text{ cm}^{-1}$  (étirement du double lien C=O) ainsi qu'à  $1020\text{-}1130$  et  $1210\text{ cm}^{-1}$  (ribose).<sup>67</sup>

On observe également une bande entre  $1325$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  due à la déformation symétrique des ligands ammines pour les complexes de Ru(III). Dans le cas de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ , cette bande se trouve à  $1310\text{ cm}^{-1}$ . Pour tous les complexes de cette série, l'étirement du lien N-H des groupements  $\text{NH}_3$  donne une bande large entre  $3100$  et  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Les autres bandes provenant des ligands complexés et des contre-ions ne présentent rien de particulier.

On voit, au tableau 5-VII, que tous les complexes présentent une bande entre  $240$  et  $270\text{ nm}$  due aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  des ligands pyridine. De plus, pour le complexe  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{PhCN})]^{3+}$ , un pic additionnel à  $230\text{ nm}$  est dû à une transition de même type à l'intérieur du ligand benzonitrile. Une bande de transfert de charge métal-ligand est

retrouvée entre 305 et 400 nm dans les complexes de Ru(III), à plus basse énergie pour le complexe avec PhCN, un bon accepteur  $\pi$ . Dans ce dernier complexe, on note aussi une bande à 321 nm, possédant fort probablement la même origine. Deux bandes similaires à 365 et 403 nm sont présentes dans le complexe de Ru(II).

**Tableau 5-VII.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(L')]<sup>n+</sup> dans NaCl<sub>(aq)</sub> 0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

L'	n	IL	TCLM / TCML	autres
H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	2	247 (5,24), 260ép (4,20)	365 (1,75), 403 (1,77)	570 (0,46)
MeCN	3	249 (4,42), 260 (3,85) 266ép (3,18)		
PhCN	3	230 (13,64), 242 (12,80)	321 (3,21), 397 (2,44)	
Im	3	256 (5,04), 261 (5,01) 270ép (4,01)	307 (2,20)	417 (0,30)
5-MeIm	3	255 (6,07), 260 (6,01) 268ép (5,13)	312 (2,09)	517 (0,30)
Hyp <sup>c</sup>	3	249 (11,2)	317 (1,6)	516 (0,3)
Ino <sup>c</sup>	3	248 (14,7)	318 (1,5)	518 (0,3)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Ceci est un complexe de Ru(II). Les autres composés sont des complexes de Ru(III). <sup>c</sup>Ces deux composés ne sont pas purs; les valeurs sont données à titre indicatif.

La position et l'intensité de ces bandes rappellent celles retrouvées dans les complexes pentaamines correspondants.<sup>22,64</sup> De plus, on note une bande peu intense à basse énergie, responsable des colorations orange, mauve et verte : à 417 nm (pour L' = Im), entre 516 et 518 nm (pour L' = 5-MeIm, Hyp et Ino) et à 570 nm (pour L' = H<sub>2</sub>O). Il s'agit fort probablement d'une transition *d-d* du métal, ce qui expliquerait la faible intensité observée.

### 5.3.C. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Les déplacements chimiques de la pyridine dans le complexe *cis*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> sont pratiquement les mêmes que ceux observés pour *cis*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> : un doublet à 8,11 ppm (*ortho*), un triplet à 7,22 ppm (*mé*ta) et un autre triplet à 7,70 ppm (*para*). On trouve également deux singulets possédant à peu près la

même intégration à 2,20 et 2,39 ppm, ce dernier signal étant légèrement plus large que le premier. Bien que cette attribution soit hypothétique, il semble plus probable que le signal à 2,20 ppm soit dû aux NH<sub>3</sub> mutuellement *trans*. Le pic à 2,39 ppm comprend vraisemblablement les deux signaux des NH<sub>3</sub> *cis*, bien que non-équivalents.

On voit, au tableau 5-VIII, que les déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes de type *cis*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)L']<sup>3+</sup> varient moins selon le ligand L' que chez les isomères *trans* correspondants. Les protons *ortho* sont fortement déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, entre -15,1 et -23,0 ppm. Le signal des protons *para* est aussi à champ fort par rapport à la pyridine libre, entre -6,6 et -18,8 ppm. Pour ce qui est des protons *mé*ta, le déplacement isotrope est moins important : à champ fort avec les imidazoles, à champ faible avec les purines et les nitriles. On note clairement la ressemblance de comportement entre les complexes contenant les ligands imidazoles et ceux avec les ligands purines. Le site de coordination de ces ligands avec le Ru(III) possède un environnement similaire dans les deux cas.

**Tableau 5-VIII.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de type *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)L']<sup>3+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

L'	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
5-MeIm (N <sup>3</sup> )	-17,2	6,0	-6,6
Im (N <sup>3</sup> )	-16,5	6,4	-7,1
Im (N <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	-15,1	7,5	(20,3)
Hyp (N <sup>7</sup> )	-16,9	8,1	-8,8
Ino (N <sup>7</sup> )	-17,2	9,0	-10,0
MeCN	-23,0	15,9	-18,8
PhCN	-22,5	16,0	-18,7

<sup>a</sup> Ici, la 4-picoline est le ligand *cis* à l'imidazole. La valeur entre parenthèses correspond au groupement méthyle en position *para*.

Afin de gagner du temps et en raison de l'expérience acquise avec les systèmes précédents, la méthylation systématique de la pyridine pour vérifier l'attribution des signaux en RMN n'a pas été effectuée avec les divers ligands L', sauf pour le complexe avec l'imidazole. On remarque, pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(4-pic)(Im)]<sup>3+</sup>, que le signal du groupement CH<sub>3</sub> en position *para* est déplacé à champ faible par rapport à la 4-picoline libre. De plus, les résonances des protons *ortho* et *mé*ta sont déplacées d'environ 1 ppm à



champ plus faible que dans le complexe  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)(Im)]^{3+}$ . On peut supposer qu'un effet semblable existe avec les autres ligands contenant le motif imidazole lié au Ru(III).

Comme on peut le voir au tableau 5-IX, dans les spectres RMN  $^1H$  des isomères *cis* contenant un ligand imidazole, on observe seulement deux signaux dus au ligand imidazole, ceux des protons en position 2 et 5. En effet, le signal des protons H4 semble se trouver autour de 4,5 ppm, mais est masqué par le pic du solvant ( $D_2O$ ), ce qui empêche de déterminer sa position de façon précise. Ceci concorde avec les travaux de Clarke sur les complexes ammines de Ru(III) contenant des imidazoles.<sup>23,24</sup> Dans ces complexes, lorsque le ligand imidazole n'est pas déprotoné, la résonance des protons H4 se trouve généralement entre 1 et 10 ppm et parfois sous le pic de solvant.

**Tableau 5-IX.** Déplacements chimiques (en ppm) de l'imidazole<sup>a</sup> en RMN  $^1H$  pour les complexes de type  $cis-[Ru(NH_3)_4(Py)L']^{3+}$  dans  $D_2O$  à 20(1) °C.

L'	Py	H2	H5
5-MeIm ( $N^3$ )	py	-42	(24,4)
Im ( $N^3$ )	py	-34	-5,0
Im ( $N^3$ )	4-pic	-31,5	-4,3

<sup>a</sup> Le signal du proton H4 est masqué par le pic du solvant.

Le signal des protons H5 est déplacé à champ fort par rapport à l'imidazole libre (7,07 ppm), autour de -5,0 ppm. Lorsque l'on substitue le proton par un groupement méthyle à cette position, on note une inversion du déplacement isotrope, le signal étant observé à 24,4 ppm. Les protons H2 montrent le signal le plus large et un déplacement isotrope plus important vers le champ fort (jusqu'à -42 ppm, comparativement à 8,05 ppm pour le ligand libre). Ce déplacement est plus prononcé avec  $L' = 5-MeIm$  que pour les complexes avec l'imidazole non-substitué, peut-être en raison de la plus grande densité électronique sur l'hétérocycle.

Dans le complexe  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)(MeCN)]^{3+}$ , le déplacement chimique du groupement méthyle de l'acétonitrile (tableau 5-X) est à champ faible par rapport au ligand libre, tout comme dans le complexe pentammine correspondant.<sup>22</sup> Par contre, dans le complexe contenant le ligand benzonitrile, tous les signaux du nitrile sont étroits et déplacés à champ fort, dans l'ordre suivant : *mé*ta, *para*, *ortho*. Les déplacements observés pour cette espèce sont d'ailleurs similaires à ceux de l'isomère *trans* et du complexe pentaammine correspondants.<sup>22</sup>

**Tableau 5-X.** Déplacements chimiques (en ppm) des nitriles en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{RCN})]^{3+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 20(1) °C.

RCN	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
MeCN	15,1 ( $\text{CH}_3$ )		
PhCN	-2,6	6,3	2,7

Le ligand hypoxanthine ne contient que deux protons observables en RMN  $^1\text{H}$ , aux positions 2 et 8. Ce ligand se coordinant en position 7 avec le métal, les protons H8 montrent un signal assez large et fortement déplacé à haut champ par rapport au ligand libre (9,01 ppm), comme le montre le tableau 5-XI. Le déplacement isotrope des protons H2 va dans la même direction (le signal dans le ligand libre se trouve à 8,21 ppm), mais de façon moins prononcée et le signal est nettement plus étroit bien qu'élargi en raison du paramagnétisme. Le déplacement chimique de ces protons varie assez significativement selon le pH de la solution. Le comportement du ligand inosine, un analogue de l'hypoxanthine avec un groupement ribose en position 9, est similaire en ce qui a trait aux protons H2 et H8.

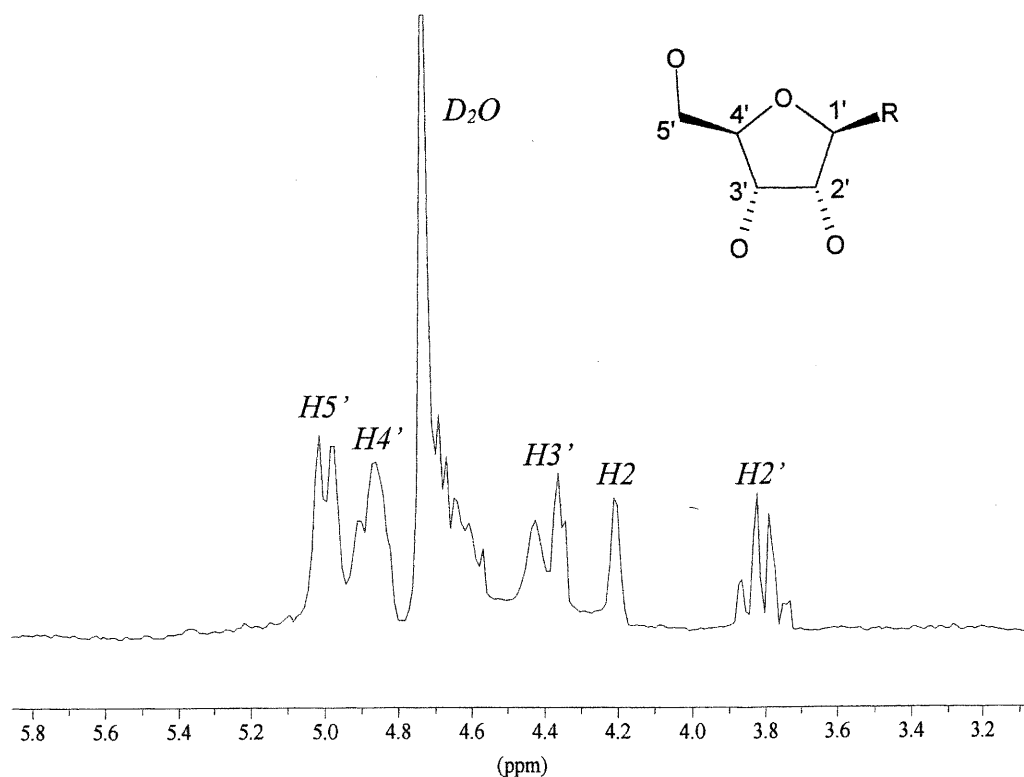
**Tableau 5-XI.** Déplacements chimiques (en ppm) de l'hypoxanthine et de l'inosine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{L})]^{3+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 20(1) °C.

L	<i>H2</i>	<i>H8</i>	<i>H1'</i>
Hyp	1,9	-29,8	-
Ino <sup>a</sup>	4,2	-25,3	15,8

<sup>a</sup> Le spectre présente également des signaux à 3,8 ppm (q, *H2'*), 4,4 ppm (dd, *H3'*), 4,9 ppm (dd, *H4'*) et 5,0 ppm (d, *H5'*), mais les attributions entre parenthèses demeurent quelque peu incertaines.

On observe également cinq autres signaux dus aux protons du groupement ribose, illustrés à la figure 5-5. Les protons en position 1' sur le ribose entraînent la présence d'un signal élargi en raison du paramagnétisme à 15,8 ppm (par rapport à 6,12 ppm dans le ligand libre). De plus, on note quatre autres signaux entre 3,8 et 5,0 ppm montrant du couplage scalaire : ce sont les protons aux positions 2', 3', 4' et 5', qui sont plus éloignés du centre paramagnétique. Il est difficile d'attribuer les signaux avec certitude; l'attribution que l'on voit au tableau 4-XXI est inspirée des travaux de Clarke<sup>14</sup> avec le complexe pentaammine correspondant. Un spectre RMN bidimensionnel (COSY ou NOESY)

pourrait peut-être permettre une attribution plus définitive de ces signaux, mais cela n'a pas été envisagé car le produit n'a pu être purifié convenablement.



**Figure 5-5.** Spectre RMN <sup>1</sup>H de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)(Ino)]<sup>3+</sup>, entre 3,5 et 5,5 ppm, et schéma du ribose montrant la numérotation utilisée.

#### 5.4. Complexes de type *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (où n = 2, 3)

##### 5.4.A. Synthèse

Le précurseur pour ces complexes, *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], est obtenu avec un rendement de 70 % lorsque l'on fait réagir [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> avec Br<sub>2(aq)</sub> et HCl.<sup>22,37a</sup> L'analyse élémentaire suggère la formulation suivante : *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]·<sup>1</sup>/<sub>4</sub>HCl (calculé : H, 3,48; N, 15,70; expérimental : H, 3,52; N, 15,63). Bien qu'il soit très peu soluble dans l'eau, sa solubilité en milieu acide est suffisante pour permettre la réaction de substitution. En effet, après quelques heures, on obtient les complexes *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> désirés avec un bon rendement (de 50 à 80 %).

L'oxydation à l'aide du peroxyde d'hydrogène s'effectue aisément, mais nécessite des temps de réaction de quelques heures. Il n'a pas été possible de synthétiser le complexe *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3,4-lut)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en raison des propriétés de solubilité mutuellement exclusive du ligand et du produit de départ. Par ailleurs, les complexes obtenus, de Ru(II) et de Ru(III), ont été isolés avec une pureté suffisante, sans besoin de purification additionnelle.

#### 5.4.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Les spectres infrarouges varient selon le degré d'oxydation du métal, mais présentent les diverses bandes attendues pour les ligands pyridine et NH<sub>3</sub>. La vibration du lien N-H des ligands ammines est responsable de la forte absorbance entre 3100 et 3300 cm<sup>-1</sup> des complexes de Ru(III). Pour les complexes de Ru(II), cette même absorption se traduit par des bandes plus étroites à environ 3205, 3240-3280 et 3335 cm<sup>-1</sup>.<sup>52</sup> La déformation symétrique du NH<sub>3</sub> donne de deux ou trois bandes intenses entre 1265 et 1340 cm<sup>-1</sup> pour les complexes de Ru(II), ainsi que de deux à quatre bandes intenses entre 1310 et 1390 cm<sup>-1</sup> pour les complexes de Ru(III). Dans les deux cas, la déformation asymétrique des ligands ammines est retrouvée entre 1630 et 1640 cm<sup>-1</sup>, avec une plus grande intensité chez les complexes de Ru(II).

**Tableau 5-XII.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dans NaCl<sub>(aq)</sub> 0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	IL	TCML
py	246 (15,97)	385 (16,68), 393 (16,94), 402 (16,23)
3-pic	254 (17,55)	384 (18,62), 394 (19,14), 398 (17,91)
4-pic	261 (12,73)	392 (15,42), 401 (16,35), 408 (16,67)
3,5-lut	257 (18,40)	387 (15,67), 393 (16,97), 396 (17,75)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>.

Le tableau 5-XII résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de Ru(II). On note la présence constante d'une bande entre 246 et 261 nm, qui est due aux transitions  $\pi-\pi^*$  du ligand de type pyridine. Une autre bande très intense entre ~380 et 410 nm est également observée. Elle est due à des transferts de

charge métal-ligand, transition importante dans ces complexes, d'où sa forte intensité. En effet, il est bien établi que le Ru(II) participe à une rétrodonation très significative avec des ligands accepteurs  $\pi$  tels la pyridine.<sup>49,63a</sup> On note également que ces deux bandes se trouvent à plus faible énergie lorsque la pyridine est méthylée, surtout en position *para*.

Le tableau 5-XIII résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de Ru(III). Comme pour les analogues de Ru(II), on note la présence d'une bande d'intensité similaire entre 249 et 263 nm due aux transitions  $\pi-\pi^*$  du ligand de type pyridine. Cette bande est parfois dédoublée et accompagnée d'un épaulement. Lorsque l'on compare les différents spectres UV-visibles obtenus avec les complexes ammines de Ru(III), on remarque que le coefficient d'extinction molaire de la bande IL est, de façon assez générale, proportionnel au nombre de pyridines contenues dans un complexe donné (environ 4500 à 5500  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  par ligand pyridine). Ce rapport tend toutefois à diminuer lorsque le nombre de pyridine augmente.

**Tableau 5-XIII.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> dans NaCl<sub>(aq)</sub> 0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	IL	TCML
py	249 (15,78), 256 (17,09)	341 (1,94)
3-pic	257 (15,96)	361 (1,66)
4-pic	253 (15,34), 288ép (4,84)	368 (2,17)
3,5-lut	263 (18,19)	378 (1,98)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

Une autre bande entre ~340 et 380 nm est également observée, mais son origine n'a pas pu être déterminée avec certitude. Toutefois, il se peut qu'elle soit due à des transferts de charge métal-ligand, transitions moins favorisées que dans les complexes correspondants de Ru(II). Il est clair, d'après les spectres RMN <sup>1</sup>H, qu'il ne s'agit pas d'impuretés de Ru(II). De plus, cette bande est à plus haute fréquence et varie plus en fonction du ligand de type pyridine que la bande TCML des complexes analogues de Ru(II).

### 5.4.C. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

On remarque, dans le tableau 5-XIV, que les déplacements chimiques du complexe  $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{2+}$  sont très similaires à ceux de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$  (voir figure 5-1). De plus, le signal des ligands ammines se trouve à 2,70 ppm, une valeur semblable à celle des  $\text{NH}_3$  *trans* à la pyridine dans  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$ . Chacun des signaux montre le couplage et l'intégration attendus, sauf pour les deux protons *ortho* de la 3-picoline dont les déplacements chimiques sont trop rapprochés pour montrer le couplage scalaire.

**Tableau 5-XIV.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type  $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{2+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 20(1) °C.

Py	<i>ortho</i>	<i>méta</i> <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>	$\text{NH}_3$
py	8,19(d)	7,22(t)	7,71(t)	2,70(s)
3-pic	7,99, 8,01	7,12(t), (2,16) (s)	7,56(d)	2,66(s)
4-pic	7,98(d)	7,08(d)	(2,28) (s)	2,61(s)
3,5-lut	7,79(s)	(2,12) (s)	7,39(s)	2,60(s)

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles.

La présence de groupements  $\text{CH}_3$  sur la pyridine entraîne des déplacements chimiques à champ plus fort en raison de l'accroissement de densité électronique dans le complexe. Cet effet est ressenti par chacun des signaux, mais de façon plus significative par les protons *ortho* et *para* de la pyridine. De plus, l'effet semble additif pour chacune des résonances.

Les résultats obtenus avec les complexes *fac*-triammine de Ru(III), au tableau 5-XV, présentent une similarité remarquable avec ceux du tableau 5-III pour les complexes *cis*-tétraammine. Les protons *ortho* et *para* sont déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, de façon plus importante pour les protons *ortho*. Les protons *méta*, pour leur part, possèdent un faible déplacement isotrope à champ faible. Leur signal est plus étroit que pour les autres positions sur la pyridine. La substitution du proton en position *para* par un groupement méthyle inverse le déplacement isotrope, le signal se retrouvant à champ faible. Une substitution similaire à la position *méta* cause la présence d'un pic étroit entre -2,3 et -2,4 ppm.

On retrouve ici aussi le faible effet de la présence de groupements  $\text{CH}_3$  dans le cycle de la pyridine sur les autres déplacements chimiques. Un méthyle en *para* entraîne

un déplacement à champ plus fort pour les protons *mé*ta (d'environ 1 ppm). Lorsque le méthyle est en *mé*ta, le déplacement isotrope à la position *para* est plus important (de 1 à 1,5 ppm).

**Tableau 5-XV.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{3+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 20(1) °C.

Py	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>
py	-16,6	12,6	-10,6
3-pic	-16,3	12,2	-11,4
	-17,8	(-2,4)	
4-pic	-15,9	11,6	(30,3)
3,5-lut	-17,5	(-2,3)	-12,0

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles.

Cette série de composés a été utilisée pour examiner l'influence du solvant sur les déplacements chimiques de complexes de Ru(III). Des spectres RMN  $^1\text{H}$  de *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$  ont été pris dans différents solvants deutérés, les résultats étant rapportés dans le tableau 5-XVI.

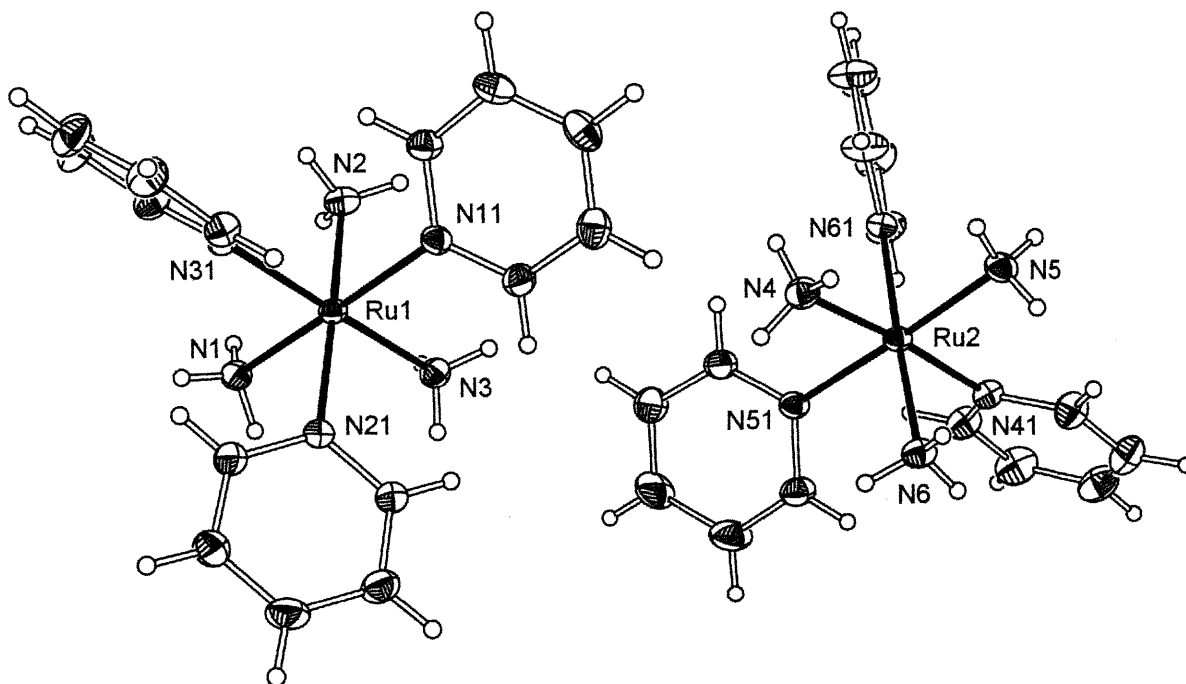
**Tableau 5-XVI.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  de *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$  à 20(1)°C, dans divers solvants.

solvant	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	-15,8	12,9	-9,4
$\text{D}_2\text{O}$	-16,6	12,6	-10,6
$\text{CF}_3\text{COOD}$	-16,5	12,5	-10,7
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	-15,9	12,3	-9,6

On voit de faibles variations en fonction du solvant : les protons *ortho* et *para* sont légèrement déplacés à champ faible (environ 1 ppm) dans l'acétone et le DMSO par rapport au spectre pris dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Par ailleurs, les signaux dans l'eau et dans l'acide trifluoroacétique sont pratiquement identiques, indiquant de plus que le pH de la solution n'a pas d'effet significatif dans le cas où le complexe ne possède pas de proton acide. Bien que le DMSO permette d'obtenir le spectre de l'espèce désirée, un début de décomposition vers d'autres espèces paramagnétiques est noté. Dans le cas du méthanol, de l'acétonitrile et du THF, seules des espèces diamagnétiques sont observées.

#### 5.4.D. Structure de $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$

Le produit cristallise avec deux molécules du complexe par motif asymétrique, dans le groupe monoclinique  $P2_1/c$ . Les deux cations  $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$ , illustrés à la figure 5-6, possèdent bien la stéréochimie *faciale* attendue.



**Figure 5-6.** Vue ORTEP des cations 1 (gauche) et 2 (droite)  $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$ .

Tous les atomes se trouvent sur des équipoints généraux. Les distances Ru-pyridine (2,089(3) – 2,125(3) Å), au tableau 5-XVII, dans les deux cations couvrent pratiquement toute la gamme de distances retrouvées dans d'autres complexes de Ru(III) contenant des pyridines (2,077(10) – 2,125(3) Å).<sup>21,54-56</sup> Comme dans les complexes *cis*- et *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$  présentés précédemment, les distances Ru-py sont équivalentes aux distances Ru-NH<sub>3</sub>, ce qui laisse supposer que la rétrodonation du métal vers une orbitale  $\pi^*$  de la pyridine est faible, bien qu'elle semble avoir lieu (présence d'une bande TCML dans les spectres UV-visible de ces composés). Par ailleurs, les distances Ru-NH<sub>3</sub> (2,110(2) – 2,127(2) Å) sont assez homogènes et concordent bien avec les données de la littérature pour d'autres complexes de Ru(III) (2,085(5) – 2,144(4) Å).<sup>23,24,54-56</sup>



**Tableau 5-XVII.** Distances (Å) et angles (°) principaux pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

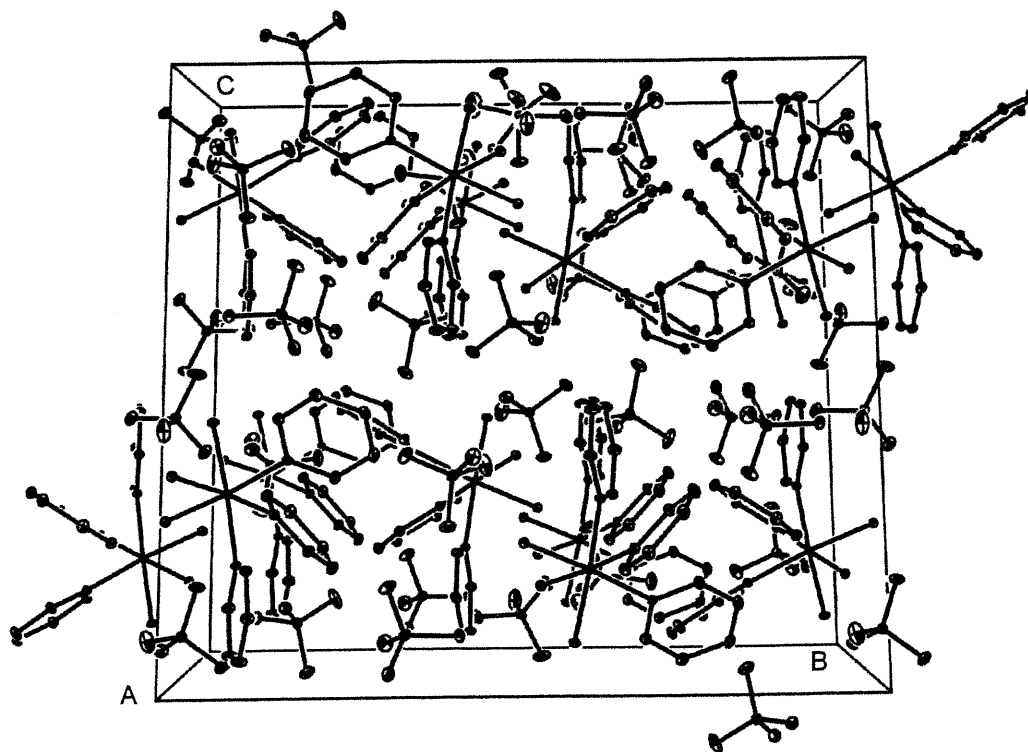
<i>cation 1</i>			
Ru(1)-N(31)	2,089(3)	Ru(1)-N(11)	2,110(2)
Ru(1)-N(1)	2,110(2)	Ru(1)-N(21)	2,113(2)
Ru(1)-N(2)	2,116(3)	Ru(1)-N(3)	2,127(2)
N(11)-C(16)	1,337(4)	N(11)-C(12)	1,358(4)
C(12)-C(13)	1,365(5)	C(13)-C(14)	1,382(5)
C(14)-C(15)	1,365(5)	C(15)-C(16)	1,380(4)
N(21)-C(26)	1,342(4)	N(21)-C(22)	1,349(4)
C(22)-C(23)	1,368(4)	C(23)-C(24)	1,376(5)
C(24)-C(25)	1,373(5)	C(25)-C(26)	1,374(5)
N(31)-C(32)	1,340(4)	N(31)-C(36)	1,353(4)
C(32)-C(33)	1,377(5)	C(33)-C(34)	1,360(5)
C(34)-C(35)	1,382(5)	C(35)-C(36)	1,364(5)
N(31)-Ru(1)-N(11)	89,81(10)	N(31)-Ru(1)-N(1)	91,16(10)
N(11)-Ru(1)-N(1)	177,43(10)	N(31)-Ru(1)-N(21)	91,52(10)
N(11)-Ru(1)-N(21)	96,90(10)	N(1)-Ru(1)-N(21)	85,45(10)
N(31)-Ru(1)-N(2)	90,19(10)	N(11)-Ru(1)-N(2)	87,30(10)
N(1)-Ru(1)-N(2)	90,32(10)	N(21)-Ru(1)-N(2)	175,47(10)
N(31)-Ru(1)-N(3)	175,70(10)	N(11)-Ru(1)-N(3)	91,99(10)
N(1)-Ru(1)-N(3)	86,88(10)	N(21)-Ru(1)-N(3)	92,14(10)
N(2)-Ru(1)-N(3)	86,00(10)	C(16)-N(11)-C(12)	117,0(3)
C(16)-N(11)-Ru(1)	123,6(2)	C(12)-N(11)-Ru(1)	119,2(2)
N(11)-C(12)-C(13)	122,9(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119,1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118,7(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119,4(3)
N(11)-C(16)-C(15)	122,8(3)	C(26)-N(21)-C(22)	117,2(3)
C(26)-N(21)-Ru(1)	119,2(2)	C(22)-N(21)-Ru(1)	123,1(2)
N(21)-C(22)-C(23)	123,1(3)	C(22)-C(23)-C(24)	118,9(3)
C(25)-C(24)-C(23)	118,9(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119,3(4)
N(21)-C(26)-C(25)	122,6(3)	C(32)-N(31)-C(36)	117,9(3)
C(32)-N(31)-Ru(1)	120,8(2)	C(36)-N(31)-Ru(1)	121,3(2)
N(31)-C(32)-C(33)	122,1(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119,6(4)
C(33)-C(34)-C(35)	118,9(4)	C(36)-C(35)-C(34)	119,3(4)
N(31)-C(36)-C(35)	122,2(3)		
<i>cation 2</i>			
Ru(2)-N(51)	2,105(3)	Ru(2)-N(61)	2,107(2)
Ru(2)-N(6)	2,115(2)	Ru(2)-N(41)	2,125(3)
Ru(2)-N(5)	2,117(3)	Ru(2)-N(4)	2,115(3)
N(41)-C(42)	1,339(4)	N(41)-C(46)	1,346(4)
C(42)-C(43)	1,363(5)	C(43)-C(44)	1,358(5)
C(44)-C(45)	1,387(6)	C(45)-C(46)	1,377(5)
N(51)-C(56)	1,337(4)	N(51)-C(52)	1,338(4)
C(52)-C(53)	1,376(5)	C(53)-C(54)	1,357(5)
C(54)-C(55)	1,367(6)	C(55)-C(56)	1,362(5)
N(61)-C(66)	1,334(4)	N(61)-C(62)	1,347(4)
C(62)-C(63)	1,373(5)	C(63)-C(64)	1,391(6)
C(64)-C(65)	1,357(5)	C(65)-C(66)	1,370(5)

N(51)-Ru(2)-N(61)	93,40(10)	N(51)-Ru(2)-N(6)	87,74(10)
N(61)-Ru(2)-N(6)	176,00(11)	N(51)-Ru(2)-N(4)	91,90(10)
N(61)-Ru(2)-N(4)	87,92(11)	N(6)-Ru(2)-N(4)	88,21(11)
N(51)-Ru(2)-N(5)	175,78(10)	N(61)-Ru(2)-N(5)	90,42(10)
N(6)-Ru(2)-N(5)	88,33(10)	N(4)-Ru(2)-N(5)	86,44(11)
N(51)-Ru(2)-N(41)	93,93(10)	N(61)-Ru(2)-N(41)	91,21(10)
N(6)-Ru(2)-N(41)	92,54(10)	N(4)-Ru(2)-N(41)	174,14(10)
N(5)-Ru(2)-N(41)	87,78(10)	C(42)-N(41)-C(46)	116,7(3)
C(42)-N(41)-Ru(2)	120,3(2)	C(46)-N(41)-Ru(2)	122,6(2)
N(41)-C(42)-C(43)	123,2(4)	C(44)-C(43)-C(42)	120,5(4)
C(43)-C(44)-C(45)	117,5(4)	C(46)-C(45)-C(44)	119,5(4)
N(41)-C(46)-C(45)	122,6(4)	C(56)-N(51)-C(52)	116,2(3)
C(56)-N(51)-Ru(2)	120,4(2)	C(52)-N(51)-Ru(2)	123,4(2)
N(51)-C(52)-C(53)	122,8(4)	C(54)-C(53)-C(52)	119,8(4)
C(53)-C(54)-C(55)	118,0(4)	C(56)-C(55)-C(54)	119,5(4)
N(51)-C(56)-C(55)	123,6(4)	C(66)-N(61)-C(62)	117,8(3)
C(66)-N(61)-Ru(2)	121,2(2)	C(62)-N(61)-Ru(2)	120,8(2)
N(61)-C(62)-C(63)	122,6(4)	C(62)-C(63)-C(64)	118,6(4)
C(65)-C(64)-C(63)	118,7(4)	C(64)-C(65)-C(66)	119,9(4)
N(61)-C(66)-C(65)	122,5(3)		

**Tableau 5-XVIII.** Angles de torsion (°) principaux pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

<i>cation 1</i>	
N(2)-Ru(1)-N(11)-C(12)	48,9(2)
N(3)-Ru(1)-N(21)-C(22)	26,6(3)
N(2)-Ru(1)-N(31)-C(32)	47,3(3)
<i>cation 2</i>	
N(6)-Ru(2)-N(41)-C(42)	28,6(3)
N(4)-Ru(2)-N(51)-C(56)	33,0(3)
N(4)-Ru(2)-N(61)-C(66)	50,9(3)

L'octaèdre est déformé de façon significative, les angles *trans* s'écartant jusqu'à 5,9° de la valeur idéale de 180°. Par ailleurs, les angles *cis* vont de 85,4(1)° à 96,9(1)°, les angles les plus grands étant ceux compris entre deux pyridines. Les angles de torsion des ligands pyridine par rapport aux ligands ammines, présentés au tableau 5-XVIII, vont de 26,6(3)° à 50,9(3)°. Trois des six ligands pyridine sont donc orientés pratiquement selon la bissectrice entre les liaisons Ru-NH<sub>3</sub> et Ru-py perpendiculaires à leur propre liaison Ru-N. Les cycles des autres pyridines sont plutôt gauches par rapport aux liaisons qui leur sont perpendiculaires. Ce comportement semble être un compromis entre les contraintes stériques et électroniques, semblable à ce qui est observé pour [Ru(py)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>,<sup>68</sup> étant donné qu'un ligand pyridine se trouve sur chacun des axes du complexe.



**Figure 5-7.** Vue ORTEP de la maille du composé *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en projection selon l'axe cristallographique *a*. Une seule orientation est représentée pour les ions perchlorate désordonnés.

La figure 5-7 montre une vue de la maille selon l'axe *a*. On peut distinguer des couches parallèles à la face *ab* et d'épaisseur *c*/2, à l'intérieur desquelles les ions perchlorates forment des liaisons hydrogènes avec les ligands ammines du complexe. La liste de ponts hydrogène est présentée au tableau 5-XIX. Ce réseau de ponts H ne semble toutefois pas suffisant pour éliminer le désordre chez deux des perchlorates. Par ailleurs, les quatre autres perchlorates par motif asymétrique ne présentent pas de désordre.

**Tableau 5-XIX.** Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans *fac*-  
[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

D - H	d(D-H)	d(H...A)	∠ DHA	d(D...A)	A
N(1)-H(1A)	0,89	2,38	152,0	3,194(5)	O(34)#1
N(1)-H(1B)	0,89	2,33	135,3	3,029(4)	O(11)#2
N(1)-H(1C)	0,89	2,23	162,3	3,088(4)	O(32)#3
N(2)-H(2A)	0,89	2,19	148,4	2,988(6)	O(43)
N(2)-H(2A)	0,89	2,25	173,6	3,132(17)	O(43')
N(2)-H(2B)	0,89	2,16	171,2	3,042(4)	O(32)#3
N(2)-H(2C)	0,89	2,25	160,5	3,104(4)	O(51)#3
N(3)-H(3A)	0,89	2,22	166,2	3,096(4)	O(33)#3
N(3)-H(3B)	0,89	2,42	142,1	3,168(5)	O(14)#2
N(3)-H(3C)	0,89	2,29	129,6	2,938(4)	O(53)#3
N(4)-H(4A)	0,89	2,28	133,0	2,963(8)	O(41)#4
N(4)-H(4B)	0,89	2,25	140,0	2,990(5)	O(23)
N(4)-H(4C)	0,89	2,19	156,7	3,031(4)	O(54)#3
N(5)-H(5A)	0,89	2,20	159,8	3,055(4)	O(12)#5
N(5)-H(5B)	0,89	2,24	177,0	3,124(5)	O(24)
N(5)-H(5C)	0,89	2,08	165,1	2,946(16)	O(62')
N(5)-H(5C)	0,89	2,19	155,5	3,021(15)	O(62)
N(6)-H(6A)	0,89	2,09	164,5	2,958(10)	O(61')#6
N(6)-H(6A)	0,89	2,12	152,1	2,937(9)	O(61)#6
N(6)-H(6B)	0,89	2,19	151,3	3,004(15)	O(42')#5
N(6)-H(6B)	0,89	2,20	168,9	3,082(9)	O(42)#5
N(6)-H(6C)	0,89	2,17	161,6	3,024(12)	O(42')#4
#1 $x, -y+3/2, z-1/2$		#2 $-x+1, -y+1, -z+1$		#3 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$	
#4 $-x+1, -y+1, -z+2$		#5 $x-1, y, z$		#6 $-x, -y+1, -z+2$	

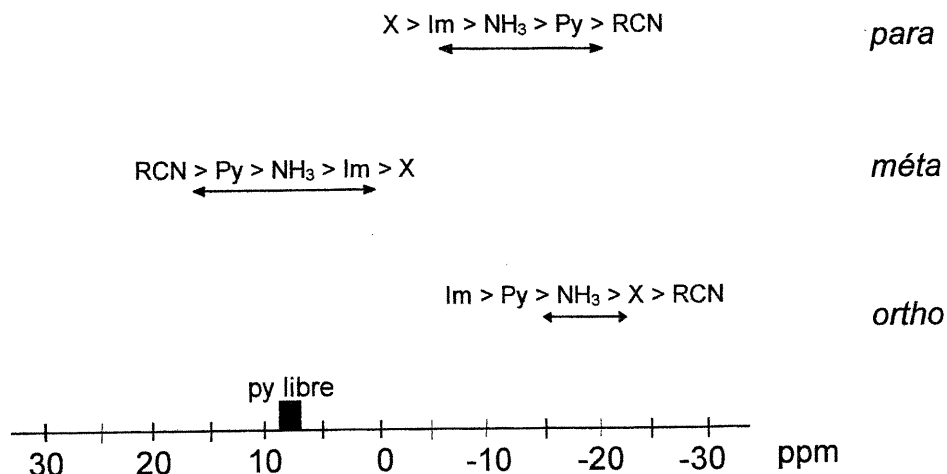
### 5.5. Influence des ligands *cis* sur les déplacements chimiques de la pyridine

Au tableau 5-XX, on voit que l'ordre des résonances de la pyridine chez les complexes  $cis-[Ru^{III}(NH_3)_4(Py)(L')]^{n+}$  est toujours *méta*, *para*, *ortho* : le proton *méta* apparaît généralement dans la partie positive du spectre, tandis que les deux autres protons sont nettement du côté négatif. Ceci rappelle le comportement des isomères *trans* (tableau 4-X), mais il existe une différence importante : lorsque le caractère donneur  $\pi$  du ligand  $L'$  change, les signaux des protons *méta* et *para* des composés *cis* se déplacent dans le sens inverse de ce qu'on observe pour les composés *trans* (comparer figure 4-9 et figure 5-8). Par exemple, pour les isomères *cis*, on note que les déplacements chimiques des protons *méta* sont de  $-0,1$  ppm pour  $X = Cl$  et  $16,0$  ppm pour  $X = PhCN$ , alors que pour les composés *trans* correspondants, les valeurs sont de  $24,0$  ppm et  $-4,1$  ppm, respectivement.

**Tableau 5-XX.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1H$  pour divers complexes de type  $cis-[Ru^{III}(NH_3)_4(py)(L')]^{n+}$  à  $20(1)^\circ C$ , dans  $D_2O$ .

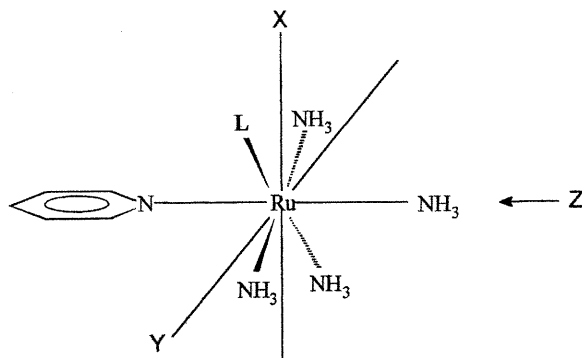
$L'$	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>	référence
$Cl^-$	-20,8	-0,1	-5,9	ce travail
$Br^-$	-21,4	0,5	-6,1	"
$I^-$	-22,0	0,6	-5,8	"
5-MeIm ( $N^3$ )	-17,2	6,0	-6,6	"
Im ( $N^3$ )	-16,5	6,4	-7,1	"
Hyp ( $N^7$ )	-16,9	8,1	-8,8	"
Ino ( $N^7$ )	-17,2	9,0	-10,0	"
$NH_3$	-18,3	7,5	-11,0	20
py	-17,8	10,4	-12,3	ce travail
MeCN	-23,0	15,9	-18,8	"
PhCN	-22,5	16,0	-18,7	"

Chez les complexes *trans*, la symétrie axiale facilitait l'évaluation du terme dipolaire et l'on a pu postuler que les variations de déplacement chimique, à l'intérieur de la série de complexes étudiés, provenait principalement du terme de contact. De plus, compte tenu de l'alternance notée dans la séquence *ortho-méta-para*, on a conclu à un effet dominant du mécanisme de polarisation de spin à travers le système  $\pi$ .



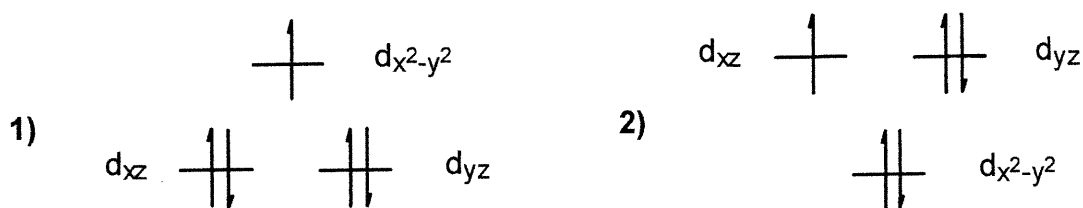
**Figure 5-8.** Plage de déplacements chimiques des divers protons de la pyridine dans la série de complexes  $cis-[Ru^{III}(NH_3)_4(Py)(L')^n]^{n+}$ .

La perte de cette symétrie axiale chez les isomères *cis* rend l'évaluation du terme dipolaire beaucoup plus approximative. Par analogie, toutefois, on supposera que cette composante du déplacement chimique est relativement constante à l'intérieur de la série de complexes *cis*-tétraammine. On tentera donc de rationaliser les variations de déplacements chimiques observées, sauf pour les protons *ortho*, à l'aide de mécanismes de délocalisation électronique à travers les liens. Il est important de noter que, chez les isomères *trans*, une même orbitale métallique ( $d_{xz}$ ) peut être en contact avec le système  $\pi$  du ligand  $L'$  et celui de la pyridine, étant donné leur conformation éclipsée. Chez les isomères *cis*, ceci n'est toutefois plus possible.



**Figure 5-9.** Schéma du système d'axe utilisé pour décrire les orbitales métalliques. La pyridine est dans le plan  $yz$ .

Afin de simplifier la comparaison, nous utiliserons le système d'axe représenté à la figure 5-9, qui est similaire à celui qui a été utilisé pour les complexes *trans* (figure 4-10). L'axe  $z$  passe par le lien Ru-Py, la pyridine est dans le plan  $yz$ , les liaisons équatoriales sont orientées selon les bissectrices dans le plan  $xy$  et l'orbitale  $d_{xz}$  est celle qui interagit avec le système  $\pi$  de la pyridine. Un ligand  $L'$  donneur  $\pi$  de symétrie cylindrique déplace l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  à haute énergie, mais il affecte relativement peu les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , dont les plans sont à  $45^\circ$  de la liaison Ru- $L'$ . Par conséquent, l'électron non-pairé devrait occuper l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , comme le montre le cas 1 de la figure 5-10. Par contre, un bon accepteur  $\pi$  déplacerait l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  au-dessous de  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  (cas 2 de la figure 5-10), ce qui place l'électron non-pairé dans la paire  $d_{xz}/d_{yz}$ .



**Figure 5-10.** Schéma de l'ordre des orbitales dans le cas où : 1)  $L'$  est un bon donneur  $\pi$  ou 2)  $L'$  est un bon accepteur  $\pi$ .

Cette situation est l'inverse de celle rencontrée chez les isomères *trans* (voir figure 4-13). Dans ce dernier cas, un donneur  $\pi$  augmentait l'énergie de la paire  $d_{xz}/d_{yz}$  et favorisait la présence de l'électron non-pairé dans ces orbitales, ce qui permettait le contact direct avec le système  $\pi$  de la pyridine. Ainsi, la grandeur du déplacement chimique (positif pour *mé*ta et négatif pour *para*) augmentait régulièrement avec le caractère donneur  $\pi$  de  $L'$ . Chez les isomères *cis*, un ligand  $L'$  donneur  $\pi$  élève l'énergie de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  contenant l'électron non-pairé et l'éloigne de celle de l'orbitale  $d_{xz}$  en contact avec la pyridine. La faible symétrie des complexes conduit à un mixage des orbitales  $d$ , de sorte que l'hybride établissant le contact avec le système  $\pi$  de la pyridine n'est pas  $d_{xz}$  pure, mais comporte également un certain pourcentage de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , ce qui permet à une certaine portion de la densité de spin d'atteindre la pyridine. On peut toutefois croire que la teneur en  $d_{x^2-y^2}$  de cette orbitale hybride sera d'autant plus petite que

l'écart énergétique entre  $d_{xz}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sera grand, c'est-à-dire que le caractère donneur  $\pi$  de  $L'$  augmentera.

Ceci permet de comprendre que les déplacements isotropes des protons *méta* et *para*, tout en suivant le sens prévu pour le mécanisme par contact via le système  $\pi$  comme les isomères *trans*, manifestent une sensibilité opposée à la variation du caractère donneur  $\pi$  de  $L'$ . Chez les isomères *cis*, plus  $L'$  est un bon donneur  $\pi$ , moins la densité électronique non-pairée est délocalisée sur la pyridine. Au sens strict, cette discussion s'applique seulement à des ligands  $L'$  de symétrie cylindrique, mais on peut croire que les ligands moins symétriques pourront adopter une conformation qui permette aux interactions avec l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  de se produire, au moins jusqu'à un certain point.

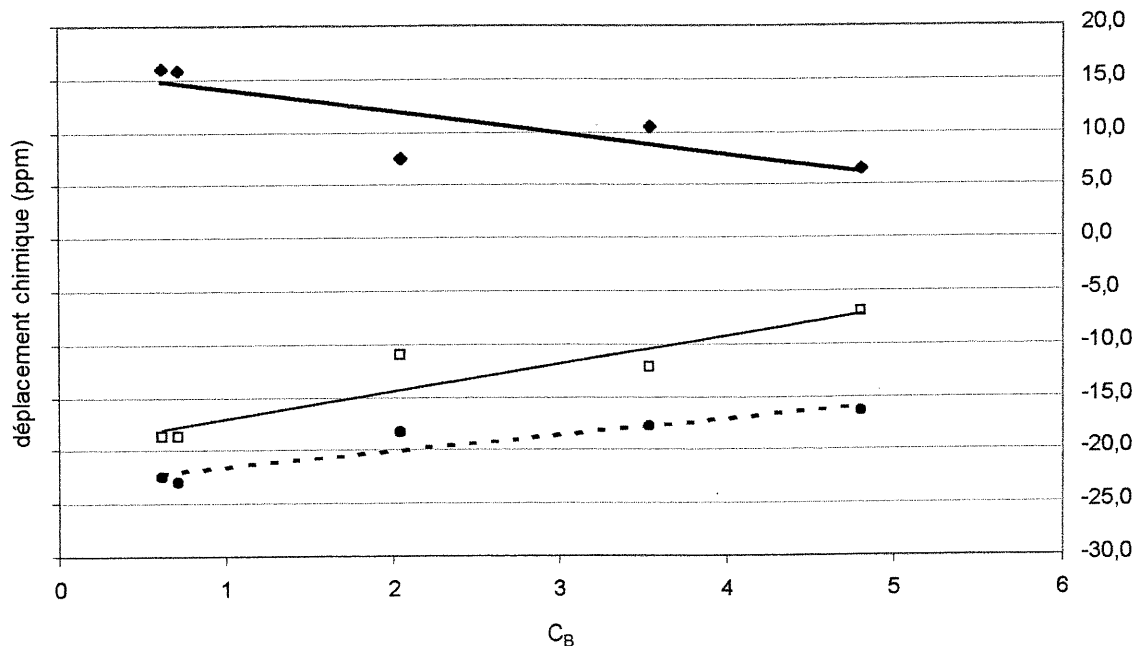
En position *ortho*, toutefois, le terme dipolaire ne peut plus être négligé dans l'interprétation des déplacements chimiques, les variations de ce terme étant certainement aussi grandes que celles rencontrées chez les isomères *trans*. Le terme de contact des protons *ortho* devrait se comporter de façon semblable à celui des protons *para* en raison du mécanisme de polarisation de spin à travers le système  $\pi$ . C'est pratiquement ce que l'on remarque expérimentalement, les légers écarts ( $\text{NH}_3$ , halogènes) étant fort probablement dus aux variations du terme dipolaire.

On note que la coupure due à la charge n'est pas aussi importante que pour les isomères *trans* correspondants. Elle est plus évidente pour les protons *ortho* que pour les autres positions. Il n'y a pas de preuve qui permet d'attribuer cette influence de la charge à un changement d'orientation de l'axe magnétique principal du complexe, comme pour les isomères *trans*, puisque l'absence de symétrie des isomères *cis* rend l'association des axes magnétiques avec des éléments particuliers du complexe (liaison, bissectrice, etc.) très difficile. Toutefois, nous croyons que cette explication est également valable pour les complexes *cis*.

La relation entre le paramètre  $C_B$  de Drago *et al.*<sup>65</sup> et les déplacements chimiques des protons de la pyridine pour la série de complexes *cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(L')]\text{ }^{3+}$  est illustrée à la figure 5-11. On observe bien les corrélations inverses à celles observées pour les isomères *trans* correspondants. Les complexes chargés 2+, où  $L' = \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ , ne sont pas représentés sur le graphique, étant donné que leur comportement est différent et que les



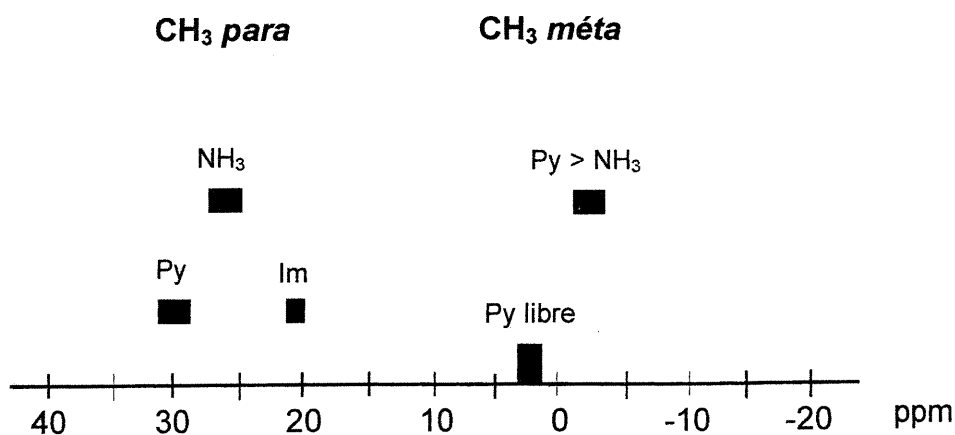
variations de déplacements chimiques entre ces trois complexes ne sont pas très significatives (maximum de 1,2 ppm).



**Figure 5-11.** Relation entre le paramètre  $C_B$  et le déplacement chimique des protons de la pyridine dans les complexes de type  $cis-[Ru^{III}(NH_3)_4(py)(L')]^{3+}$ . La série ( $\square$ ) correspond aux protons *para*, donnant l'équation suivante :  $y = 2,6(6)x - 20(2)$  où  $R = 0,92$ . La série ( $\blacklozenge$ ) correspond aux protons *mé*ta, donnant l'équation suivante :  $y = -2,1(8)x + 16(2)$  où  $R = 0,84$ . La série ( $\bullet$ ) correspond aux protons *ortho*, donnant l'équation suivante :  $y = 1,5(3)x - 23(1)$  où  $R = 0,93$ . Dans tous les cas,  $n = 5$ .

Comme pour les isomères *trans*, lorsque la position *para* est méthylée, le signe du déplacement isotrope est inversé pour cette position, donnant des signaux à champ faible. Ceci est cohérent avec l'idée que la délocalisation s'effectue principalement à travers le système  $\pi$  de la pyridine, par un mécanisme de polarisation de spin.<sup>32</sup> Comme le montre la figure 5-12, la méthylation n'a cependant été effectuée que pour trois séries (Im,  $NH_3$  et Py). On peut relier les variations de ce signal au caractère donneur – accepteur  $\pi$  du ligand *cis* : plus celui-ci est accepteur  $\pi$ , plus le signal se trouve à champ faible, en raison de la délocalisation accrue sur la pyridine. Dans chacun des cas, la méthylation en *para* cause un léger déplacement des protons *ortho* à plus bas champ (moins de 2 ppm).

Lorsque la méthylation est effectuée en position *mé*ta, le CH<sub>3</sub> *mé*ta est déplacé à champ fort par rapport au ligand libre, entre -2,3 et -3,6 ppm. Ce signal semble se comporter de façon semblable au groupement CH<sub>3</sub> *para*, pour les complexes pentaammine, *cis*-tétraammine et *fac*-triammine. Le comportement inverse était attendu en raison de l'influence dominante du terme de contact. Cependant, le peu de données et les très petites différences de déplacements chimiques ne permettent pas d'établir avec certitude les causes de ce phénomène. La méthylation en *mé*ta entraîne une augmentation du déplacement isotrope en position *para* (jusqu'à 2,5 ppm) qui semble additive. Pour la 3,4-lutidine, les effets des deux groupements méthyles, en *mé*ta et en *para*, se combinent toujours.



**Figure 5-12.** Plage de déplacements chimiques des groupements méthyles de la pyridine dans la série de complexes  $cis$ -[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)(L')]<sup>n+</sup>.

Dans les séries [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(Py)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,  $cis$ -[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et  $fac$ -[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, chacune des pyridines est en position *trans* d'un NH<sub>3</sub>, ligand considéré comme incapable d'interactions  $\pi$ . La substitution d'un ligand ammine de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(Py)]<sup>3+</sup> par une pyridine, en position *cis*, entraîne un léger déplacement de tous les signaux (sauf celui des protons *para*) à champ faible, pour les raisons mentionnées plus haut. En substituant un ligand ammine de  $cis$ -[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> par une pyridine, en position *cis* des deux autres, les signaux sont encore tous déplacés à bas champ. Il semble donc qu'il existe une certaine additivité dans l'effet de la substitution des ligands en position *cis* de la pyridine.

## 6. Autres complexes de Ru(III)

Des complexes de type *trans*-[RuX(NH<sub>3</sub>)(Py)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup>, où X = Cl, Br, OH, H<sub>2</sub>O, Py, ont été préparés et caractérisés. On cherchait, avec cette série de composés, à vérifier l'influence qu'un grand nombre de ligands pyridine par complexe pouvait avoir sur les déplacements chimiques de celle-ci. De plus, la synthèse de [RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] selon la méthode de Chatt *et al.*<sup>45</sup> a été effectuée dans l'espoir d'obtenir l'isomère *méridional*, et ainsi d'évaluer l'influence de la stéréochimie sur les déplacements chimiques de la pyridine. C'est toutefois l'isomère *facial* qui a été obtenu. D'autres effets ont également été étudiés à l'aide de ces deux séries de composés, notamment ceux du champ et du solvant.

### 6.1. Complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (où n = 2, 3)

#### 6.1.A. Synthèse

Bien que le complexe *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ait déjà été synthétisé par Allen *et al.*,<sup>41</sup> aucune mention de complexes semblables avec des picolines ou des lutidines n'apparaît dans la littérature. On obtient le complexe avec la 3-picoline, en substituant celle-ci à la pyridine dans la procédure de Allen *et al.*<sup>41</sup>, avec un faible rendement (15%) mais une bonne pureté. Les complexes avec la 4-picoline et la 3,5-lutidine ont également pu être obtenus, mais ils contiennent des impuretés. Comme dans le cas des complexes *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, le complexe avec la 3,4-lutidine n'a pu être obtenu avec une méthode similaire, probablement en raison de la faible solubilité du ligand dans l'eau.

L'oxydation des complexes à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu acide a fourni un mélange de produits, soit le complexe de Ru(III) attendu, ainsi qu'un complexe contenant un ligand nitrosyle, probablement *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)(NO)(py)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>. Ce complexe, où l'on constate qu'un des ligands amines a été oxydé en NO (formellement NO<sup>+</sup>, puisqu'il est linéaire) en présence d'eau, a déjà été synthétisé par Nishimura *et al.*<sup>69</sup> On obtient par ailleurs un mélange similaire de produits lorsque l'on effectue l'oxydation à l'aide du persulfate de sodium en milieu acide. Lors d'une tentative de recristallisation dans HClO<sub>4</sub> dilué, le pourcentage de *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)(NO)(py)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> a augmenté, tel qu'illustré par l'augmentation d'intensité des bandes à 1379 et 1940 cm<sup>-1</sup><sup>69</sup> et la diminution de celles à 1318 et 1352 cm<sup>-1</sup>.

Il a néanmoins été possible d'obtenir le produit désiré sélectivement en faisant réagir le complexe avec le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans l'acétonitrile. Étant donné que la solubilité du sel de persulfate, celle du sel de sulfate (résultant de la réduction de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) et celle du complexe sont semblables, il a été difficile d'isoler le complexe. Lorsque  $L = 4$ -picoline, l'oxydation ne semble pas se dérouler de la même façon et l'on obtient des produits inconnus. De plus, la vibration caractéristique du lien N-O (linéaire) vers  $1850\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$  n'est pas retrouvée dans le spectre infrarouge.

### 6.1.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

La présence de contre-ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et/ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  dans les complexes de Ru(III) entraîne la présence d'une large bande avec épaulements entre  $1170$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$ . Il est difficile de déterminer avec certitude lequel de ces deux contre-ions est présent ici à l'aide de l'infrarouge, bien que l'analyse élémentaire concorde mieux avec la présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En général, les contre-ions  $\text{SO}_4^{2-}$  montrent des bandes à plus basse fréquence, vers  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , alors que les ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  apparaissent plutôt vers  $1250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ .<sup>70</sup>

Encore une fois, les spectres infrarouges varient selon le degré d'oxydation du métal, mais présentent les diverses bandes attendues pour les ligands pyridine et  $\text{NH}_3$ . La vibration du lien N-H des ligands ammines est responsable de la forte absorbance entre  $3050$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  des complexes de Ru(III). Pour les complexes de Ru(II), moins acides, cette même absorption donne des bandes plus étroites à environ  $3215$ ,  $3280\text{-}3300$  et  $3350\text{ cm}^{-1}$ . La déformation symétrique de ce ligand se traduit par une ou deux bandes entre  $1340$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$  en plus d'une bande à  $1310\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$  pour les complexes de Ru(II). Cette bande est vraisemblablement cachée par les contre-ions soufrés chez les complexes de Ru(III). Dans les deux cas, la déformation asymétrique des  $\text{NH}_3$  est retrouvée entre  $1620$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$ , avec une plus grande intensité chez les complexes de Ru(II).

Le tableau 6-I résume l'ensemble des bandes observées par spectroscopie UV-visible pour les complexes de Ru(II). On note la présence constante d'une bande entre  $\sim 240$  et  $255\text{ nm}$ , qui est due aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  du ligand de type pyridine. Une autre bande entre  $\sim 350$  et  $370\text{ nm}$  est également observée. Elle est due à des transferts de charge métal-ligand, transitions importantes dans ces complexes, ce qui explique leur forte intensité. On ne trouve aucun indice suggérant la présence d'impuretés dans les complexes

avec L = 4-picoline et 3,5-lutidine, malgré que les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces deux espèces montrent des impuretés paramagnétiques non identifiées.

**Tableau 6-I.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{2+}$  dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	IL	TCML
py	244 (19,47), 282ép (2,55)	368 (22,96)
3-pic	249 (18,56), 281ép (2,81)	368 (20,58)
4-pic	245 (18,85), 280ép (3,54)	355 (18,34)
3,5-lut	254 (22,83), 275ép (8,04), 285ép (4,30)	368 (21,95)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en  $1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

On voit, au tableau 6-II, que la transition intra-ligand dans les complexes de Ru(III) est à peine déplacée d'environ 5 nm vers le rouge et possède une intensité similaire à celle des complexes de Ru(II). Le complexe avec L = 3,5-lutidine comportant des impuretés paramagnétiques, les valeurs sont données à titre indicatif seulement. La bande de transfert métal-ligand, par contre, diminue grandement en intensité, tel qu'attendu. En effet, la rétrodonation du Ru(II) vers la pyridine est beaucoup plus grande que celle du Ru(III). Cette bande ne provient pas d'impuretés de Ru(II) puisque l'on ne voit aucune espèce diamagnétique dans les spectres RMN  $^1\text{H}$ .

**Tableau 6-II.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{3+}$  dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  0,2 M, pH = 3, à 22(1) °C.

Py	IL	TCML
py	249 (17,20), 260ép (13,69)	368 (2,34)
3-pic	254 (17,32), 266ép (14,58)	365 (1,32)
3,5-lut	255, 270ép	371

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en  $1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

### 6.1.C. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Les déplacements chimiques de la pyridine coordonnée dans *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{2+}$ , au tableau 6-III, sont semblables à ceux de la pyridine libre, sauf pour les protons *ortho*, qui sont déplacés à champ fort de 0,56 ppm (figure C-21 en annexe). De

plus, les couplages attendus pour la pyridine ne sont pas observés dans ce complexe ainsi que dans celui où Py = 3,5-lut, fort probablement en raison de la faible résolution des signaux résultant du court temps d'acquisition. On trouve par ailleurs un singulet entre 2,54 et 2,79 ppm pour les ligands ammines. La présence de groupements CH<sub>3</sub> sur la pyridine, surtout en position *para*, entraîne des déplacements chimiques à champ plus fort car la densité électronique est accrue dans le complexe. Cet effet est ressenti par chacun des signaux sauf ceux des protons *ortho* qui varient de façon aléatoire. L'effet paraît additif et les signaux les plus affectés sont ceux des protons *para* de la pyridine.

**Tableau 6-III.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

Py	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>	NH <sub>3</sub>
py	7,99(s)	7,32(s)	7,88(s)	2,79(s)
3-pic	7,78(d), 7,81(s)	7,22(t), (2,18) (s)	7,71(d)	2,73(s)
4-pic	7,94(d)	7,13(d)	(2,36) (s)	2,54(s)
3,5-lut	8,15(s)	(2,27) (s)	7,53(s)	2,65(s)

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles.

Les déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes de Ru(III), au tableau 6-IV, sont tous à champ fort par rapport au ligand libre et varient peu selon le nombre de groupements méthyles sur la pyridine. Le signal des protons *mé*ta est le plus étroit et se retrouve entre 5,7 et 5,9 ppm, ce qui représente le plus faible déplacement isotrope. Les protons *para* suivent, entre -6,7 et -7,4 ppm, alors que le signal large des protons *ortho* est fortement déplacé à haut champ entre -27,6 et -28,5 ppm. Les deux signaux des protons *ortho* de la 3-picoline ne sont pas très bien résolus, étant donné leur proximité. Lorsqu'un groupement CH<sub>3</sub> est présent en position *mé*ta, son signal étroit se situe entre -2,4 et -2,6 ppm; les protons *para* sont alors légèrement déplacés à champ fort.

**Tableau 6-IV.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de type *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

Py	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>
py	-28,5	5,7	-6,7
3-pic	-27,6, -28,4	5,9, (-2,6)	-7,0
3,5-lut	-27,6	(-2,4)	-7,4

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses se rattachent aux groupements méthyles.

## 6.2. Complexes de type *trans*-[RuX(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

### 6.2.A. Synthèse

Les complexes de type *trans*-[Ru<sup>III</sup>X(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> sont obtenus en deux étapes à partir de *trans*-[Ru<sup>II</sup>X(NO)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Ce produit de départ est préparé selon la méthode de Bottomley et Mukaida<sup>43</sup> avec un rendement de près de 80% pour X = Cl et OH. Par contre, lorsque X = Br, le rendement est plutôt d'environ 40%. Des essais en vue d'obtenir l'analogue iodé par cette même procédure n'ont pas donné de résultats concluants. Le produit obtenu montre une ou deux bandes dans la région caractéristiques des nitrosyles (1850 à 1900 cm<sup>-1</sup>) en infrarouge, mais il ne s'agit pas du complexe désiré : l'aspect général du spectre infrarouge est complètement différent de celui des autres complexes.

On effectue premièrement la réduction du ligand NO en NH<sub>3</sub> à l'aide d'amalgame de zinc en milieu acide avec de bons rendements (64 à 75%). Dans le cas du produit bromé, on observe aussi une petite quantité du complexe *trans*-[Ru<sup>III</sup>(OH)(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, ce qui indique la facilité avec laquelle le brome peut être remplacé. Un début d'aquation est également noté lors de la réduction du produit chloré.

L'oxydation des complexes ammines de Ru(II) où X = Cl<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup> en leur analogue de Ru(III) s'effectue ensuite facilement à l'aide d'une solution acide contenant du peroxyde d'hydrogène. Pour ce qui est de l'analogue bromé, le complexe désiré de Ru(III) n'a pu être obtenu par la même procédure; on retrouve plutôt le complexe *trans*-[Ru<sup>II</sup>Br(NO)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> de cette façon. Il semble donc que l'oxydation avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> affecte ici le ligand ammine, le transformant en NO, plutôt que le centre métallique. La raison de ce comportement n'est pas connue.

On peut obtenir le complexe [Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> par réduction de *trans*-[Ru<sup>II</sup>(OH)(NO)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> et ajout de pyridine avec un rendement de 72%. Une tentative d'oxydation à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans de l'acide perchlorique dilué conduit à un mélange de produits diamagnétiques montrant une bande intense à 1945 cm<sup>-1</sup> en infrarouge. Il semble donc qu'un des produits de ce mélange soit [Ru<sup>II</sup>(NO)(py)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>, où le ligand ammine a été oxydé en NO. Ce comportement est semblable à celui observé chez les complexes *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>; mais une première tentative d'oxydation à l'aide de persulfate de sodium dans l'acétonitrile n'a pas donné les résultats espérés.

### 6.2.B. Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Les bandes dues aux ligands  $\text{NH}_3$  dans les spectres infrarouges des complexes  $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  sont peu intenses. La vibration du lien N-H des ligands amines est responsable des bandes à  $3220$  et  $3240 \text{ cm}^{-1}$  lorsque  $\text{X} = \text{OH}$ , et à  $3340 \text{ cm}^{-1}$  pour le produit chloré. Pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)(\text{py})_5]^{2+}$ , cette même absorption se traduit par des bandes à  $3198$  et  $3321 \text{ cm}^{-1}$ . La déformation symétrique du ligand ammine donne une ou deux bandes de moyenne intensité entre  $1360$  et  $1390 \text{ cm}^{-1}$  pour les complexes de Ru(III). Dans  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{py})_5]^{2+}$ , cette bande se trouve à  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , une valeur comparable à  $1314 \text{ cm}^{-1}$  rapportée pour le complexe  $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^+$ . Le spectre du complexe  $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  montre également une bande large entre  $3440$  et  $3510 \text{ cm}^{-1}$  due à l'étirement de la liaison O-H.

On remarque, au tableau 6-V, que les complexes de Ru(II) montrent tous une forte absorbance à environ  $245 \text{ nm}$  accompagnée d'un épaulement vers  $285 \text{ nm}$ . Celle-ci est due aux transitions  $\pi-\pi^*$  à l'intérieur de la pyridine, c'est pourquoi son intensité dans le spectre de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{py})_5]^{2+}$  est un peu plus élevée que pour les complexes comportant quatre pyridines. On voit également une bande intense due aux transferts de charge métal-ligand entre  $359$  et  $376 \text{ nm}$ . Cette bande est à plus haute énergie lorsque le ligand X est un bon accepteur  $\pi$  (comme la pyridine), ce qui témoigne d'une rétrodonation plus importante du métal vers les ligands.

**Tableau 6-V.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type  $\text{trans}-[\text{RuX}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$  dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$   $0,2 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ , à  $22(1) \text{ }^\circ\text{C}$ .

X	n	IL	TCML
Cl	1	245 (17,92), 285ép (2,84)	376 (18,85)
Br	1	245 (14,05), 287ép (2,39)	368 (18,50)
H <sub>2</sub> O	2	243 (19,25), 284ép (3,48)	363 (21,71)
py	2	244 (21,92), 282ép (2,34)	359 (22,07)
Cl	2	256 (18,33), 261ép (17,77)	375 (2,00)
OH	2	258 (15,01), 282ép (10,05)	358 (1,65)

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en  $1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .



Les deux complexes de Ru(III) montrent également une bande intense due aux transitions intra-ligand, mais à une énergie légèrement inférieure (256 et 258 nm) à celle des complexes de Ru(II) correspondants. Cette bande est accompagnée d'un épaulement. On retrouve aussi une faible bande à 358 nm (X = OH) et 375 nm (X = Cl) probablement due à des transferts de charge du métal vers les ligands.

### 6.2.C. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Les déplacements chimiques des complexes diamagnétiques de type *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$  sont réunis au tableau 6-VI. Les protons *mé*ta et *para* de la pyridine possèdent des déplacements chimiques similaires à ceux de la pyridine libre. Toutefois, les protons *ortho* dans le plan équatorial sont déplacés à champ fort de 0,4 à 0,5 ppm par rapport à celle-ci, en raison de l'accroissement de densité électronique dû à la rétrodonation effectuée par le métal. Dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{py})_5]^{2+}$ , on remarque que les protons *ortho* de la pyridine *trans* au ligand ammine sont plus déblindés (8,38 ppm) que ceux de ses voisins *cis*.

Chacun des signaux montre le couplage et l'intégration attendus. De plus, ils sont à plus haut champ que les signaux de leur précurseurs respectifs, soit les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ .<sup>43</sup> En effet, le ligand nitrosyle étant un bon accepteur  $\pi$ , il attire à lui une grande partie de la densité électronique provenant de la rétrodonation, qui ne va donc pas vers les ligands pyridine. Par ailleurs, les protons du ligand ammine n'ont été observés que pour les complexes où X = Br (2,56 ppm) et py (2,93 ppm).

**Tableau 6-VI.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{n+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 20(1) °C.

X	n	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>	$\text{NH}_3$
Cl	1	8,11(d)	7,26(t)	7,82(t)	-
Br	1	8,18(d)	7,23(t)	7,80(t)	2,56(s)
$\text{H}_2\text{O}$	2	8,06(d)	7,36(t)	7,91(t)	-
py	2	8,11 <sup>a</sup> (d), 8,38 <sup>b</sup> (d)	7,32 <sup>b</sup> (t), 7,34 <sup>a</sup> (t)	7,80 <sup>b</sup> (t), 7,92 <sup>a</sup> (t)	2,93(s)

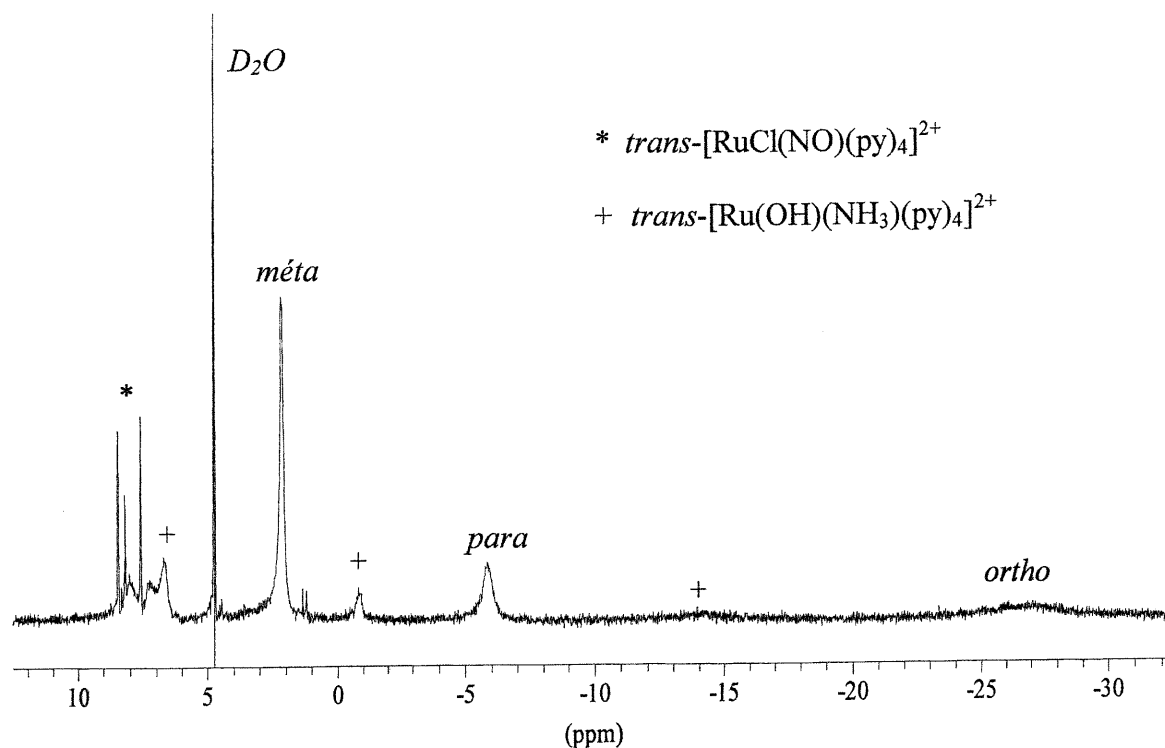
<sup>a</sup> Ces valeurs se rattachent aux quatre pyridines dans le plan équatorial. <sup>b</sup> Ces valeurs se rattachent à la pyridine *trans* au  $\text{NH}_3$ .

Les déplacements chimiques de la pyridine des complexes de Ru(III), présentés au tableau 6-VII, sont tous situés à champ fort par rapport à la pyridine libre. Le signal des protons *mé*ta, généralement le plus étroit, est le moins déplacé, entre 2,0 et 7,1 ppm. Les protons *para* montrent un pic moins intense entre -0,9 et -6,3 ppm. Le large signal des protons *ortho* est à champ plus fort et varie beaucoup selon le ligand X, de -14,3 à -28,0 ppm. On remarque une différence significative des déplacements chimiques du complexe *trans*-[Ru(OH)(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> dans D<sub>2</sub>O et dans TFA-*d*. Le spectre de cette espèce dans DCIO<sub>4</sub>(*conc*) est semblable à celui pris dans l'acide trifluoroacétique concentré, ce qui suggère qu'il s'agit bien du complexe protoné, *trans*-[Ru(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>.

**Tableau 6-VII.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de type *trans*-[Ru<sup>III</sup>X(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup> dans D<sub>2</sub>O à 20(1) °C.

X	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
Cl	-28,0	2,0	-6,3
OH	-14,3	6,6	-0,9
H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	-21,6	7,1	-5,0

<sup>a</sup> Dans TFA-*d*



**Figure 6-1.** Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'espèce paramagnétique *trans*-[Ru<sup>III</sup>Cl(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> après environ 19 heures dans D<sub>2</sub>O.

On note une décomposition partielle de  $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  en solution dans l'eau : après 19 heures, 30% de ligands chlorures ont été substitués par des ligands hydroxyles (voir figure 6-1). On note aussi la présence d'une faible quantité de  $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ , ce qui suggère l'existence d'un équilibre d'oxydoréduction dans lequel le Ru(III) serait réduit alors que le ligand ammine est oxydé en NO.

Des spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  et de  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{3+}$  ont été pris dans différents solvants deutérés; les déplacements chimiques observés se trouvent aux tableaux 6-VIII et 6-IX, respectivement. On note une décomposition importante de ces deux complexes dans le DMSO.

**Tableau 6-VIII.** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  (en ppm) de la pyridine de  $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  à 20(1)°C, dans divers solvants.

solvant	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
THF- $d_8$	-24,7	2,3	-5,0
D <sub>2</sub> O	-28,0	2,1	-6,3
CD <sub>3</sub> OD	-26,1	1,9	-5,8
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	-28,4	1,8	-6,4
CD <sub>3</sub> CN	-29,2	1,6	-6,7
CF <sub>3</sub> COOD	-29,7	1,5	-7,1

Avec le complexe  $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$ , on voit relativement peu de variations dues au solvant utilisé. Il faut noter que ces variations sont toutefois plus importantes que dans le cas des composés diamagnétiques. Tous les signaux de la pyridine se trouvent à champ nettement plus bas lorsque le solvant est le THF- $d_8$ , surtout pour les protons *ortho* (-24,7 ppm vs. -28,0 ppm lorsque le solvant est D<sub>2</sub>O). Cette variation n'a pu être expliquée ni par la polarité du solvant ni par sa capacité à former des ponts hydrogène avec le complexe. On note aussi que les signaux du complexe dans l'eau montrent des différences significatives avec ceux du complexe dans TFA.

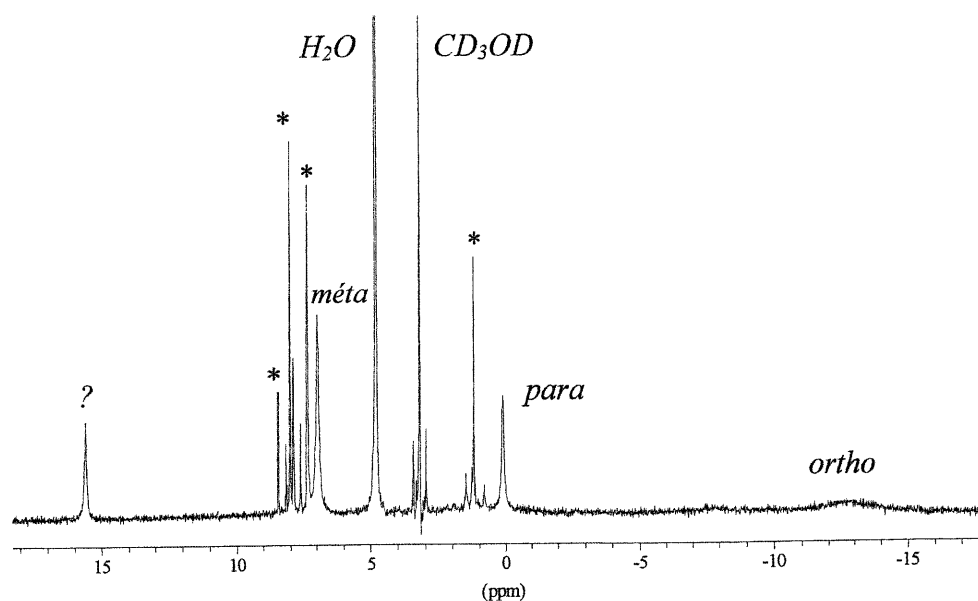
La présence d'une molécule d'eau, possédant un proton acide, dans la sphère de coordination de  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{3+}$  entraîne une dépendance importante des déplacements chimiques par rapport au pH. En effet, à pH neutre (dans D<sub>2</sub>O) le complexe est déprotoné, ce qui déplace les signaux de la pyridine à champ plus faible, surtout aux positions *ortho* et *para*. Par ailleurs, la nature de l'acide utilisé (DCIO<sub>4</sub> ou TFA) pour

préparer la solution acide semble jouer un petit rôle sur les variations de déplacements chimiques, peut-être en raison de la différence de  $pK_a$  de ces deux acides.

**Tableau 6-IX.** Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  (en ppm) de la pyridine de *trans*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{3+}$  à 20(1)°C, dans divers solvants.

Solvant	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
$\text{DClO}_4$	-22,8	5 <sup>a</sup>	-5,8
$\text{CF}_3\text{COOD}$	-21,6	7,1	-5,0
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	-19,5	6,4	-3,6
$\text{CD}_3\text{CN}$	-19,7	6,3	-3,5
$\text{D}_2\text{O}^b$	-14,3	6,6	-0,9
$\text{CD}_3\text{OD}^c$	-12,8	7,1	0,2

<sup>a</sup> Ce signal est partiellement obscurci par le pic de solvant. <sup>b</sup> Dans l'eau, le complexe est déprotoné. <sup>c</sup> Il se peut que de l'eau dans le solvant entraîne la déprotonation du complexe.



**Figure 6-2.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'espèce *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Lorsque le complexe est protoné, on observe un faible effet du solvant, bien que significatif (jusqu'à 3 ppm), sur les signaux de la pyridine. Dans le méthanol, les déplacements chimiques rappellent ceux de l'espèce déprotonée, mais l'on note l'apparition d'un signal à 15,7 ppm dont l'origine est inconnue (voir figure 6-2). Après environ 3,5 heures en solution, le signal à 15,7 ppm a disparu et les autres signaux se sont déplacés à bas champ : -9,6 ppm pour les protons *ortho*, 7,4 ppm pour les protons *mé*ta et

1,6 ppm pour les protons *para*. Ceci suggère la formation d'une nouvelle espèce, où le ligand hydroxyle a probablement été remplacé par le méthanol dans la sphère de coordination.

Par ailleurs, des spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{py})_4]^{2+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  ont été pris sur des appareils opérant à diverses fréquences (60, 300, 400 et 600 MHz) afin de vérifier si le champ avait un effet sur les déplacements chimiques des composés paramagnétiques de Ru(III). Malgré l'étendue des fréquences étudiées, aucune différence significative pour le complexe *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{py})_4]^{2+}$  n'a été observée en fonction du champ de l'appareil. Une décomposition du complexe a cependant été notée à 60 MHz (l'appareil nécessite de longs temps d'acquisition) et à 600 MHz, car ces instruments opèrent respectivement à des températures de 23 et de 30°C. Il semble donc que l'influence du champ magnétique sur les déplacements chimiques soit particulière à certains complexes,<sup>21</sup> fort probablement en raison des propriétés magnétiques macroscopiques de ceux-ci.

### 6.3. Complexes de type *mer*- $[\text{RuX}_3(\text{py})_3]$

#### 6.3.A. Synthèse

La synthèse de  $[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$  selon la méthode de Chatt *et al.*<sup>45</sup> a été entreprise dans le but d'obtenir l'isomère *facial* et de vérifier l'influence de la stéréochimie sur les déplacements chimiques de la pyridine. Les auteurs de l'article croyaient avoir obtenu cet isomère en raison de la présence de deux bandes attribuées à l'élongation Ru-Cl dans l'infrarouge lointain. Toutefois, le produit que nous avons obtenu possède exactement les mêmes propriétés spectroscopiques (IR, UV-visible, RMN  $^1\text{H}$ ) que le complexe préparé par Hénault<sup>21</sup> à l'aide de la méthode de Souček,<sup>71</sup> soit l'isomère *méridional*.

Il ne se produit donc pas d'isomérisation puisque le précurseur, *mer*- $[\text{RuCl}_3(n\text{-PrSPh})_3]$  possède aussi la géométrie méridionale. Le rendement total à partir de  $\text{RuCl}_3$  commercial (2 étapes) est d'environ 41 %. Des cristaux orangés en aiguilles se forment dans le filtrat au bout de quelques jours. On peut préparer l'analogue bromé, *mer*- $[\text{RuBr}_3(\text{py})_3]$ , de façon similaire en 3 étapes avec un rendement total de 35 %.

Bien qu'il soit nécessaire de préparer le sulfure de phényle et de *n*-propyle (*n*-PrSPh) pour l'étape intermédiaire, le produit obtenu ne requiert pas de purification, les temps de réaction sont plus courts et la méthode est plus versatile que la voie proposée par Souček.<sup>71</sup> En effet, on a ainsi accès aux complexes bromés sans recourir au RuBr<sub>3</sub> commercial, assez dispendieux. De plus, cette voie pourrait permettre d'obtenir des complexes plus purs avec des pyridines substituées. La tentative de substitution des ligands chlorures par de l'iode s'est avérée sans succès. Pour tenter d'obtenir l'isomère *facial*, il serait bon de répéter la synthèse de [RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] à l'aide de la méthode de Lewis *et al.*,<sup>72</sup> car ces auteurs semblent obtenir un produit différent de celui de Chatt *et al.*<sup>45</sup>

### 6.3.B. Spectroscopies infrarouge, Raman et UV-visible

Les spectres infrarouges des complexes de type *mer*-[RuX<sub>3</sub>(*n*-PrSPh)<sub>3</sub>] présentent les bandes dues aux ligands thioéther, qui sont peu affectés par la coordination avec le Ru(III).<sup>52</sup> Il en va de même pour les complexes correspondants contenant des pyridines. Toutefois, en raison de l'ambiguïté des données infrarouges dans la littérature à propos de ces complexes, le tableau 6-X présente les données recueillies par spectroscopies infrarouge et Raman lors du présent projet. Les complexes ne présentant pas de centre d'inversion, on devrait observer les mêmes bandes à l'aide des deux types de spectroscopie; ce n'est toutefois pas ce que l'expérience montre. En effet, certaines bandes observées en infrarouge ne semblent pas être présentes en Raman, et vice versa.

Souček<sup>71</sup> ne rapporte que deux bandes de moyenne intensité en-deça de 500 cm<sup>-1</sup> : une à 461 cm<sup>-1</sup> et une autre à 473 cm<sup>-1</sup>. Lewis *et al.*<sup>72</sup> mentionnent des bandes à 453 cm<sup>-1</sup> (moyenne), 346 cm<sup>-1</sup> (très forte), 301 cm<sup>-1</sup> (forte) et 200-230 cm<sup>-1</sup> (très forte). Par ailleurs, Chatt *et al.*<sup>45</sup> rapportent plusieurs bandes entre 400 et 80 cm<sup>-1</sup>, dont les suivantes : 346 cm<sup>-1</sup> (forte), 326 cm<sup>-1</sup> (forte), 256 cm<sup>-1</sup> (moyenne), 244 cm<sup>-1</sup> (forte) et 166 cm<sup>-1</sup> (moyenne). Ces dernières données ressemblent beaucoup aux nôtres, mis à part un décalage général des pics vers des fréquences légèrement plus élevées. Les valeurs obtenues par Lewis *et al.*<sup>72</sup> suggèrent qu'ils ont peut-être obtenu l'isomère *facial*, mais il faut toutefois être prudent. Les bandes se trouvant dans cette région sont dues à l'étirement des liens Ru-Cl et Ru-N, ainsi qu'à certains modes de vibrations de la pyridine.<sup>52</sup>

**Tableau 6-X.** Bandes observées par spectroscopies infrarouge (250 – 500  $\text{cm}^{-1}$ ) et Raman (170 – 500  $\text{cm}^{-1}$ ) pour *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] et *mer*-[RuBr<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] à 22(1) °C.

Complexe	<i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ]		<i>mer</i> -[RuBr <sub>3</sub> (py) <sub>3</sub> ]	
	IR	Raman	IR	Raman
Bandes observées	464m	467f		482f
	453m		461m	459f
	407f	403f	452m	
	334F		401f	403f
	312F	317F		380f
	293ép	292F	320m	
	279m		293F	290F
		253f	284ép	
		240f		209m
		213m		189F
			171m	

Les spectres UV-visible obtenus avec les complexes contenant des thioéthers correspondent bien à la littérature, comme le montre le tableau 6-XI. Chatt *et al.*<sup>45</sup> ne rapportent cependant pas d'épaulement pour la bande de transition  $\pi-\pi^*$ , à plus haute énergie. De plus, la bande à plus basse fréquence (396 nm pour X = Cl et 558 nm pour X = Br) semble être une moyenne de deux bandes que ces auteurs observent (à 358 et 417 nm pour X = Cl, ainsi qu'à 521 et 610 nm pour X = Br).<sup>45</sup> La position des bandes pour les complexes contenant des pyridines est cohérente avec ce qui a déjà été observé. L'intensité des bandes est cependant moindre que celle rapportée par Souček.<sup>71</sup> La nature des bandes à 445 nm (X = Cl) et à 592 nm (X = Br) n'est pas connue avec certitude : bien que ces bandes soient fort probablement dues à des transferts de charge ligand-métal, elles pourraient également provenir de transitions *d-d*.

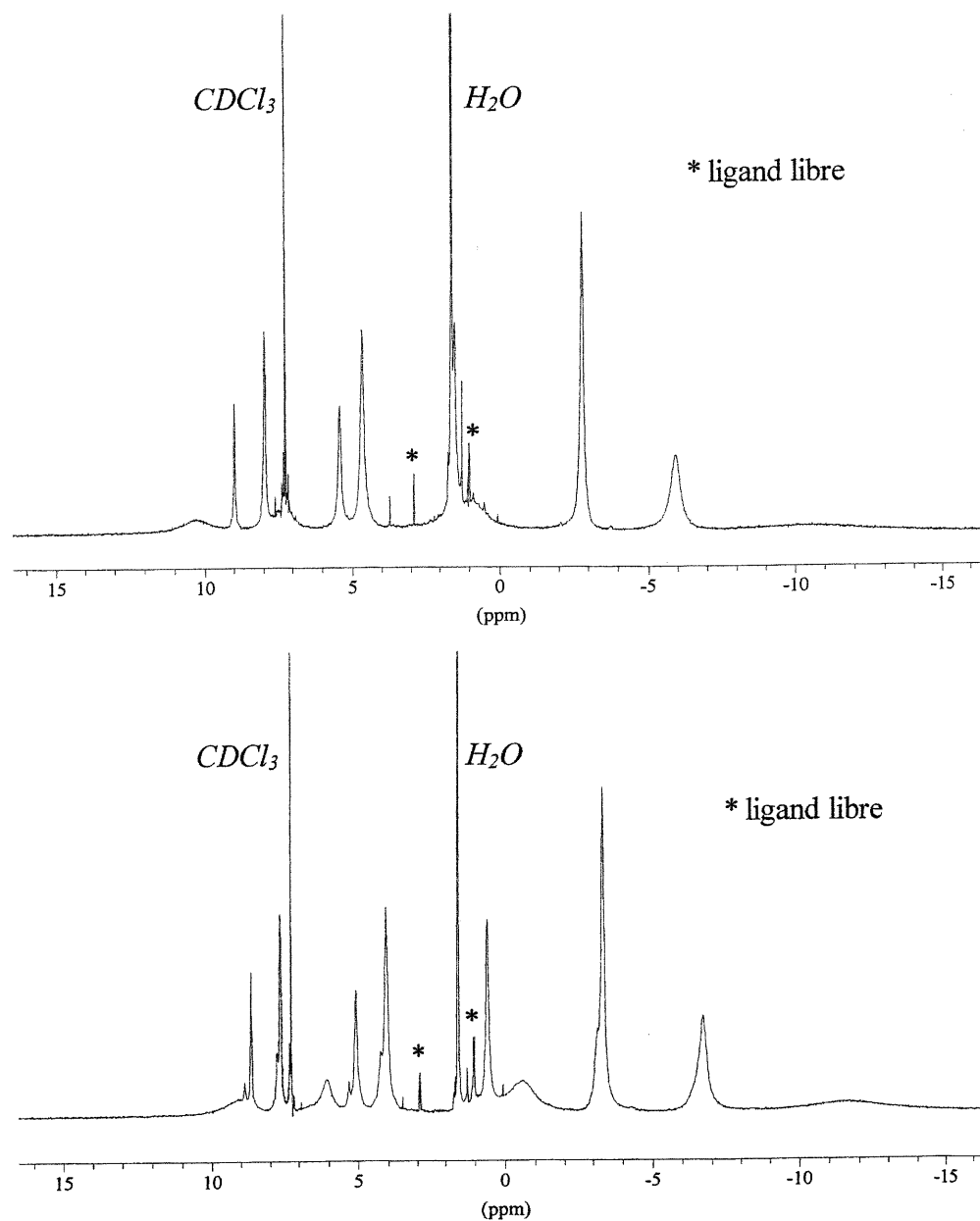
**Tableau 6-XI.** Bandes observées<sup>a</sup> par spectroscopie UV-visible pour les complexes de type *mer*-[RuX<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>] dans l'éthanol, à 22(1) °C.

X	L	IL	TCLM
Cl	<i>n</i> -PrSPh	257 (26,81), 279ép (12,00) 293ép (10,14)	396 (1,23)
Br	<i>n</i> -PrSPh	254 (23,52), 296ép (5,19)	446 (1,03), 558 (0,50)
Cl	py	299	337ép, 395, 445
Br	py	303	506, 592

<sup>a</sup>Les valeurs sont données en nm et les coefficients d'extinction molaire entre parenthèses sont donnés en 1000  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

### 6.3.C. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de *mer*- $[\text{RuCl}_3(n\text{-PrSPh})_3]$  et de *mer*- $[\text{RuBr}_3(n\text{-PrSPh})_3]$  (figure 6-3) dans le chloroforme sont passablement difficiles à attribuer en raison du grand nombre de pics, de l'absence de couplage ainsi que du peu de données sur ces systèmes. En fait, il est fort probable que quelques pics proviennent de la superposition de deux ou plusieurs signaux. De plus, on note une dissociation partielle des ligands thioéther, ce qui complique encore plus l'aspect du spectre.



**Figure 6-3.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de *mer*- $[\text{RuCl}_3(n\text{-PrSPh})_3]$  (haut) et de *mer*- $[\text{RuBr}_3(n\text{-PrSPh})_3]$  (bas) dans  $\text{CDCl}_3$ .



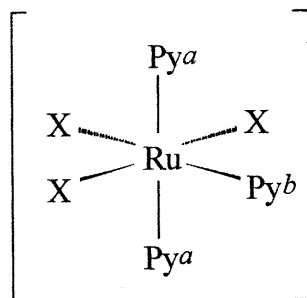
Les déplacements chimiques présentés au tableau 6-XII pour le complexe *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] dans CDCl<sub>3</sub> sont les mêmes que ceux rapportés par Hénault.<sup>21</sup> On note la superposition de deux signaux à -5,9 ppm. Dans le composé bromé correspondant, ces deux signaux sont maintenant distincts, à -5,6 ppm (*méta*<sup>a</sup>) et à -8,5 ppm (*para*<sup>b</sup>). Mis à part le signal des protons *méta* des pyridines *trans* l'une à l'autre, chaque signal du complexe bromé est légèrement déplacé à champ fort par rapport au complexe chloré.

**Tableau 6-XII.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour les complexes de type *mer*-[RuX<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] dans CDCl<sub>3</sub> à 20(1) °C.

X	<i>ortho</i>	<i>méta</i> <sup>a</sup>	<i>méta</i> <sup>b</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>b</sup>
Cl	-19,7	-5,9	14,6	0,9	-5,9
Br	-22,0	-5,6	12,8	-0,5	-8,5

<sup>a</sup> Ces valeurs se rattachent aux deux pyridines *trans* l'une à l'autre. <sup>b</sup> Ces valeurs se rattachent à la pyridine *trans* au ligand X.

Dans le chloroforme, les signaux des protons *ortho* de toutes les pyridines ont le même déplacement chimique, fortement déplacé à haut champ par rapport à la pyridine libre. Les protons *méta* de la pyridine *trans* à un halogène sont les seuls à être déplacés à champ faible, mais la variation est relativement petite pour un composé paramagnétique. Tous les autres signaux se trouvent à champ fort par rapport au ligand libre.



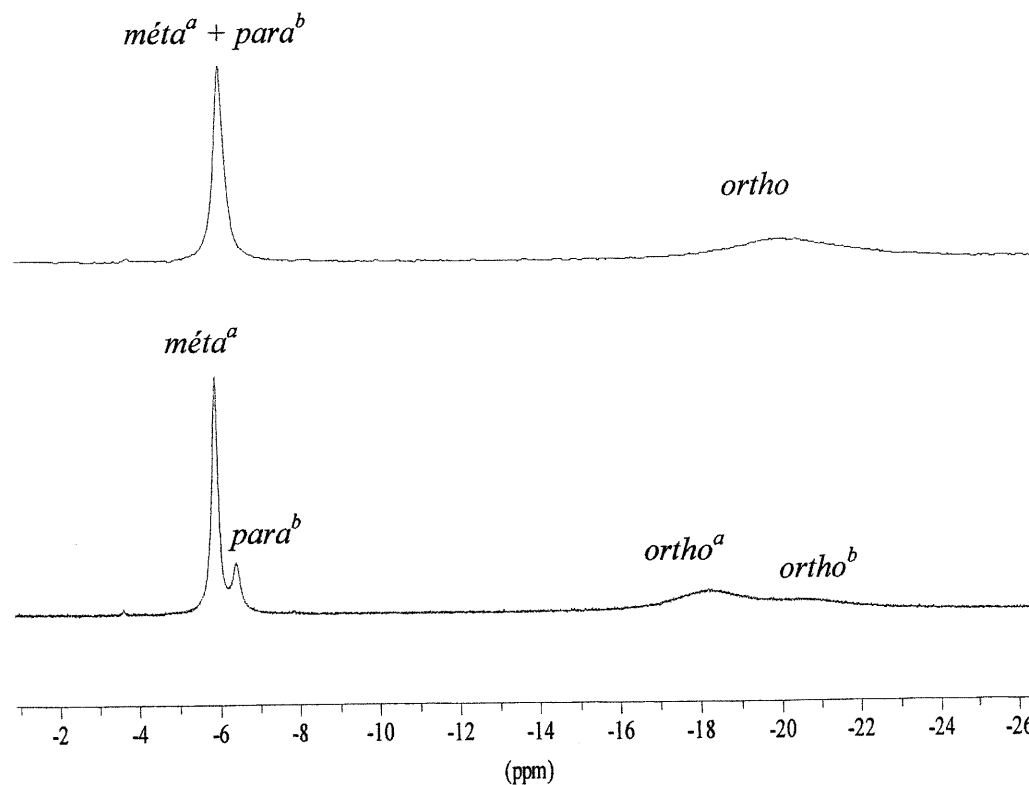
**Figure 6-4.** Schéma de la géométrie des complexes *mer*-[RuX<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] et étiquettes assignées aux pyridines non-équivalentes

Pour ce qui est de l'espèce *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>], aussi bien l'aspect des spectres RMN <sup>1</sup>H que la position des déplacements chimiques de la pyridine sont fonction du solvant utilisé (voir tableau 6-XIII). Dans certains solvants organiques, par exemple, il est possible de distinguer les signaux des protons *ortho* des pyridines non-équivalentes, comme le

montre la figure 6-5. De plus, on peut observer deux signaux différents pour les protons *mé debate*<sup>a</sup> et *para*<sup>b</sup> dans tous les solvants, sauf le chloroforme et le THF.

**Tableau 6-XIII.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H de *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] à 20(1)°C, dans divers solvants.

solvant	<i>ortho</i> <sup>a</sup>	<i>ortho</i> <sup>b</sup>	<i>mé debate</i> <sup>a</sup>	<i>mé debate</i> <sup>b</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>b</sup>
CF <sub>3</sub> COOD	-26,1	-26,1	-4,2	9,9	-3,2	-8,3
CD <sub>3</sub> OD	-21,4	-21,4	-5,7	13,5	0,1	-7,2
THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	-16,2	-19,0	-5,8	15,5	-	-5,8
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	-18,2	-20,4	-5,9	15,3	1,9	-6,4
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	-19,9	-19,9	-5,9	15,0	1,1	-7,3
CDCl <sub>3</sub>	-19,7	-19,7	-5,9	14,6	0,9	-5,9
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-19,6	-21,5	-6,0	14,6	1,0	-6,7
CD <sub>3</sub> CN	-20,0	-22,2	-6,0	14,6	1,0	-7,5
C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-21,1	-21,1	-6,1	14,2	0,4	-6,9
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	-15,9	-18,6	-6,7	14,2	1,4	-6,3



**Figure 6-5.** Portions des spectres RMN <sup>1</sup>H de l'espèce *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] dans CDCl<sub>3</sub> (haut) et dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (bas), entre -4 et -24 ppm.

Le spectre du complexe dans TFA est nettement différent des autres : tous les signaux de la pyridine (sauf *méto*<sup>a</sup>) sont déplacés à champ fort par rapport aux spectres pris dans d'autres solvants. La cause de ce comportement n'est pas bien comprise, d'autant plus qu'il n'a pas été possible de déterminer si la variation était produite par un changement de pH. En effet, on a observé une décomposition du complexe dans DCIO<sub>4</sub>, alors qu'il semble demeurer intact dans TFA.

Les écarts de déplacements chimiques pour les protons *ortho*<sup>a</sup> sont de 10,2 ppm lorsque l'on compare tous les solvants utilisés (5,5 ppm si l'on exclut le TFA). Pour les autres résonances de la pyridine, les variations sont de l'ordre de 2,4 ppm à 7,5 ppm. On note également des variations significatives entre les spectres pris dans CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, trois solvants ayant des propriétés pourtant assez semblables. Encore une fois, il n'a pas été possible d'expliquer le comportement des déplacements chimiques ni par la polarité du solvant ni par sa capacité à former des ponts hydrogène avec le complexe.

#### 6.4. Influence du grand nombre de ligands pyridine sur les déplacements chimiques de celle-ci

Quelques complexes de type *trans*-[Ru<sup>III</sup>X(NH<sub>3</sub>)(py)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup> ont été préparés dans le but de déterminer si un grand nombre de ligands pyridine dans la sphère de coordination pouvait avoir une influence significative sur la déplacements chimique de celle-ci. Tout d'abord, on remarque, d'après les valeurs du tableau 6-XIV, que les quatre pyridines sont équivalentes en ce qui à trait à leurs déplacements chimiques, comme on doit s'y attendre : on observe donc une seule série de signaux. Pour les positions *méto* et *para*, les variations de déplacement chimique devraient être causées essentiellement par le terme de contact, pour les raisons explicitées dans les chapitres précédents (sections 4.4 et 5.5).

On note que tous les signaux sont déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, dans l'ordre : *méto*, *para*, *ortho*. La grandeur et le signe de la composante dipolaire étant difficiles à évaluer pour ces complexes, il serait imprudent d'établir des relations quantitatives. Il semble toutefois raisonnable de penser, d'après les valeurs de déplacement chimique, que l'on retrouve l'alternance *ortho*, *méto*, *para* dans la composante de contact. Ceci implique la prédominance du mécanisme de polarisation de spin à travers le système  $\pi$ , qui est cohérent avec le fait que l'électron non-pairé se trouve dans une orbitale t<sub>2g</sub>.

**Tableau 6-XIV.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de type *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{\text{III}}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 20(1) °C.

X	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
Cl	-28,0	2,0	-6,3
OH	-14,3	6,6	-0,9
OMe <sup>a</sup>	-9,6	7,4	1,6
NH <sub>3</sub>	-28,5	5,7	-6,7
H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	-21,6	7,1	-5,0

<sup>a</sup> *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ . <sup>b</sup> *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$  dans TFA-*d*

Étant donné le grand nombre de ligands pyridine, il est fort probable que l'orbitale métallique contenant la densité électronique non-pairée ne soit pas capable d'effectuer un recouvrement efficace avec les orbitales  $\pi$  des pyridines, diminuant ainsi l'importance du terme de contact. En raison du peu de données obtenues dans cette série (seulement cinq complexes) et de la présence de nouveaux ligands ( $\text{H}_2\text{O}$  et OMe), il n'est pas possible de déterminer si le modèle développé dans les chapitres précédents s'applique dans le cas des complexes tétrakis(pyridine). Par ailleurs, une légère coupure due à la charge des complexes est encore observée pour chacune des positions de la pyridine, bien qu'elle demeure inexpliquée.

Étant donné la proximité relative des cycles, il est également possible que les protons *ortho* de la pyridine soient affectés par le cône d'anisotropie d'une pyridine voisine, entraînant leur déplacement chimique à champ fort. Cependant, il n'est pas clair que ces effets soient significatifs dans le contexte d'un composé paramagnétique, où l'influence de l'électron non-pairé est nettement dominante sur les autres composantes du déplacement chimique. Si la délocalisation de la densité électronique non-pairée parvenait à modifier, de façon très importante, le courant de cycle de la pyridine (en augmentant son intensité, par exemple), l'influence de l'anisotropie pourrait alors être un facteur à considérer.

## 7. DISCUSSION

### 7.1. Déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes de Ru(II)

#### 7.1.A. Complexes ammines de Ru(II)

Ayant recueilli les spectres RMN  $^1\text{H}$  de plusieurs complexes de Ru(II) au cours de ce projet, il a semblé pertinent d'analyser le comportement des déplacements chimiques de la pyridine dans ces complexes. En effet, ceci peut servir de point de comparaison, permettant d'identifier la nature ainsi que l'ordre de grandeur des variations de déplacements chimiques dues uniquement à la coordination de la pyridine à un métal, sans l'influence du paramagnétisme.

Lavallee et ses collaborateurs<sup>73</sup> se sont d'ailleurs intéressés à cette question dans le but de démontrer l'importance de la rétrodonation du Ru(II) vers la pyridine. Tout d'abord, ils ont remarqué que la simple protonation de la pyridine entraîne des changements significatifs dans les déplacements chimiques de celle-ci, tous les protons se retrouvant alors à champ plus faible (voir tableau 7-1). Le champ électrique créé par la charge positive, découlant de la protonation, semble être responsable de ce déblindage, particulièrement important aux positions *mé*ta ( $\Delta\delta = 0,64$  ppm) et *para* ( $\Delta\delta = 0,78$  ppm). Les protons *ortho* sont moins affectés, probablement en raison de l'anisotropie engendrée par la présence d'un hétéroatome dans le cycle aromatique.

Un tel comportement était également attendu suite à la complexation de la pyridine avec des métaux de transition, en raison de la délocalisation de la charge métallique vers le ligand. C'est effectivement ce que l'on peut voir chez les complexes pentaammines de cobalt(III) et de rhodium(III),<sup>73</sup> pour lesquels les déplacements chimiques sont essentiellement identiques. Seuls les protons *ortho* de ces deux complexes sont déplacés à champ fort, comportement que les auteurs ont attribué à l'anisotropie due au paramagnétisme de Van Vleck ("temperature-independent paramagnetism") de ces espèces. Toutefois, le spectre du complexe analogue de Ru(II) est différent : tous les signaux sont déplacés à champ fort. Ceci a été associé avec la grande capacité du Ru(II) à effectuer de la rétrodonation, compensant ainsi l'introduction d'une charge positive par le métal.<sup>73</sup>

**Tableau 7-I.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour divers complexes ammine de Ru(II), dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

Complexe	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>	$\text{NH}_3$	Réf.
Pyridine (libre)	8,55	7,46	7,88		73
Ion pyridinium	8,81	8,10	8,66		73
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$	8,33	7,75	8,21		73
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$	8,33	7,75	8,21		73
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$	8,40	7,27	7,69		73
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$	8,12	7,24	7,73	2,63 2,34	ce travail
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$	8,27	7,83	8,13		"
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{CO})]^{2+}$	8,51	7,69	8,10	2,60	"
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Ino})]^{2+}$	8,3	7,3	7,6		"
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Guo})]^{2+}$	8,46	7,28	7,67		"
<i>fac</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{2+}$	8,19	7,22	7,71	2,70	"
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{2+}$	7,99	7,32	7,88	2,79	"
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^+$	8,11	7,26	7,82		"
<i>trans</i> - $[\text{RuBr}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^+$	8,18	7,23	7,80	2,56	"
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$	8,06	7,36	7,91		"
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{py})_5]^{2+}$	8,11 <sup>a</sup> 8,38 <sup>b</sup>	7,32 <sup>b</sup> 7,34 <sup>a</sup>	7,80 <sup>b</sup> 7,92 <sup>a</sup>	2,93	"
$[\text{Ru}(\text{py})_6]^{2+ c}$	8,02	7,30	7,90		68

<sup>a</sup> Ces valeurs se rattachent aux quatre pyridines dans le plan équatorial. <sup>b</sup> Ces valeurs se rattachent à la pyridine *trans* au  $\text{NH}_3$ . <sup>c</sup> Dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Les déplacements chimiques pour divers complexes amines de ruthénium(II) contenant au moins une pyridine sont résumés dans le tableau 7-I, ce qui permettra de vérifier les hypothèses avancées. En première approximation, la complexation de la pyridine au Ru(II) semble favoriser un déplacement des signaux à champ fort, de façon plus significative en position *ortho*. Cependant, lorsque la pyridine se trouve en position *trans* d'un ligand carbonyle ou d'une autre pyridine, elle doit partager la rétrodonation du Ru(II) avec ce dernier. Moins de densité électronique est ainsi transférée dans le système  $\pi$  de la pyridine, surtout pour les protons éloignés du centre métallique (positions *mé*ta et *para*). On observe donc un déblindage de ces protons, fort probablement dû à la charge positive de l'ion métallique.

Chez les complexes comportant quatre ligands pyridine ou plus, on note que les protons *ortho* sont plus blindés que dans les autres complexes, alors que les protons *para* le

sont moins. Templeton<sup>68</sup> a suggéré, pour  $[\text{Ru}(\text{py})_6]^{2+}$ , que les protons *ortho* se situent dans le cône d'anisotropie des autres ligands pyridine, ce qui explique leur blindage particulier; les autres protons sont situés hors du cône d'anisotropie. Par ailleurs, étant donné le grand nombre de ligands identiques se partageant la rétrodonation, il est normal que celle-ci soit très faible : les orbitales du Ru(II) ne peuvent être orientées correctement pour tous les ligands de façon simultanée.

Il convient de souligner qu'un signal très distinct est observé pour les ligands ammines dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  de plusieurs complexes présentés au tableau 7-I. Dans la plupart des cas, l'intégration est celle attendue et la raie est relativement étroite, ce qui suggère que l'échange des protons avec le solvant ( $\text{D}_2\text{O}$ ) pour ces complexes est lent à l'échelle de temps de la RMN. Le déplacement chimique de ce signal varie de 2,34 à 2,93 ppm, des valeurs assez semblables à celles rapportées par Allen *et al.*<sup>39</sup> pour des ligands  $\text{NH}_3$  dans des complexes ammine de ruthénium(II) contenant un ligand carbonyle.

Le déplacement chimique du ligand ammine paraît directement relié au caractère donneur – accepteur  $\pi$  des autres ligands dans la sphère de coordination. En effet, le signal du  $\text{NH}_3$  se trouve à champ plus fort dans *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{2+}$  que dans  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{py})_5]^{2+}$ , mais à champ plus faible que dans *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{Br}(\text{py})_4]^+$ . Ceci concorde avec l'idée qu'un ligand donneur  $\pi$  est susceptible de partager plus de densité électronique avec l'ensemble du complexe. Il en est de même lorsque la pyridine est méthylée : les protons ammines se trouvent à plus haut champ dans les complexes contenant des picolines et des lutidines que dans ceux contenant la pyridine (voir tableaux 5-VII et 6-III).

### 7.1.B. Complexes neutres de Ru(II)

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de certains complexes neutres de Ru(II) contenant quatre ligands pyridine ont été rapportés, mais non discutés, par Raichart et Taube.<sup>74</sup> On voit, au tableau 7-II, que les signaux *mé*ta et *para* de ces complexes sont légèrement déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, d'un maximum de 0,24 ppm. De plus, dans les isomères *cis*, un seul signal est observé pour chacun de ces protons, malgré la présence de deux pyridines non-équivalentes. Pour ce qui est des protons *ortho* dans les isomères *cis*,

on voit bien deux signaux distincts, celui des pyridines mutuellement *trans* étant déplacé à champ plus faible que l'autre, avec un déplacement semblable à celui des isomères *trans*.

**Tableau 7-II.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN  $^1\text{H}$  pour divers complexes halogénés de Ru(II)<sup>74</sup>, dans  $\text{CDCl}_3$ .

Complexe	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>
Pyridine (libre)	8,66	7,29	7,70
<i>trans</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	8,60	7,05	7,61
<i>trans</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]	8,74	7,06	7,63
<i>trans</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> I <sub>2</sub> ]	9,01	7,01	7,63
<i>cis</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> (ox)]	8,16, 8,50	7,16	7,63
<i>cis</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	8,35, 8,68	7,12	7,63
<i>cis</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]	8,40, 8,89	7,13	7,66
<i>cis</i> -[Ru(py) <sub>4</sub> I <sub>2</sub> ]	8,42, 9,08	7,11	7,63

Les protons *ortho* sont à plus bas champ dans les complexes iodés que dans les complexes chlorés, contrairement à ce que l'on pourrait croire en raison de l'électronégativité respective des halogènes. Templeton<sup>68</sup> suggère que ce comportement est relié à la densité électronique de chacun des halogènes, le chlore étant plus dense et plus apte à transférer une portion de son nuage électronique vers le complexe que l'iode. Par ailleurs, la rétrodonation du Ru(II) semble toujours causer le déplacement à haut champ des signaux, sauf pour les protons *ortho*. Ceux-ci étant à proximité du métal, il semble qu'ils soient plus affectés par la charge positive du Ru(II).

On constate donc que les variations de déplacements chimiques de la pyridine suite à sa complexation avec le Ru(II), ainsi qu'avec le Co(III) et le Rh(III), sont relativement faibles (inférieures à 1 ppm pour chacun des signaux). La rétrodonation du Ru(II) semble influencer légèrement la position des déplacements chimiques et compenser l'effet de la charge positive du métal. De plus, on note que le comportement observé chez les complexes ammines, chargés positivement, n'est pas exactement le même que celui rencontré chez les complexes neutres.

Non seulement les déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes diamagnétiques sont semblables à ceux de la pyridine libre, mais l'aspect des signaux est essentiellement le même. L'ordre dans lequel ils sont trouvés est constant (*ortho*, *para*, *méta*) et l'on observe le couplage attendu pour chacun des protons.



## 7.2. Déplacements chimiques de la pyridine dans les complexes de Ru(III)

### 7.2.A. Influence des ligands en position *cis* ou *trans*

On a établi, dans les chapitres précédents, que les variations de déplacements chimiques observées en position *mé*ta et *para* de la pyridine sont causées principalement par le terme de contact. En effet, le terme dipolaire demeure relativement constant à ces positions en raison de la grande distance métal-noyau, pourvu que l'orientation de l'axe magnétique principal dans le complexe ne change pas. De plus, le terme de contact étant relié à la covalence du lien métal–ligand ainsi qu'au mécanisme de délocalisation ( $\sigma$ ,  $\pi$  ou un mélange des deux) de l'électron non-pairé, on a vu que la nature des ligands *cis* et *trans* à la pyridine affecte grandement les déplacements chimiques de celle-ci.

Le caractère donneur – accepteur  $\pi$  du ligand L' dans les séries *cis*- et *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{L}']^{\text{III}}$ , où la délocalisation s'effectue surtout à travers le système  $\pi$ , semble particulièrement important. On note une alternance dans le signe du terme de contact lorsque l'on se déplace d'une position à sa voisine sur le cycle de la pyridine, indiquant ainsi que la délocalisation est réalisée par un mécanisme de polarisation de spin. Une relation évidente existe entre la quantité de densité électronique non-pairée résidant sur la pyridine et la covalence des liens dans la sphère de coordination, facteur qui a été quantifié par Drago et ses collaborateurs<sup>65</sup> à l'aide du paramètre  $C_B$ . Plus un ligand effectue un lien covalent fort avec le métal, plus il peut partager des électrons à travers tout le complexe.

De façon générale, les tendances observées, lors de la variation du ligand L', pour les déplacements chimiques aux positions *mé*ta et *para* de la pyridine dans les isomères *cis*-tétraammine sont opposées à celles trouvées pour les isomères *trans*. Il semble probable que ceci soit dû à une différence dans l'influence du ligand L' sur la position relative des orbitales  $t_{2g}$ . Lorsque L' est un bon donneur  $\pi$ , l'énergie de la paire  $d_{xz}/d_{yz}$  augmente chez les isomères *trans*, alors que pour les isomères *cis*, c'est l'énergie de  $d_{x^2-y^2}$  qui augmente.

Les protons *ortho*, pour leur part, sont plus sensibles à la composante dipolaire du déplacement isotrope. Pour ce qui est de leur terme de contact, il devrait se comporter de façon semblable à celui des protons *para* en raison du mécanisme de polarisation de spin à

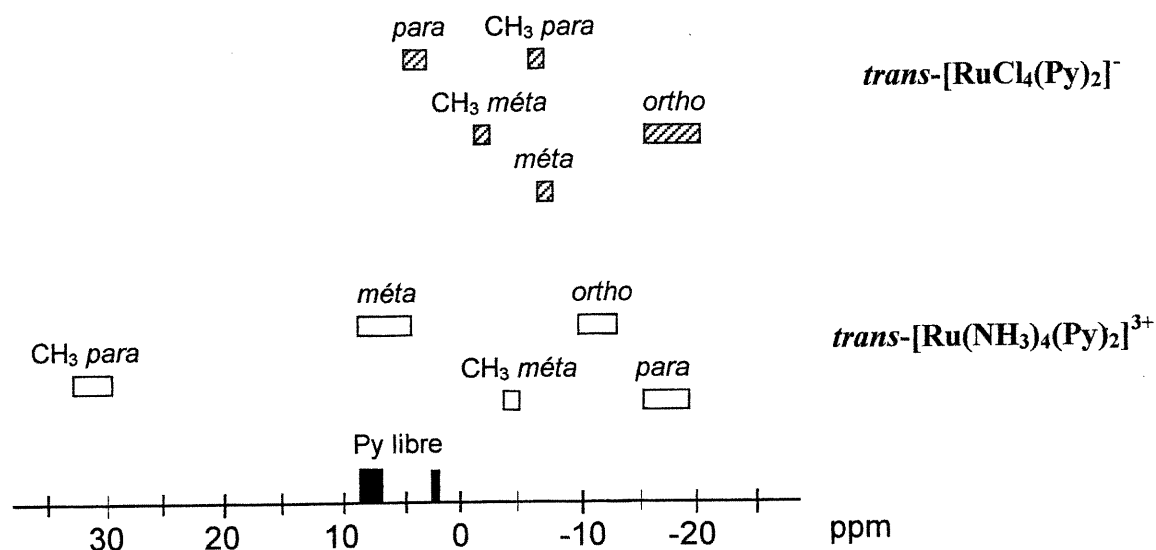
travers le système  $\pi$  de la pyridine. Par ailleurs, on remarque également une coupure nette due à la charge, pour chaque position de la pyridine, dans chacune des séries étudiées : celle-ci doit donc jouer un rôle significatif dans la répartition de la densité électronique dans le complexe. La cause de cette influence semble résider dans l'orientation de l'axe magnétique principal du complexe.

Comme on l'a constaté, plusieurs propriétés des ligands entrent en jeu et, bien que l'on puisse proposer une explication qualitative quant à la relation entre ces propriétés et leurs effets réels sur les déplacements chimiques de la pyridine, il est difficile de quantifier l'importance de ces divers facteurs. Néanmoins, le recours à la RPE pourrait certainement contribuer à éclaircir la situation, en permettant d'évaluer le terme dipolaire (voir section 2.1.A) et le séparer du terme de contact. Il serait ainsi possible de vérifier les hypothèses émises dans ce mémoire et d'apporter un aspect plus quantitatif à cette étude.

### 7.2.B. Influence des ligands accessoires (Cl vs. NH<sub>3</sub>)

En comparant la série *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> et la série *trans*-[RuCl<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>,<sup>21</sup> à l'aide de la figure 7-1, on remarque que l'effet des ligands accessoires semble très important. Les protons *mé*ta et les CH<sub>3</sub> *para* sont déplacés à champ beaucoup plus fort dans les complexes chlorés que dans les complexes tétraammine, alors que c'est l'inverse pour les protons *para*. De plus, les protons *ortho* sont déplacés à champ plus faible dans les complexes tétraammine.

Les variations de déplacements chimiques entre ces deux séries sont les mêmes (qualitativement) que celles observées lorsque l'on compare les complexes *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Py)L']<sup>n+</sup> où L' = Cl et NH<sub>3</sub>. On note une plus grande variation car quatre ligands amines ont été remplacés par quatre chlores. On peut donc associer les changements observés, dans ce cas, à la variation des ligands *cis* aux pyridines. La présence de quatre chlores (bon donneur  $\pi$ ) dans le plan équatorial de *trans*-[RuCl<sub>4</sub>(Py)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> entraîne très certainement l'orbitale métallique contenant l'électron non-pairé dans ce plan aussi. La délocalisation électronique à travers le système  $\pi$  de la pyridine sera alors grandement diminuée. Par contre, les ligands pyridine du complexe tétraammine correspondant reçoivent, comme on l'a vu précédemment, une portion importante de densité électronique à travers le système  $\pi$ .



**Figure 7-1.** Plage de déplacements chimiques de la pyridine pour les séries de complexes  $trans-[Ru(NH_3)_4(Py)_2]^{3+}$  et  $trans-[RuCl_4(Py)_2]^-$ .

Dans le cas des complexes  $trans-[Ru(X)_2(Py)_4]^{n+}$ , où  $X = Cl$  ou  $NH_3$ , on note peu de variations dues au ligand  $X$  : les protons et les groupements méthyles en position *mé*ta sont légèrement déplacés à plus haut champ dans les complexes chlorés (0,2 ppm vs. 5,7 ppm, pour les protons *mé*ta), alors que les autres signaux sont essentiellement identiques. Le caractère donneur – accepteur  $\pi$  des ligands  $X$  axiaux possède alors peu d'influence sur les déplacements chimiques, car l'ordre énergétique des orbitales  $t_{2g}$  devrait être le même pour les deux séries de complexes. De plus, le grand nombre de ligands pyridine empêche l'orbitale contenant l'électron non-pairé de faire un bon recouvrement avec le système  $\pi$  de toutes les pyridines, diminuant ainsi l'importance du terme de contact.

Il est difficile de distinguer l'effet strictement lié à la nature du ligand de celui de la charge lorsque l'on compare des ligands chlorures avec des ligands amines ou pyridines. De façon à isoler l'effet de la nature du ligand, on peut comparer les complexes  $mer-[RuX_3(py)_3]$ , où  $X^- = Cl^-$  ou  $Br^-$ , deux ligands chargés négativement. Tous les déplacements chimiques, sauf celui des protons *mé*ta des pyridines mutuellement *trans* sont à plus haut champ chez le complexe bromé, ce qui est en accord avec les tendances observées pour les complexes *cis*- et *trans*- $[Ru(NH_3)_4(Py)L']^{n+}$ . Il est toutefois nécessaire de répéter ce type de comparaison avec d'autres séries de complexes (ex. :  $trans-[RuCl_2(Py)_4]^+$  et  $trans-[RuCl_4(Py)_2]^-$ ) afin de s'assurer de la validité de cette hypothèse.

### 7.2.C. Comparaison avec le comportement d'autres ligands (nitriles, imidazoles, purines) dans les complexes de Ru(III)

Il est intéressant de comparer le comportement des déplacements chimiques de la pyridine dans des complexes paramagnétiques avec ceux d'autres ligands. On a vu que le système  $\pi$  était particulièrement important quant à la délocalisation électronique du Ru(III) vers la pyridine. On peut s'attendre à ce qu'il en soit de même avec d'autres ligands possédant un système aromatique, comme le benzonitrile.

Les tendances observées en comparant le complexe  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{PhCN})]^{3+}$  avec les complexes *cis*- et *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{PhCN})(\text{py})]^{3+}$  sont les mêmes que celles trouvées pour la pyridine. Ainsi, une pyridine (accepteur  $\pi$ ) en position *trans* du nitrile entraîne un léger déplacement à plus haut champ pour les protons *mé*ta, alors que les protons *para* se trouvent à plus bas champ; l'isomère *cis* montre le comportement inverse. On remarque toutefois que les variations se font à beaucoup plus petite échelle qu'avec la pyridine : les déplacements chimiques du benzonitrile sont pratiquement les mêmes que dans les trois complexes ci-haut mentionnés, les différences étant inférieures à 1 ppm.

Il est raisonnable de penser que ceci est dû au plus faible degré de covalence du lien Ru(III)-nitrile. En effet, le paramètre  $C_B$  de Drago *et al.*<sup>65</sup> est de 0,62 pour le benzonitrile, alors qu'il est de 3,54 pour la pyridine. Moins de densité électronique non-pairée est ainsi transmise du métal vers le nitrile, ce qui limite les perturbations dues au paramagnétisme dans les déplacements chimiques des nitriles aromatiques. De plus, la grande distance entre les noyaux observés et le métal rend les termes dipolaire et de contact beaucoup moins significatifs que dans le cas de la pyridine. Ceci explique les faibles déplacements isotropes observés (voir tableau 7-III) ainsi que l'aspect des signaux, qui sont relativement étroits et montrent parfois le couplage scalaire  $^3J$  attendu (pour les protons *para* seulement).

Tous les signaux des protons de nitriles aromatiques sont déplacés à champ fort par rapport au ligand libre, dans l'ordre suivant : *mé*ta, *para*, *ortho*. Comme pour la pyridine, il est possible que les nitriles aromatiques reçoivent de la densité de spin, provenant du Ru(III), à travers leur système  $\sigma$ . Ceci favoriserait des déplacements isotropes à plus haut

champ, selon le mécanisme expliqué précédemment, qui s'atténuent avec le nombre de liens séparant le noyau observé du centre paramagnétique.

Lorsque certaines positions sont méthylées sur un nitrile aromatique, il n'y a aucune relation apparente entre le signal de ce groupement CH<sub>3</sub> et celui du proton correspondant. Les méthyles en *ortho* et en *méta* sont déplacés à champ fort, alors que les méthyles en *para* sont à champ faible par rapport au ligand libre. De plus, la méthylation entraîne un léger déplacement à champ fort des protons *ortho* et *para*, fort probablement en raison de la densité électronique accrue sur le cycle aromatique du nitrile.

**Tableau 7-III.** Déplacements chimiques (en ppm) de la pyridine en RMN <sup>1</sup>H pour divers complexes de type [Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(RCN)]<sup>3+</sup> à 20(1)°C, dans D<sub>2</sub>O<sup>22</sup>.

R	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	<i>ortho</i> <sup>a</sup>	<i>méta</i> <sup>a</sup>	<i>para</i> <sup>a</sup>
Me	8,96					
Et	9,98	-5,28				
<i>n</i> -Pr	10,23	-5,32	-3,82			
Ph				-2,95	5,49	3,20
2-MePh				-3,19 (-2,24)	5,45 5,56	2,84
3-MePh				-3,13 -3,33	5,46 (-0,49)	2,80
4-MePh				-3,25	5,52	(4,65)

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses correspondent aux groupements méthyles.

Pour les nitriles aliphatiques, le déplacement isotrope (en valeur absolue) diminue lorsque la distance entre le noyau et le centre paramagnétique augmente. Ceci est conséquent avec l'idée que la délocalisation électronique s'effectue plutôt à travers le système  $\sigma$ , l'influence de l'électron non-pairé diminuant avec le nombre de liens entre le métal et le noyau observé. De plus, pour une même position, ce déplacement devient plus important lorsque la chaîne est allongée.

Les différences de déplacements chimiques de l'acétonitrile entre les complexes pentaammine et tétraammine sont beaucoup plus importantes qu'avec les nitriles aromatiques. La présence d'un ligand pyridine en position *trans* entraîne un déplacement à plus haut champ (-1,41 ppm), par rapport au complexe pentaammine, pour le groupement

méthyle. Lorsque la pyridine est en position *cis*, le déplacement du CH<sub>3</sub> est alors à plus bas champ (15,1 ppm).

Ces résultats contrastent grandement avec ceux obtenus par Pearson et Beauchamp<sup>75</sup> pour des complexes chlorés de Re(III) contenant des nitriles et des phosphines. Ces complexes neutres contenant deux électrons non-pairés montrent de grands déplacements isotropes dans CDCl<sub>3</sub> pour les nitriles aliphatiques (jusqu'à 50 ppm). Ce comportement pourrait toutefois être relié à la charge du complexe car l'espèce cationique [Re<sup>III</sup>(MeCN)Cl<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>-triazacyclononane)]<sup>+</sup> montre un signal à 8,8 ppm pour les protons de l'acétonitrile.<sup>76</sup> De plus, le couplage est observé dans pratiquement tous les cas en raison du plus long temps de relaxation électronique dans les complexes de Re(III).<sup>30</sup>

Les ligands de type polypyridine<sup>19</sup> (bipyridine, phénanthroline, etc.) semblent se comporter de façon semblable à la pyridine, comme on peut s'y attendre. En effet, on note une alternance du déplacement isotrope lorsque l'on se déplace d'un proton à son voisin sur le cycle aromatique de ces ligands. Par contre, chez les ligands moins symétriques, tels l'imidazole ou les purines, ce phénomène n'est pas observé de manière distinctive : l'anisotropie due à la présence de nombreux hétéroatomes semble perturber la délocalisation électronique.

Il est cependant raisonnable de penser que le système  $\pi$  de ces ligands joue un rôle important dans la propagation de la densité électronique non-pairée. Comme on l'a vu à la section 4.4, une corrélation peut être faite entre le déplacement chimique du proton H5 de l'imidazole et le caractère donneur – accepteur  $\pi$  du ligand L' dans la série de complexes *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Im)L']<sup>n+</sup>.<sup>23</sup> Chez les ligands ne comportant pas de système  $\pi$  élaboré, l'attribution des signaux est plus difficile, comme le témoigne la figure 6-3, où le Ru(III) est lié à des ligands sulfures.

Un point commun dans les spectres RMN <sup>1</sup>H de complexes paramagnétiques de Ru(III) est certainement le signal des protons qui se trouvent le plus près du centre paramagnétique. En effet, on note une ressemblance entre les protons *ortho* de la pyridine et des ligands similaires,<sup>19</sup> les protons H2 de l'imidazole,<sup>16,23-24</sup> les protons H8 de la purine,<sup>14,26,27</sup> ainsi que les protons des ligands de type acétylacétonato.<sup>77</sup> Ces protons sont toujours déplacés à champ fort, généralement de façon assez considérable (leur déplacement isotrope allant jusqu'à  $\sim 74$  ppm<sup>14</sup>), et leur signal est très élargi. Ceci

confirme bien l'idée selon laquelle les noyaux se trouvant à proximité du centre paramagnétique sont ceux qui ressentent le plus l'influence de l'électron non-pairé.

#### 7.2.D. Effets du champ et du solvant

Des spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{py})_4]^{2+}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  ont été pris sur des appareils opérant à diverses fréquences (de 60 à 600 MHz) afin de vérifier si le champ avait un effet sur les déplacements chimiques des composés paramagnétiques de Ru(III). Un tel effet a été observé dans  $\text{CDCl}_3$  avec des complexes de type *mer*- $[\text{ReCl}_3(\text{Py})_3]$ ,<sup>75b</sup> dans lesquels le rhénium(III) possède deux électrons non-pairés. De plus, le spectre du complexe *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{Py})_3]$  à 400 MHz montre aussi un léger déplacement d'environ 2 ppm de tous les signaux vers le champ faible par rapport au spectre pris à 300 MHz.<sup>21</sup> Malgré l'étendue des fréquences étudiées, aucune différence significative pour le complexe *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{py})_4]^{2+}$  n'a été observée en fonction du champ de l'appareil. Il semble donc que l'influence du champ magnétique sur les déplacements chimiques soit particulière à certains complexes, fort probablement en raison des propriétés magnétiques macroscopiques de ceux-ci.

On a également voulu évaluer l'influence du solvant avant de pouvoir comparer les spectres de complexes différents pris dans des solvants différents. En effet, dans le cas de la pyridine libre et des complexes diamagnétiques de Ru(II), le solvant peut faire varier les déplacements chimiques d'environ 0,3 ppm au plus.<sup>73</sup> La plupart des complexes étant chargés positivement, ils sont solubles dans les solvants plus polaires, tels l'eau ou le DMSO. Nous avons toutefois pu dissoudre le complexe neutre *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$  dans dix solvants organiques différents, ce qui couvre essentiellement tous les solvants usuels en RMN (sauf  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Chez les complexes comprenant un grand nombre de ligands amines ou pyridines, le solvant et le pH semblent avoir peu d'influence sur les déplacements chimiques de la pyridine. Les signaux de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^{3+}$  montrent toutefois une dépendance au pH de la solution en raison de la présence d'un proton hydrolysable, mais ceci est plutôt dû à la modification du ligand (OH vs.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Pour l'espèce *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>], l'aspect des spectres RMN <sup>1</sup>H et la position des déplacements chimiques de la pyridine varient beaucoup en fonction du solvant utilisé (jusqu'à ~10 ppm dans le cas des protons *ortho*). Dans certains solvants organiques, par exemple, il est possible de distinguer les signaux des protons *ortho* des pyridines non-équivalentes. De plus, on peut observer deux signaux différents pour les protons *méta*<sup>a</sup> et *para*<sup>b</sup> dans tous les solvants, sauf le chloroforme et le THF.

Il n'a été possible d'expliquer le comportement des déplacements chimiques ni par la polarité du solvant, ni par sa capacité à former des ponts hydrogène avec le complexe. En effet, même pour des solvants à première vue très semblables, comme CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, on observe des changements significatifs dans l'apparence des spectres. À la lumière de ces résultats, il semble donc préférable d'utiliser un solvant constant afin de comparer efficacement les déplacements chimiques de complexes différents, du moins pour les complexes contenant plusieurs ligands halogénés.



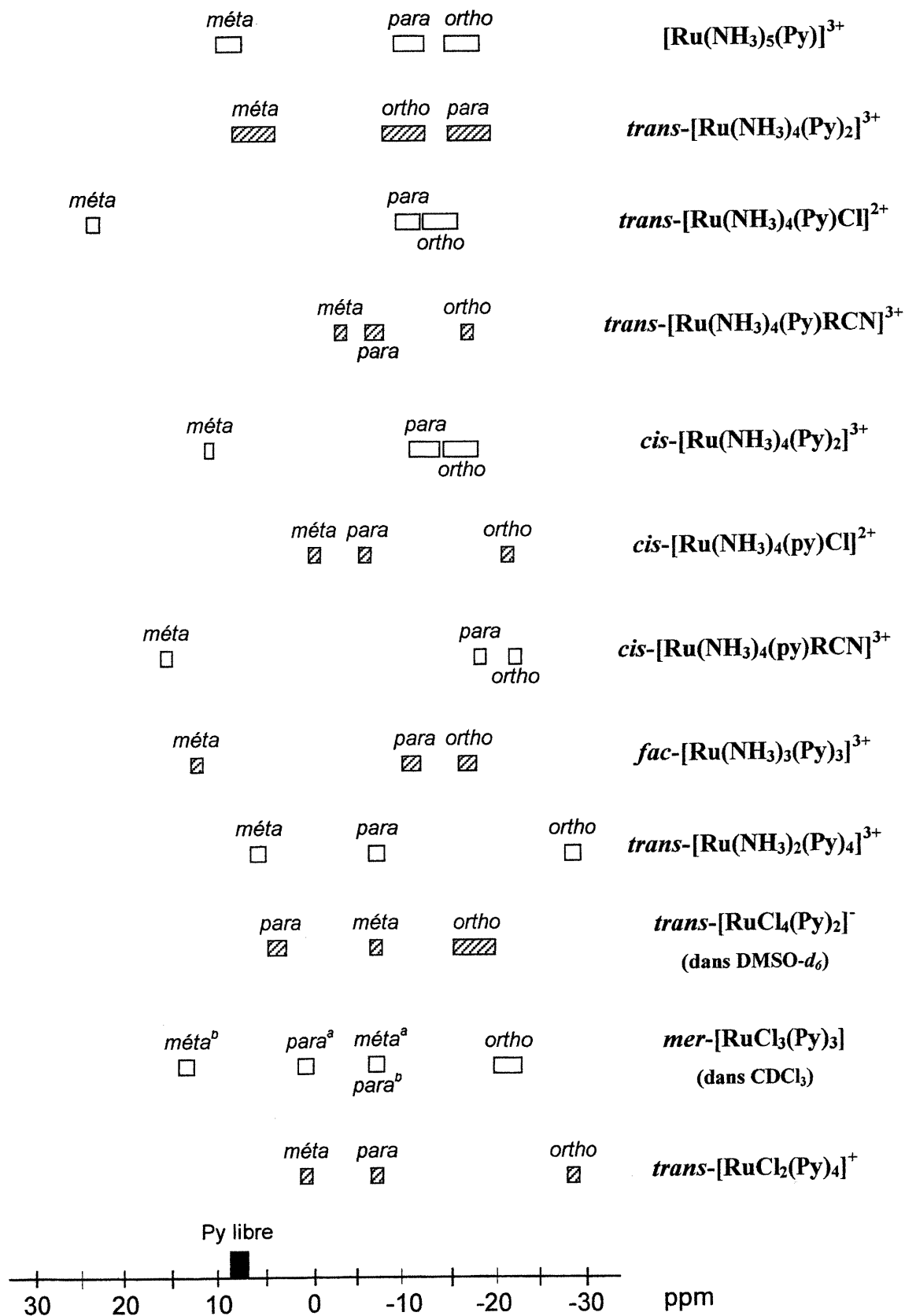
## 8. CONCLUSION

Au cours du présent projet, on a cherché à approfondir les connaissances au sujet de la RMN  $^1\text{H}$  des complexes paramagnétiques de Ru(III), dans le but d'établir une base permettant d'utiliser cette technique afin d'identifier de tels composés. Plus spécifiquement, on a tenté de déceler des relations entre le déplacement chimique et divers paramètres structuraux : la nature des ligands considérés, la nature des ligands accessoires, la stéréochimie du complexe, etc. Dans le but d'intégrer et de compléter les résultats antérieurs dans le domaine, les familles de composés les plus pertinentes semblaient être les suivantes : *cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})\text{L}']^{n+}$  et *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})\text{L}']^{n+}$ .

Pour les isomères *cis*, des complexes avec  $\text{L}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Py}, \text{Im}, 5\text{-MeIm}, \text{Hyp}, \text{Ino}, \text{MeCN}$  et  $\text{BzCN}$  ont été préparés et caractérisés. Pour les isomères *trans*, plus stables et plus faciles à préparer, des complexes avec  $\text{L}' = \text{SO}_4, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Py}, \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}, \text{BzCN}$  et  $3\text{-MeBzCN}$  ont été obtenus. Ces séries de complexes de Ru(III) nous ont permis d'évaluer l'influence de la stéréochimie ainsi que de la variation des ligands en position *cis* et *trans* de la pyridine sur le déplacement chimique de ses divers protons. De plus, la comparaison entre les complexes chlorés et les complexes ammines nous a fourni quelques indices quant à l'influence des ligands accessoires.

On a pu relier le caractère donneur – accepteur  $\pi$  du ligand en position *cis* ou *trans* de la pyridine avec les déplacements chimiques des protons *mé*ta et *para*, ainsi que des groupements méthyles à ces mêmes positions. De plus, il semble évident que le degré de covalence du lien Ru(III)- $\text{L}'$  affecte grandement l'importance de la délocalisation de l'électron non-pairé. Les protons *ortho* sont plus sensibles aux effets dipolaires de l'électron non-pairé, ce qui rend leur comportement plus difficile à prédire.

La charge du complexe semble aussi avoir un rôle à jouer, puisque l'on observe souvent deux séries qui se superposent : une où le ligand  $\text{L}'$  est neutre et une autre où celui-ci est anionique. Il est fort probable que cet effet ait pour cause une différence d'orientation de l'axe magnétique principal du complexe, due à des changements dans l'ordre des orbitales  $t_{2g}$  du métal. Cela complique évidemment l'interprétation des données obtenues et laisse supposer qu'au moins deux facteurs principaux possèdent une influence déterminante sur la position de chacun des déplacements chimiques de la pyridine.



**Figure 8-1.** Plage de déplacements chimiques (dans  $\text{D}_2\text{O}$ ) de la pyridine pour diverses séries de complexes de Ru(III).

Il est intéressant de noter que l'on observe une inversion des tendances dans les isomères *cis* par rapport aux isomères *trans*, bien qu'elles soient moins prononcées dans le premier cas. En tentant de vérifier cette influence de la stéréochimie avec les complexes chlorés de Ru(III), notamment  $[\text{RuCl}_3(\text{Py})_3]$ , on a pu constater que le composé préparé par Chatt *et al.*<sup>45</sup> est l'isomère *méridional*, contrairement à ce qui est proposé dans la littérature. Il faudrait donc trouver une autre voie de synthèse, peut-être celle de Lewis *et al.*,<sup>72</sup> afin d'obtenir l'isomère *facial* recherché.

Par ailleurs, il a été possible de préparer d'autres familles de complexes ammines de Ru(III) dans le but d'avoir une meilleure vue d'ensemble de la situation. Ainsi, des complexes *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{Py})_3]^{3+}$ , *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{3+}$  et *trans*- $[\text{RuX}(\text{NH}_3)(\text{Py})_4]^{n+}$  ont été synthétisés et caractérisés. Dans le but d'identifier l'influence des ligands accessoires sur les déplacements chimiques de la pyridine, ces complexes ammines ont été comparés avec les complexes chlorés correspondants.<sup>21</sup> Les signaux de *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Py})_2]^-$  en RMN  $^1\text{H}$  sont très différents de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Py})_2]^{3+}$ , alors que l'on retrouve des comportements similaires dans *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{Py})_4]^+$  et *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{Py})_4]^{3+}$ . Il est difficile de déterminer si les effets observés sont réellement dus à la nature des ligands accessoires ou à la charge du complexe, propriétés directement reliées dans le cas de Cl vs.  $\text{NH}_3$ . La figure 8-1 trace un portrait général des déplacements chimiques de la pyridine dans diverses séries de complexes de Ru(III) qui ont été mentionnées dans ce mémoire.

Le comportement des nitriles aliphatiques dans les complexes de Ru(III) est nettement différent de celui des pyridines : l'électron non-pairé étant délocalisé à travers le système  $\sigma$ , son influence diminue avec le nombre de liens. Dans le cas des nitriles aromatiques, on observe des déplacements isotropes assez faibles et des signaux relativement étroits, mais on retrouve les tendances associées aux variations du ligand *cis* ou *trans* par rapport au nitrile, ainsi que l'inversion due au changement de stéréochimie.

Ceci n'est toutefois pas universel : les déplacements chimiques des imidazoles ne semblent pas suivre les tendances énoncées précédemment, mis à part le fait que les déplacements chimiques de *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]^-$  et de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{Im})_2]^{3+}$  soient clairement différents.<sup>23,24</sup> Il faut noter ici que l'imidazole n'est pas un ligand symétrique et possède un faible caractère donneur  $\pi$ ,<sup>23,24</sup> plutôt qu'accepteur  $\pi$  comme la pyridine ou les nitriles. En effet, ce facteur doit avoir une certaine importance, étant donné l'influence que

possède cette propriété dans la transmission de la densité électronique non-pairée du métal vers les noyaux des ligands observés en RMN.

Puisque quelques complexes de Ru(II) ont été préparés lors de différentes synthèses au cours de ce projet, une évaluation du comportement de ces composés diamagnétiques a été effectuée à titre de référence. On note que les variations de déplacements chimiques pour une position donnée sur la pyridine ne sont pas plus grandes que 1,1 ppm par rapport au ligand libre et que l'intégration correspond au nombre de protons. Cela contraste nettement avec les variations observées pour des complexes de Ru(III), où l'étendue des déplacements chimiques des protons *mé*ta de la pyridine couvre environ 30 ppm. De plus, il est possible d'observer, chez les complexes de Ru(II), des signaux dus aux ligands amines possédant également l'intégration attendue.

D'autres paramètres ont été considérés, dont le solvant ainsi que le champ magnétique de l'appareil utilisé. Ce dernier ne semble pas affecter les déplacements chimiques des complexes étudiés, bien que cela ait déjà été rapporté dans d'autres cas.<sup>21,75b</sup> Par ailleurs, le solvant utilisé pour l'enregistrement du spectre RMN semble parfois avoir un effet important (jusqu'à 10 ppm) sur le déplacement chimique d'un proton. La cause de cette influence n'est cependant pas claire à ce point. Il faut souligner que les variations dues au solvant pour des composés diamagnétiques ne dépassent généralement pas 0,3 ppm.<sup>73</sup>

Pour continuer ce projet sur le plan strictement empirique, on pourrait étudier les analogues bromés des complexes chlorés de Ru(III) contenant des pyridines. Ceux-ci peuvent sûrement être obtenus assez simplement à partir de *mer*-[RuBr<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>]. On peut également tenter de préparer les isomères des complexes di- et trichlorés, de façon à vérifier l'influence de la stéréochimie. Les complexes *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub>] pourraient être synthétisés à partir de *fac*-(NEt<sub>4</sub>)[RuCl<sub>3</sub>(DMSO)<sub>3</sub>],<sup>78</sup> alors que l'oxydation du composé obtenu par Raichart et Taube<sup>74</sup> devrait fournir le complexe dichloro.

Par ailleurs, il serait intéressant de compléter la série *trans*-[RuX(NH<sub>3</sub>)(Py)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup> à l'aide de complexes de type *trans*-[Ru<sup>III</sup>X(L)(Py)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup>, où X = Cl ou Br et L = OH, OR, RCN, Im ou Py. Ces produits sont préparés à partir de *trans*-[RuX(NO)(Py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, en passant par un complexe oxo de Ru(IV) lorsque le ligand L = OH ou OR.<sup>79,80</sup> Cette voie synthétique permet aussi d'obtenir le complexe où L est l'acétonitrile, mais il semble

préférable d'utiliser la procédure de Coe *et al.* modifiée par Kuber *et al.*,<sup>81</sup> qui permet également d'accéder aux autres complexes de cette série. On pourrait également préparer le complexe hexapyridine du Ru(III), qui peut être intéressant à plusieurs niveaux, en répétant la procédure de Templeton<sup>68</sup> ou en substituant l'halogène dans le complexe  $[\text{RuX}(\text{py})_5]^{2+}$  par une pyridine, suivi d'une oxydation.

Dans le but d'étendre l'étude à des ligands autres que la pyridine, on pourrait préparer une série de complexes halogénés contenant des nitriles, selon la méthode de Duff et Heath<sup>82</sup> ou selon la méthode de Chatt *et al.*<sup>45</sup> Cela pourrait permettre de vérifier les conclusions énoncés jusqu'à maintenant au sujet des déplacements chimiques des nitriles. Par ailleurs, la méthode de Chatt *et al.*<sup>45</sup> donne accès à une vaste gamme de complexes *mer*- $[\text{RuX}_3(\text{L})_3]$ , où X = Cl ou Br et avec des ligands L peu étudiés, tels les thioéthers, l'aniline et plusieurs autres, étant donné la grande labilité des thioéthers.

Finalement, afin de pouvoir se porter vers une explication plus fondamentale des phénomènes observés, il serait nécessaire de recourir à d'autres outils que la RMN seule, tels la RPE et la théorie des orbitales moléculaires. Pour cela, il faudrait acquérir des connaissances suffisamment approfondies dans ces domaines afin de pouvoir interpréter correctement les données obtenues. De plus, il faut s'assurer que les modèles utilisés sont adéquats pour décrire les systèmes étudiés et que les approximations qui sont faites lors des calculs sont justifiées, ce qui n'est pas toujours évident *a priori*.<sup>66</sup>

## RÉFÉRENCES

1. Seddon, E.A.; Seddon, K.R.; *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, New York, **1984**
2. Lide, D.R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1994**
3. Bennett, M.A.; Matheson, T.W.; *Catalysis by Ruthenium Compounds*, dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Volume 4, Wilkinson, G.; Stone, F.G.A.; Abel, E.W.; Pergamon Press, Oxford, **1982**, p.931
4. a) Novak, B.M.; Grubbs, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7542. b) Trost, B.M.; Kulawiec, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2027
5. Ke, M.; Sishta, C.; James, B.R.; Dolphin, D.; Sparapany, J.W.; Ibers, J.A.; *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4766
6. a) Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L.; *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, HarperCollins, New York, **1993**, pp.547-572. b) *ibid.*, chapitre 19
7. a) Meyer, T.J.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 2369. b) Böttcher, W.; Brown, G.M.; Sutin, N.; *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1447
8. a) Creutz, C.; *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, *30*, 1. b) Creutz, C.; Taube H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3988.
9. a) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A.; *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85. b) Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Nazeeruddin, M.K.; Comte, P.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3686. c) Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.
10. Orvig, C.; Abrams, M.J.; *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2201
11. a) Rosenberg, B.; Van Camp, L.; Krigas, T.; *Nature*, **1965**, *205*, 698. b) Rosenberg, B.; Renshaw, E.; Van Camp, L.; Hartwick, J.; Drobnik, J.; *J. Bact.*, **1967**, *93*, 716. c) Rosenberg, B.; Van Camp, L.; Grimley, E.B.; Thompson, A.J.; *J. Biol. Chem.*, **1967**, *242*, 1347. d) Rosenberg, B.; Van Camp, L.; Trosko, J.E.; Mansour, V.H.; *Nature*, **1969**, *222*, 385
12. a) Clarke, M.J.; *Metal Ions in Biological Systems*, **1980**, *11*, 231 b) Rosenberg, B.; *Metal Ions in Biological Systems*, **1980**, *11*, 127

13. a) Ali, H.; van Lier, J.E.; *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2379. b) Clarke, M.J.; Zhu, F.; Frasca, D.R.; *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2511. c) Allardyce, C.S.; Dyson, P.J.; *Platinum Metals Rev.*, **2001**, *45*, 62
14. Rodriguez-Bailey, V.M.; Lachance-Galang, K.J.; Doan, P.E.; Clarke, M.J.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1873
15. a) Keppler, B.K.; Rupp, W.; Juhl, U.M.; Endres, H.; Niebl, R.; Balzer, W.; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 4366. b) Ni Dhubhgaill, O.M.; Hagen, W.R.; Keppler, B.K.; Lipponer, K.-G.; Sadler, P.J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3305. c) Chatlas, J.; van Eldick, R.; Keppler, B.K.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *233*, 59
16. a) Anderson, C.; Beauchamp, A.L.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *35*, 6065. b) Anderson, C.; Beauchamp, A.L.; *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 471. c) Anderson, C.; Beauchamp, A.L.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *233*, 33
17. a) McConnell, H.M.; Holm, C.H.; *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*, 314. b) Jesson, J.P.; *J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 579
18. a) La Mar, G.N.; Walker, F.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 1782. b) *ibid.*, p.1790
19. a) DeSimone, R.E.; Drago, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2343. b) La Mar, G.N.; Van Hecke, G.R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3442.
20. Leduc, M.; *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **1998**
21. Hénault, S.; *Mémoire de maîtrise*, Université de Montréal, **1999**
22. Chassé, G.; *Projet de terme*, Université de Montréal, **1997**
23. LaChance-Galang, K.J.; Doan, P.E.; Clarke, M.J.; Rao, U.; Yamano, A.; Hoffman, B.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3529
24. Clarke, M.J.; Bailey, V.M.; Doan, P.E.; Hiller, C.D.; Lachance-Galang, K.J.; Daghljan, H.; Mandal, S.; Bastos, C.M.; Lang, D.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4896
25. LaChance-Galang, K.J.; Zhao, M.; Clarke, M.J.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6021
26. Rodriguez-Bailey, V.M.; Clarke, M.J.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1611
27. a) Zhao, M.; Clarke, M.J.; *JBIC*, **1999**, *4*, 318. b) *ibid.*, p.325
28. Toi, H.; La Mar, G.N.; Margalit, R.; Che, C.M.; Gray, H.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6213
29. Keppler, B.K.; Wehe, D.; Endres, H.; Rupp, W.; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 844
30. a) La Mar, G.N.; Horrocks Jr., W.DeW.; Holm, R.H.; *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York, **1973**. b) Bertini, I.; Luchinat, C.; *NMR of*

- Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin Cummings, Menlo Park, 1986. c) Bertini, I.; Luchinat, C.; *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 150, 1
31. Satterlee, J.D.; *Concepts in Magnetic Resonance*, 1990, 2, 69
32. a) McConnell, H.M.; Chesnut, D.B.; *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 107. b) McConnell, H.M.; Robertson, R.E.; *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 1361
33. Kurland, R.J.; McGarvey, B.R.; *J. Magn. Reson.*, 1970, 2, 286
34. McGarvey, B.R.; *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 6000
35. Satterlee, J.D.; *Concepts in Magnetic Resonance*, 1990, 2, 119
36. a) Sheldrick, G.M.; **SHELXL-96**, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. de Göttingen, Allemagne, 1996. b) Sheldrick, G.M.; **SHELXS-96**, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ. de Göttingen, Allemagne, 1990. c) Sheldrick, G.M.; **SHELXS-97**, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ. de Göttingen, Allemagne, 1997
37. a) Fergusson, J.E.; Love, J.L.; *Inorg. Synth.*, 1972, 13, 208. b) Lacroix, F.; *Projet de terme*, Université de Montréal, 1996
38. Boggs, S.E.; Clarke, R.E.; Ford, P.C.; *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 247, 129
39. Allen, A.D.; Eliades, T.; Harris, R.O.; Reinsalu, P.; *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 1605
40. Isied, S.S.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 3070
41. Allen, A.D.; Bottomley, F.; Harris, R.O.; Reinsalu, V.P.; Senoff, C.V.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5595
42. Evans, I.P.; Spencer, A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 204
43. Bottomley, F.; Mukaida, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, 1933
44. Ipatieff, V.N.; Pines, H.; Friedman, B.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2731
45. Chatt, J.; Leigh, G.J.; Storace, A.P.; *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 1380
46. Chang, J.P.; Fung, E.Y.; Curtis, J.C.; *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4233
47. Marchant, J.A.; Matsubara, T.; Ford, P.C.; *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 2160
48. Ford, P.C.; Sutton, C.; *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1544
49. Ford, P.C.; *Coord. Chem. Rev.*, 1970, 5, 75
50. a) Swann, R.T.; Hanson, A.W.; Boekelheide, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 818. b) Cheng, L.; Chen, L.; Chung, H.S.; Khan, M.A.; Richter-Addo, G.B.; Young, V.G.; *Organometallics*, 1998, 17, 3853 *et références 81 à 86 de cet article*
51. Bottomley, F.; Crawford, J.R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2145



52. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>ème</sup> édition, John Wiley & Sons, New York, **1997**, Section III
53. McGarvey, B.R.; Batista, N.C.; Bezerra, C.W.B.; Schultz, M.S.; Franco, D.W.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2865
54. Wishart, J.F.; Zhang, X.; Isied, S.S.; Potenza, J.A.; Schugar, H. J.; *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3179
55. Richardson, D.E.; Walker, D.D.; Sutton, J.E.; Hodgson, K.O.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2216
56. Shin, Y.K.; Szalda, D.J.; Brunshwig, B.S.; Creutz, C.; Sutin, N.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3190
57. a) Bottomley, F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2148. b) Bottomley, F.; Crawford, J.R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1600
58. Recherche à l'aide de la base de données Cambridge Structural Database : Allen, F.H.; Kennard, O.; *Chemical Design Automation News*, **1993**, *8* (1), 1 et 31-37
59. Tfouni, E.; Ford, P.C.; *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 72
60. a) Zanella, A.W.; Ford, P.C.; *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 42 b) Anderes, B.; Lavallee, D.K.; *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 3724
61. Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1271
62. Kuehn, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 689
63. a) Taube, H.; *Pure & Appl. Chem.*, **1979**, *51*, 901. b) Bezerra, C.W.B.; da Silva, S.C.; Gambardella, M.T.P.; Santos, R.H.A.; Plicas, L.M.A.; Tfouni, E.; Franco, D.W.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5660
64. Clarke, R.E.; Ford, P.C.; *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 227
65. a) Drago, R.S.; Ferris, D.C.; Wong, N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8953. b) Drago, R.S.; Wong, N.; Ferris, D.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1970
66. a) McGarvey, B.R.; *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *170*, 75 b) Rieger, P.H.; *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *135/136*, 203
67. Bélanger-Gariépy, F.; *Mémoire de maîtrise*, Université de Montréal, **1981**
68. Templeton, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4906
69. Nishimura, H.; Matsuzawa, H.; Togano, T.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; Bottomley, F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 137
70. Miller, F.A.; Wilkins, C.H.; *Anal. Chem.*, **1952**, *24*, 1253

71. Souček, J.; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **1962**, *27*, 960
72. Lewis, J.; Mabbs, F.E.; Walton, R.A.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1366
73. Lavalley, D.K.; Baughman, M.D.; Phillips, M.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 718
74. Raichart, D.W.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 999
75. a) Pearson, C.; Beauchamp, A.L.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *237*, 13. b) Pearson, C.; Beauchamp, A.L.; *Can. J. Chem.*, **1997**, *75*, 220
76. Conry, R.R.; Mayer, J.M.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4862
77. Endo, A.; Kajitani, M.; Mukaida, M.; Shimizu, K.; Satô, G.P.; *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *150*, 25
78. Alessio, E.; Balducci, G.; Calligaris, M.; Attia, W.M.; Mestroni, G.; *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 609
79. Aoyagi, K.; Yukawa, Y.; Shimizu, K.; Mukaida, M.; Takeuchi, T.; Kakihana, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 1493
80. Nagao, H.; Aoyagi, K.; Yukawa, Y.; Howell, F.S.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, *60*, 3247
81. a) Kuber, A.; Nandor, H.; Hira, S.; Petrichko, R.; Von Riesen, D.D.; Timpson, C.; *Abstracts of Papers*, 221th National Meeting of the American Chemical Society, San Diego, CA, avril 2001, American Chemical Society, Washington, D.C., **2001**, INOR 362. b) Coe, B.J.; Meyer, T.J.; White, P.S.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 593
82. Duff, C.M.; Heath, G.A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2401

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier le professeur André L. Beauchamp, mon directeur de recherche, qui m'a donné l'opportunité de travailler sur ce projet. Merci pour la liberté de décision que vous m'avez laissé tout au long du projet ainsi que pour votre sagesse. Merci au groupe Beauchamp pour la disponibilité de tout le monde et pour la bonne atmosphère de travail qui règne dans les bureaux et dans les labos.

Merci aussi à tous les collègues de l'aile A-600, présents et passés, pour les conseils, les discussions et la bonne humeur. Le dîner du vendredi est toujours un repas à ne pas manquer!

Je voudrais remercier Michel Simard, Francine Bélanger-Gariépy, Christian Tessier et Sébastien Fortin qui m'ont aidé, à un moment ou un autre, avec les expériences de diffraction des rayons X. Un merci spécial à Robert Mayer, Sylvie Bilodeau et Minh Tan Phan Viet pour leur aide lors de l'enregistrement des spectres RMN, surtout pour les expériences à température variable et sur le 600 MHz.

L'assistance du professeur Christian Reber a été particulièrement utile dans l'établissement d'une collaboration avec le Dr. Tregenna de l'Université de Berne pour la prise de spectres RPE à basse température. Peut-être que cette collaboration permettra un jour de mieux comprendre les subtilités de la RMN des composés paramagnétiques. Un grand merci aux gens du groupe Reber qui m'ont aidé dans la prise des spectres Raman et qui ont rendu leur spectromètre UV-visible disponible en quelques occasions.

Je veux remercier le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie (CRSNG) pour l'aide financière qui m'a été accordée dans le cadre de ce projet.

J'aimerais finalement remercier ma famille et plus particulièrement ma femme, Julie Girard, pour le soutien que vous m'avez accordé tout au long de ces deux ans. Merci également pour votre patience et vos encouragements. Enfin, je ne peux pas ne pas parler de Dieu, sans qui rien n'est possible, mais par qui tout existe et prend vie.

**ANNEXE A**

**Spectres Raman des complexes *mer*-[RuX<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]**

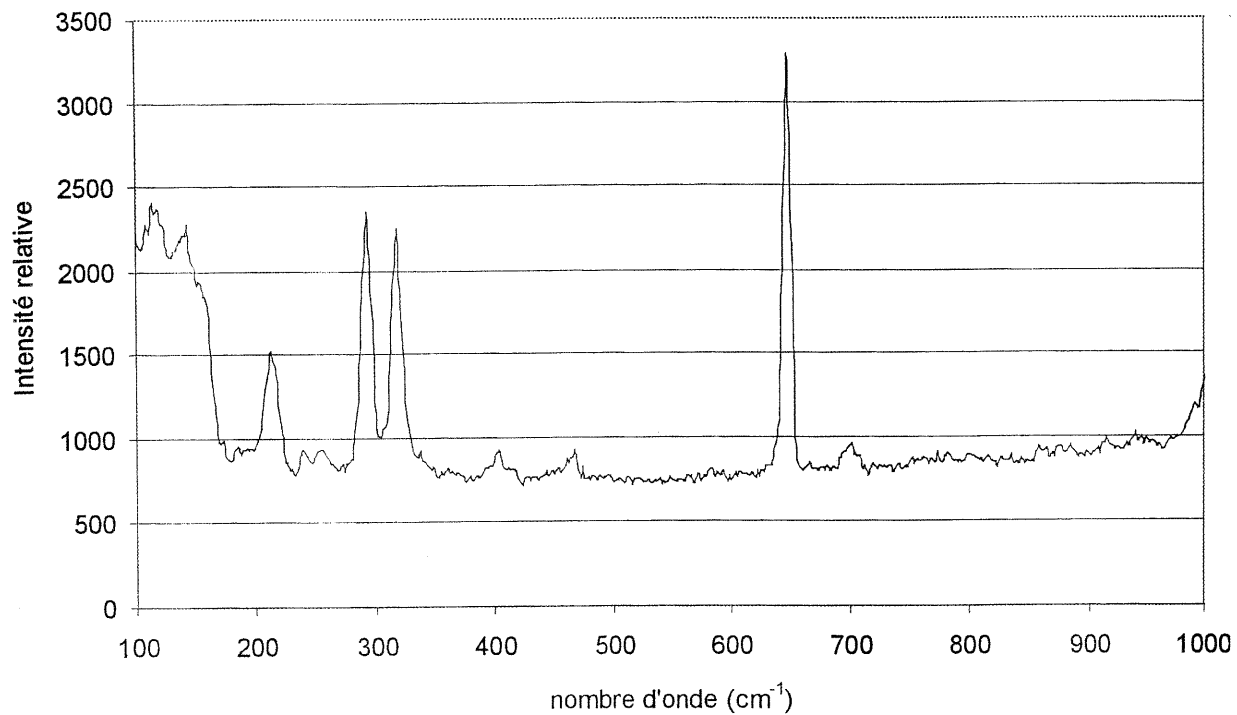


Figure A-1. Spectre Raman de  $mer-[RuCl_3(py)_3]$

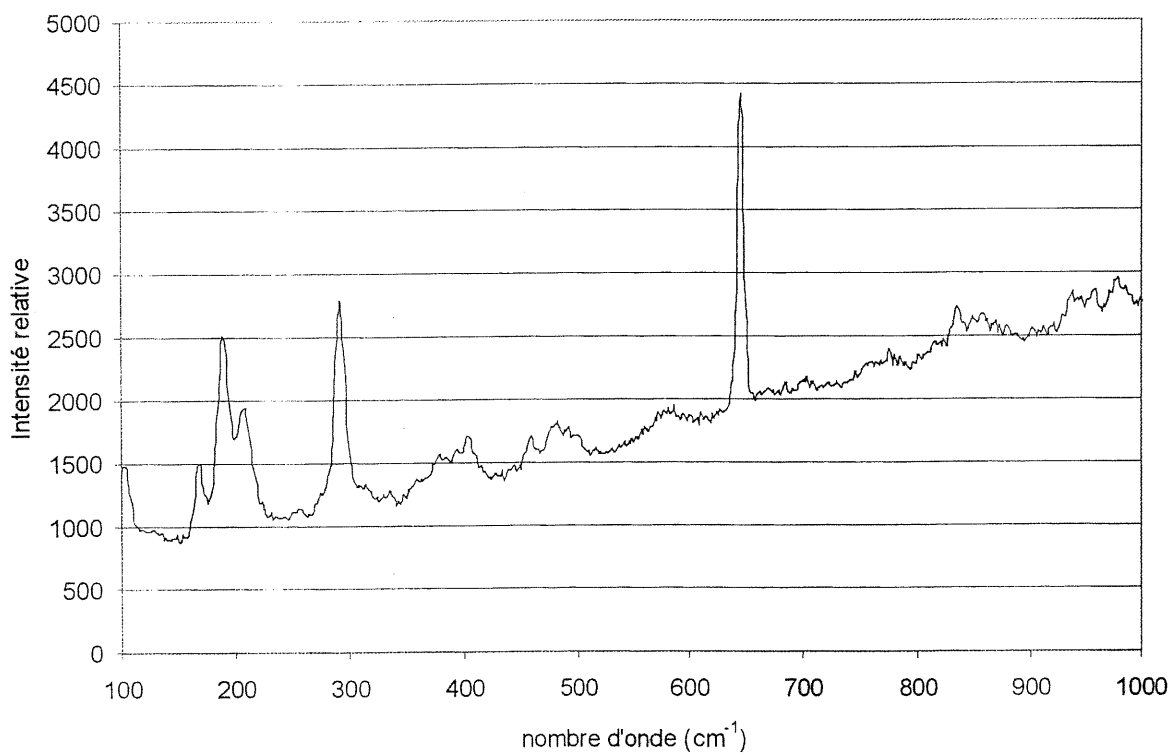


Figure A-2. Spectre Raman de  $mer-[RuBr_3(py)_3]$

## **ANNEXE B**

**Spectres UV-visible des complexes où  $Py = py$**

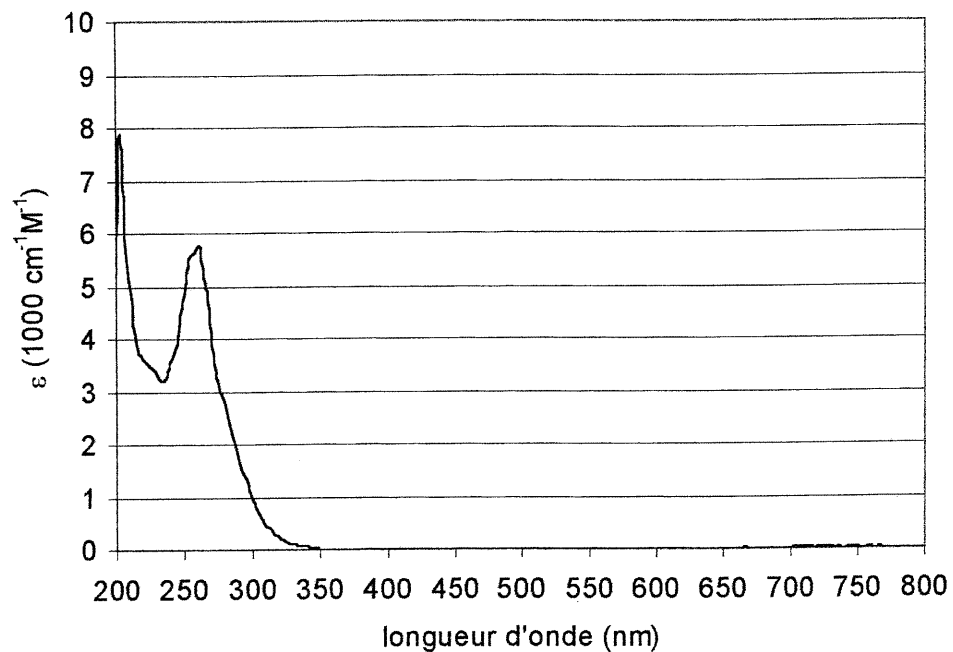


Figure B-1. Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{CO})]^{2+}$

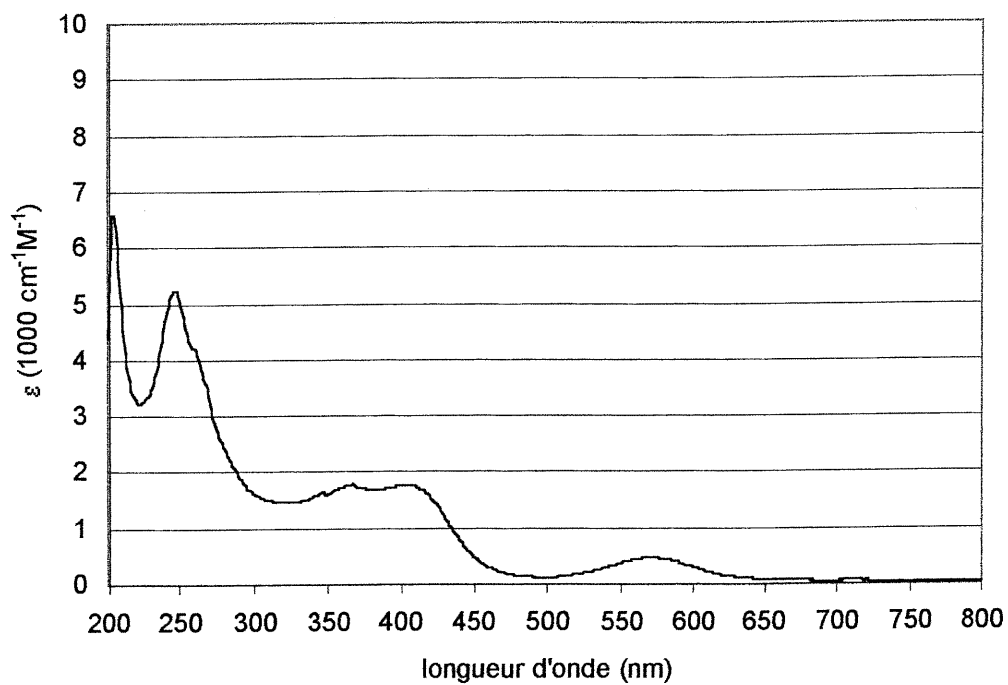
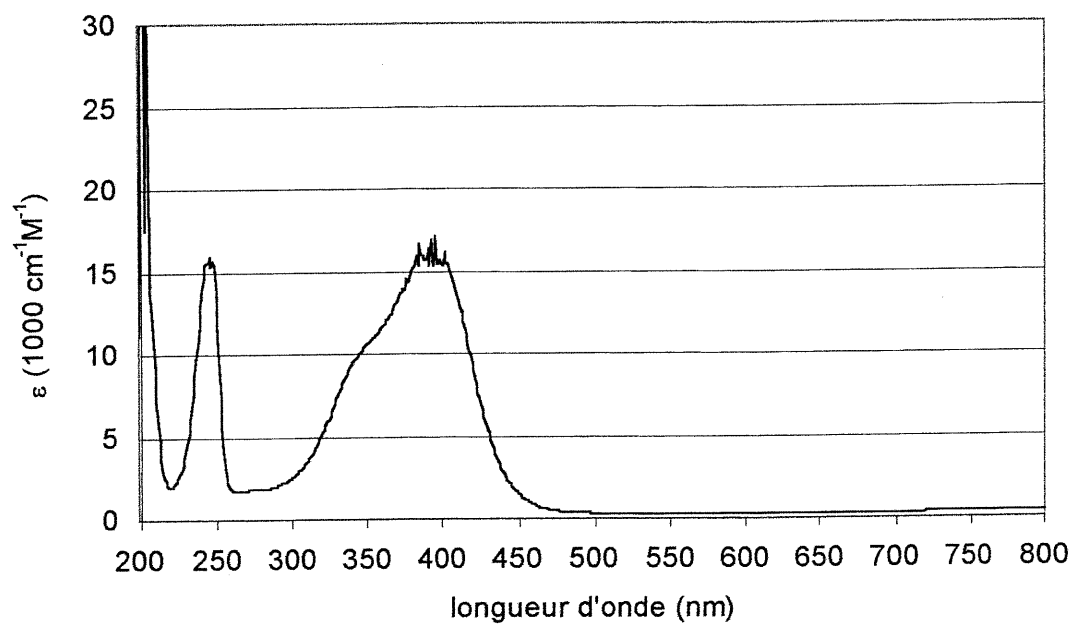
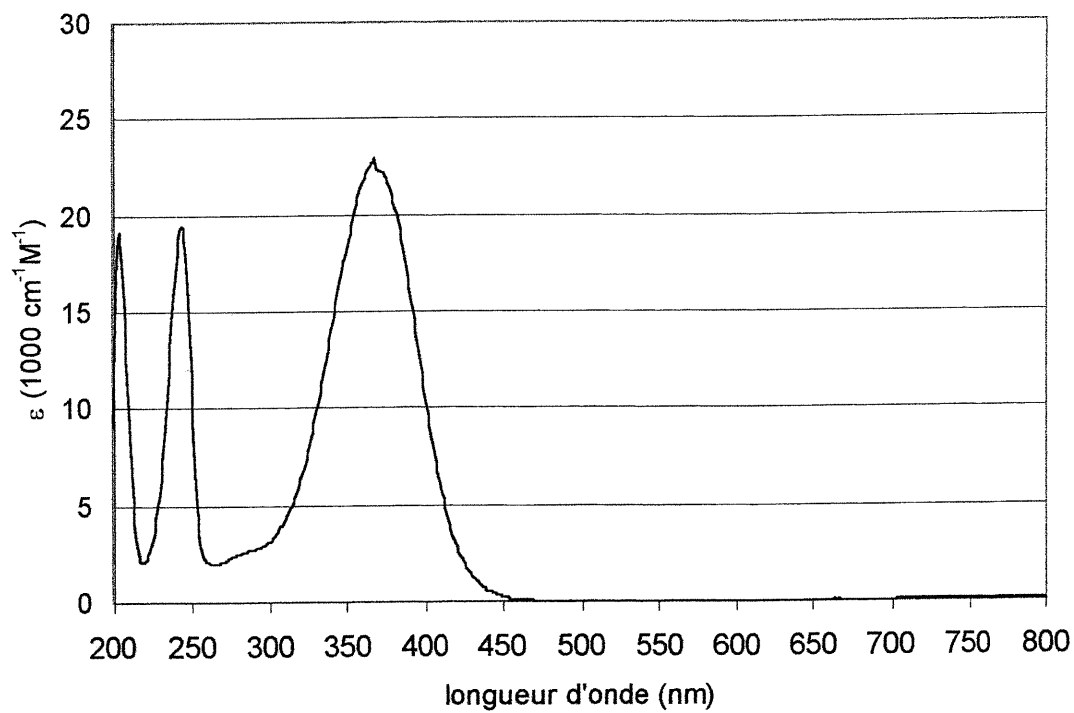


Figure B-2. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

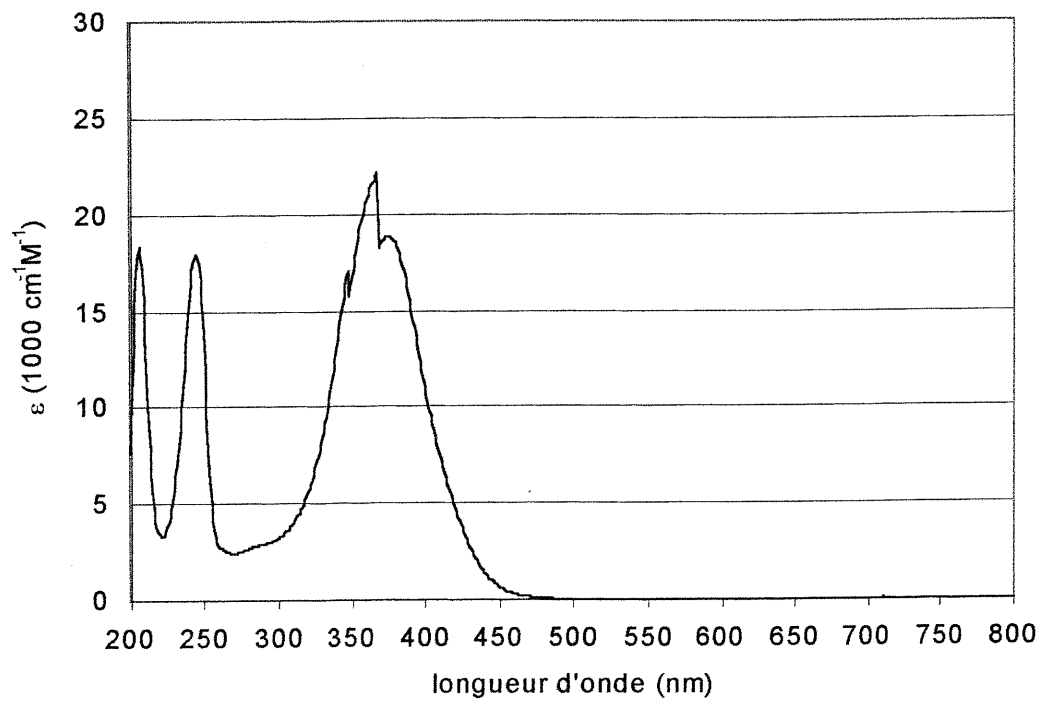


**Figure B-3.** Spectre UV-visible de *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{2+}$

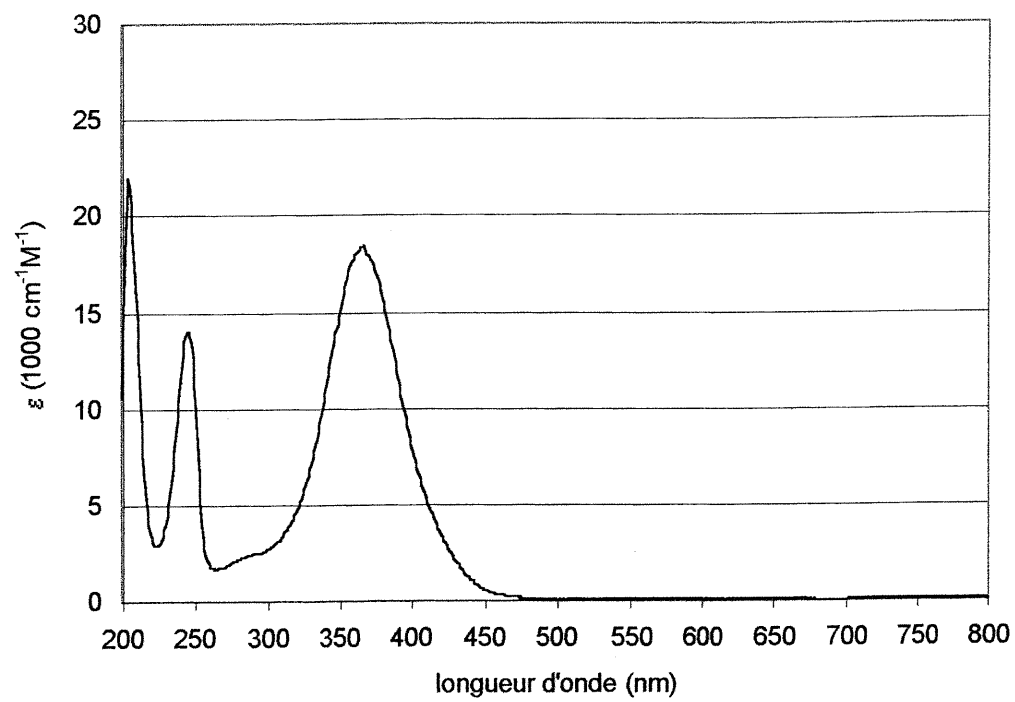


**Figure B-4.** Spectre UV-visible de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{2+}$

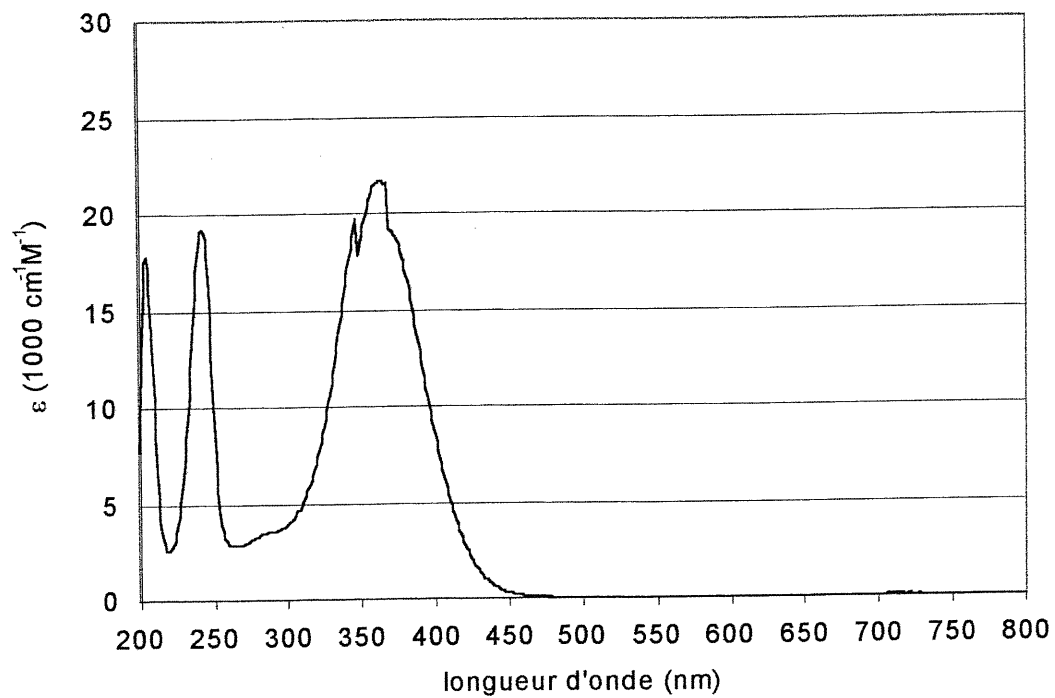




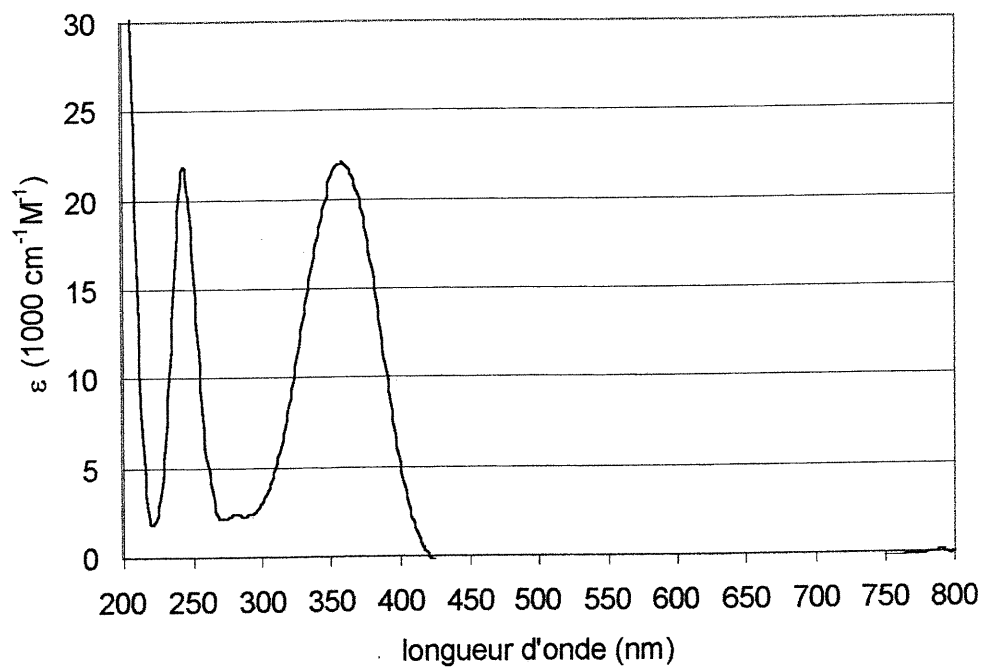
**Figure B-5.** Spectre UV-visible de  $trans-[RuCl(NH_3)(py)_4]^+$



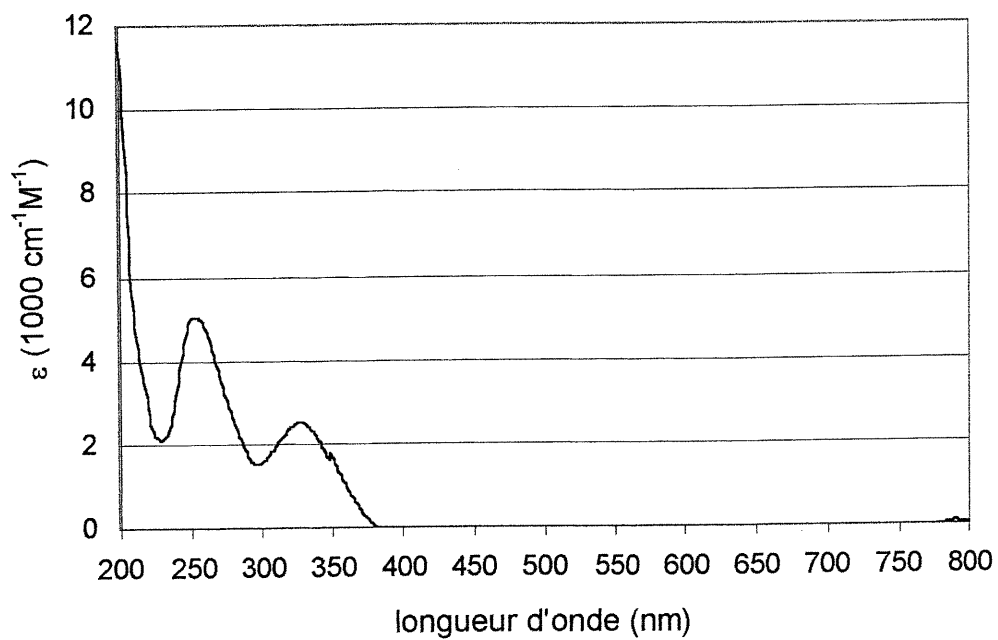
**Figure B-6.** Spectre UV-visible de  $trans-[RuBr(NH_3)(py)_4]^+$



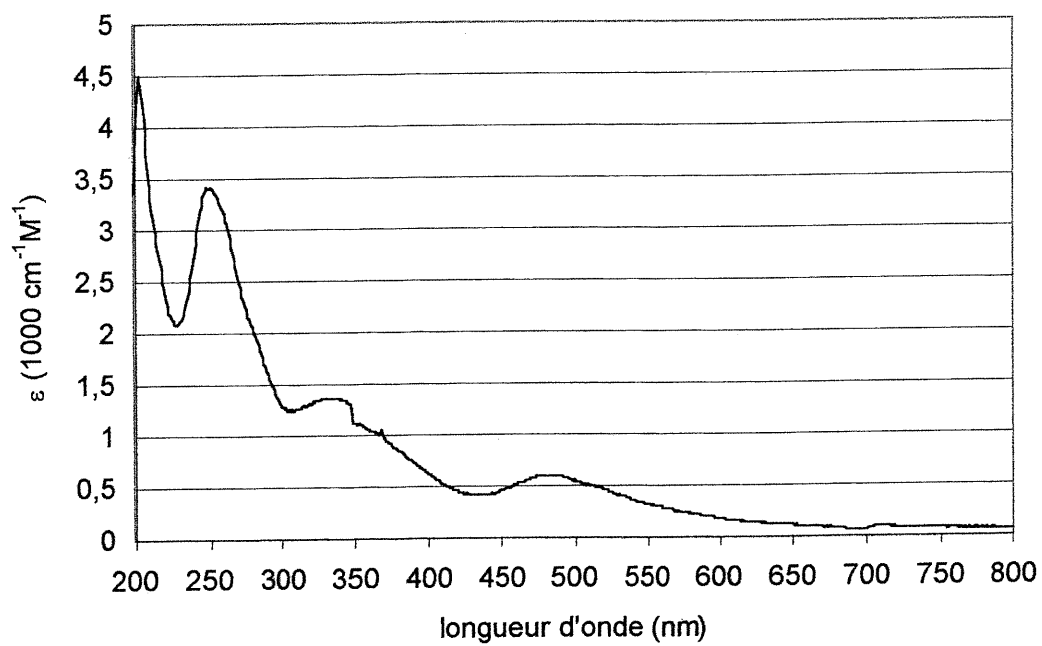
**Figure B-7.** Spectre UV-visible de  $\text{trans-[Ru(H}_2\text{O)(NH}_3\text{)(py)}_4\text{]}^{2+}$



**Figure B-8.** Spectre UV-visible de  $\text{trans-[Ru(NH}_3\text{)(py)}_5\text{]}^{2+}$



**Figure B-9.** Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{SO}_4)]^+$



**Figure B-10.** Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{F}]^{2+}$

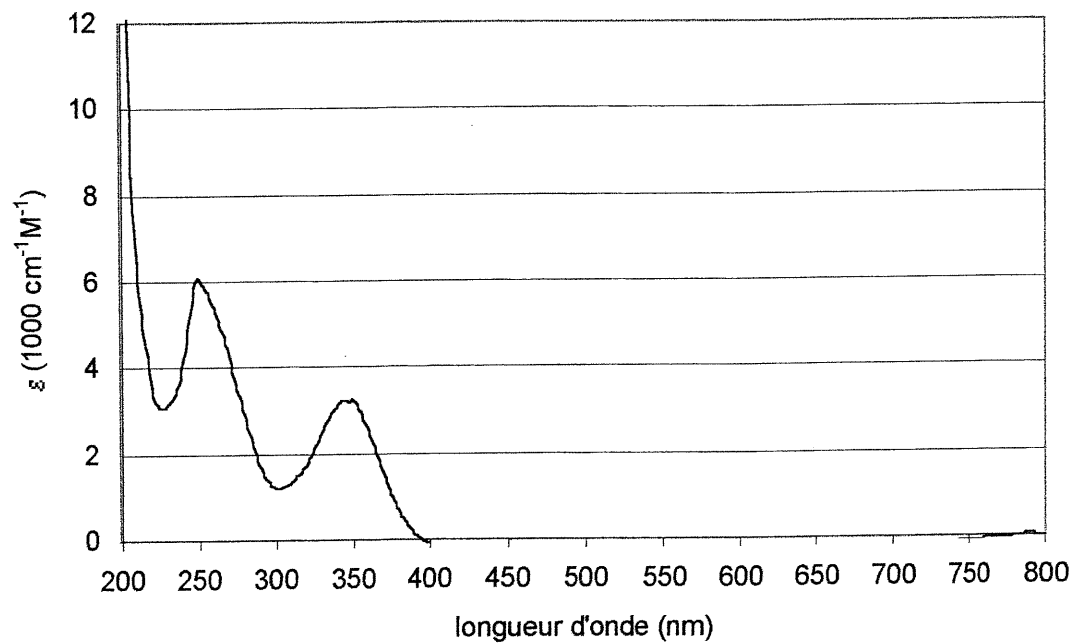


Figure B-11. Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Cl}]^{2+}$

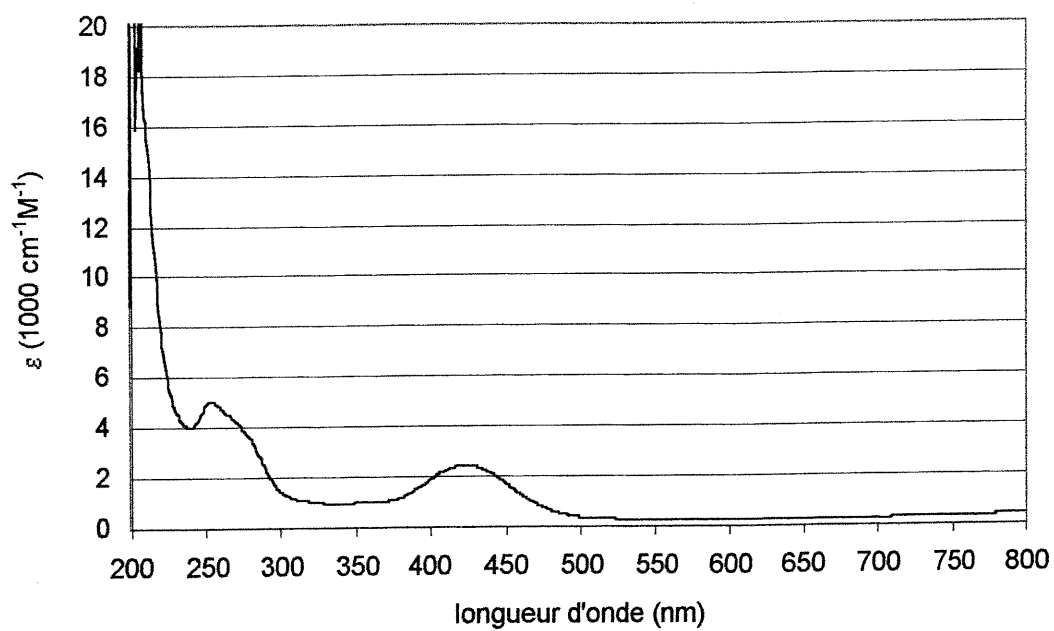


Figure B-12. Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Br}]^{2+}$

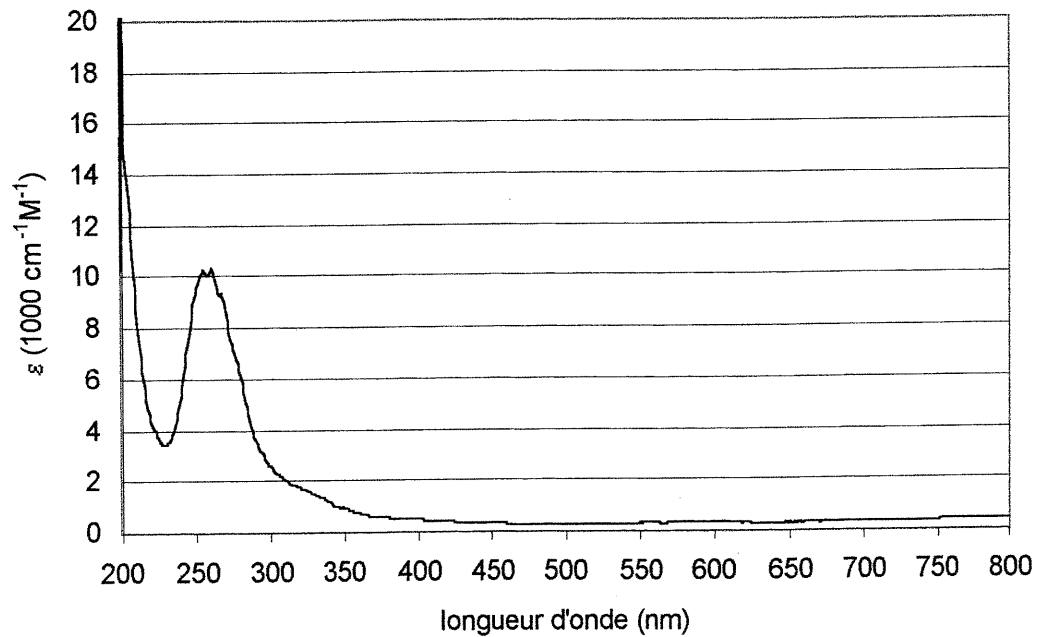


Figure B-13. Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$

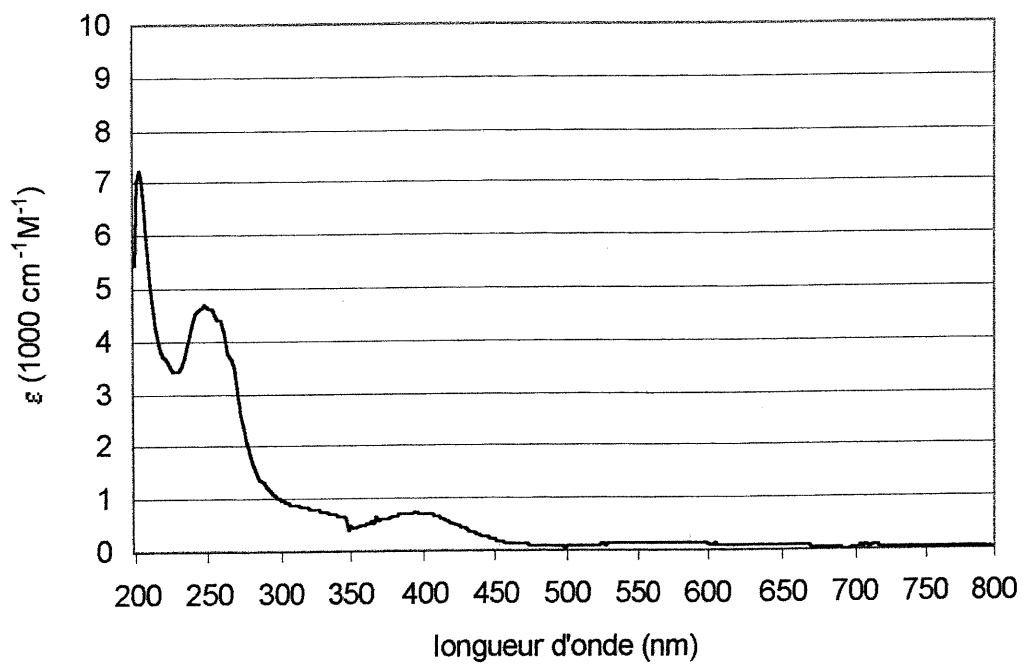


Figure B-14. Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{MeCN})]^{3+}$

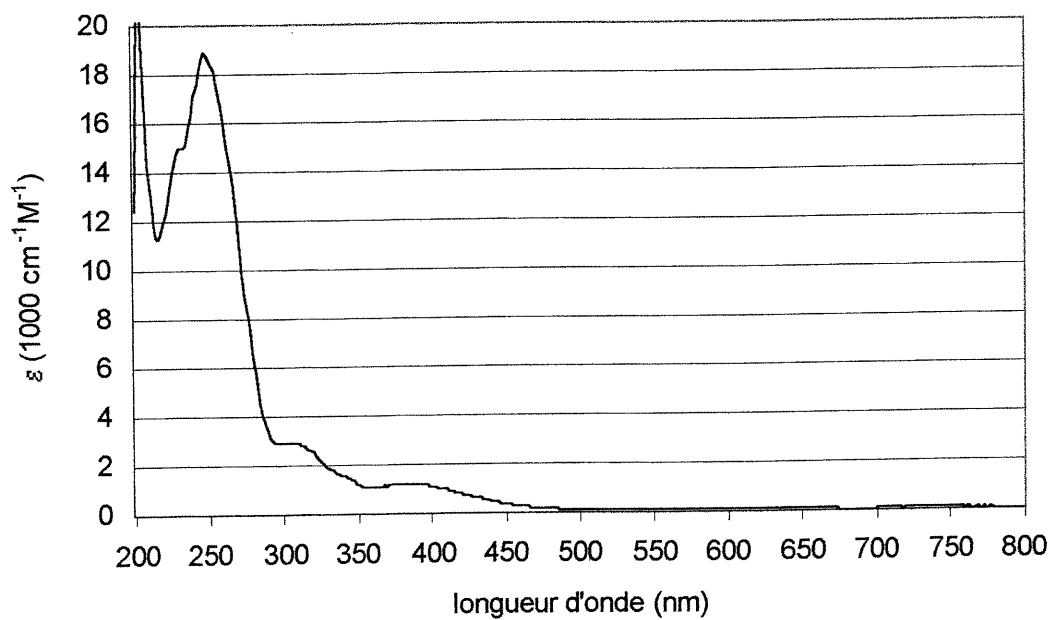


Figure B-15. Spectre UV-visible de  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{BzCN})]^{3+}$

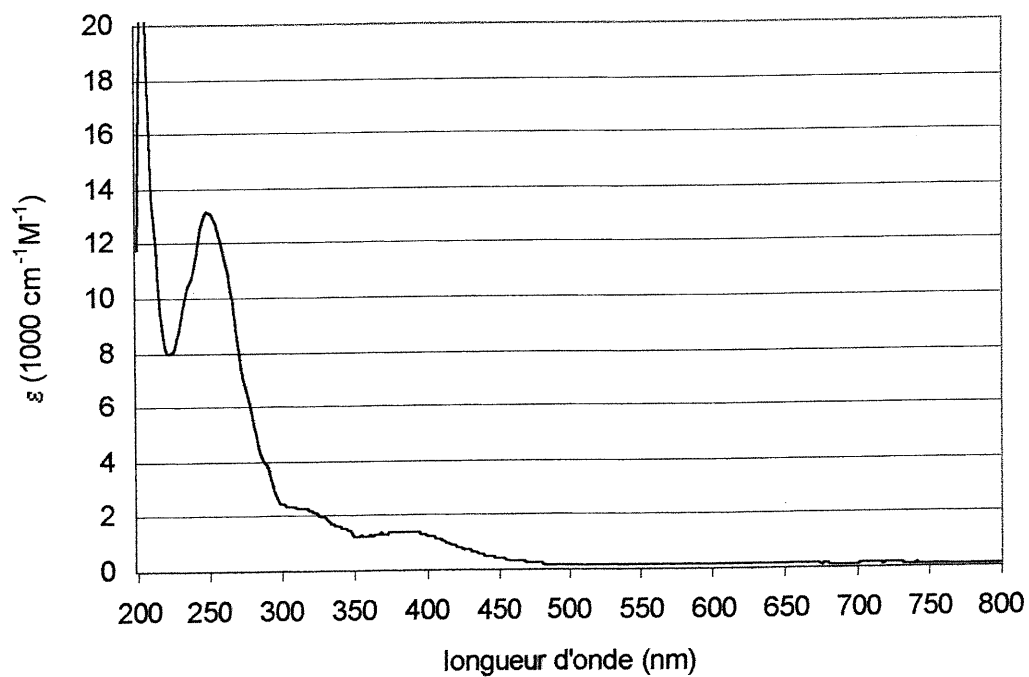


Figure B-16. Spectre UV-visible de  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(3\text{-MeBzCN})]^{3+}$

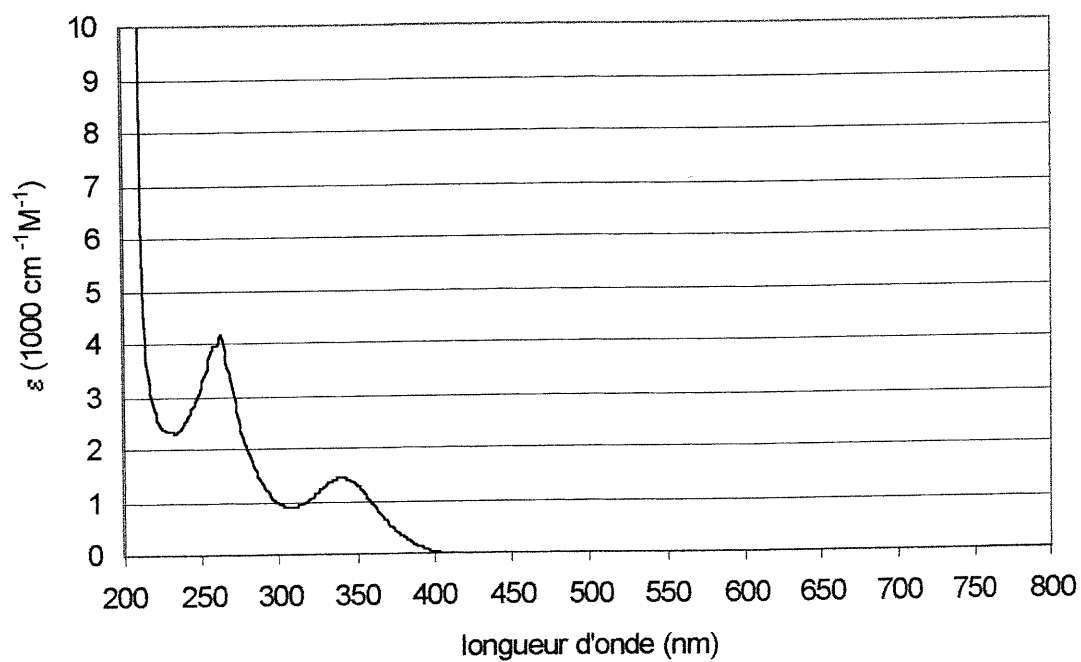


Figure B-17. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Cl}]^{2+}$

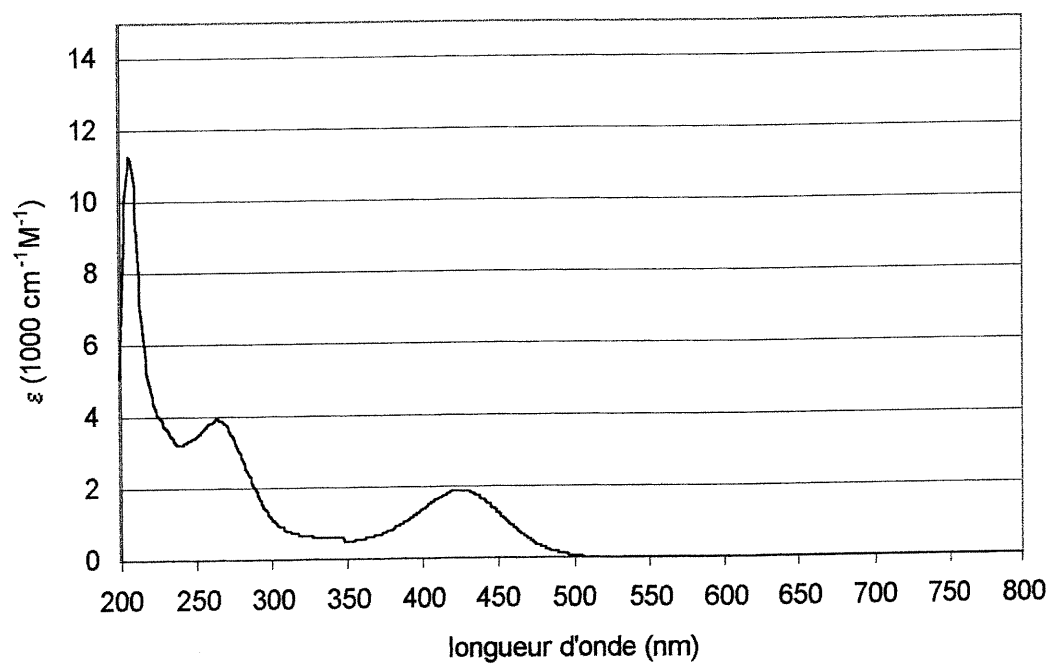


Figure B-18. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Br}]^{2+}$

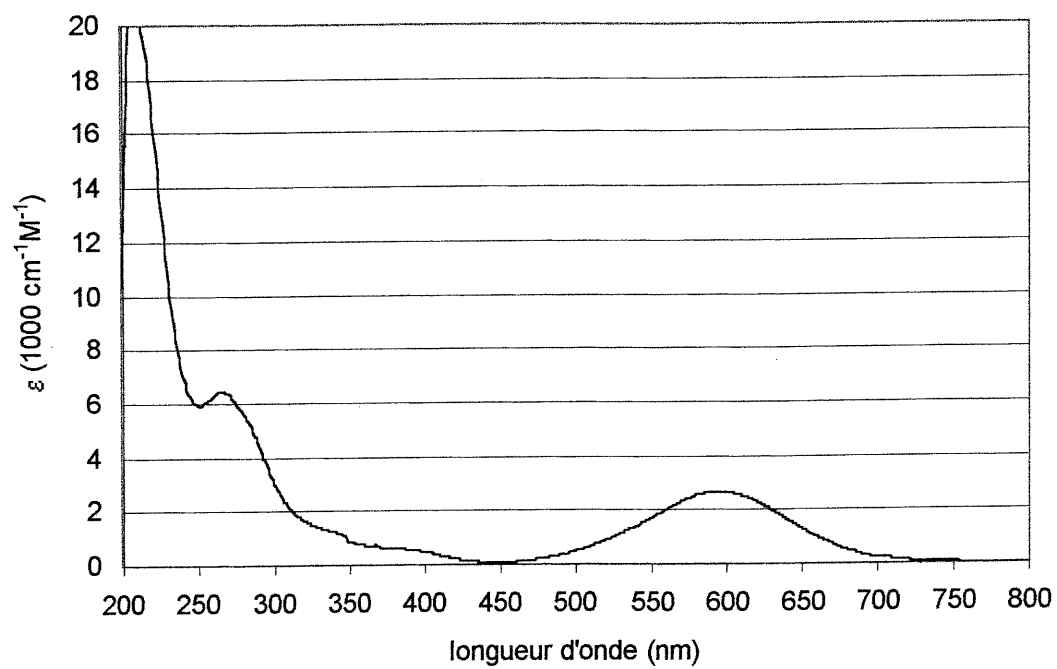


Figure B-19. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{I}]^{2+}$

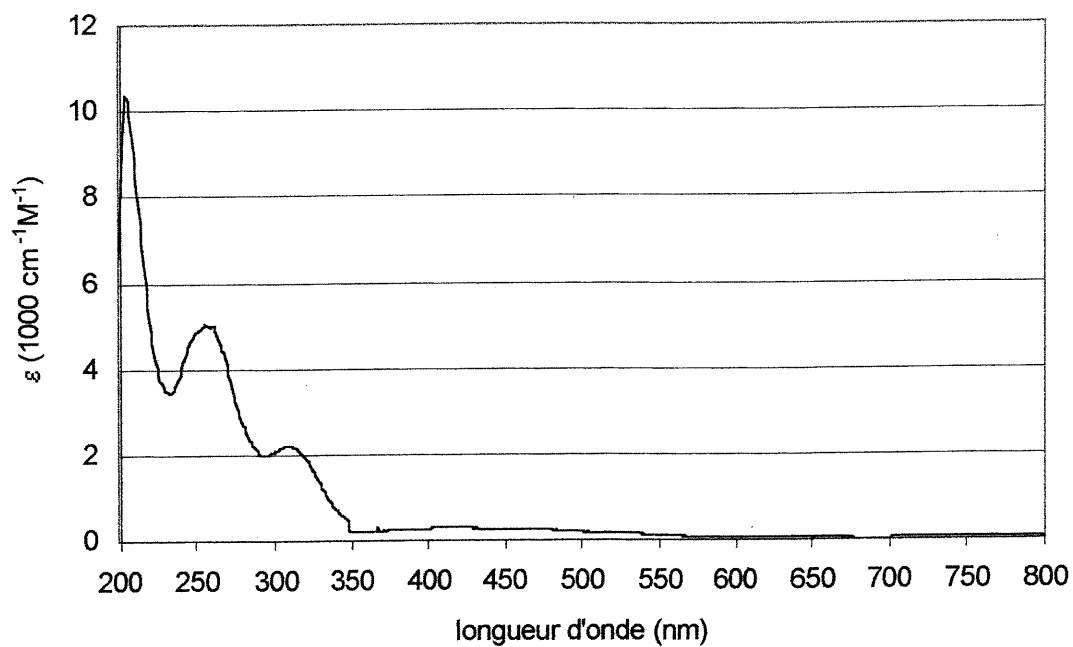


Figure B-20. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Im})]^{3+}$



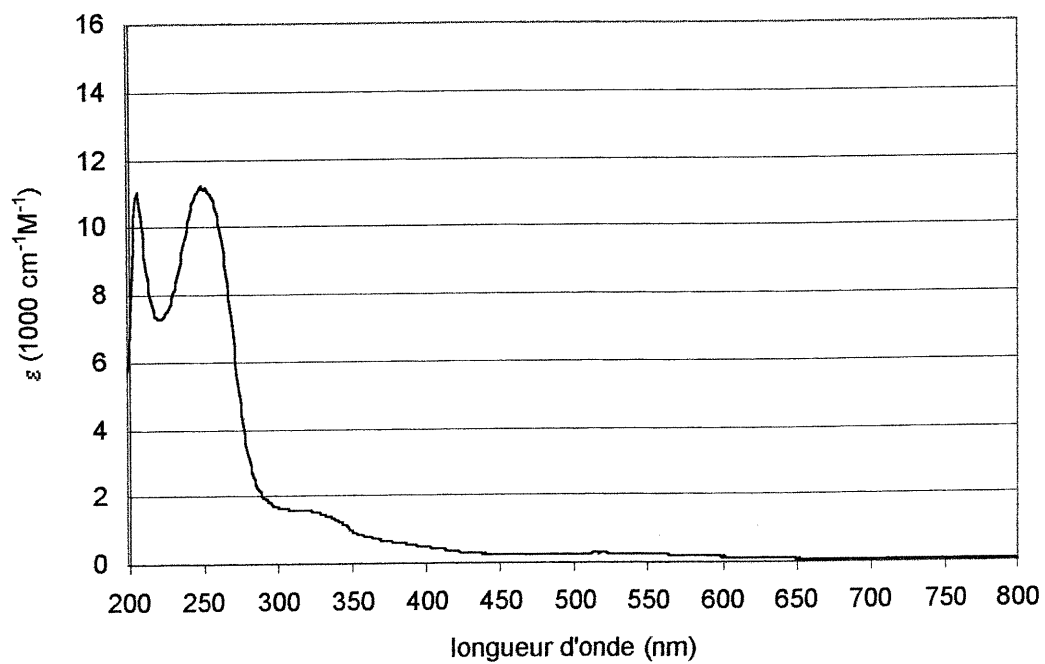


Figure B-21. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Hyp})]^{3+}$

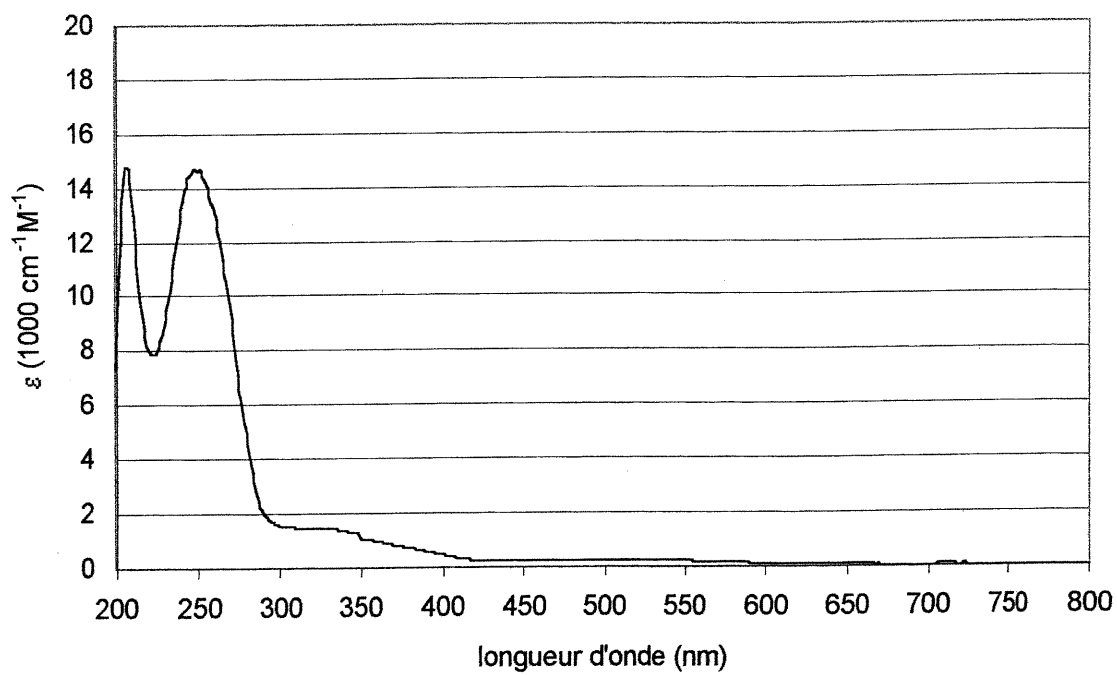


Figure B-22. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Ino})]^{3+}$

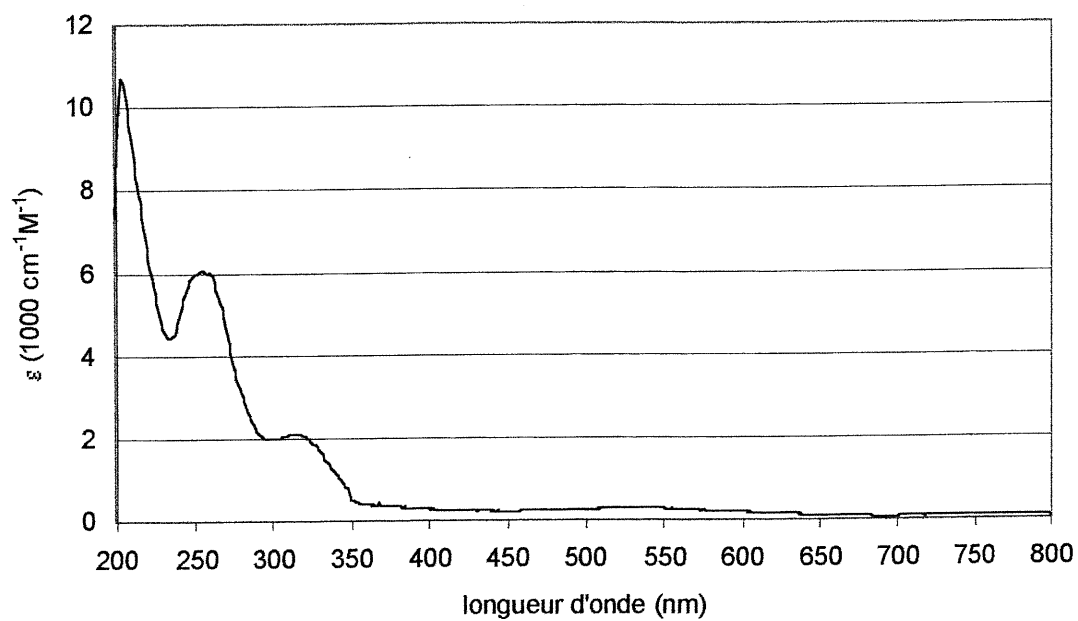


Figure B-23. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(5\text{-MeIm})]^{3+}$

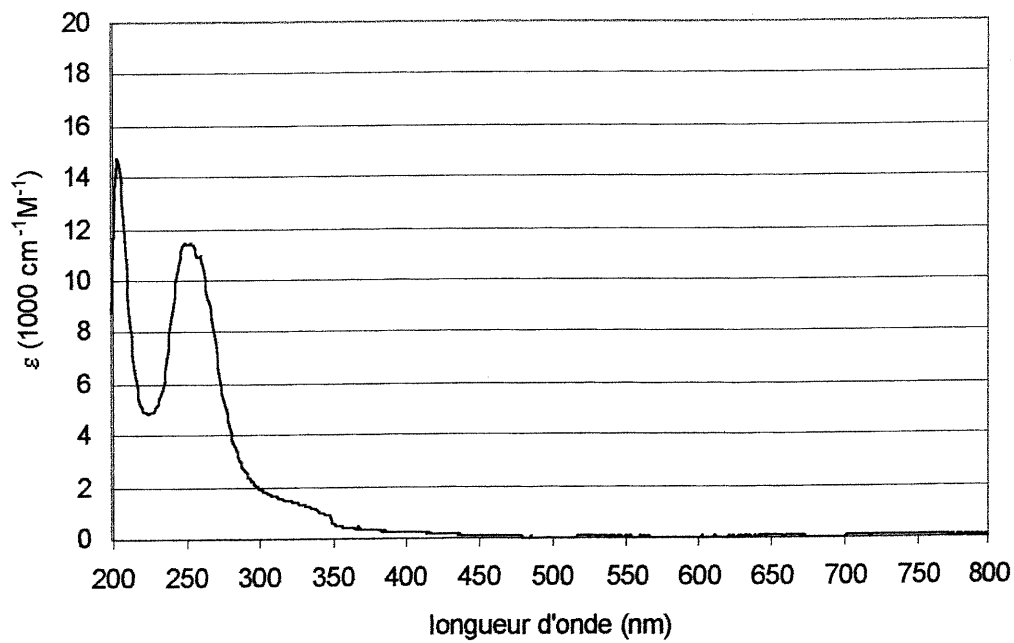
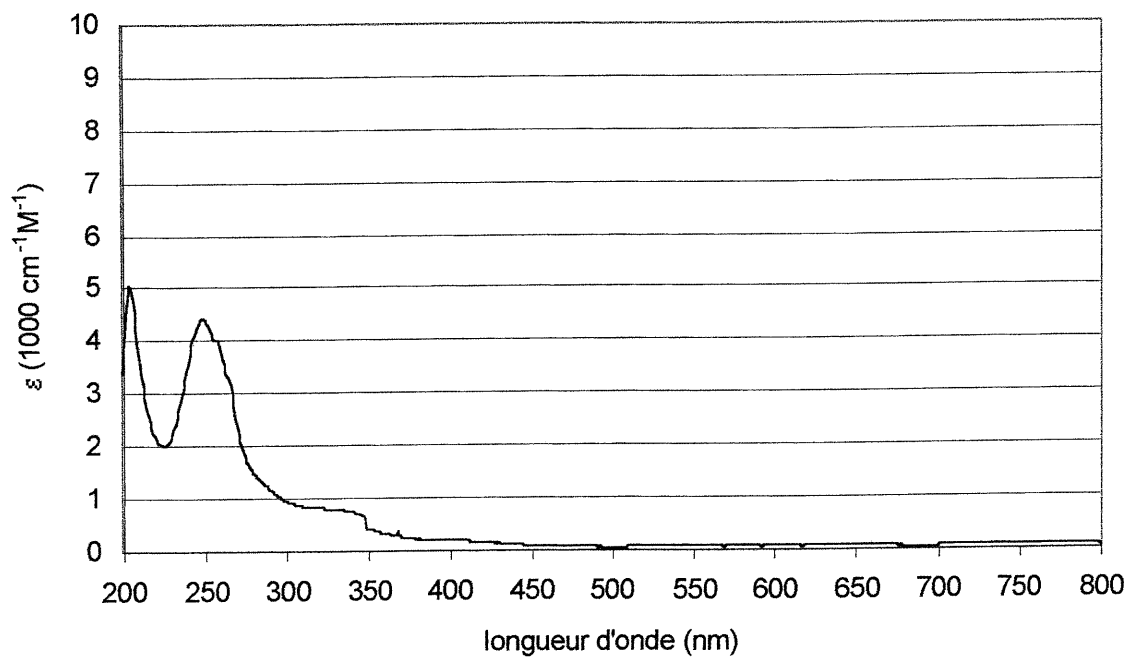
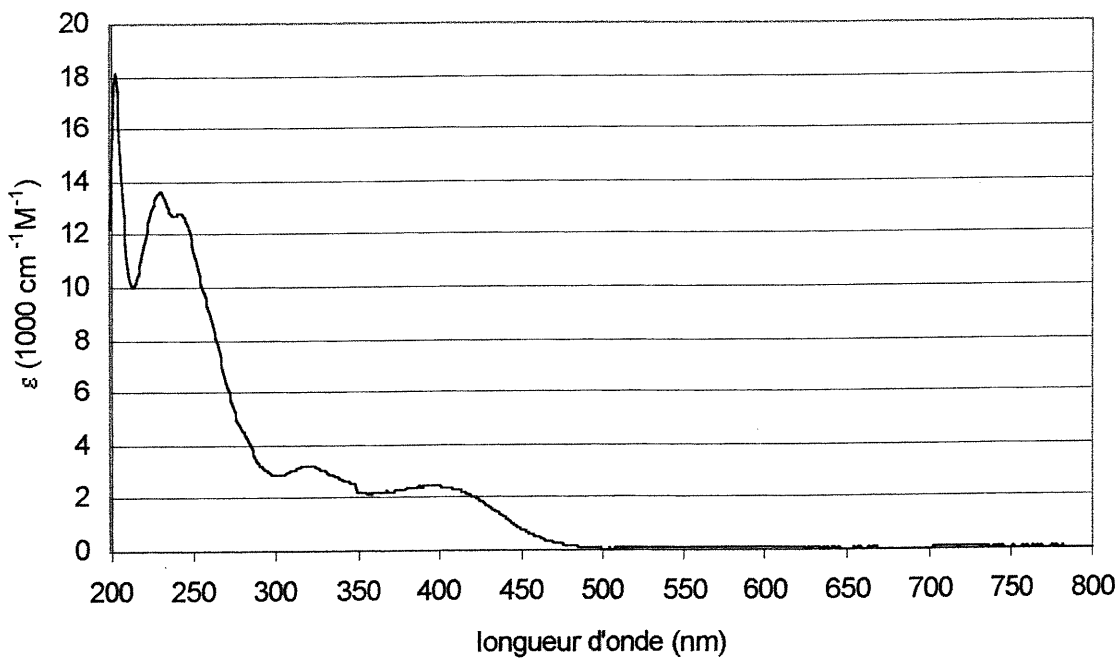


Figure B-24. Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$



**Figure B-25.** Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{MeCN})]^{3+}$



**Figure B-26.** Spectre UV-visible de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{BzCN})]^{3+}$

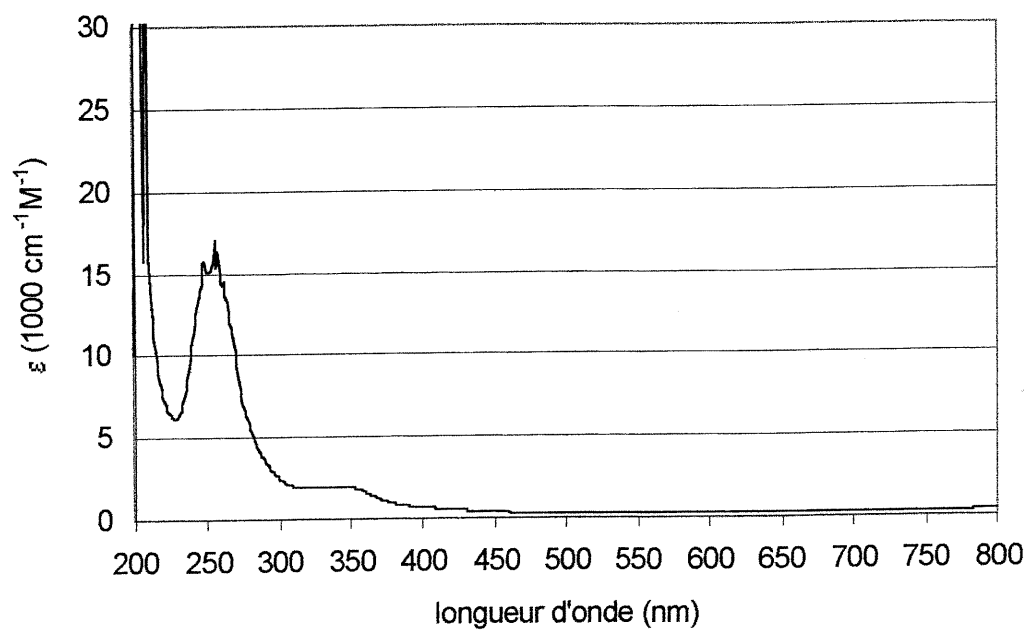


Figure B-27. Spectre UV-visible de  $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$

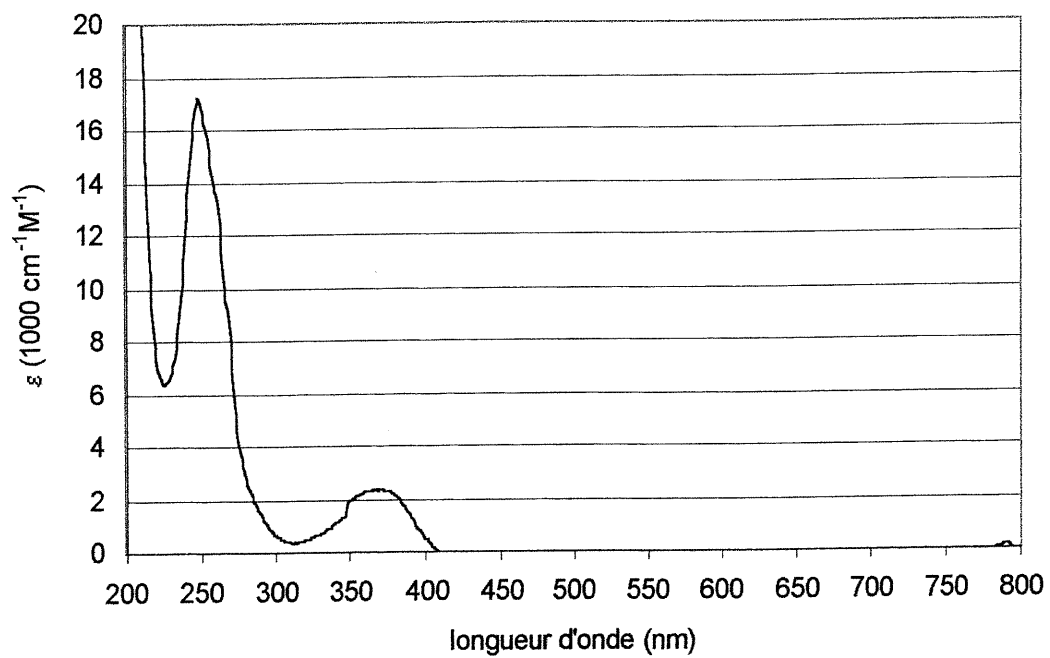


Figure B-28. Spectre UV-visible de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{3+}$

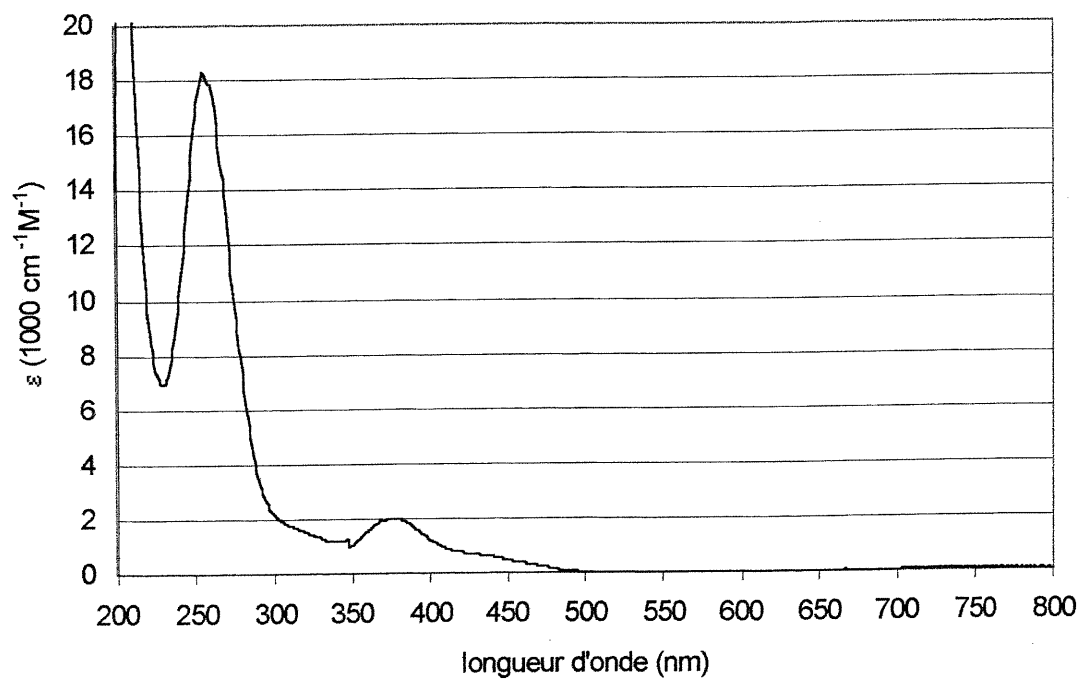


Figure B-29. Spectre UV-visible de  $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$

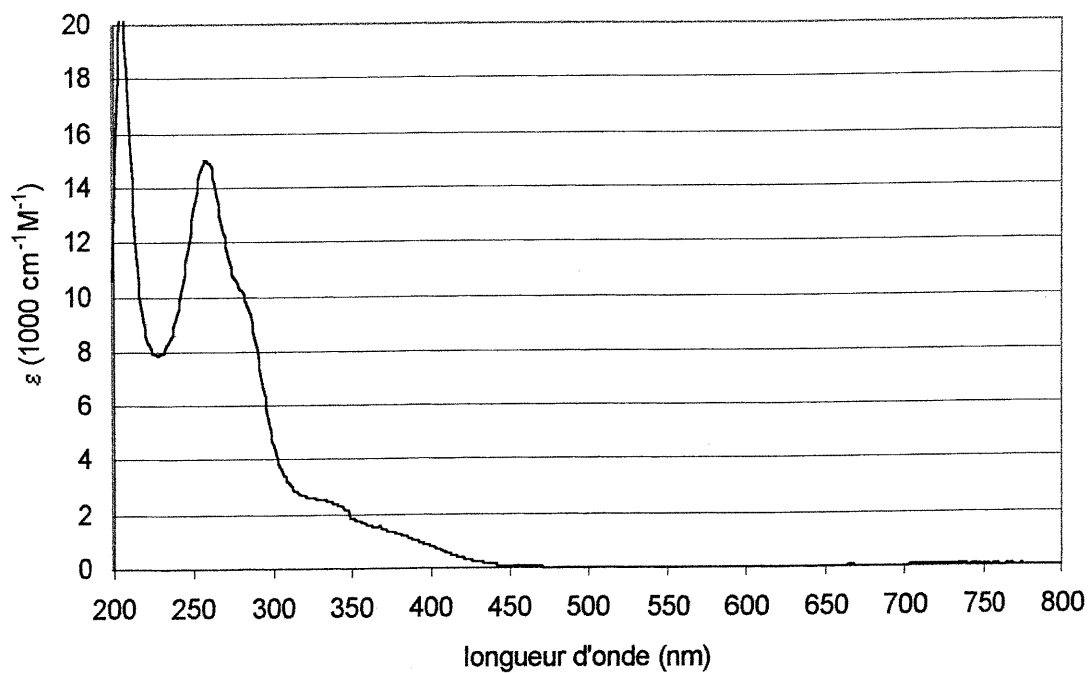


Figure B-30. Spectre UV-visible de  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{3+}$

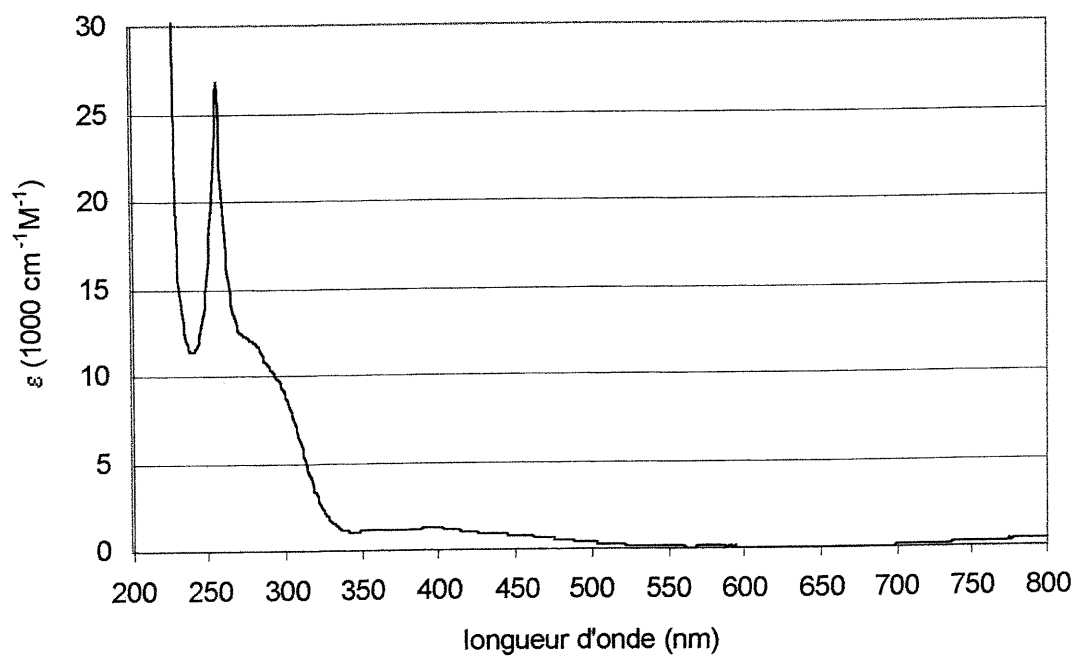


Figure B-31. Spectre UV-visible de  $mer-[RuCl_3(n-PrSPh)_3]$  dans EtOH

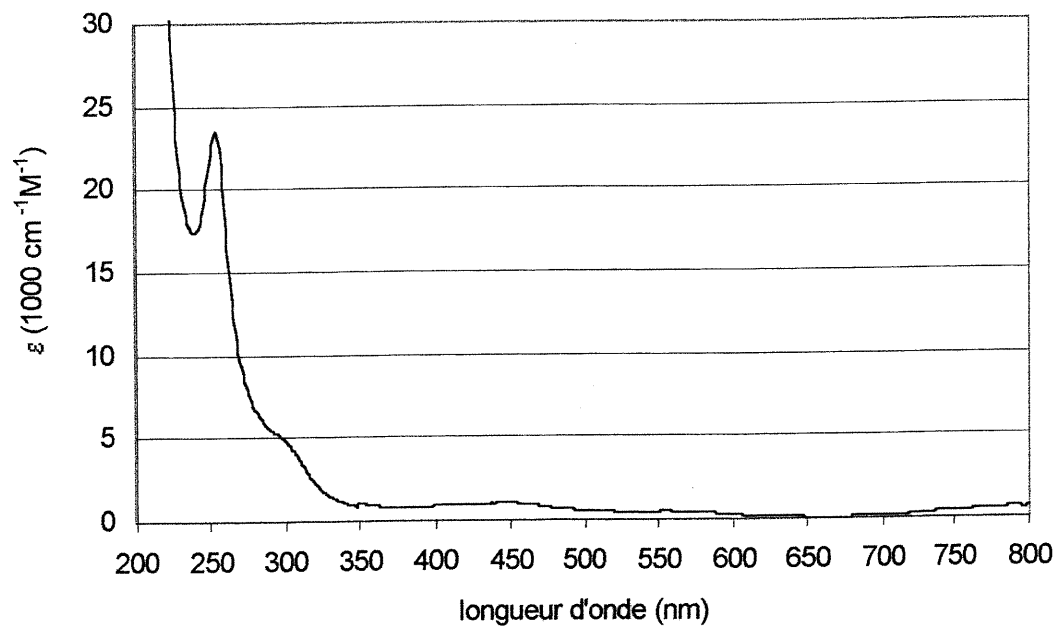
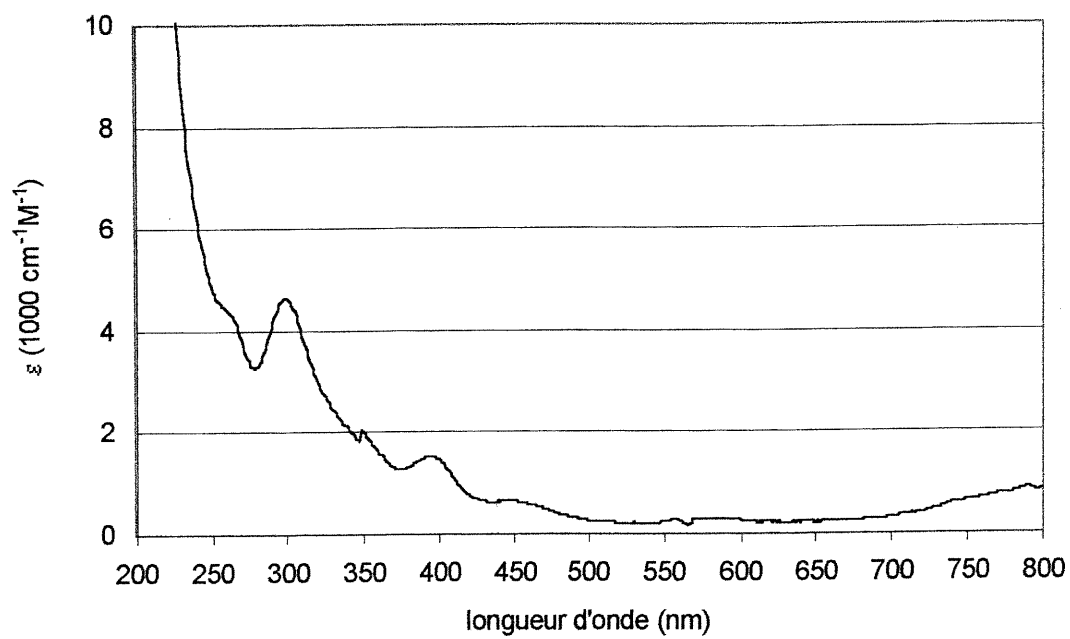
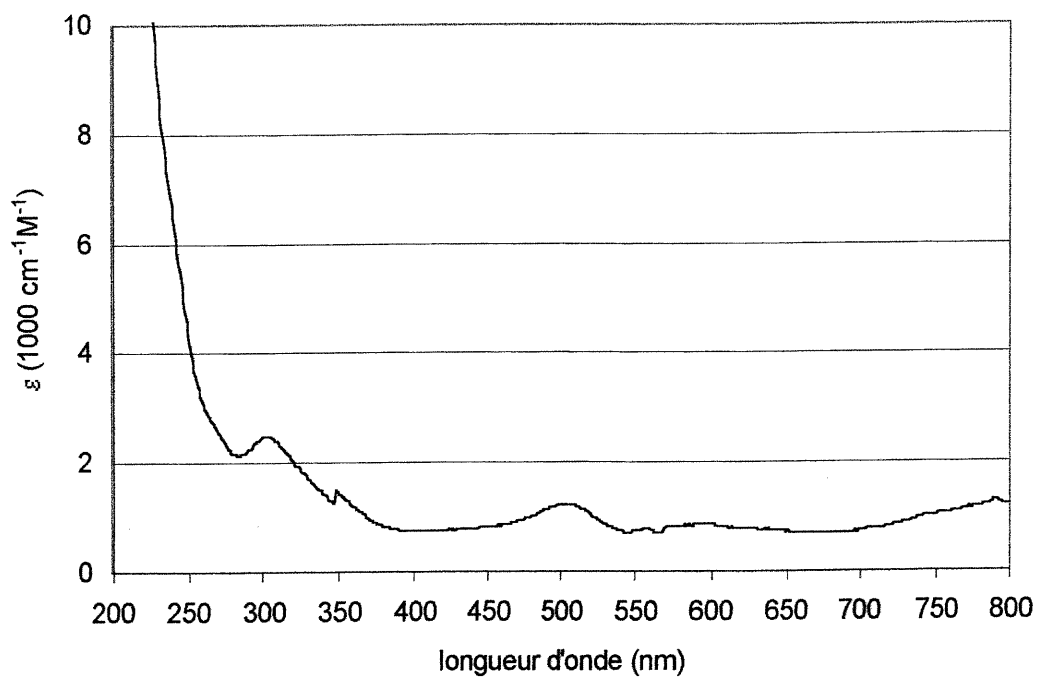


Figure B-32. Spectre UV-visible de  $mer-[RuBr_3(n-PrSPh)_3]$  dans EtOH



**Figure B-33.** Spectre UV-visible de  $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$  dans EtOH



**Figure B-34.** Spectre UV-visible de  $mer\text{-}[\text{RuBr}_3(\text{py})_3]$  dans EtOH

## ANNEXE C

Spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes où Py = py dans  $\text{D}_2\text{O}$



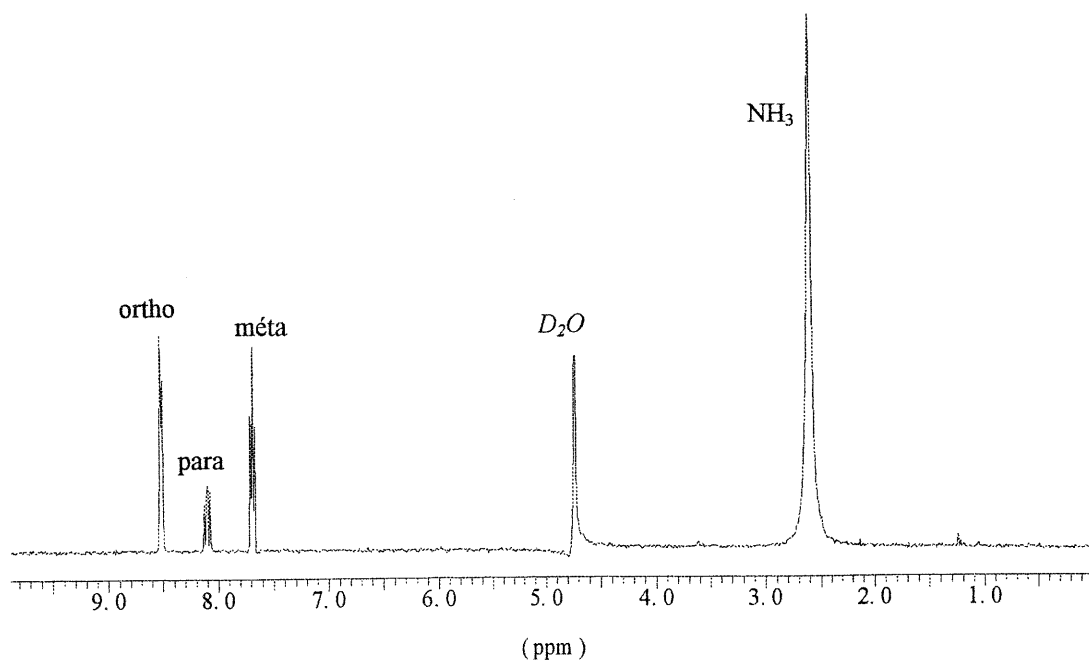


Figure C-1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{CO})]^{2+}$

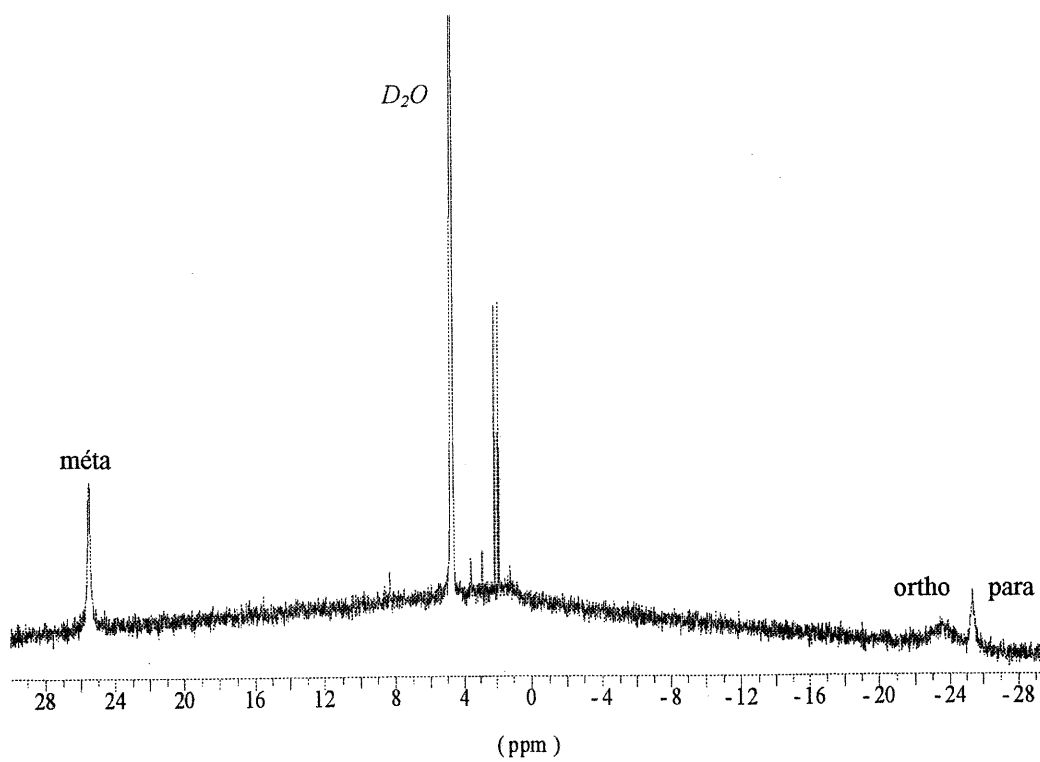


Figure C-2. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{SO}_4)]^+$

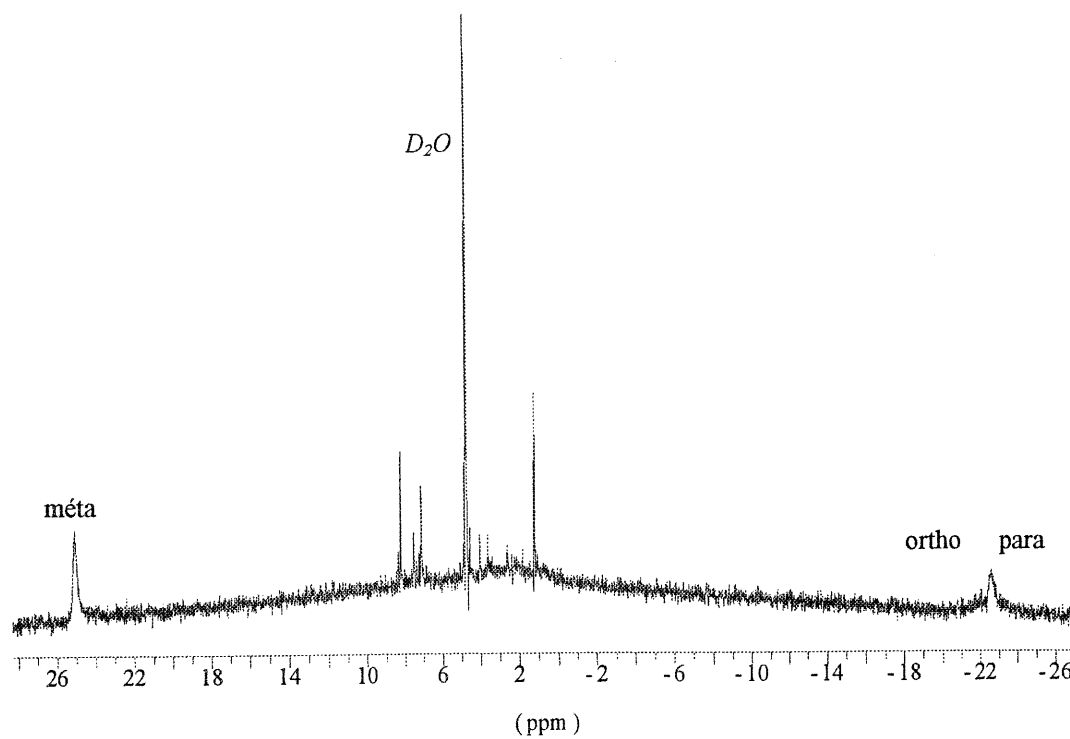


Figure C-3. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{OH})]^{2+}$

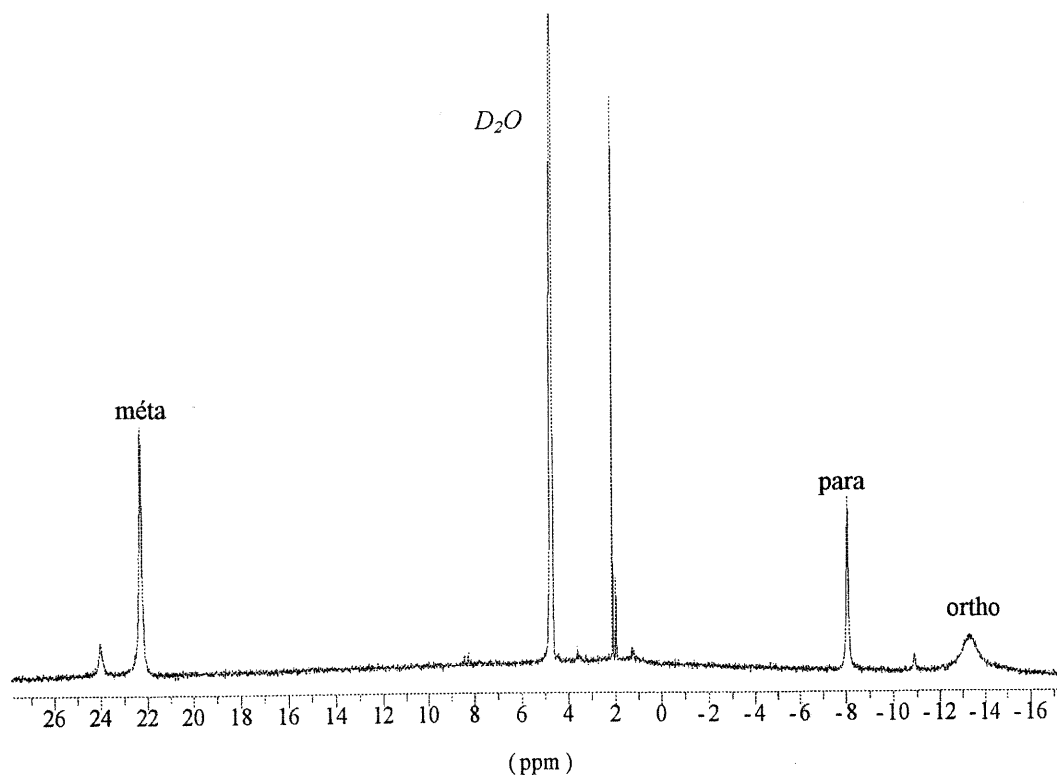


Figure C-4. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Br}]^{2+}$

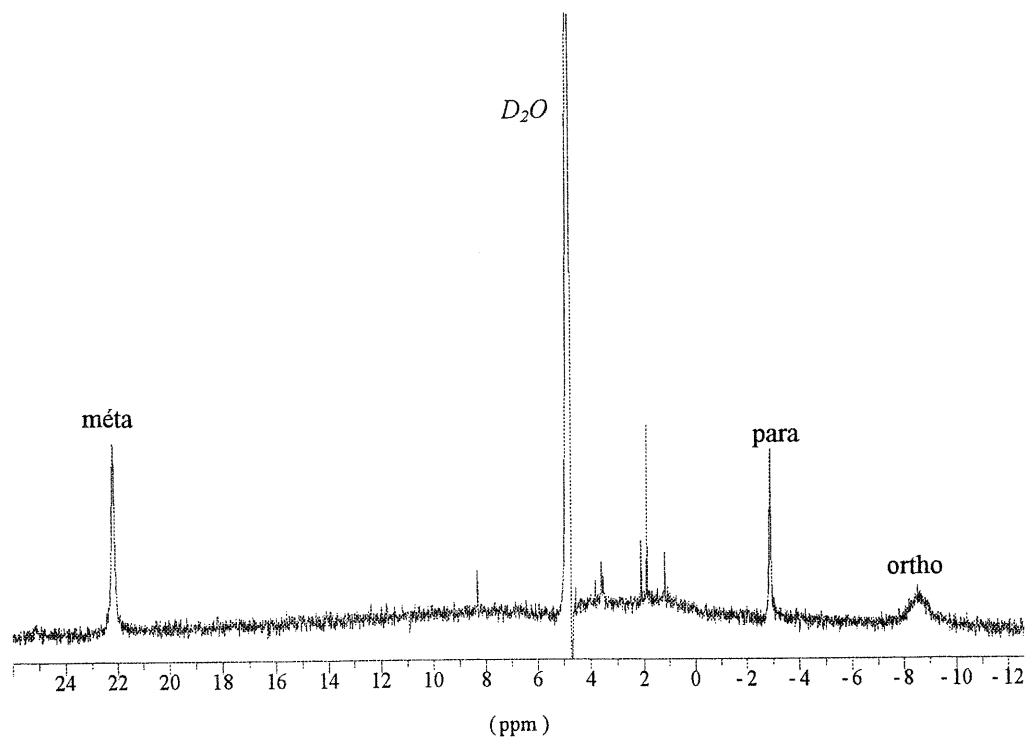


Figure C-5. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{I}]^{2+}$

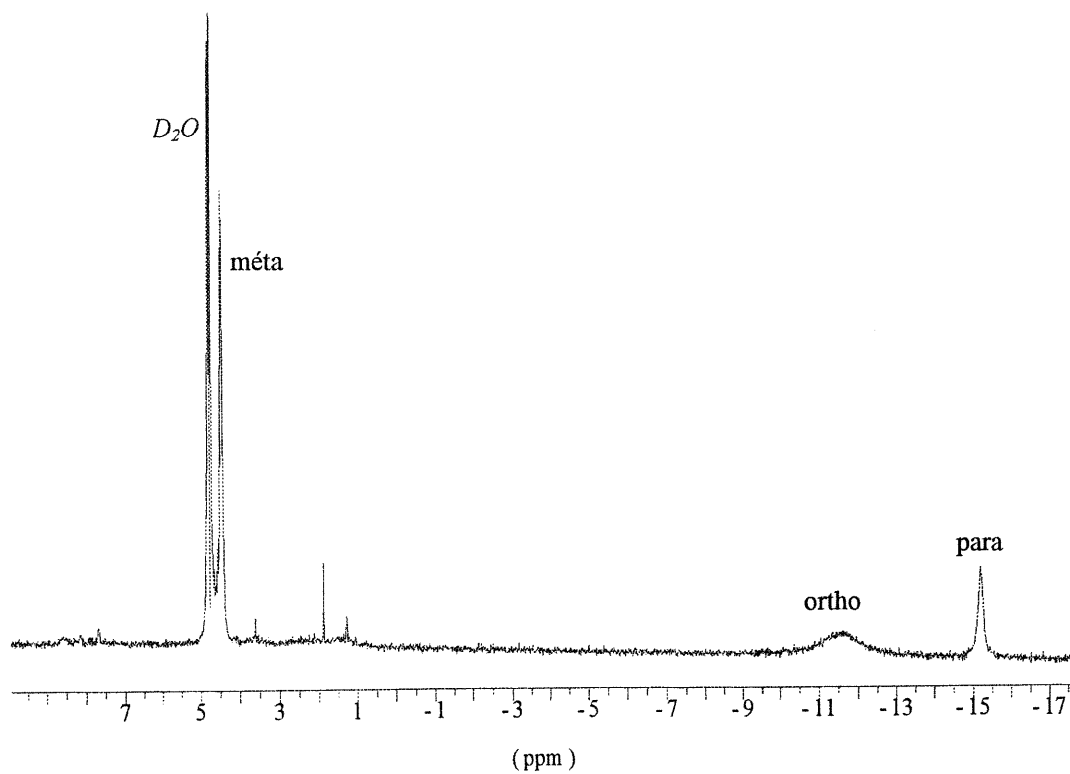


Figure C-6. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$

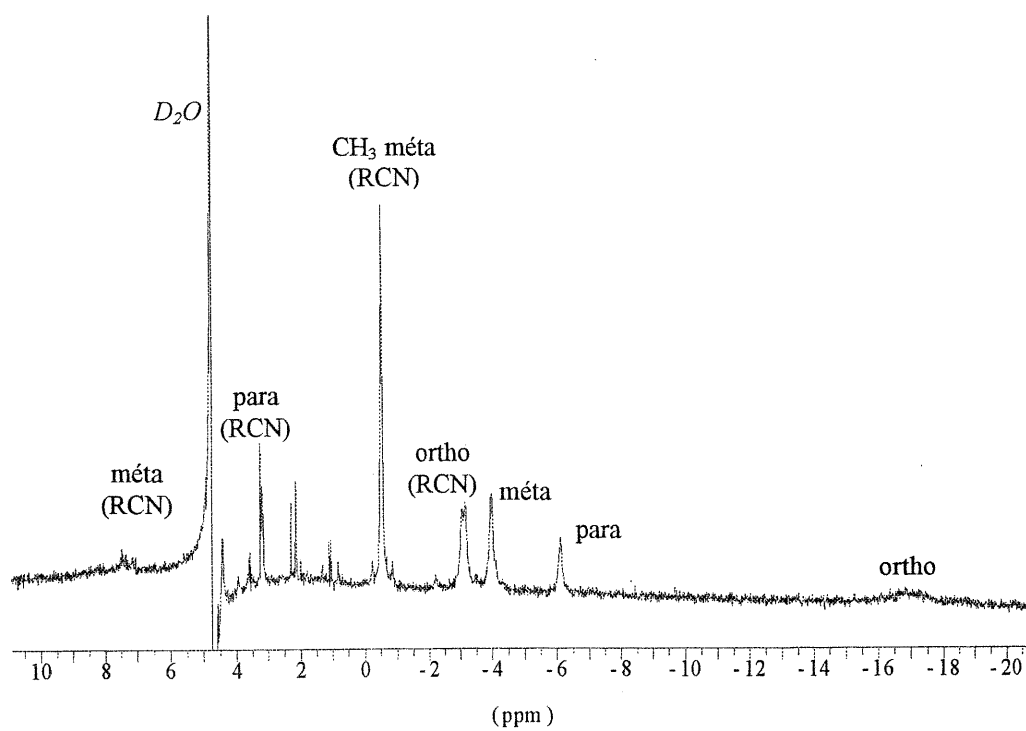


Figure C-7. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(3\text{-MeBzCN})]^{3+}$

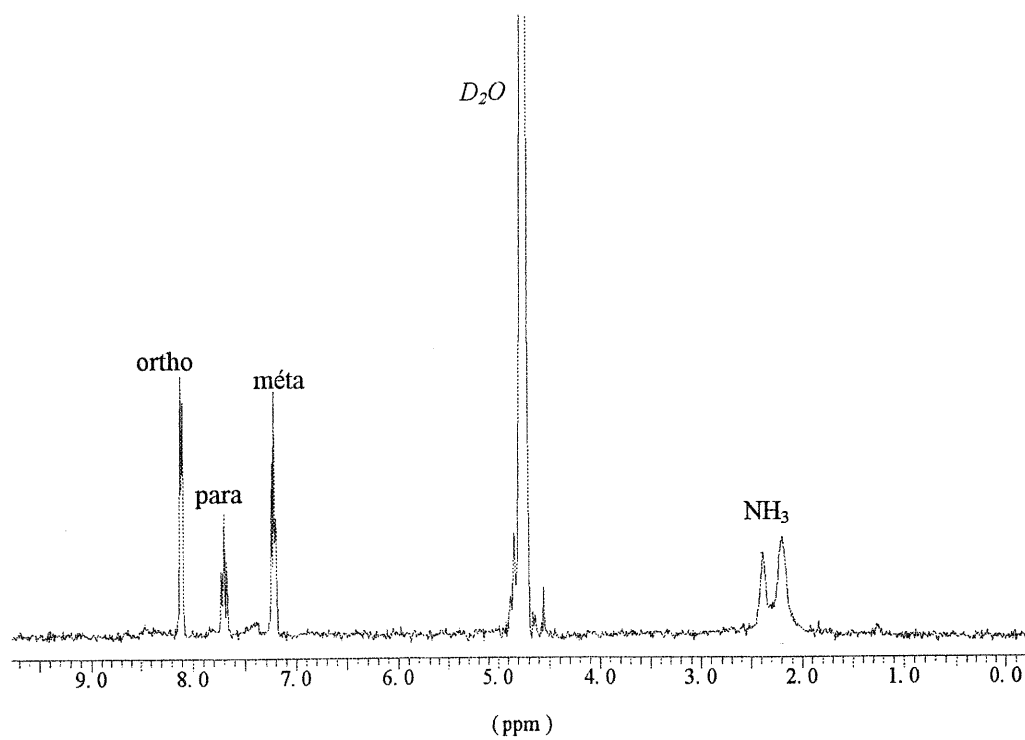


Figure C-8. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

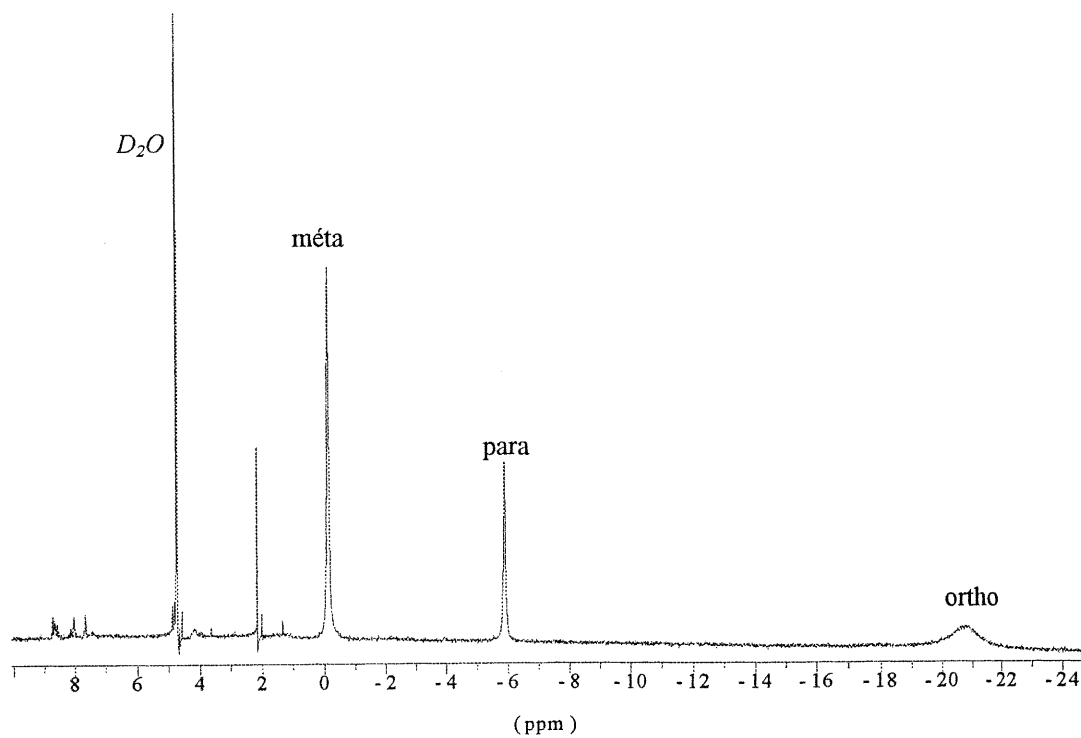


Figure C-9. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Cl}]^{2+}$

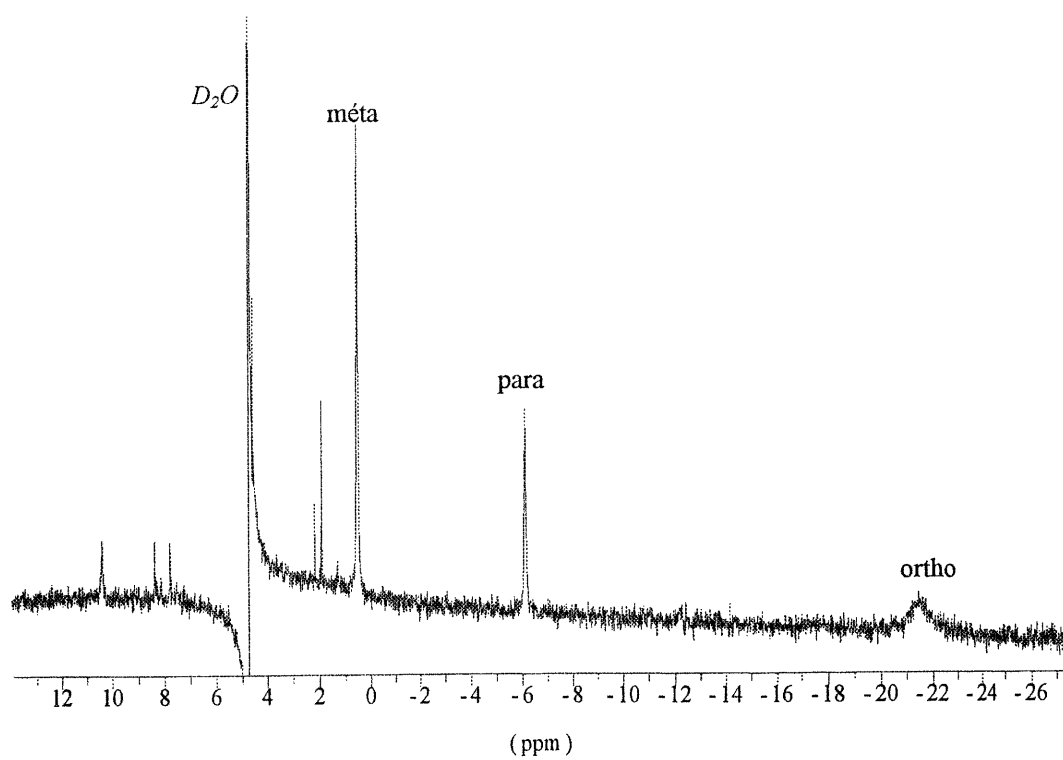


Figure C-10. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Br}]^{2+}$

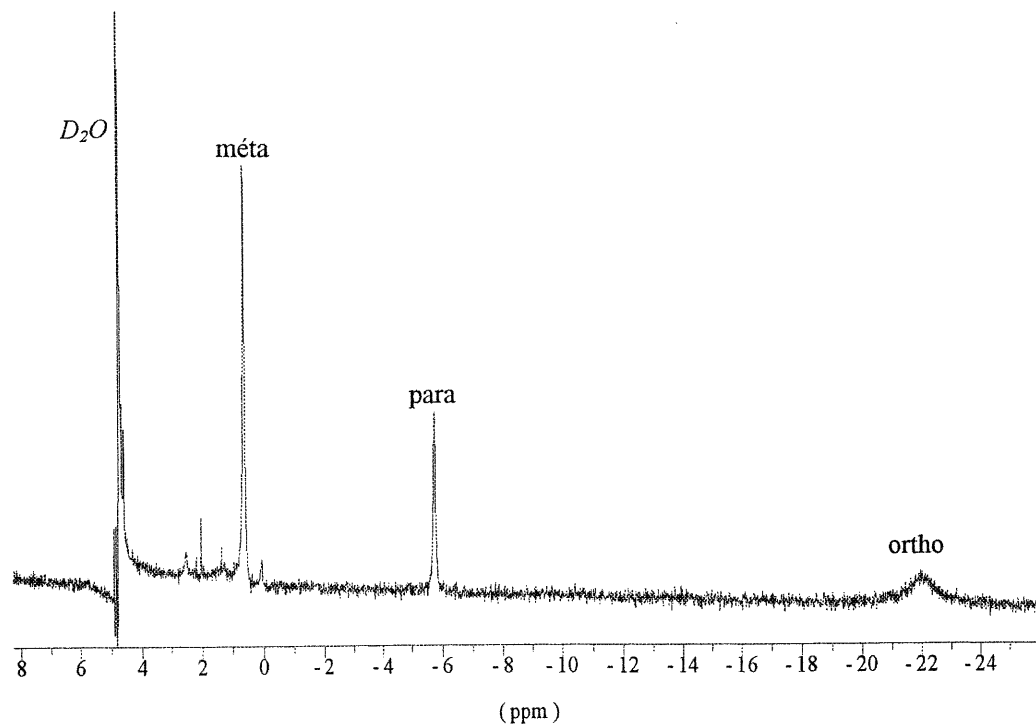


Figure C-11. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{I}]^{2+}$

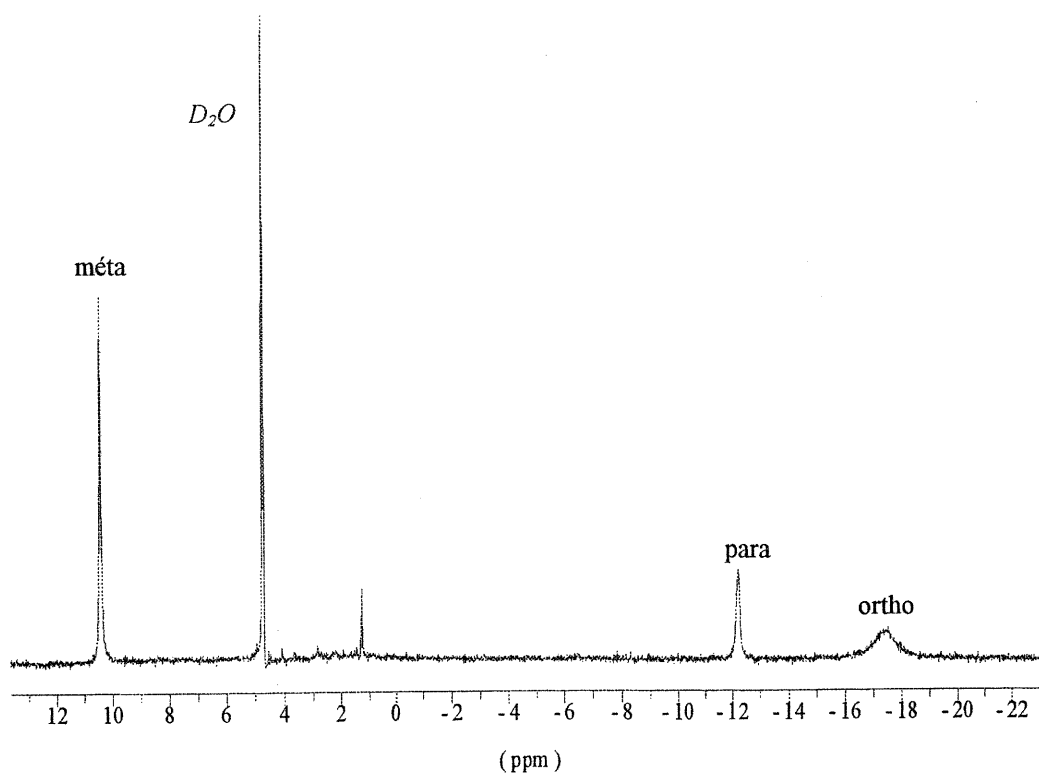


Figure C-12. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{3+}$

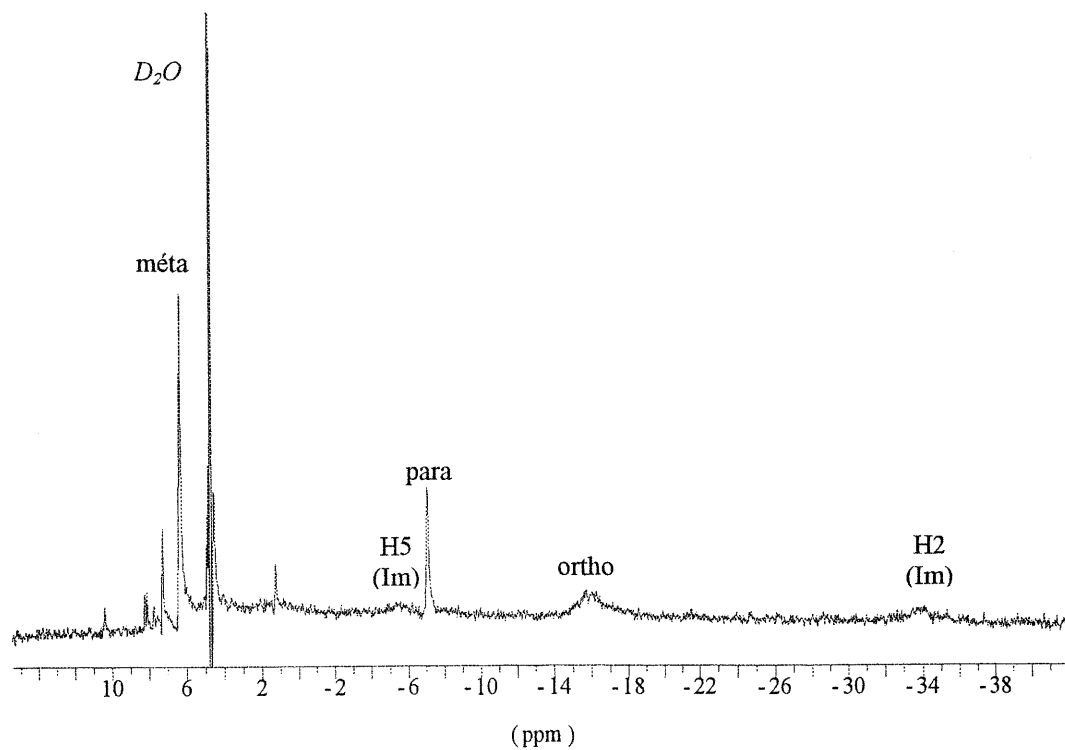


Figure C-13. Spectre RMN  $^1H$  de  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)(Im)]^{3+}$

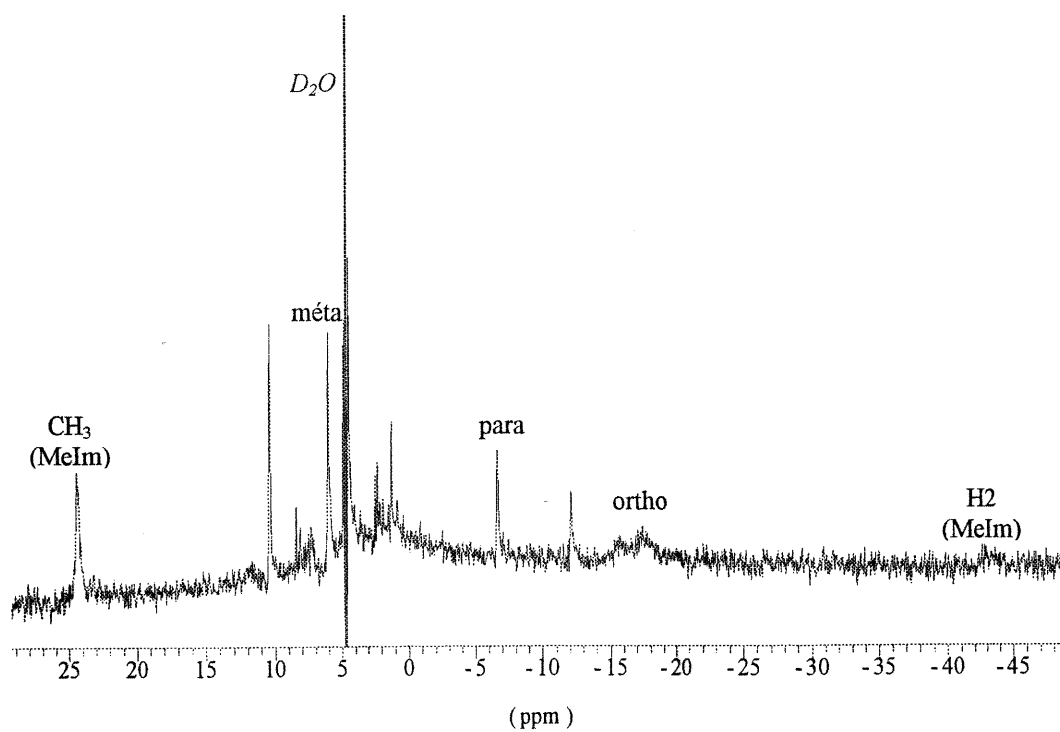


Figure C-14. Spectre RMN  $^1H$  de  $cis-[Ru(NH_3)_4(py)(5-MeIm)]^{3+}$

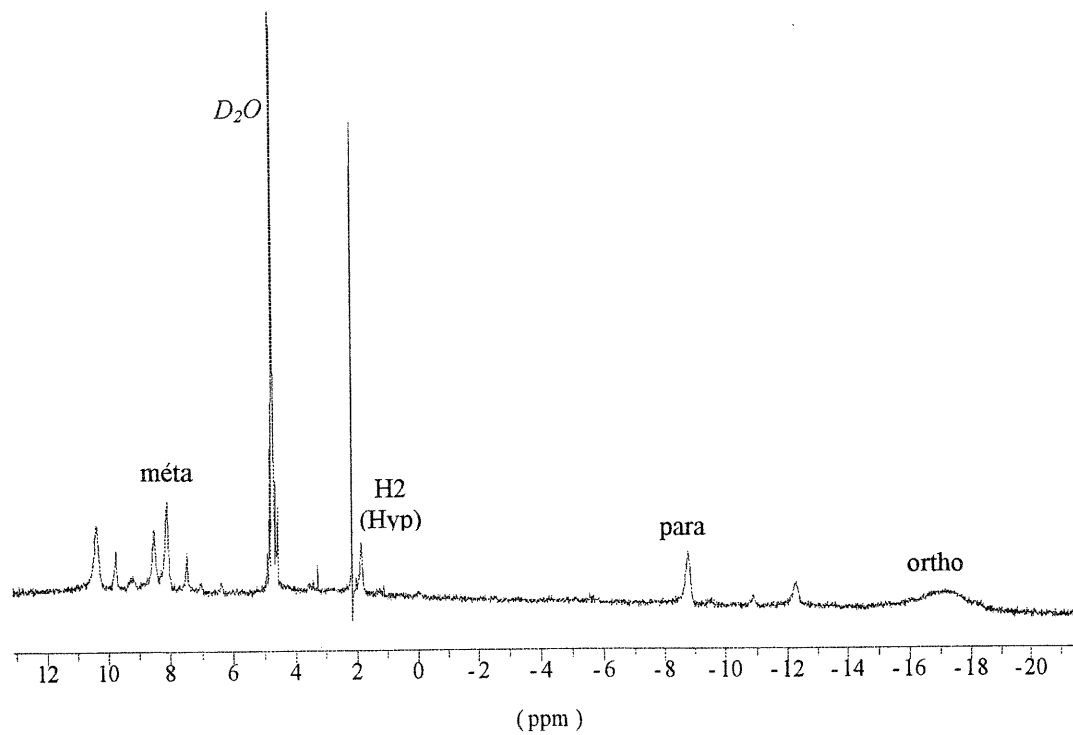


Figure C-15. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Hyp})]^{3+}$

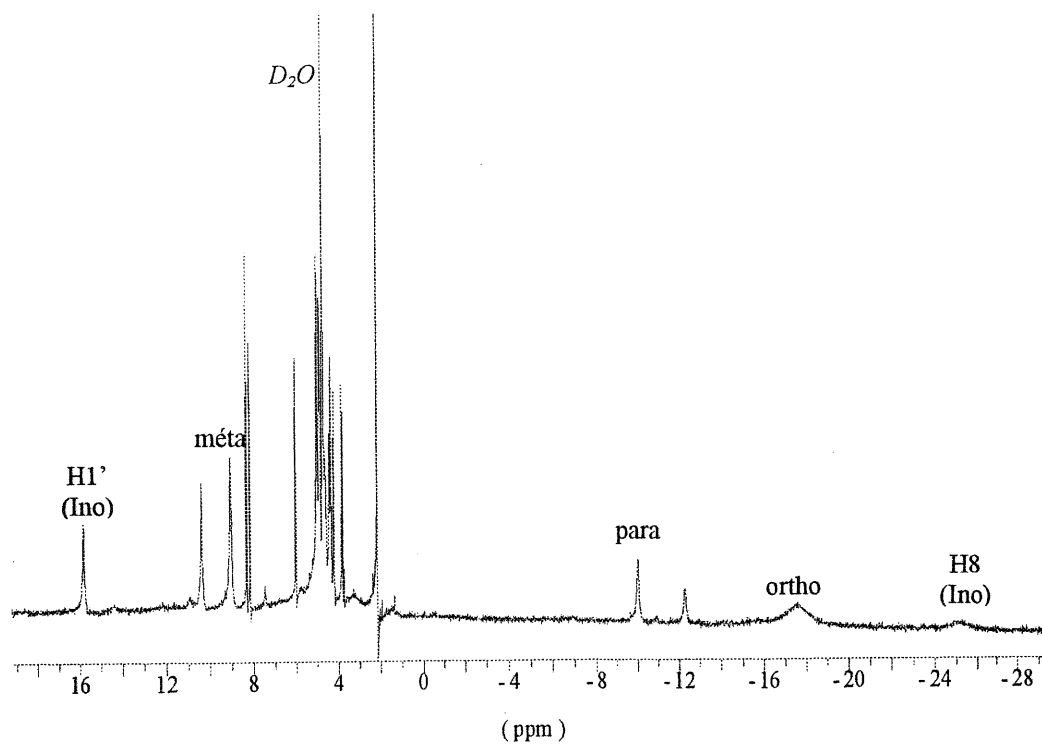


Figure C-16. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{Ino})]^{3+}$



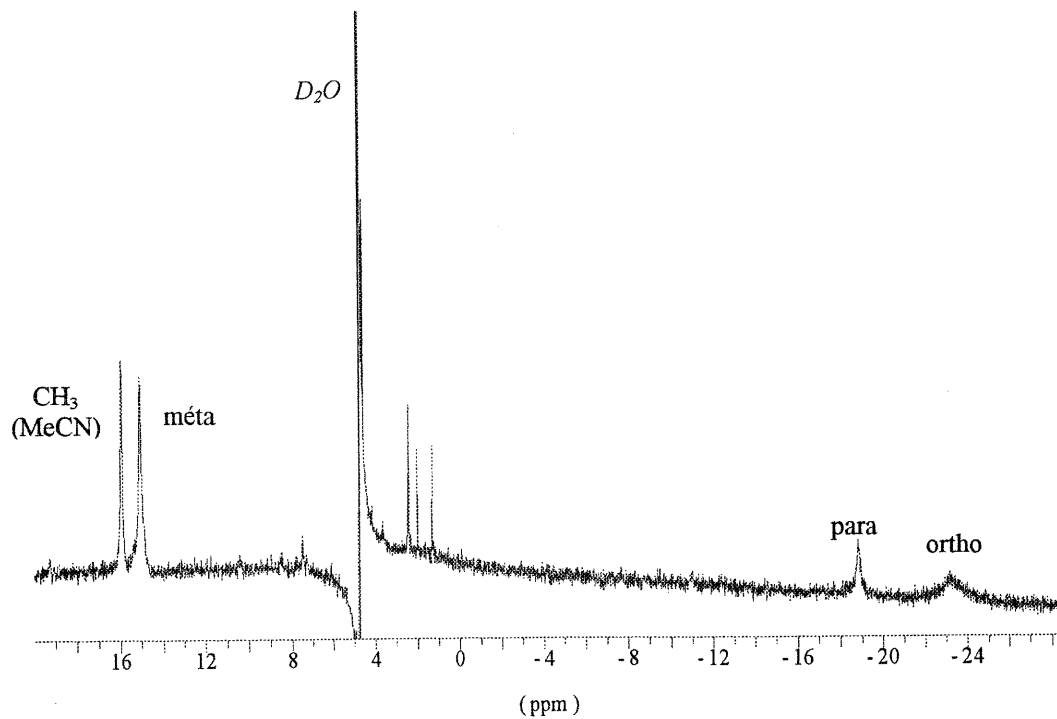


Figure C-17. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{MeCN})]^{3+}$

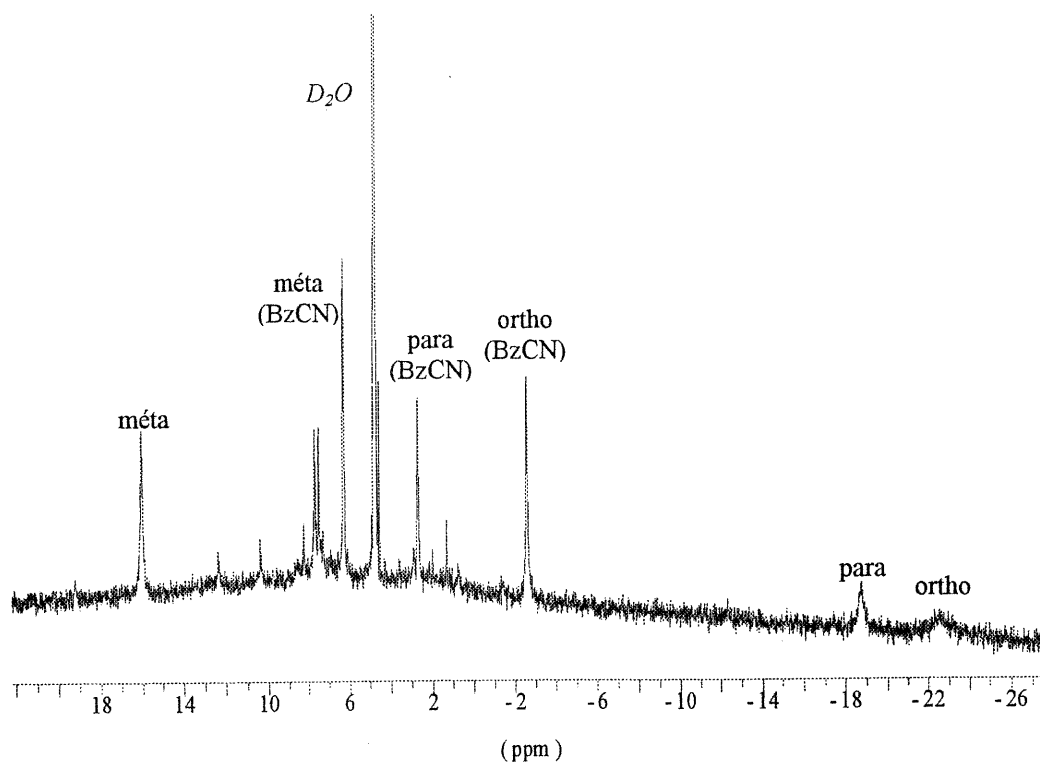


Figure C-18. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{BzCN})]^{3+}$

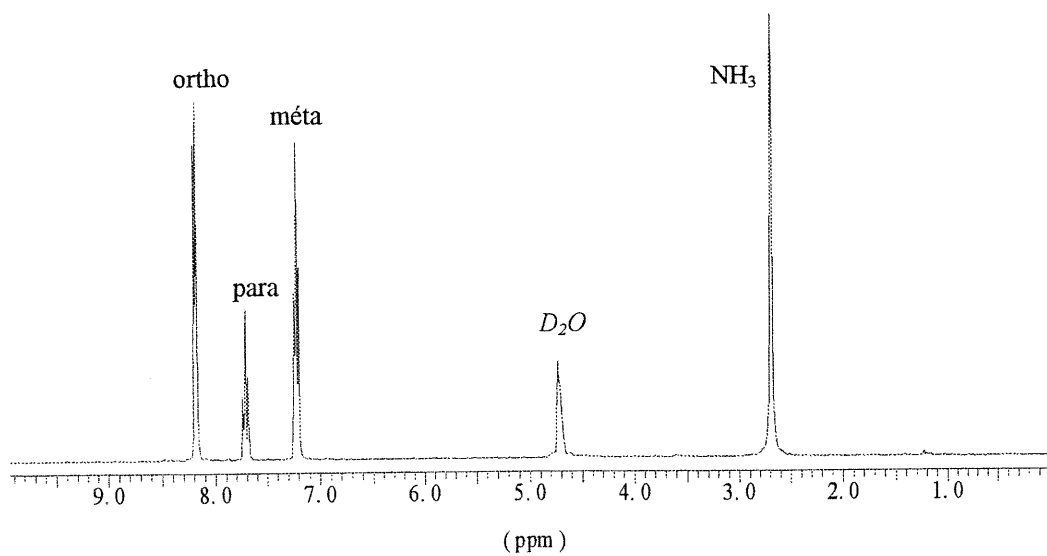


Figure C-19. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{2+}$

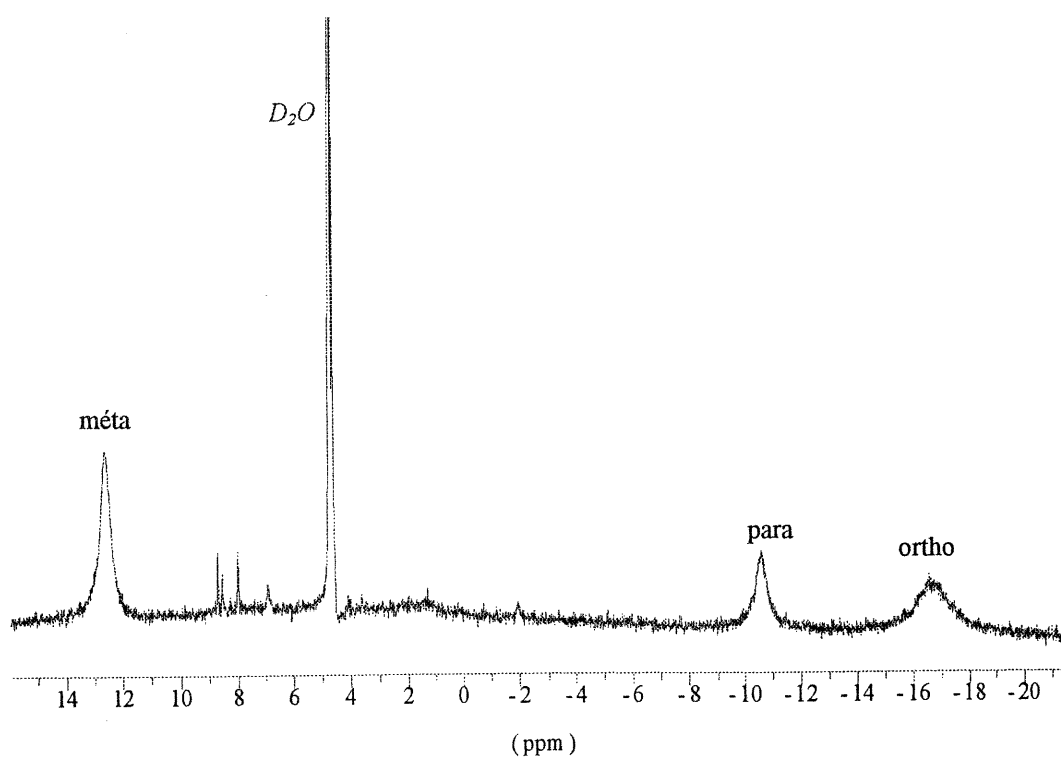


Figure C-20. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{fac-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3]^{3+}$

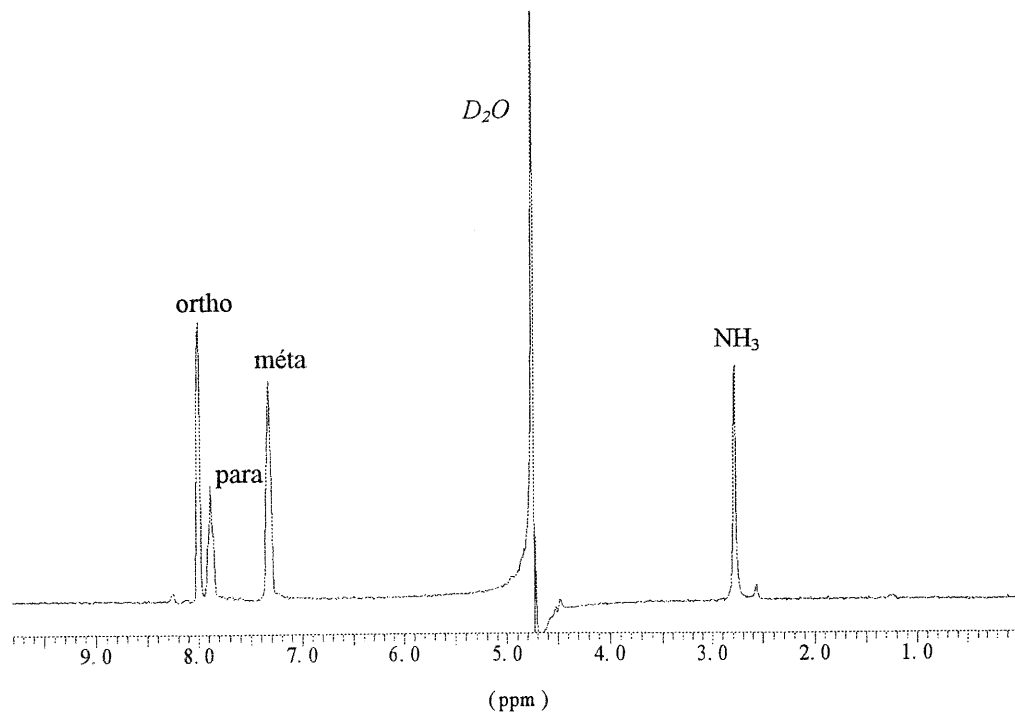


Figure C-21. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{2+}$

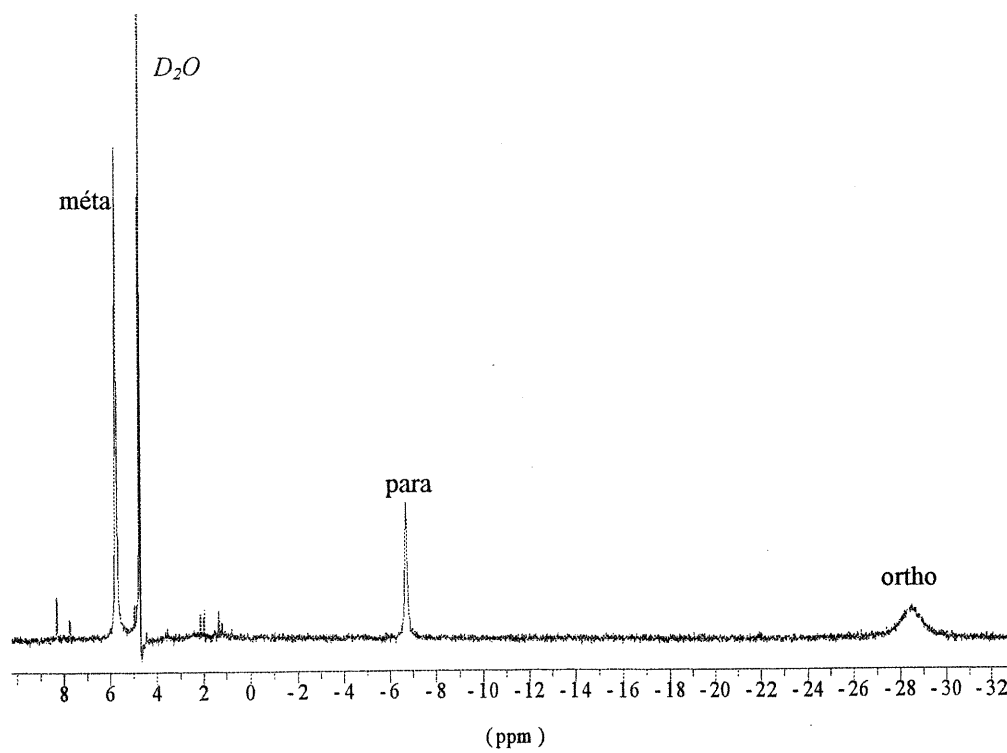


Figure C-22. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_4]^{3+}$

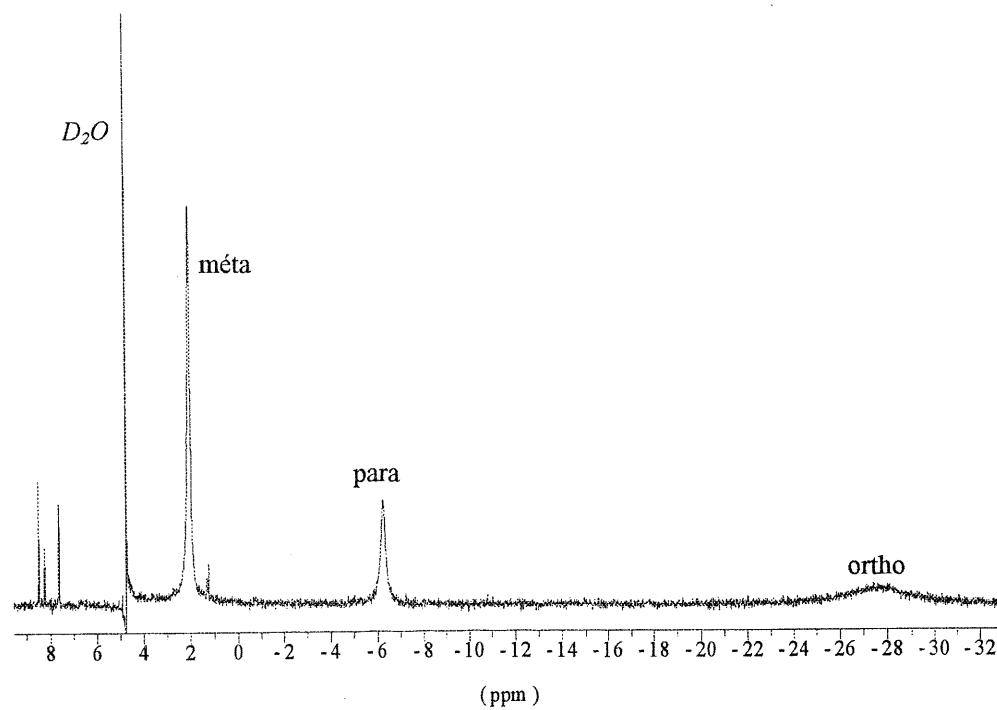


Figure C-23. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$

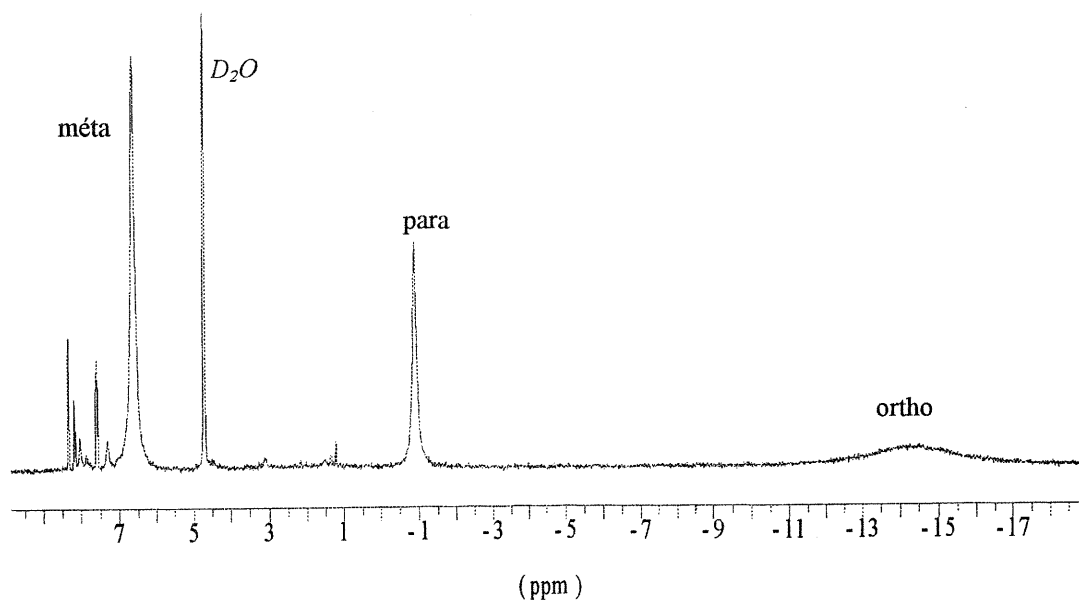


Figure C-24. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$

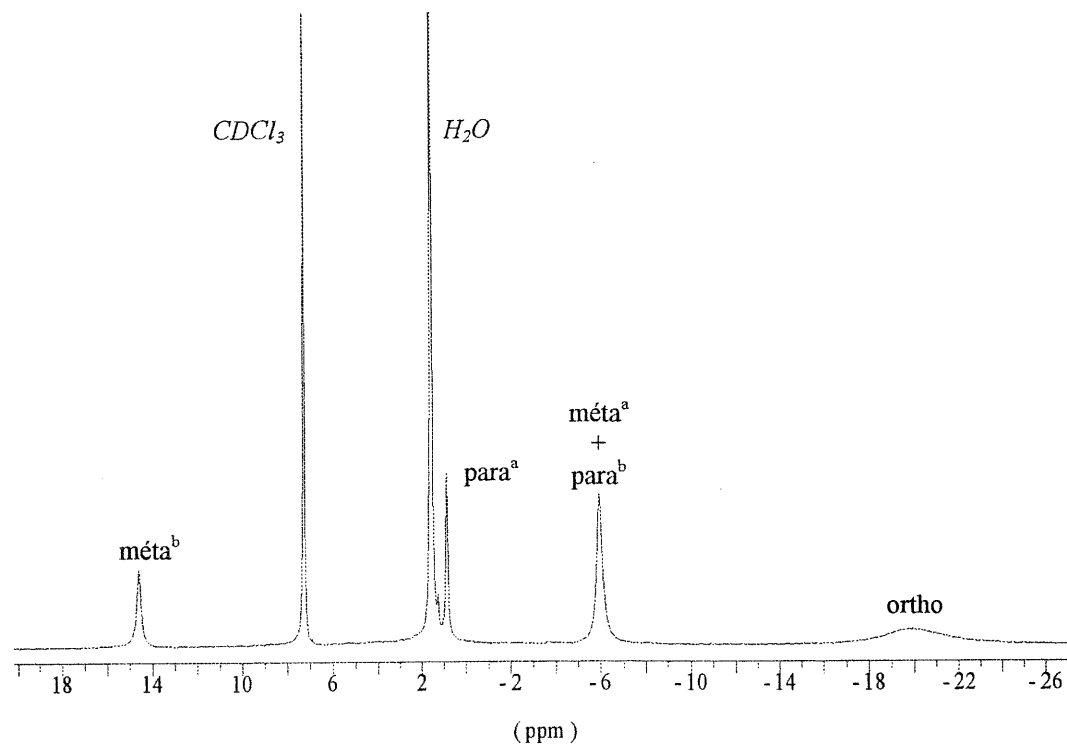


Figure C-25. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{py})_3]$  dans  $\text{CDCl}_3$

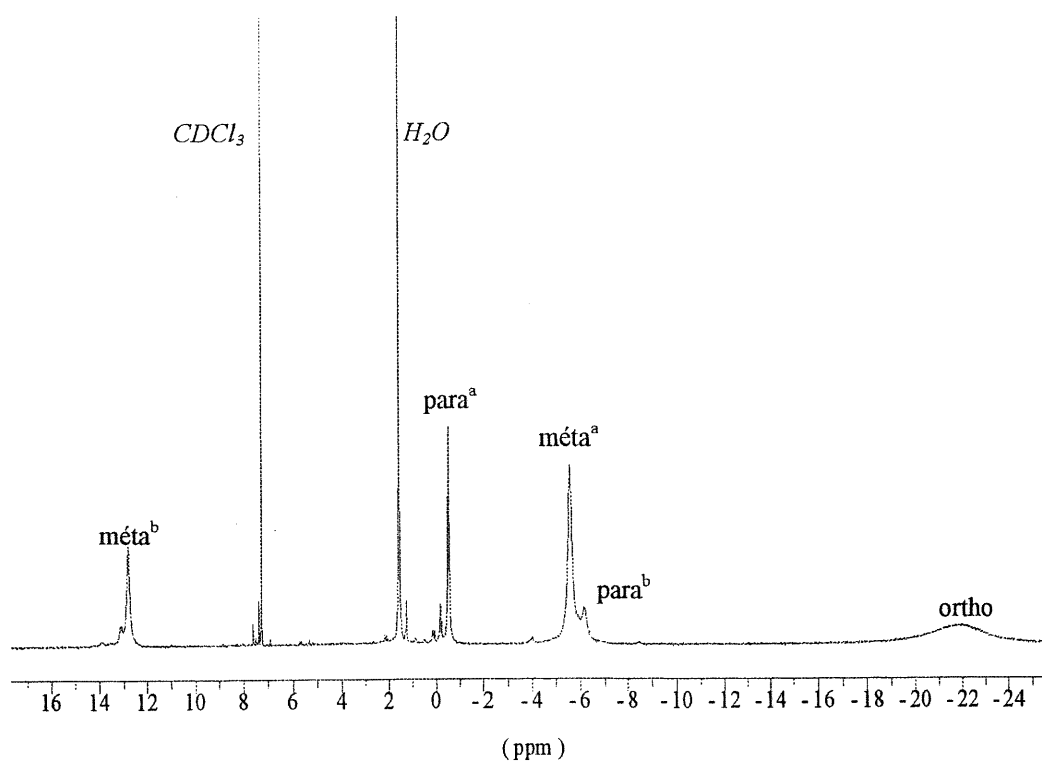


Figure C-26. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{mer-}[\text{RuBr}_3(\text{py})_3]$  dans  $\text{CDCl}_3$

**ANNEXE D**

**Matériel supplémentaire pour la structure de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**

**Tableau D-I.** Coordonnées et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*$$

ATOME	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0,7500	0,2500	0,2500	2,26(2)
N(1)	0,7376(3)	0,5017(6)	0,2449(3)	3,04(11)
N(2)	0,6694(3)	0,2277(6)	0,3287(3)	3,01(11)
N(11)	0,6505(3)	0,2355(5)	0,1551(3)	2,52(10)
C(12)	0,6536(4)	0,1422(8)	0,0935(4)	3,22(13)
C(13)	0,5916(4)	0,1402(9)	0,0289(4)	4,14(15)
C(14)	0,5237(5)	0,2367(8)	0,0273(4)	4,17(17)
C(15)	0,5209(4)	0,3312(9)	0,0911(4)	3,96(15)
C(16)	0,5839(3)	0,3276(8)	0,1545(3)	2,96(12)
Cl(1)	0,44099(8)	0,30928(17)	0,29952(8)	2,88(3)
O(11)	0,5036(3)	0,4049(6)	0,3459(3)	4,69(12)
O(12)	0,3801(3)	0,2679(6)	0,3434(3)	4,55(13)
O(13)	0,4042(3)	0,3995(5)	0,2313(3)	4,08(11)
O(14)	0,4766(3)	0,1670(6)	0,2755(3)	4,87(13)
Cl(2)	0,2470(10)	0,4284(4)	0,0024(10)	4,14(10)
O(21)	0,2145(16)	0,2699(17)	0,0058(15)	15,2(13)
O(22)	0,2404(18)	0,443(2)	-0,0777(7)	13,4(9)
O(23)	0,3300(10)	0,424(3)	0,0377(15)	18,3(12)
O(24)	0,2078(15)	0,551(3)	0,0293(16)	22,2(15)
O(1)	0,34456(17)	0,0810(4)	0,1263(3)	4,45(12)

**Tableau D-II.** Facteurs thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Les facteurs thermiques anisotropes sont les coefficients de l'expression :

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOME	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	2,83(3)	1,90(3)	2,06(3)	0,04(2)	0,51(2)	0,07(2)
N(1)	3,8(3)	1,9(2)	3,2(3)	0,1(2)	0,5(2)	0,16(19)
N(2)	3,7(3)	2,7(3)	2,8(3)	0,0(2)	1,0(2)	0,03(19)
N(11)	3,2(2)	2,7(2)	1,5(2)	0,08(17)	-0,14(17)	0,02(18)
C(12)	3,7(3)	3,2(3)	2,8(3)	-0,2(3)	0,7(2)	0,2(2)
C(13)	5,4(4)	4,1(4)	2,9(3)	-0,8(3)	0,8(3)	-0,3(3)
C(14)	4,4(4)	5,2(4)	2,5(3)	0,2(3)	-0,3(3)	-0,3(3)
C(15)	4,2(3)	4,0(4)	3,7(4)	0,1(3)	0,8(3)	0,4(3)
C(16)	2,7(2)	3,3(3)	2,5(3)	0,2(2)	-0,5(2)	0,5(2)
Cl(1)	3,12(6)	2,61(7)	2,90(7)	-0,05(6)	0,60(5)	-0,02(5)
O(11)	4,7(3)	5,0(3)	4,0(3)	-0,2(2)	-0,1(2)	-1,8(2)
O(12)	4,9(3)	5,0(3)	4,2(3)	0,5(2)	2,0(2)	-1,1(2)
O(13)	4,5(2)	4,0(2)	3,6(3)	0,8(2)	0,3(2)	0,6(2)
O(14)	5,5(3)	3,0(2)	6,4(3)	0,2(2)	1,7(2)	1,2(2)
Cl(2)	5,6(2)	4,19(12)	2,48(17)	-0,2(5)	0,31(14)	-0,3(5)
O(21)	27(4)	8,8(12)	10,9(17)	0,8(13)	5(2)	-6,0(15)
O(22)	28(3)	10,5(13)	2,7(7)	2,3(8)	3,9(11)	6,8(16)
O(23)	9,5(11)	19(2)	20(2)	-2(2)	-12,2(14)	3,4(15)
O(24)	18(2)	26(3)	21(3)	-16(2)	-1,3(19)	12(2)
O(1)	5,4(3)	3,5(2)	4,6(3)	0,8(2)	1,3(2)	-0,1(2)

**Tableau D-III.** Coordonnées et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixes des atomes d'hydrogènes pour *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ATOME	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
H(1A)	0,6958	0,5285	0,2062	4,6
H(1B)	0,7840	0,5459	0,2358	4,6
H(1C)	0,7277	0,5383	0,2906	4,6
H(2A)	0,6179	0,2184	0,3017	4,5
H(2B)	0,6735	0,3153	0,3593	4,5
H(2C)	0,6827	0,1399	0,3585	4,5
H(12)	0,6994	0,0762	0,0944	3,9
H(13)	0,5951	0,0740	-0,0139	5,0
H(14)	0,4806	0,2375	-0,0163	5,0
H(15)	0,4756	0,3983	0,0913	4,8
H(16)	0,5808	0,3905	0,1984	3,6
H(1D)	0,3947(4)	0,075(5)	0,142(3)	6,7
H(1E)	0,337(2)	0,1686(16)	0,1033(15)	6,7



**Tableau D-IV.** Distances (Å) et angles (°) pour *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Ru-N(11)#1	2,108(5)	Ru-N(11)	2,108(5)
Ru-N(1)#1	2,108(5)	Ru-N(1)	2,108(5)
Ru-N(2)#1	2,114(5)	Ru-N(2)	2,114(5)
N(11)-C(12)	1,338(7)	N(11)-C(16)	1,349(7)
C(12)-C(13)	1,374(9)	C(13)-C(14)	1,386(10)
C(14)-C(15)	1,373(10)	C(15)-C(16)	1,370(8)
Cl(1)-O(14)	1,426(5)	Cl(1)-O(12)	1,432(5)
Cl(1)-O(11)	1,432(5)	Cl(1)-O(13)	1,442(4)
Cl(2)-O(24)	1,350(15)	Cl(2)-O(22)	1,389(16)
Cl(2)-O(23)	1,402(16)	Cl(2)-O(21)	1,433(13)
N(11)#1-Ru-N(11)	180,0	N(11)#1-Ru-N(1)#1	88,19(18)
N(11)-Ru-N(1)#1	91,81(18)	N(11)#1-Ru-N(1)	91,81(18)
N(11)-Ru-N(1)	88,19(18)	N(1)#1-Ru-N(1)	180,000(1)
N(11)#1-Ru-N(2)#1	90,2(2)	N(11)-Ru-N(2)#1	89,8(2)
N(1)#1-Ru-N(2)#1	92,59(19)	N(1)-Ru-N(2)#1	87,41(19)
N(11)#1-Ru-N(2)	89,8(2)	N(11)-Ru-N(2)	90,2(2)
N(1)#1-Ru-N(2)	87,41(19)	N(1)-Ru-N(2)	92,59(19)
N(2)#1-Ru-N(2)	180,0	C(12)-N(11)-C(16)	119,1(5)
C(12)-N(11)-Ru	121,2(4)	C(16)-N(11)-Ru	119,6(4)
N(11)-C(12)-C(13)	121,8(6)	C(12)-C(13)-C(14)	119,4(6)
C(15)-C(14)-C(13)	118,4(6)	C(16)-C(15)-C(14)	120,0(6)
N(11)-C(16)-C(15)	121,3(6)	O(14)-Cl(1)-O(12)	109,8(3)
O(14)-Cl(1)-O(11)	109,2(3)	O(12)-Cl(1)-O(11)	110,3(3)
O(14)-Cl(1)-O(13)	108,9(3)	O(12)-Cl(1)-O(13)	109,7(3)
O(11)-Cl(1)-O(13)	108,8(3)	O(24)-Cl(2)-O(22)	109,6(16)
O(24)-Cl(2)-O(23)	111,9(16)	O(22)-Cl(2)-O(23)	108,8(16)
O(24)-Cl(2)-O(21)	118(2)	O(22)-Cl(2)-O(21)	99,7(15)
O(23)-Cl(2)-O(21)	107,8(16)		

#1 -x+3/2, -y+1/2, -z+1/2

**Tableau D-V.** Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) dans l'octaèdre pour *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

N(11)#1-Ru-N(11)-C(12)	-161(100)
N(1)#1-Ru-N(11)-C(12)	-47,3(5)
N(1)-Ru-N(11)-C(12)	132,7(5)
N(2)#1-Ru-N(11)-C(12)	45,3(5)
N(2)-Ru-N(11)-C(12)	-134,7(5)
N(11)#1-Ru-N(11)-C(16)	22(100)
N(1)#1-Ru-N(11)-C(16)	135,9(5)
N(1)-Ru-N(11)-C(16)	-44,1(5)
N(2)#1-Ru-N(11)-C(16)	-131,5(4)
N(2)-Ru-N(11)-C(16)	48,5(4)
C(16)-N(11)-C(12)-C(13)	1,4(9)
Ru-N(11)-C(12)-C(13)	-175,3(5)
N(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,3(10)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,2(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,5(10)
C(12)-N(11)-C(16)-C(15)	-2,1(9)
Ru-N(11)-C(16)-C(15)	174,7(5)
C(14)-C(15)-C(16)-N(11)	1,7(10)

#1  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1/2$

**Tableau D-VI.** Distances au plan moyen de la pyridine pour *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

* 0,009 (4)	N11
* -0,002 (4)	C12
* -0,003 (5)	C13
* 0,002 (5)	C14
* 0,004 (5)	C15
* -0,010 (4)	C16
0,156 (9)	Ru

\* Atomes utilisés pour définir les plans

**ANNEXE E**

**Matériel supplémentaire pour la structure de *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**

**Tableau E-I.** Coordonnées et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour *cis*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_3$ .

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

ATOMES	occupation	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Ru	1	0,6139(1)	0,3865(1)	0,7543(1)	2,8(1)
N(1)	1	0,4745(2)	0,3843(1)	0,6228(2)	4,1(1)
N(2)	1	0,5129(2)	0,2918(1)	0,8121(2)	4,1(1)
N(3)	1	0,4766(2)	0,4600(1)	0,8189(2)	4,1(1)
N(4)	1	0,7364(2)	0,3084(1)	0,6809(2)	4,2(1)
N(11)	1	0,7483(2)	0,3880(1)	0,8872(2)	3,8(1)
C(12)	1	0,8125(3)	0,3234(2)	0,9230(2)	4,7(1)
C(13)	1	0,8971(4)	0,3218(2)	1,0117(3)	7,0(1)
C(14)	1	0,9162(5)	0,3894(3)	1,0672(3)	8,5(1)
C(15)	1	0,8519(4)	0,4559(3)	1,0315(3)	7,8(1)
C(16)	1	0,7704(3)	0,4534(2)	0,9410(2)	5,3(1)
N(21)	1	0,7169(2)	0,4798(1)	0,6975(2)	3,6(1)
C(22)	1	0,8526(3)	0,4772(2)	0,7019(3)	5,0(1)
C(23)	1	0,9267(3)	0,5356(2)	0,6636(3)	6,4(1)
C(24)	1	0,8618(4)	0,5990(2)	0,6200(3)	6,5(1)
C(25)	1	0,7231(3)	0,6028(2)	0,6168(3)	5,2(1)
C(26)	1	0,6547(3)	0,5426(2)	0,6546(2)	4,2(1)
Cl(1)	1	0,7264(1)	0,1081(1)	0,9027(1)	4,2(1)
O(11)	1	0,6125(2)	0,1475(2)	0,9356(2)	7,1(1)
O(12)	1	0,8340(3)	0,1129(2)	0,9801(3)	9,1(1)
O(13)	1	0,7649(4)	0,1470(2)	0,8167(2)	9,7(1)
O(14)	1	0,6956(3)	0,0308(2)	0,8771(3)	9,3(1)
Cl2a	0,51	0,1399(3)	0,3289(2)	0,7624(3)	6,3(1)
O21a	0,51	0,2302(10)	0,3500(11)	0,6998(12)	23,7(8)
O22a	.....0,51	0,2095(10)	0,2788(6)	0,8314(9)	15,9(4)
O23a	.....0,51	0,0221(7)	0,2978(5)	0,7182(8)	11,6(3)
O24a	.....0,51	0,1016(12)	0,3935(6)	0,8152(9)	16,9(5)
Cl3b	.....0,49	0,1345(4)	0,3278(2)	0,7304(3)	6,3(1)
O31b	.....0,49	0,1945(9)	0,3964(5)	0,7640(9)	12,4(4)
O32b	.....0,49	0,2349(7)	0,2728(6)	0,7328(11)	15,2(5)
O33b	.....0,49	0,0317(8)	0,3095(8)	0,7879(9)	15,7(6)
O34b	.....0,49	0,0729(10)	0,3413(6)	0,6337(6)	13,7(3)
Cl4a	.....0,60	0,4414(4)	0,1576(2)	0,5733(2)	5,6(1)
O41a	.....0,60	0,4704(17)	0,0898(5)	0,5270(8)	14,5(3)
O42a	.....0,60	0,4302(12)	0,1376(4)	0,6740(5)	12,9(4)
O43a	.....0,60	0,5275(11)	0,2148(5)	0,5593(8)	16,7(5)
O44a	.....0,60	0,3212(11)	0,1811(13)	0,5251(13)	35,0(12)
Cl5b	.....0,40	0,4298(6)	0,1585(3)	0,5834(4)	5,6(1)
O51b	.....0,40	0,4660(3)	0,1048(8)	0,5154(12)	14,5(3)
O52b	.....0,40	0,5182(15)	0,1550(9)	0,6722(8)	15,0(6)
O53b	.....0,40	0,4362(16)	0,2286(4)	0,5380(7)	11,4(5)
O54b	.....0,40	0,3005(11)	0,1413(9)	0,6049(12)	15,1(5)

**Tableau E-II.** Facteurs thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Les facteurs thermiques anisotropes sont les coefficients de l'expression :

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOME	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	2,6(1)	2,6(1)	3,3(1)	0,0(1)	0,4(1)	0,0(1)
N(1)	4,2(1)	3,9(1)	4,0(1)	-0,1(1)	-0,3(1)	0,1(1)
N(2)	3,6(1)	3,8(1)	4,7(1)	0,5(1)	0,4(1)	-0,6(1)
N(3)	3,9(1)	4,1(1)	4,5(1)	-0,3(1)	1,1(1)	0,5(1)
N(4)	4,1(1)	4,0(1)	4,6(1)	-0,3(1)	1,1(1)	0,7(1)
N(11)	3,3(1)	4,0(1)	4,0(1)	-0,1(1)	0,1(1)	-0,5(1)
C(12)	4,3(1)	4,7(2)	5,0(2)	0,8(1)	-0,5(1)	-0,4(1)
C(13)	5,9(2)	7,9(2)	6,6(2)	2,3(2)	-1,9(2)	-1,0(2)
C(14)	8,1(3)	10,8(4)	5,9(2)	0,6(2)	-2,7(2)	-2,4(2)
C(15)	7,3(2)	9,0(3)	6,6(2)	-2,9(2)	-0,9(2)	-2,2(2)
C(16)	4,9(2)	5,1(2)	5,7(2)	-1,4(1)	0,0(1)	-0,6(1)
N(21)	3,3(1)	3,4(1)	4,2(1)	0,2(1)	0,8(1)	-0,3(1)
C(22)	3,6(1)	4,5(2)	7,1(2)	0,7(1)	1,1(1)	-0,1(1)
C(23)	3,9(2)	6,1(2)	9,5(3)	1,2(2)	1,6(2)	-1,3(1)
C(24)	6,0(2)	5,1(2)	8,5(2)	1,4(2)	1,5(2)	-2,0(2)
C(25)	5,9(2)	4,0(2)	5,7(2)	0,9(1)	0,5(1)	-0,7(1)
C(26)	4,0(1)	3,6(1)	5,0(2)	0,3(1)	0,3(1)	0,0(1)
Cl(1)	3,8(1)	3,7(1)	5,0(1)	-0,6(1)	0,9(1)	0,1(1)
O(11)	6,0(1)	6,9(2)	8,9(2)	0,2(1)	3,1(1)	1,9(1)
O(12)	6,3(2)	12,0(3)	8,5(2)	-3,0(2)	-1,9(2)	1,4(2)
O(13)	13,8(3)	8,5(2)	7,8(2)	0,7(2)	5,6(2)	0,6(2)
O(14)	8,1(2)	4,1(1)	15,5(3)	-2,0(2)	0,6(2)	-0,6(1)
Cl2a	3,4(1)	5,7(1)	9,6(2)	0,2(1)	0,0(1)	0,0(1)
O21a	9,6(6)	28,7(18)	35,2(19)	9,4(16)	13,1(10)	-0,1(9)
O22a	12,2(7)	12,2(7)	22,4(11)	7,4(8)	-2,4(7)	3,4(6)
O23a	4,6(3)	12,2(6)	17,5(9)	-4,4(7)	-1,3(5)	-2,2(4)
O24a	15,0(9)	12,9(7)	20,7(11)	-9,3(7)	-7,4(8)	5,6(7)
Cl3b	3,4(1)	5,7(1)	9,6(2)	0,2(1)	0,0(1)	0,0(1)
O31b	8,2(5)	9,6(6)	18,7(11)	-0,7(6)	-1,5(6)	-5,0(5)
O32b	5,4(4)	12,6(7)	27,2(14)	-3,3(9)	0,5(6)	4,2(4)
O33b	5,2(4)	24,3(14)	18,2(10)	10,3(10)	4,3(6)	0,2(6)
O34b	15,1(8)	16,3(9)	8,4(5)	-1,9(5)	-4,3(5)	2,9(7)
Cl4a	8,7(1)	4,2(1)	4,0(1)	-0,2(1)	1,8(1)	-0,9(1)
O41a	32,2(7)	5,1(3)	7,3(3)	-1,4(3)	6,9(4)	-0,4(4)
O42a	25,1(11)	9,2(4)	5,4(3)	2,2(3)	6,9(5)	4,8(6)
O43a	22,1(10)	12,8(7)	14,6(8)	1,1(5)	-0,5(7)	-12,4(7)
O44a	14,6(10)	54,0(3)	35,0(2)	23,0(2)	-3,7(11)	7,6(15)
Cl5b	8,7(1)	4,2(1)	4,0(1)	-0,2(1)	1,8(1)	-0,9(1)
O51b	32,2(7)	5,1(3)	7,3(3)	-1,4(3)	6,9(4)	-0,4(4)
O52b	21,9(16)	15,1(11)	6,5(6)	-3,8(7)	-5,2(8)	-0,8(11)
O53b	23,3(15)	2,7(3)	8,0(6)	0,7(3)	1,0(8)	-2,5(6)
O54b	10,8(8)	17,0(11)	18,8(13)	2,7(10)	8,1(9)	-0,2(8)

**Tableau E-III.** Coordonnées et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixes des atomes d'hydrogène pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

ATOME	X	Y	Z	U <sub>iso</sub>
H(1A)	0,4238	0,4268	0,6206	6,1
H(1B)	0,4220	0,3427	0,6243	6,1
H(1C)	0,5189	0,3824	0,5681	6,1
H(2A)	0,5472	0,2478	0,7910	6,1
H(2B)	0,4255	0,2942	0,7902	6,1
H(2C)	0,5232	0,2933	0,8795	6,1
H(3A)	0,4992	0,5092	0,8099	6,2
H(3B)	0,4790	0,4502	0,8849	6,2
H(3C)	0,3937	0,4515	0,7892	6,2
H(4A)	0,7461	0,3259	0,6190	6,3
H(4B)	0,6974	0,2620	0,6766	6,3
H(4C)	0,8169	0,3048	0,7164	6,3
H(12)	0,7990	0,2777	0,8859	5,7
H(13)	0,9405	0,2762	1,0339	8,4
H(14)	0,9718	0,3899	1,1280	10,2
H(15)	0,8631	0,5019	1,0678	9,3
H(16)	0,7293	0,4990	0,9162	6,3
H(22)	0,8977	0,4346	0,7319	6,0
H(23)	1,0201	0,5319	0,6673	7,7
H(24)	0,9102	0,6387	0,5932	7,8
H(25)	0,6767	0,6459	0,5891	6,3
H(26)	0,5611	0,5451	0,6506	5,0

**Tableau E-IV.** Distances (Å) et angles (°) pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Ru-N(21)	2,091(2)	Ru-N(11)	2,101(2)
Ru-N(2)	2,107(2)	Ru-N(3)	2,112(2)
Ru-N(1)	2,116(2)	Ru-N(4)	2,123(2)
N(11)-C(16)	1,342(4)	N(11)-C(12)	1,347(4)
C(12)-C(13)	1,376(4)	C(13)-C(14)	1,382(6)
C(14)-C(15)	1,375(6)	C(15)-C(16)	1,379(5)
N(21)-C(26)	1,345(3)	N(21)-C(22)	1,349(3)
C(22)-C(23)	1,377(4)	C(23)-C(24)	1,369(5)
C(24)-C(25)	1,382(5)	C(25)-C(26)	1,368(4)
Cl(1)-O(14)	1,402(3)	Cl(1)-O(12)	1,408(3)
Cl(1)-O(13)	1,413(3)	Cl(1)-O(11)	1,431(2)
Cl2a-O21a	1,338(9)	Cl2a-O23a	1,366(6)
Cl2a-O22a	1,392(8)	Cl2a-O24a	1,392(8)
Cl3b-O32b	1,377(7)	Cl3b-O33b	1,377(8)
Cl3b-O31b	1,380(7)	Cl3b-O34b	1,383(7)
Cl4a-O43a	1,333(7)	Cl4a-O44a	1,360(9)
Cl4a-O41a	1,367(7)	Cl4a-O42a	1,397(6)
Cl5b-O53b	1,356(8)	Cl5b-O51b	1,365(11)
Cl5b-O54b	1,382(9)	Cl5b-O52b	1,398(9)
N(21)-Ru-N(11)	89,99(8)	N(21)-Ru-N(2)	179,15(8)
N(11)-Ru-N(2)	89,46(8)	N(21)-Ru-N(3)	92,80(9)
N(11)-Ru-N(3)	92,04(9)	N(2)-Ru-N(3)	87,86(9)
N(21)-Ru-N(1)	91,23(9)	N(11)-Ru-N(1)	178,50(8)
N(2)-Ru-N(1)	89,33(9)	N(3)-Ru-N(1)	87,02(9)
N(21)-Ru-N(4)	89,69(9)	N(11)-Ru-N(4)	92,63(9)
N(2)-Ru-N(4)	89,69(9)	N(3)-Ru-N(4)	174,70(9)
N(1)-Ru-N(4)	88,25(9)	C(16)-N(11)-C(12)	117,6(3)
C(16)-N(11)-Ru	120,7(2)	C(12)-N(11)-Ru	121,59(18)
N(11)-C(12)-C(13)	123,0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118,6(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119,1(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119,1(4)
N(11)-C(16)-C(15)	122,5(3)	C(26)-N(21)-C(22)	117,5(2)
C(26)-N(21)-Ru	123,37(17)	C(22)-N(21)-Ru	119,18(18)
N(21)-C(22)-C(23)	122,3(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119,6(3)
C(23)-C(24)-C(25)	118,6(3)	C(26)-C(25)-C(24)	119,2(3)
N(21)-C(26)-C(25)	122,8(3)	O(14)-Cl(1)-O(12)	111,3(2)
O(14)-Cl(1)-O(13)	109,1(2)	O(12)-Cl(1)-O(13)	108,1(2)
O(14)-Cl(1)-O(11)	111,43(18)	O(12)-Cl(1)-O(11)	108,62(18)
O(13)-Cl(1)-O(11)	108,23(19)	O21a-Cl2a-O23a	116,4(9)
O21a-Cl2a-O22a	104,8(8)	O23a-Cl2a-O22a	112,6(7)
O21a-Cl2a-O24a	109,5(10)	O23a-Cl2a-O24a	105,2(6)
O22a-Cl2a-O24a	108,1(7)	O32b-Cl3b-O33b	114,3(8)
O32b-Cl3b-O31b	107,1(6)	O33b-Cl3b-O31b	109,9(8)
O32b-Cl3b-O34b	112,8(8)	O33b-Cl3b-O34b	105,6(6)
O31b-Cl3b-O34b	106,9(7)	O43a-Cl4a-O44a	105,2(9)
O43a-Cl4a-O41a	113,7(8)	O44a-Cl4a-O41a	105,1(11)

O43a-Cl4a-O42a	115,7(6)	O44a-Cl4a-O42a	111,6(8)
O41a-Cl4a-O42a	105,1(6)	O53b-Cl5b-O51b	106,4(9)
O53b-Cl5b-O54b	111,8(10)	O51b-Cl5b-O54b	107,8(12)
O53b-Cl5b-O52b	111,0(9)	O51b-Cl5b-O52b	110,0(12)
O54b-Cl5b-O52b	109,6(9)		

**Tableau E-V.** Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) dans l'octaèdre pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

N(21)-Ru-N(11)-C(16)	53,1(2)
N(2)-Ru-N(11)-C(16)	-127,5(2)
N(3)-Ru-N(11)-C(16)	-39,7(2)
N(1)-Ru-N(11)-C(16)	-91(3)
N(4)-Ru-N(11)-C(16)	142,8(2)
N(21)-Ru-N(11)-C(12)	-128,5(2)
N(2)-Ru-N(11)-C(12)	50,9(2)
N(3)-Ru-N(11)-C(12)	138,7(2)
N(1)-Ru-N(11)-C(12)	87(3)
N(4)-Ru-N(11)-C(12)	-38,8(2)
C(16)-N(11)-C(12)-C(13)	0,9(4)
Ru-N(11)-C(12)-C(13)	-177,5(3)
N(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,6(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,9(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,2(7)
C(12)-N(11)-C(16)-C(15)	-2,2(5)
Ru-N(11)-C(16)-C(15)	176,3(3)
C(14)-C(15)-C(16)-N(11)	1,8(6)
N(11)-Ru-N(21)-C(26)	-133,2(2)
N(2)-Ru-N(21)-C(26)	177(100)
N(3)-Ru-N(21)-C(26)	-41,1(2)
N(1)-Ru-N(21)-C(26)	46,0(2)
N(4)-Ru-N(21)-C(26)	134,2(2)
N(11)-Ru-N(21)-C(22)	47,9(2)
N(2)-Ru-N(21)-C(22)	-2(6)
N(3)-Ru-N(21)-C(22)	140,0(2)
N(1)-Ru-N(21)-C(22)	-132,9(2)
N(4)-Ru-N(21)-C(22)	-44,7(2)
C(26)-N(21)-C(22)-C(23)	-0,7(5)
Ru-N(21)-C(22)-C(23)	178,3(3)
N(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0,6(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,6(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1,6(6)
C(22)-N(21)-C(26)-C(25)	-0,4(4)
Ru-N(21)-C(26)-C(25)	-179,3(2)
C(24)-C(25)-C(26)-N(21)	1,6(5)



**Tableau E-VI.** Distances aux plans moyens des pyridines pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

## Plan 1

* -0,009 (2) N(11)	* -0,001 (2) C(12)
* 0,007 (3) C(13)	* -0,004 (3) C(14)
* -0,005 (3) C(15)	* 0,012 (2) C(16)
-0,100 (5) Ru	

## Plan 2

* -0,003 (2) N(21)	* 0,006 (2) C(22)
* -0,001 (3) C(23)	* -0,006 (3) C(24)
* 0,009 (3) C(25)	* -0,005 (2) C(26)
-0,046 (5) Ru	

\* Atomes utilisés pour définir les plans

**Tableau E-VII.** Distances aux plans moyens dans l'octaèdre pour *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

## Plan 1

* 0,0139 (11) N(1)	* 0,0141 (11) N(11)
* -0,0141 (11) N(2)	* -0,0139 (11) N(21)
-0,0022 (11) Ru	

## Plan 2

* 0,0120 (12) N(1)	* -0,0114 (11) N(4)
* 0,0111 (11) N(11)	* -0,0117 (11) N(3)
0,0336 (11) Ru	

## Plan 3

* 0,0492 (11) N(2)	* -0,0484 (11) N(4)
* 0,0474 (11) N(21)	* -0,0482 (11) N(3)
0,0383 (11) Ru	

\* Atomes utilisés pour définir les plans

**ANNEXE F**

**Matériel supplémentaire pour la structure de *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**

**Tableau F-I.** Coordonnées et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour *fac*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_3$ .

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

ATOME	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Ru(1)	0,4590(1)	0,5708(1)	0,6881(1)	3,1(1)
N(1)	0,4846(2)	0,5522(2)	0,5820(1)	4,1(1)
N(2)	0,5255(2)	0,4768(1)	0,7348(2)	4,3(1)
N(3)	0,3412(2)	0,5086(1)	0,6423(2)	4,1(1)
N(11)	0,4341(2)	0,5846(1)	0,7953(1)	3,6(1)
C(12)	0,5033(2)	0,5772(2)	0,8633(2)	4,5(1)
C(13)	0,4914(3)	0,5783(2)	0,9350(2)	5,2(1)
C(14)	0,4055(3)	0,5880(2)	0,9392(2)	5,3(1)
C(15)	0,3355(3)	0,5970(2)	0,8715(2)	5,2(1)
C(16)	0,3519(2)	0,5952(2)	0,8008(2)	4,5(1)
N(21)	0,3913(2)	0,6615(1)	0,6326(1)	3,6(1)
C(22)	0,3013(2)	0,6706(2)	0,6142(2)	4,3(1)
C(23)	0,2562(3)	0,7258(2)	0,5711(2)	5,4(1)
C(24)	0,3043(3)	0,7746(2)	0,5450(2)	6,4(1)
C(25)	0,3958(3)	0,7659(2)	0,5623(2)	6,9(1)
C(26)	0,4371(2)	0,7094(2)	0,6062(2)	5,4(1)
N(31)	0,5805(2)	0,6253(1)	0,7327(1)	3,7(1)
C(32)	0,6565(2)	0,6014(2)	0,7226(2)	4,7(1)
C(33)	0,7383(2)	0,6346(2)	0,7539(2)	6,0(1)
C(34)	0,7430(3)	0,6939(2)	0,7965(2)	6,3(1)
C(35)	0,6649(3)	0,7197(2)	0,8065(2)	5,4(1)
C(36)	0,5856(2)	0,6848(2)	0,7743(2)	4,4(1)
Ru(2)	0,0224(1)	0,4075(1)	0,8115(1)	3,3(1)
N(4)	0,1362(2)	0,4742(1)	0,8424(2)	4,6(1)
N(5)	-0,0552(2)	0,4976(1)	0,7670(2)	4,4(1)
N(6)	0,0075(2)	0,4295(2)	0,9215(1)	4,4(1)
N(41)	-0,0996(2)	0,3493(1)	0,7741(2)	4,0(1)
C(42)	-0,1671(2)	0,3642(2)	0,8021(2)	5,4(1)
C(43)	-0,2509(3)	0,3353(2)	0,7735(3)	6,3(1)
C(44)	-0,2698(3)	0,2885(2)	0,7139(3)	6,9(1)
C(45)	-0,2004(3)	0,2709(2)	0,6851(3)	6,9(1)
C(46)	-0,1172(2)	0,3020(2)	0,7160(2)	5,3(1)
N(51)	0,1018(2)	0,3210(1)	0,8641(1)	3,7(1)
C(52)	0,0849(3)	0,2559(2)	0,8365(2)	5,8(1)
C(53)	0,1374(3)	0,1998(2)	0,8714(3)	6,7(1)
C(54)	0,2106(3)	0,2097(2)	0,9358(2)	6,3(1)
C(55)	0,2296(3)	0,2761(2)	0,9637(3)	7,3(1)
C(56)	0,1741(3)	0,3293(2)	0,9277(2)	6,2(1)
N(61)	0,0434(2)	0,3916(1)	0,7031(1)	4,0(1)
C(62)	-0,0224(3)	0,4053(2)	0,6355(2)	5,5(1)
C(63)	-0,0090(3)	0,4015(3)	0,5641(2)	7,7(1)
C(64)	0,0763(3)	0,3832(3)	0,5619(2)	7,9(1)

C(65)	0,1422(3)	0,3688(2)	0,6301(2)	6,1(1)
C(66)	0,1242(2)	0,3733(2)	0,6994(2)	4,7(1)
Cl(1)	0,7392(1)	0,4876(1)	0,5768(1)	4,6(1)
O(11)	0,6560(2)	0,5230(2)	0,5493(2)	7,8(1)
O(12)	0,7561(2)	0,4653(2)	0,6552(2)	9,6(1)
O(13)	0,8092(2)	0,5307(2)	0,5747(3)	14,0(2)
O(14)	0,7352(3)	0,4290(2)	0,5290(2)	11,0(1)
Cl(2)	0,0941(1)	0,5977(1)	0,6679(1)	5,1(1)
O(21)	0,1566(2)	0,5525(2)	0,6532(3)	13,3(2)
O(22)	0,0982(2)	0,6635(2)	0,6358(2)	10,1(1)
O(23)	0,1140(3)	0,6052(2)	0,7484(2)	13,4(2)
O(24)	0,0066(2)	0,5678(2)	0,6365(2)	9,3(1)
Cl(3)	0,5356(1)	0,8383(1)	0,9220(1)	5,4(1)
O(31)	0,4978(2)	0,7794(2)	0,8802(3)	12,1(2)
O(32)	0,4726(2)	0,8946(2)	0,9087(2)	8,1(1)
O(33)	0,6137(2)	0,8605(2)	0,9025(2)	7,9(1)
O(34)	0,5642(2)	0,8242(2)	1,0050(2)	9,6(1)
Cl(4)	0,7564(2)	0,5031(2)	0,9257(2)	5,1(1)
O(41)	0,7762(7)	0,4708(5)	0,9977(3)	15,5(4)
O(42)	0,8339(5)	0,5123(6)	0,9067(7)	14,1(5)
O(43)	0,6959(4)	0,4628(3)	0,8697(4)	8,5(2)
O(44)	0,7198(5)	0,5710(3)	0,9266(4)	8,1(2)
Cl(4')	0,7546(5)	0,4983(5)	0,9279(4)	6,2(3)
O(41')	0,7320(16)	0,4317(7)	0,9461(16)	25,5(13)
O(42')	0,8475(7)	0,4973(11)	0,9493(10)	11,9(9)
O(43')	0,7220(13)	0,5006(9)	0,8486(6)	16,5(8)
O(44')	0,7225(12)	0,5469(10)	0,9693(10)	16,8(10)
Cl(5)	0,6227(1)	0,8854(1)	0,6618(1)	5,2(1)
O(51)	0,5318(2)	0,9096(2)	0,6319(2)	8,7(1)
O(52)	0,6271(3)	0,8141(2)	0,6504(2)	12,1(2)
O(53)	0,6562(3)	0,9018(2)	0,7403(2)	13,7(2)
O(54)	0,6731(2)	0,9185(2)	0,6195(2)	11,2(1)
Cl(6)	0,0150(5)	0,6613(4)	0,9087(4)	5,6(1)
O(61)	-0,0276(6)	0,6825(4)	0,9630(5)	10,2(3)
O(62)	0,0224(10)	0,5874(5)	0,9106(10)	6,9(3)
O(63)	0,1012(6)	0,6907(6)	0,9260(7)	11,9(4)
O(64)	-0,0365(9)	0,6837(7)	0,8329(7)	9,2(4)
Cl(6')	0,0332(6)	0,6607(5)	0,9110(5)	5,4(1)
O(61')	0,0396(7)	0,6842(5)	0,9878(5)	10,0(4)
O(62')	-0,0022(12)	0,5929(6)	0,9022(11)	9,6(6)
O(63')	0,1213(7)	0,6598(8)	0,9067(8)	12,0(6)
O(64')	-0,0207(12)	0,7058(9)	0,8534(9)	10,9(6)

L'occupation de chaque atome du perchlorate Cl(4) est de 0,65, alors que les atomes du perchlorate Cl(4') possèdent une occupation de 0,35. L'occupation de chaque atome du perchlorate Cl(6) est de 0,53, alors que les atomes du perchlorate Cl(6') possèdent une occupation de 0,47. Tous les autres atomes ont une occupation de 1.

**Tableau F-II.** Facteurs thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Les facteurs thermiques anisotropes sont les coefficients de l'expression :

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOME	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	2,9(1)	3,5(1)	2,6(1)	-0,1(1)	0,6(1)	0,2(1)
N(1)	4,2(2)	5,4(2)	2,8(1)	-0,6(1)	1,0(1)	-0,1(1)
N(2)	4,3(2)	4,1(2)	4,0(2)	0,0(1)	0,6(1)	0,6(1)
N(3)	3,8(2)	4,2(2)	4,0(2)	-0,3(1)	0,9(1)	-0,4(1)
N(11)	3,9(1)	3,9(2)	3,0(1)	-0,1(1)	1,0(1)	0,2(1)
C(12)	4,5(2)	5,0(2)	3,6(2)	-0,2(1)	0,7(1)	0,6(2)
C(13)	6,6(2)	5,3(2)	3,2(2)	-0,1(2)	0,8(2)	0,4(2)
C(14)	7,8(3)	4,8(2)	4,0(2)	-0,8(2)	2,8(2)	-0,3(2)
C(15)	5,4(2)	5,4(2)	5,5(2)	-1,0(2)	2,7(2)	-0,2(2)
C(16)	4,0(2)	5,3(2)	4,0(2)	-0,2(2)	1,1(1)	0,2(2)
N(21)	3,4(1)	3,9(2)	3,4(1)	0,4(1)	0,9(1)	0,1(1)
C(22)	3,9(2)	4,5(2)	4,6(2)	0,8(2)	1,3(1)	0,4(2)
C(23)	4,3(2)	5,3(2)	6,1(2)	0,6(2)	1,1(2)	1,0(2)
C(24)	6,0(3)	5,3(2)	6,8(3)	2,4(2)	0,7(2)	0,9(2)
C(25)	5,6(2)	6,2(3)	8,1(3)	3,3(2)	1,1(2)	-0,8(2)
C(26)	4,1(2)	5,7(2)	5,8(2)	1,6(2)	0,9(2)	-0,5(2)
N(31)	3,1(1)	4,1(2)	3,6(1)	-0,2(1)	0,7(1)	0,2(1)
C(32)	3,9(2)	5,1(2)	4,8(2)	-0,7(2)	1,2(2)	0,4(2)
C(33)	3,4(2)	6,5(3)	8,1(3)	-0,7(2)	1,8(2)	0,1(2)
C(34)	4,3(2)	5,7(3)	8,0(3)	-0,6(2)	0,9(2)	-1,4(2)
C(35)	5,3(2)	4,6(2)	6,0(2)	-0,9(2)	1,3(2)	-0,7(2)
C(36)	4,3(2)	4,1(2)	4,6(2)	-0,4(1)	1,3(2)	0,4(2)
Ru(2)	3,4(1)	3,3(1)	2,7(1)	-0,2(1)	0,6(1)	0,3(1)
N(4)	4,3(2)	4,5(2)	4,5(2)	-0,2(1)	0,7(1)	-0,4(1)
N(5)	4,4(2)	4,2(2)	4,3(2)	0,0(1)	0,8(1)	0,8(1)
N(6)	4,8(2)	5,1(2)	3,0(2)	-0,4(1)	1,0(1)	0,4(1)
N(41)	3,6(1)	3,9(2)	4,1(2)	-0,4(1)	0,8(1)	0,2(1)
C(42)	5,0(2)	5,3(2)	6,1(2)	-0,9(2)	1,9(2)	-0,2(2)
C(43)	4,5(2)	5,8(3)	8,7(3)	-0,2(2)	2,1(2)	-0,1(2)
C(44)	4,6(2)	5,8(3)	9,0(3)	-0,3(2)	0,5(2)	-0,9(2)
C(45)	6,7(3)	5,5(3)	7,4(3)	-2,2(2)	0,7(2)	-0,9(2)
C(46)	4,7(2)	5,2(2)	5,4(2)	-1,3(2)	0,8(2)	0,2(2)
N(51)	4,0(2)	3,6(1)	3,2(1)	0,3(1)	0,7(1)	0,2(1)
C(52)	5,0(2)	4,4(2)	6,7(3)	-0,6(2)	0,2(2)	0,2(2)
C(53)	6,0(3)	4,0(2)	9,4(3)	-0,3(2)	1,5(2)	0,2(2)
C(54)	5,6(2)	4,9(2)	7,4(3)	2,0(2)	0,9(2)	1,1(2)
C(55)	6,8(3)	6,1(3)	6,4(3)	1,0(2)	-1,4(2)	0,2(2)
C(56)	6,7(3)	4,7(2)	5,3(2)	0,1(2)	-0,8(2)	0,3(2)
N(61)	4,4(2)	4,4(2)	3,1(1)	-0,2(1)	0,9(1)	0,8(1)
C(62)	5,1(2)	7,0(3)	3,9(2)	-0,4(2)	0,7(2)	1,8(2)
C(63)	8,0(3)	11,1(4)	3,7(2)	0,5(2)	1,4(2)	3,5(3)
C(64)	9,7(4)	10,3(4)	4,4(2)	0,2(2)	3,5(2)	2,6(3)
C(65)	6,2(3)	7,2(3)	5,6(2)	-0,1(2)	2,8(2)	1,8(2)

C(66)	4,6(2)	5,2(2)	4,1(2)	-0,1(2)	1,2(2)	0,8(2)
Cl(1)	3,7(1)	5,0(1)	4,4(1)	-0,4(1)	0,3(1)	0,6(1)
O(11)	4,5(2)	10,3(2)	7,5(2)	0,0(2)	0,4(1)	2,4(2)
O(12)	11,3(3)	11,3(3)	4,3(2)	0,7(2)	-0,1(2)	1,7(2)
O(13)	5,9(2)	11,5(3)	23,9(5)	3,5(3)	3,8(3)	-2,3(2)
O(14)	15,0(4)	8,8(3)	7,3(2)	-3,2(2)	0,8(2)	4,0(2)
Cl(2)	4,3(1)	5,9(1)	5,0(1)	1,1(1)	1,3(1)	0,0(1)
O(21)	5,9(2)	9,0(3)	25,3(5)	-4,8(3)	5,6(3)	-0,3(2)
O(22)	10,4(3)	8,4(2)	12,6(3)	4,3(2)	5,2(2)	-0,4(2)
O(23)	20,4(5)	13,1(4)	5,8(2)	0,6(2)	3,0(3)	-2,6(3)
O(24)	4,4(2)	10,1(3)	12,8(3)	0,7(2)	2,1(2)	-0,9(2)
Cl(3)	6,4(1)	4,3(1)	6,0(1)	0,3(1)	2,6(1)	0,8(1)
O(31)	9,1(3)	8,7(3)	19,6(4)	-7,8(3)	5,9(3)	-1,7(2)
O(32)	9,9(3)	6,5(2)	8,0(2)	1,0(2)	3,0(2)	3,3(2)
O(33)	9,4(2)	7,4(2)	8,8(2)	-0,5(2)	5,6(2)	-0,8(2)
O(34)	10,2(3)	11,4(3)	7,9(2)	4,2(2)	4,1(2)	2,7(2)
Cl(4)	2,5(2)	6,2(2)	5,1(2)	-1,4(2)	-1,1(1)	0,7(1)
O(41)	21,2(10)	17,0(8)	5,2(4)	2,6(5)	0,2(5)	5,7(7)
O(42)	7,5(6)	9,0(5)	28,7(15)	0,1(8)	9,6(7)	0,5(5)
O(43)	5,2(3)	7,7(4)	9,3(5)	-3,1(3)	-2,2(3)	-0,2(3)
O(44)	6,3(3)	7,1(4)	9,7(5)	-2,7(3)	0,9(3)	1,9(3)
Cl(4')	7,1(5)	6,8(5)	5,2(4)	-1,4(3)	2,8(3)	-0,3(3)
O(41')	33,0(3)	14,2(16)	37,0(3)	3,5(19)	22,0(3)	-10,3(18)
O(42')	2,4(5)	15,9(18)	13,5(13)	-7,7(13)	-2,8(7)	0,7(7)
O(43')	24,0(2)	14,5(15)	4,8(8)	0,9(8)	-3,4(9)	1,7(13)
O(44')	12,0(13)	22,0(2)	16,6(19)	-12,4(16)	5,8(14)	1,3(15)
Cl(5)	5,7(1)	4,9(1)	4,5(1)	-0,2(1)	1,1(1)	-0,2(1)
O(51)	6,4(2)	11,5(3)	7,8(2)	0,3(2)	1,8(2)	0,7(2)
O(52)	18,1(4)	5,2(2)	15,3(4)	-0,1(2)	8,5(3)	1,3(2)
O(53)	13,2(4)	18,8(4)	6,1(2)	-4,9(3)	-1,3(2)	6,1(3)
O(54)	8,6(3)	11,5(3)	14,9(4)	3,3(3)	5,5(3)	-1,6(2)
Cl(6)	6,3(2)	5,3(2)	5,2(2)	1,1(1)	1,8(1)	-0,6(2)
O(61)	17,3(9)	6,5(5)	10,4(7)	1,1(4)	9,4(7)	2,7(6)
O(62)	8,6(6)	4,9(6)	7,2(7)	-0,5(4)	2,5(5)	1,2(4)
O(63)	8,8(7)	11,0(8)	13,0(10)	-0,6(6)	-0,5(6)	-5,8(6)
O(64)	6,6(5)	12,7(11)	7,9(6)	4,4(6)	1,7(4)	2,6(6)
Cl(6')	7,1(3)	5,0(2)	4,8(2)	-0,3(2)	2,6(2)	-1,7(2)
O(61')	17,2(10)	6,6(5)	7,7(6)	-3,2(4)	6,1(7)	-4,9(7)
O(62')	16,1(15)	5,5(8)	6,1(7)	-1,0(6)	1,9(9)	-5,0(8)
O(63')	7,0(6)	20,9(17)	8,6(7)	4,2(9)	3,1(5)	-0,7(8)
O(64')	11,5(11)	9,7(9)	11,5(11)	5,8(9)	4,0(8)	0,0(7)

**Tableau F-III.** Coordonnées et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) fixes des atomes d'hydrogène pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

ATOME	X	Y	Z	U <sub>iso</sub>
H(1A)	0,5234	0,5839	0,5758	6,2
H(1B)	0,4332	0,5550	0,5423	6,2
H(1C)	0,5082	0,5098	0,5830	6,2
H(2A)	0,5818	0,4861	0,7645	6,5
H(2B)	0,5263	0,4486	0,6959	6,5
H(2C)	0,4962	0,4562	0,7638	6,5
H(3A)	0,3552	0,4696	0,6222	6,1
H(3B)	0,3001	0,5323	0,6050	6,1
H(3C)	0,3189	0,4980	0,6804	6,1
H(12)	0,5614	0,5710	0,8610	5,4
H(13)	0,5404	0,5727	0,9803	6,3
H(14)	0,3956	0,5883	0,9873	6,4
H(15)	0,2773	0,6043	0,8729	6,3
H(16)	0,3037	0,6016	0,7551	5,4
H(22)	0,2684	0,6377	0,6318	5,2
H(23)	0,1941	0,7302	0,5597	6,4
H(24)	0,2754	0,8129	0,5161	7,7
H(25)	0,4295	0,7978	0,5445	8,3
H(26)	0,4992	0,7042	0,6182	6,4
H(32)	0,6539	0,5609	0,6935	5,6
H(33)	0,7899	0,6168	0,7459	7,2
H(34)	0,7979	0,7166	0,8186	7,5
H(35)	0,6664	0,7604	0,8348	6,5
H(36)	0,5332	0,7024	0,7812	5,2
H(4A)	0,1321	0,5044	0,8786	6,8
H(4B)	0,1382	0,4973	0,8003	6,8
H(4C)	0,1863	0,4489	0,8615	6,8
H(5A)	-0,1130	0,4857	0,7455	6,6
H(5B)	-0,0355	0,5174	0,7309	6,6
H(5C)	-0,0500	0,5277	0,8058	6,6
H(6A)	-0,0025	0,3900	0,9433	6,6
H(6B)	-0,0389	0,4583	0,9151	6,6
H(6C)	0,0577	0,4494	0,9524	6,6
H(42)	-0,1562	0,3958	0,8432	6,5
H(43)	-0,2955	0,3476	0,7949	7,6
H(44)	-0,3270	0,2691	0,6932	8,3
H(45)	-0,2101	0,2382	0,6451	8,3
H(46)	-0,0714	0,2899	0,6960	6,4
H(52)	0,0357	0,2482	0,7919	6,9
H(53)	0,1228	0,1552	0,8508	8,0
H(54)	0,2467	0,1724	0,9602	7,5
H(55)	0,2801	0,2849	1,0070	8,8
H(56)	0,1872	0,3739	0,9485	7,5
H(62)	-0,0792	0,4179	0,6371	6,6
H(63)	-0,0558	0,4108	0,5182	9,3
H(64)	0,0879	0,3810	0,5145	9,4
H(65)	0,1994	0,3559	0,6299	7,3
H(66)	0,1702	0,3632	0,7457	5,6

**Tableau F-IV.** Distances (Å) et angles (°) pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Ru(1)-N(31)	2,089(3)	Ru(1)-N(11)	2,110(2)
Ru(1)-N(1)	2,110(2)	Ru(1)-N(21)	2,113(2)
Ru(1)-N(2)	2,116(3)	Ru(1)-N(3)	2,127(2)
N(11)-C(16)	1,337(4)	N(11)-C(12)	1,358(4)
C(12)-C(13)	1,365(5)	C(13)-C(14)	1,382(5)
C(14)-C(15)	1,365(5)	C(15)-C(16)	1,380(4)
N(21)-C(26)	1,342(4)	N(21)-C(22)	1,349(4)
C(22)-C(23)	1,368(4)	C(23)-C(24)	1,376(5)
C(24)-C(25)	1,373(5)	C(25)-C(26)	1,374(5)
N(31)-C(32)	1,340(4)	N(31)-C(36)	1,353(4)
C(32)-C(33)	1,377(5)	C(33)-C(34)	1,360(5)
C(34)-C(35)	1,382(5)	C(35)-C(36)	1,364(5)
Ru(2)-N(51)	2,105(3)	Ru(2)-N(61)	2,107(2)
Ru(2)-N(6)	2,115(2)	Ru(2)-N(4)	2,115(3)
Ru(2)-N(5)	2,117(3)	Ru(2)-N(41)	2,125(3)
N(41)-C(42)	1,339(4)	N(41)-C(46)	1,346(4)
C(42)-C(43)	1,363(5)	C(43)-C(44)	1,358(5)
C(44)-C(45)	1,387(6)	C(45)-C(46)	1,377(5)
N(51)-C(56)	1,337(4)	N(51)-C(52)	1,338(4)
C(52)-C(53)	1,376(5)	C(53)-C(54)	1,357(5)
C(54)-C(55)	1,367(6)	C(55)-C(56)	1,362(5)
N(61)-C(66)	1,334(4)	N(61)-C(62)	1,347(4)
C(62)-C(63)	1,373(5)	C(63)-C(64)	1,391(6)
C(64)-C(65)	1,357(5)	C(65)-C(66)	1,370(5)
Cl(1)-O(13)	1,381(3)	Cl(1)-O(14)	1,406(3)
Cl(1)-O(11)	1,409(3)	Cl(1)-O(12)	1,420(3)
Cl(2)-O(21)	1,392(3)	Cl(2)-O(23)	1,394(4)
Cl(2)-O(22)	1,399(3)	Cl(2)-O(24)	1,423(3)
Cl(3)-O(31)	1,381(3)	Cl(3)-O(32)	1,429(3)
Cl(3)-O(33)	1,440(3)	Cl(3)-O(34)	1,444(3)
Cl(4)-O(42)	1,373(8)	Cl(4)-O(43)	1,378(5)
Cl(4)-O(41)	1,383(7)	Cl(4)-O(44)	1,423(6)
Cl(4')-O(43')	1,357(10)	Cl(4')-O(42')	1,377(10)
Cl(4')-O(44')	1,386(11)	Cl(4')-O(41')	1,392(11)
Cl(5)-O(53)	1,380(3)	Cl(5)-O(52)	1,388(3)
Cl(5)-O(54)	1,412(3)	Cl(5)-O(51)	1,425(3)
Cl(6)-O(63)	1,401(9)	Cl(6)-O(61)	1,411(9)
Cl(6)-O(64)	1,412(9)	Cl(6)-O(62)	1,421(9)
Cl(6')-O(62')	1,402(10)	Cl(6')-O(64')	1,405(10)
Cl(6')-O(63')	1,406(10)	Cl(6')-O(61')	1,431(9)
N(31)-Ru(1)-N(11)	89,81(10)	N(31)-Ru(1)-N(1)	91,16(10)
N(11)-Ru(1)-N(1)	177,43(10)	N(31)-Ru(1)-N(21)	91,52(10)
N(11)-Ru(1)-N(21)	96,90(10)	N(1)-Ru(1)-N(21)	85,45(10)
N(31)-Ru(1)-N(2)	90,19(10)	N(11)-Ru(1)-N(2)	87,30(10)
N(1)-Ru(1)-N(2)	90,32(10)	N(21)-Ru(1)-N(2)	175,47(10)
N(31)-Ru(1)-N(3)	175,70(10)	N(11)-Ru(1)-N(3)	91,99(10)
N(1)-Ru(1)-N(3)	86,88(10)	N(21)-Ru(1)-N(3)	92,14(10)
N(2)-Ru(1)-N(3)	86,00(10)	C(16)-N(11)-C(12)	117,0(3)
C(16)-N(11)-Ru(1)	123,6(2)	C(12)-N(11)-Ru(1)	119,2(2)
N(11)-C(12)-C(13)	122,9(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119,1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118,7(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119,4(3)
N(11)-C(16)-C(15)	122,8(3)	C(26)-N(21)-C(22)	117,2(3)
C(26)-N(21)-Ru(1)	119,2(2)	C(22)-N(21)-Ru(1)	123,1(2)
N(21)-C(22)-C(23)	123,1(3)	C(22)-C(23)-C(24)	118,9(3)



C(25)-C(24)-C(23)	118,9(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119,3(4)
N(21)-C(26)-C(25)	122,6(3)	C(32)-N(31)-C(36)	117,9(3)
C(32)-N(31)-Ru(1)	120,8(2)	C(36)-N(31)-Ru(1)	121,3(2)
N(31)-C(32)-C(33)	122,1(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119,6(4)
C(33)-C(34)-C(35)	118,9(4)	C(36)-C(35)-C(34)	119,3(4)
N(31)-C(36)-C(35)	122,2(3)	N(51)-Ru(2)-N(61)	93,40(10)
N(51)-Ru(2)-N(6)	87,74(10)	N(61)-Ru(2)-N(6)	176,00(11)
N(51)-Ru(2)-N(4)	91,90(10)	N(61)-Ru(2)-N(4)	87,92(11)
N(6)-Ru(2)-N(4)	88,21(11)	N(51)-Ru(2)-N(5)	175,78(10)
N(61)-Ru(2)-N(5)	90,42(10)	N(6)-Ru(2)-N(5)	88,33(10)
N(4)-Ru(2)-N(5)	86,44(11)	N(51)-Ru(2)-N(41)	93,93(10)
N(61)-Ru(2)-N(41)	91,21(10)	N(6)-Ru(2)-N(41)	92,54(10)
N(4)-Ru(2)-N(41)	174,14(10)	N(5)-Ru(2)-N(41)	87,78(10)
C(42)-N(41)-C(46)	116,7(3)	C(42)-N(41)-Ru(2)	120,3(2)
C(46)-N(41)-Ru(2)	122,6(2)	N(41)-C(42)-C(43)	123,2(4)
C(44)-C(43)-C(42)	120,5(4)	C(43)-C(44)-C(45)	117,5(4)
C(46)-C(45)-C(44)	119,5(4)	N(41)-C(46)-C(45)	122,6(4)
C(56)-N(51)-C(52)	116,2(3)	C(56)-N(51)-Ru(2)	120,4(2)
C(52)-N(51)-Ru(2)	123,4(2)	N(51)-C(52)-C(53)	122,8(4)
C(54)-C(53)-C(52)	119,8(4)	C(53)-C(54)-C(55)	118,0(4)
C(56)-C(55)-C(54)	119,5(4)	N(51)-C(56)-C(55)	123,6(4)
C(66)-N(61)-C(62)	117,8(3)	C(66)-N(61)-Ru(2)	121,2(2)
C(62)-N(61)-Ru(2)	120,8(2)	N(61)-C(62)-C(63)	122,6(4)
C(62)-C(63)-C(64)	118,6(4)	C(65)-C(64)-C(63)	118,7(4)
C(64)-C(65)-C(66)	119,9(4)	N(61)-C(66)-C(65)	122,5(3)
O(13)-Cl(1)-O(14)	109,9(3)	O(13)-Cl(1)-O(11)	110,6(2)
O(14)-Cl(1)-O(11)	108,2(2)	O(13)-Cl(1)-O(12)	108,3(3)
O(14)-Cl(1)-O(12)	109,2(2)	O(11)-Cl(1)-O(12)	110,6(2)
O(21)-Cl(2)-O(23)	109,1(3)	O(21)-Cl(2)-O(22)	110,8(2)
O(23)-Cl(2)-O(22)	108,2(3)	O(21)-Cl(2)-O(24)	108,5(2)
O(23)-Cl(2)-O(24)	108,7(3)	O(22)-Cl(2)-O(24)	111,4(2)
O(31)-Cl(3)-O(32)	111,9(2)	O(31)-Cl(3)-O(33)	110,8(2)
O(32)-Cl(3)-O(33)	109,2(2)	O(31)-Cl(3)-O(34)	110,5(3)
O(32)-Cl(3)-O(34)	106,41(19)	O(33)-Cl(3)-O(34)	107,8(2)
O(42)-Cl(4)-O(43)	110,0(6)	O(42)-Cl(4)-O(41)	110,0(6)
O(43)-Cl(4)-O(41)	109,3(6)	O(42)-Cl(4)-O(44)	106,1(6)
O(43)-Cl(4)-O(44)	109,7(4)	O(41)-Cl(4)-O(44)	111,6(5)
O(43')-Cl(4')-O(42')	107,6(11)	O(43')-Cl(4')-O(44')	118,0(12)
O(42')-Cl(4')-O(44')	113,0(11)	O(43')-Cl(4')-O(41')	103,9(13)
O(42')-Cl(4')-O(41')	104,3(13)	O(44')-Cl(4')-O(41')	108,9(12)
O(53)-Cl(5)-O(52)	110,9(3)	O(53)-Cl(5)-O(54)	111,1(3)
O(52)-Cl(5)-O(54)	107,4(2)	O(53)-Cl(5)-O(51)	108,5(2)
O(52)-Cl(5)-O(51)	110,8(2)	O(54)-Cl(5)-O(51)	108,2(2)
O(63)-Cl(6)-O(61)	111,3(8)	O(63)-Cl(6)-O(64)	107,6(9)
O(61)-Cl(6)-O(64)	109,6(8)	O(63)-Cl(6)-O(62)	109,3(9)
O(61)-Cl(6)-O(62)	108,9(8)	O(64)-Cl(6)-O(62)	110,1(9)
O(62')-Cl(6')-O(64')	111,4(11)	O(62')-Cl(6')-O(63')	109,9(10)
O(64')-Cl(6')-O(63')	109,3(11)	O(62')-Cl(6')-O(61')	107,8(10)
O(64')-Cl(6')-O(61')	111,3(10)	O(63')-Cl(6')-O(61')	107,0(8)

---

**Tableau F-V.** Angles de torsion (°) dans l'octaèdre pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

N(31)-Ru(1)-N(11)-C(16)	144,0(3)	N(1)-Ru(1)-N(11)-C(16)	-104(2)
N(21)-Ru(1)-N(11)-C(16)	52,5(3)	N(2)-Ru(1)-N(11)-C(16)	-125,8(3)
N(3)-Ru(1)-N(11)-C(16)	-39,9(3)	N(31)-Ru(1)-N(11)-C(12)	-41,3(2)
N(1)-Ru(1)-N(11)-C(12)	71(2)	N(21)-Ru(1)-N(11)-C(12)	-132,8(2)
N(2)-Ru(1)-N(11)-C(12)	48,9(2)	N(3)-Ru(1)-N(11)-C(12)	134,8(2)
C(16)-N(11)-C(12)-C(13)	1,7(5)	Ru(1)-N(11)-C(12)-C(13)	-173,3(3)
N(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,4(5)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,9(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1,0(6)	C(12)-N(11)-C(16)-C(15)	-1,6(5)
Ru(1)-N(11)-C(16)-C(15)	173,2(3)	C(14)-C(15)-C(16)-N(11)	0,3(6)
N(31)-Ru(1)-N(21)-C(26)	31,9(3)	N(11)-Ru(1)-N(21)-C(26)	121,8(3)
N(1)-Ru(1)-N(21)-C(26)	-59,2(3)	N(2)-Ru(1)-N(21)-C(26)	-80,3(13)
N(3)-Ru(1)-N(21)-C(26)	-145,9(3)	N(31)-Ru(1)-N(21)-C(22)	-155,7(2)
N(11)-Ru(1)-N(21)-C(22)	-65,7(3)	N(1)-Ru(1)-N(21)-C(22)	113,3(3)
N(2)-Ru(1)-N(21)-C(22)	92,2(13)	N(3)-Ru(1)-N(21)-C(22)	26,6(3)
C(26)-N(21)-C(22)-C(23)	-0,3(5)	Ru(1)-N(21)-C(22)-C(23)	-172,9(3)
N(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0,0(6)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,8(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1,1(7)	C(22)-N(21)-C(26)-C(25)	0,0(6)
Ru(1)-N(21)-C(26)-C(25)	172,9(3)	C(24)-C(25)-C(26)-N(21)	0,8(7)
N(11)-Ru(1)-N(31)-C(32)	134,6(3)	N(1)-Ru(1)-N(31)-C(32)	-43,0(3)
N(21)-Ru(1)-N(31)-C(32)	-128,5(3)	N(2)-Ru(1)-N(31)-C(32)	47,3(3)
N(3)-Ru(1)-N(31)-C(32)	19,9(14)	N(11)-Ru(1)-N(31)-C(36)	-43,8(2)
N(1)-Ru(1)-N(31)-C(36)	138,6(3)	N(21)-Ru(1)-N(31)-C(36)	53,1(2)
N(2)-Ru(1)-N(31)-C(36)	-131,1(3)	N(3)-Ru(1)-N(31)-C(36)	-158,5(12)
C(36)-N(31)-C(32)-C(33)	0,9(5)	Ru(1)-N(31)-C(32)-C(33)	-177,5(3)
N(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0,1(6)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0,8(6)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0,9(6)	C(32)-N(31)-C(36)-C(35)	-0,9(5)
Ru(1)-N(31)-C(36)-C(35)	177,5(3)	C(34)-C(35)-C(36)-N(31)	0,0(6)
N(51)-Ru(2)-N(41)-C(42)	116,5(3)	N(61)-Ru(2)-N(41)-C(42)	-150,0(3)
N(6)-Ru(2)-N(41)-C(42)	28,6(3)	N(4)-Ru(2)-N(41)-C(42)	-68,6(11)
N(5)-Ru(2)-N(41)-C(42)	-59,6(3)	N(51)-Ru(2)-N(41)-C(46)	-71,1(3)
N(61)-Ru(2)-N(41)-C(46)	22,4(3)	N(6)-Ru(2)-N(41)-C(46)	-159,0(3)
N(4)-Ru(2)-N(41)-C(46)	103,8(10)	N(5)-Ru(2)-N(41)-C(46)	112,8(3)
C(46)-N(41)-C(42)-C(43)	-1,6(6)	Ru(2)-N(41)-C(42)-C(43)	171,3(3)
N(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0,4(7)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	1,2(7)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-1,5(7)	C(42)-N(41)-C(46)-C(45)	1,2(6)
Ru(2)-N(41)-C(46)-C(45)	-171,5(3)	C(44)-C(45)-C(46)-N(41)	0,3(7)
N(61)-Ru(2)-N(51)-C(56)	121,0(3)	N(6)-Ru(2)-N(51)-C(56)	-55,2(3)
N(4)-Ru(2)-N(51)-C(56)	33,0(3)	N(5)-Ru(2)-N(51)-C(56)	-33,8(15)
N(41)-Ru(2)-N(51)-C(56)	-147,6(3)	N(61)-Ru(2)-N(51)-C(52)	-58,0(3)
N(6)-Ru(2)-N(51)-C(52)	125,9(3)	N(4)-Ru(2)-N(51)-C(52)	-146,0(3)
N(5)-Ru(2)-N(51)-C(52)	147,2(13)	N(41)-Ru(2)-N(51)-C(52)	33,5(3)
C(56)-N(51)-C(52)-C(53)	0,9(6)	Ru(2)-N(51)-C(52)-C(53)	179,9(3)
N(51)-C(52)-C(53)-C(54)	-1,1(7)	C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	-0,2(7)
C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	1,5(7)	C(52)-N(51)-C(56)-C(55)	0,5(6)
Ru(2)-N(51)-C(56)-C(55)	-178,5(4)	C(54)-C(55)-C(56)-N(51)	-1,8(7)
N(51)-Ru(2)-N(61)-C(66)	-40,9(3)	N(6)-Ru(2)-N(61)-C(66)	65,5(15)
N(4)-Ru(2)-N(61)-C(66)	50,9(3)	N(5)-Ru(2)-N(61)-C(66)	137,3(3)
N(41)-Ru(2)-N(61)-C(66)	-134,9(3)	N(51)-Ru(2)-N(61)-C(62)	144,8(3)
N(6)-Ru(2)-N(61)-C(62)	-108,8(14)	N(4)-Ru(2)-N(61)-C(62)	-123,4(3)
N(5)-Ru(2)-N(61)-C(62)	-37,0(3)	N(41)-Ru(2)-N(61)-C(62)	50,8(3)
C(66)-N(61)-C(62)-C(63)	-0,3(6)	Ru(2)-N(61)-C(62)-C(63)	174,2(3)
N(61)-C(62)-C(63)-C(64)	-0,6(7)	C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	1,2(8)
C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-0,9(7)	C(62)-N(61)-C(66)-C(65)	0,6(5)
Ru(2)-N(61)-C(66)-C(65)	-173,8(3)	C(64)-C(65)-C(66)-N(61)	0,0(6)

**Tableau F-VI.** Distances aux plans moyens des pyridines pour *fac*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

## Plan 1

* -0,010 (2) N(11)	* 0,006 (2) C(12)
* 0,003 (3) C(13)	* -0,008 (3) C(14)
* 0,004 (3) C(15)	* 0,005 (2) C(16)
-0,217 (5) Ru(1)	

## Plan 2

* 0,002 (2) N(21)	* -0,002 (2) C(22)
* -0,002 (3) C(23)	* 0,005 (3) C(24)
* -0,005 (3) C(25)	* 0,001 (3) C(26)
-0,216 (5) Ru(1)	

## Plan 3

* 0,006 (2) N(31)	* -0,003 (3) C(32)
* -0,003 (3) C(33)	* 0,006 (3) C(34)
* -0,003 (3) C(35)	* -0,003 (2) C(36)
0,085 (5) Ru(1)	

## Plan 4

* -0,010 (2) N(41)	* 0,007 (3) C(42)
* 0,003 (3) C(43)	* -0,010 (3) C(44)
* 0,007 (3) C(45)	* 0,003 (3) C(46)
-0,281 (5) Ru(2)	

## Plan 5

* 0,002 (3) N(51)	* -0,008 (3) C(52)
* 0,004 (3) C(53)	* 0,005 (3) C(54)
* -0,010 (3) C(55)	* 0,007 (3) C(56)
-0,019 (5) Ru(2)	

## Plan 6

* 0,004 (2) N(61)	* 0,000 (3) C(62)
* -0,005 (3) C(63)	* 0,006 (4) C(64)
* -0,002 (3) C(65)	* -0,003 (3) C(66)
0,196 (6) Ru(2)	

---

\* Atomes utilisés pour définir les plans

**Tableau F-VII.** Distances aux plans moyens dans l'octaèdre pour *fac*-  
[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

---

Plan 1

* 0,006 (1) N(1)	* 0,006 (1) N(11)
* -0,006 (1) N(2)	* -0,006 (1) N(21)
0,024 (1) Ru(1)	

Plan 2

* 0,014 (1) N(1)	* 0,014 (1) N(11)
* -0,014 (1) N(3)	* -0,014 (1) N(31)
0,057 (1) Ru(1)	

Plan 3

* -0,019 (1) N(2)	* -0,018 (1) N(21)
* 0,019 (1) N(3)	* 0,019 (1) N(31)
0,058 (1) Ru(1)	

Plan 4

* -0,043 (1) N(4)	* -0,042 (1) N(41)
* 0,044 (1) N(5)	* 0,040 (1) N(51)
-0,029 (1) Ru(2)	

Plan 5

* 0,044 (1) N(4)	* 0,041 (1) N(41)
* -0,042 (1) N(6)	* -0,043 (1) N(61)
-0,065 (1) Ru(2)	

Plan 6

* -0,020 (1) N(5)	* -0,020 (1) N(51)
* 0,020 (1) N(6)	* 0,019 (1) N(61)
-0,050 (1) Ru(2)	

---

\* Atomes utilisés pour définir les plans