

Université de Montréal

**Vers le développement de matériaux à transition de spin :
synthèse de différents complexes mono-oxo de rhénium(V)
et étude de leur écart HOMO-LUMO.**

Par

Olivier Sigouin

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
En vue de l'obtention du grade de
Maîtrise es science (M.Sc.)
en chimie

Août 2004

© Olivier Sigouin, 2004



Direction des bibliothèques

AVIS

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

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

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

NOTICE

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

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

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

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :
**Vers le développement de matériaux à transition de spin :
synthèse de différents complexes mono-oxo de rhénium(V)
et étude de leur écart HOMO-LUMO.**

présenté par :
Olivier Sigouin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. Davit Zargarian
Président-rapporteur

Pr. André L. Beauchamp
Directeur de recherche

Pr. Garry Hanan
Membre du jury

Sommaire

Dans le cadre d'un projet visant à produire des composés présentant une transition de spin à basse énergie, trois séries de complexes mono-oxo du rhénium(V) (système d^2) ont été préparées dans le but de déterminer comment les propriétés de donneur-accepteur des ligands influent sur l'écart énergétique entre l'orbitale HOMO, dans laquelle les électrons sont pairés à l'état fondamental, et les premières orbitales LUMO.

Des composés de types $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ et $\text{ReOCl}(\text{L})_2$ ont été préparés par réaction du $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ avec la 8-hydroxyquinoline (HL) et sept dérivés différemment substitués. La diffraction des rayons X sur les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ des dérivés 5,7-dibromo et 2-chloro montre que l'oxygène phénolate est coordonné en position *trans* à la liaison $\text{Re}=\text{O}$, tandis que les chlores occupent des positions *cis* dans le plan équatorial de l'octaèdre. Dans les composés $\text{ReOCl}(\text{L})_2$, le ligand quinolate supplémentaire occupe deux sites équatoriaux et les deux azotes sont *cis* l'un par rapport à l'autre. Une interprétation complète des spectres RMN ^1H de ces composés a été effectuée.

Les complexes de type $\text{ReOCl}_3(\text{L})$ et $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{L})$, où L est une diphosphine ou une diarsine, ont été préparés à partir du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$. Les structures des composés trichloro avec la diarsine et *trans*-oxo-méthoxo avec la diphosphine ont montré la coordination de la diphosphine ou de la diarsine en position *cis* à l'oxo, le plan équatorial étant complété par deux chlores. La stéréochimie des autres complexes a été déterminée par RMN ^1H et ^{31}P .

Des ligands dioxygénés, soit que le catéchol, le tétrachlorocatéchol (tccat) et l'oxalate, ont aussi été utilisés pour obtenir des complexes du type $\text{ReOL}(\text{diphos})(\text{O}-\text{O})$, où L est Cl ou OMe. Le composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ a aussi été obtenu, dans lequel les deux ligand PPh_3 sont *trans* l'un par rapport à l'autre. La structure cristallographique a montré que dans le complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$, le ligand dioxygéné est coordonné dans le plan équatorial, la position *trans* à l'oxo étant occupée par un chlore, ce qui est différent du

complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, un oxygène du tccat occupant la position *trans* à l'oxo.

La spectroscopie UV-Vis a permis d'estimer l'écart HOMO-LUMO des différents complexes. Tous les composés montrent une transition HOMO-LUMO à basse énergie. Pour les complexes avec la 8-hydroxyquinoline, l'introduction d'un deuxième ligand réduit légèrement l'écart énergétique, tandis qu'aucun effet significatif n'est entraîné par les différentes substitutions sur le ligand. Le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{diarsine})$ a permis de réduire d'environ 800 cm^{-1} l'énergie de la transition par rapport au complexe analogue $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$, faisant en sorte qu'il devient le complexe mono-oxo de rhénium(V) ayant le plus petit écart HOMO-LUMO présentement. Finalement, l'utilisation d'un ligand dioxygéné a entraîné une augmentation de l'écart énergétique.

Mots-clés : rhénium, transition de spin, mono-oxo, 8-hydroxyquinoline, diphosphine, diarsine.

Summary

As part of a research program dealing with the development of compounds presenting low energy spin-transitions, three series of rhenium(V) mono-oxo complexes (d^2 system) were prepared to determine how the donor-acceptor properties of the ligands influence the energy gap between the HOMO orbital, in which the electrons are coupled in the ground state, and the first LUMO orbital.

Compounds of the types $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ and $\text{ReOCl}(\text{L})_2$ were prepared by reaction of $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ with 8-hydroxyquinoline (HL) and 7 differently substituted derivatives. X-ray diffraction studies on the complexes $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ with the 5,7-dibromo and 2-chloro derivatives show that phenolate oxygen is coordinated *trans* to the $\text{Re}=\text{O}$ bond, while chlorines occupy of *cis* positions in the equatorial plane. In the $\text{ReOCl}(\text{L})_2$ compounds, the second quinolate ligand occupies two equatorial sites and the two nitrogen are *cis* to one another. The ^1H NMR spectra of these compounds were fully interpreted.

Complexes of the type $\text{ReOCl}_3(\text{L})$ and $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{L})$, where L is a diphosphine or a diarsine, were prepared from the precursor $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$. The structures of trichloro compound with a diarsine and *trans*-oxo-methoxo compound with a diphosphine showed the coordination of the diphosphine or diarsine in *cis* position to the oxo, the equatorial plane being completed by two chlorines. The structure of the remaining complexes was established by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy.

Dioxygenated ligands, that is, catechol, tetrachlorocatechol (tccat) and oxalate, were also used to obtain complexes of the type $\text{ReOL}(\text{diphos})(\text{O}-\text{O})$, where L is Cl or OMe. The $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ compound was also prepared, where the PPh_3 ligands are *trans* to one another. The crystal structure showed that in the $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ complex, the dioxygenated ligand is coordinated in the equatorial plane, the *trans* position to the oxo being occupied by a chlorine, which is different for the complex $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, where an oxygen of the tccat occupies the *trans* position to the oxo.

UV-Vis spectroscopy made it possible to estimate the HOMO-LUMO gap of the various complexes. All compounds show a low energy HOMO-LUMO transition. For the complexes with the 8-hydroxyquinoline, the introduction of a second ligand reduces the energy gap slightly, while no significant effect is observed with the various substitutions on the ligand. The complex $\text{ReOCl}_3(\text{diarsine})$ made it possible to reduce the transition energy by approximately 800 cm^{-1} compared with the similar complex $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$, so that this compound becomes the rhenium(V) mono-oxo complex showing the smallest HOMO-LUMO gap so far. Finally, the use of a dioxygenated ligand increased the energy gap.

Key words : rhenium, spin transition, mono-oxo, 8-hydroxyquinoline, diphosphine, diarsine.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Liste des tableaux	iii
Liste des Figures.....	vi
Liste des abréviations	x
Remerciements	xiii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 La chimie du rhénium.....	1
1.2 La transition de spin.....	2
1.3 Objectif du présent travail.....	5
1.3.1 <i>Le ligand 8-hydroxyquinoline et ses dérivés.</i>	7
1.3.2 <i>Ligands diphosphines et diarsine</i>	8
1.3.3 <i>Ligands dioxygénés</i>	8
1.4 Contenu du mémoire.....	9
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	10
2.1 Réactifs	10
2.2 Méthodes physiques.....	10
2.3 Synthèses.....	11
2.4 Diffraction des rayons X.....	30
2.4.1 <i>Instrumentation</i>	30
2.4.2 <i>Résolution de la structure des composés avec des dérivés de la 8-hydroxyquinoline.</i>	31
2.4.3 <i>Résolution de la structure des composés trichloro avec une diphosphine ou une diarsine.</i>	34
2.4.4 <i>Résolution de la structure d'un composé oxo-alkoxo avec le dppe.</i>	36
2.4.5 <i>Résolution de la structure de composés comportant un ligand tccat.</i>	37
CHAPITRE 3 : COMPLEXES DU RHÉNIUM(V) AVEC UN OU DEUX LIGANDS 8-HYDROXYQUINOLINE ET SES DÉRIVÉS.....	40
3.1 Caractérisation des ligands de type 8-hydroxyquinoline	40
3.2 Préparation et caractérisation des complexes $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$	48
3.3 Préparation et caractérisation des complexes $\text{ReOCl}(\text{L})_2$	53
3.4 Structures cristallographiques des composés du type $\text{ReOCl}_2(\text{qn})(\text{PPh}_3)$	60
3.5 Conclusion.....	66
CHAPITRE 4 : COMPLEXES DU RHÉNIUM(V) AVEC DES LIGANDS DIPHOSPHINES ET DIARSINE.	67
4.1 Synthèse et caractérisation des composés $\text{ReOCl}_3(\text{diphosphine})$	67

4.2	Synthèse et caractérisation du composé ReOCl_3 (diarsine).....	73
4.3	Synthèse et caractérisation des composés du type $\text{ReOCl}_2(\text{OR})$ (diphosphine).....	75
4.4	Structures cristallographiques des composés diphosphines et diarsine..	78
4.5	Conclusion.....	85
CHAPITRE 5 : COMPLEXES DU RHÉNIUM(V) AVEC DES LIGANDS DIOXYGÉNÉS.....		86
5.1	Synthèse et caractérisation des composés $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O}-\text{O})$ où $\text{O}-\text{O}^- =$ catécholate et tétrachlorocatécholate.	87
5.2	Synthèse et caractérisation du composé $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$	90
5.3	Synthèse et caractérisation du composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	91
5.4	Structures cristallographiques des composés comportant un ligand dioxygéné.	93
5.5	Conclusion.....	99
CHAPITRE 6 : ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES		100
6.1	Structure électronique des complexes	101
6.2	Résultats spectroscopiques.....	103
6.2.1	<i>Complexes avec la 8-hydroxyquinoline et ses dérivés.....</i>	<i>103</i>
6.2.2	<i>Complexes avec une diphosphine ou une diarsine</i>	<i>107</i>
6.2.3	<i>Complexe avec un ligand dioxygéné</i>	<i>109</i>
6.3	Conclusion.....	112
CHAPITRE 7 : CONCLUSION		114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Données cristallographiques pour les complexes ReOCl ₂ (2-Cl-qn)(PPh ₃) et ReOCl ₂ (5,7-Br ₂ -qn)(PPh ₃)	33
Tableau 2.2 : Données cristallographiques pour les complexes ReOCl ₃ (dppen) et ReOCl ₃ (dpae).....	34
Tableau 2.3 : Données cristallographiques pour le complexe ReOCl ₂ (OMe)(dppe)•(CH ₂ Cl ₂) _{0,4} -(CHCl ₃) _{0,6}	36
Tableau 2.4 : Données cristallographiques pour les complexes ReOCl(PPh ₃) ₂ (tccat) et ReOCl(dppe)(tccat).	38
Tableau 3.1 : Déplacements chimiques en RMN ¹ H pour les ligands libres de type 8-hydroxyquinoline (dans DMSO-d ₆).	47
Tableau 3.2 : Fréquence de vibration (cm ⁻¹) des liaisons Re=O et Re-Cl en spectroscopie IR pour les complexes de type ReOCl ₂ (L)(PPh ₃).	48
Tableau 3.3 : Déplacements chimiques en RMN ¹ H et ³¹ P{ ¹ H} pour les complexes de type ReOCl ₂ (L)(PPh ₃) (dans DMSO-d ₆).....	52
Tableau 3.4 : Fréquence de vibration (cm ⁻¹) des liaisons Re=O et Re-Cl en spectroscopie IR pour les complexes de type ReOCl(L) ₂	53
Tableau 3.5 : Déplacements chimiques en RMN ¹ H et ³¹ P{ ¹ H} pour les complexes de type ReOCl(L) ₂ (dans DMSO-d ₆).....	58
Tableau 3.6 : Distances (Å) et angles (deg) présents dans les structures du type ReOCl ₂ (L)(PPh ₃).....	62
Tableau 4.1 : Bandes caractéristiques en spectroscopie IR pour les complexes du type ReOCl ₃ (diphosphine) (cm ⁻¹).	68
Tableau 4.2 : Déplacements chimiques en RMN ¹ H et ³¹ P{ ¹ H} pour les complexes de type ReOCl ₃ (diphosphine).....	69
Tableau 4.3 : Constantes de couplages approximatives impliquant les protons du groupement éthènediyle et les phosphines dans le complexe ReOCl ₃ (dppen).....	72
Tableau 4.4 : Déplacements chimiques en RMN ¹ H pour le complexe ReOCl ₃ (dpae).....	74
Tableau 4.5 : Bandes caractéristiques en spectroscopie IR pour les complexes du type ReOCl ₂ (OR)(diphosphine) (cm ⁻¹).	75

Tableau 4.6 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes de type $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{diphosphine})$	77
Tableau 4.7 : Distances (\AA) et angles (deg) présents dans les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ et $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	80
Tableau 5.1 : Bandes caractéristiques en spectroscopie IR pour les complexes du type $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O-O})$ (cm^{-1}).	87
Tableau 5.2 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes de type $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O-O})$	90
Tableau 5.3 : Constantes de couplage entre les protons du catécholate dans le complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$	90
Tableau 5.4 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$ (DMSO-d_6).	91
Tableau 5.5 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	92
Tableau 5.6 : Distances (\AA) et angles (deg) présents dans la structure du $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$	95
Tableau 5.7 : Distances (\AA) et angles (deg) présents dans la structure du $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	95
Tableau 6.1 : Énergies des transitions HOMO-LUMO ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) observées pour les complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ et $\text{ReOCl}(\text{L})_2$ ($[\epsilon]$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)).	105
Tableau 6.2 : Séparation énergétique ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) entre les états de faible énergie dans les complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ et $\text{ReOCl}(\text{L})_2$	106
Tableau 6.3 : Énergie des transitions HOMO-LUMO ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) observées pour les complexes avec une diphosphine ou une diarsine ($[\epsilon]$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)).	109
Tableau 6.4 : Énergie des transitions HOMO-LUMO ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) observée pour les complexes avec un ligand dioxygéné ($[\epsilon]$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$))......	110
Tableau 6.5 : Séparation énergétique ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) entre les états de faible énergie dans les complexes possédant un ligand dioxygéné.	111
Tableau A. 1 : Distances (\AA) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PCl}_3\text{Re}$).	122
Tableau A. 2 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PCl}_3\text{Re}$).	123

Tableau A. 3 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{PCl}_2\text{Br}_2\text{Re}$).....	124
Tableau A. 4 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{PCl}_2\text{Br}_2\text{Re}$).....	125
Tableau A. 5 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4}\text{-}(\text{CHCl}_3)_{0,6}$	126
Tableau A. 6 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4}\text{-}(\text{CHCl}_3)_{0,6}$	127
Tableau A. 7 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	129
Tableau A. 8 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	130
Tableau A. 9 : Distances (Å) trouvées pour la première molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).....	131
Tableau A. 10 : Angles (deg) pour la première molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).....	132
Tableau A. 11 : Distances (Å) trouvées pour la deuxième molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).....	134
Tableau A. 12 : Angles (deg) pour la deuxième molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).....	135
Tableau A. 13 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).....	137
Tableau A. 14 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).....	138

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour un groupe $[\text{Re}=\text{O}]^{3+}$ isolé dans un environnement de symétrie C_{4v}	1
Figure 1.2 : Complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ (ptz = propyltétrazole).....	3
Figure 1.3 : Représentation de la proximité énergétique des deux états électroniques du fer(II). Q est une coordonnée normale du système.....	3
Figure 1.4 : (A) Absorption d'un monocristal de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ suite à une variation thermique (a) et suite à différentes irradiation (b-e). (B) Représentation schématique des transitions électroniques menant à la transition de spin par LIESST dans le complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. ⁹	4
Figure 1.5 : Configuration électronique de l'état fondamental singulet (S) et de l'état triplet de plus basse énergie (T).	5
Figure 1.6 : Complexe $\text{ReOCl}(\text{P}\sim\text{O})_2$ montrant un faible écart HOMO-LUMO.	5
Figure 1.7 : Schéma illustrant la géométrie des complexes $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ et $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$	6
Figure 1.8 : Structure du ligand 8-hydroxyquinoline.....	7
Figure 1.9 : Orbitale de contact entre le cycle pyridine et une orbitale d du métal.	7
Figure 1.10: Interaction π entre l'oxygène phénolate et le métal.	7
Figure 1.11 : Schéma des ligands dioxygénés utilisés : (A) catécholate, (B) tétrachlorocatécholate, (C) oxalate.	8
Figure 3.1 : Numérotation utilisée pour les protons de la Hqn.....	40
Figure 3.2 : Effet mésomère du cycle pyridine de la Hqn.....	41
Figure 3.3 : Effet mésomère du cycle phénol de la Hqn.....	41
Figure 3.4 : Comparaison de la région aromatique des spectres de la Hqn (A) et de la 2-Me-Hqn (B).....	42
Figure 3.5 : Spectre COSY de la Hqn illustrant le couplage du proton H_3 avec H_4 ainsi que H_2	43
Figure 3.6 : Origine du pseudo-triplet observé pour le proton H_6 de la Hqn.	44
Figure 3.7 : Effet mésomère induit par le groupement nitro en position 5 sur le cycle phénol.	44

Figure 3.8 : Comparaison de la région aromatique des spectres de la Hqn (A) et de la 5-Cl-qn (B).	45
Figure 3.9 : Spectre NOESY du ligand Hqn qui montre le couplage entre les protons H ₄ et H ₅	46
Figure 3.10 : Région aromatique du spectre RMN ¹ H du complexe ReOCl ₂ (qn)(PPh ₃).	50
Figure 3.11 : Illustration du chevauchement des signaux de la triphénylphosphine et des protons H ₅ et H ₆ grâce aux spectres du ligand libre (A), des complexes 1:1 (B) et 2:1 (C).	51
Figure 3.12 : Illustration de l'inéquivalence des protons de chacun des ligands dans les complexes du type ReOCl(L) ₂	54
Figure 3.13 : Spectre COSY du complexe ReOCl(qn) ₂	55
Figure 3.14 : Spectre NOESY du complexe ReOCl(qn) ₂ montrant les couplage entre les protons H _{4/4'} et H _{5/5'}	56
Figure 3.15 : Comparaison des spectres des complexes 1:1 (A) et 2:1 (B) avec la qn. On y voit la variation relativement faible du déplacement chimique des protons H ₄ , H ₅ , H ₆ et H ₇	57
Figure 3.16 : Région blindante du cône d'anisotropie du ligand axial affectant les protons H _{2'} et H _{3'}	57
Figure 3.17 : Dessin ORTEP du complexe ReOCl ₂ (5,7-Br ₂ -qn)(PPh ₃).	61
Figure 3.18 : Dessin ORTEP du complexe ReOCl ₂ (2-Cl-qn)(PPh ₃).	61
Figure 3.19 : Illustration de l'interaction π intramoléculaire entre un des cycles phényles (C31-C36) et le ligand quinolate dans le complexe ReOCl ₂ (5,7-Br ₂ -qn)(PPh ₃).	64
Figure 3.20 : Projection de la maille du complexe ReOCl ₂ (5,7-Br ₂ -qn)(PPh ₃) selon l'axe b.	65
Figure 3.21 : Projection de la maille du complexe ReOCl ₂ (2-Cl-qn)(PPh ₃) selon l'axe a.	65
Figure 4.1 : Géométrie du précurseur ReOCl ₃ (OPPh ₃)(Me ₂ S) et des isomères possibles de ReOCl ₃ (diphosphine).	68
Figure 4.2 : Numérotation utilisée pour le ligand dppe.	68
Figure 4.3 : Agrandissement de la région champ à faible du spectre RMN ¹ H du complexe ReOCl ₃ (dppen) montrant les protons des phényles ainsi que du groupement éthènediyle (DMSO-d ₆).	71

Figure 4.4 : Comparaison des spectres expérimental (A) et simulé (B) pour la région des protons du groupement éthènediyle du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	72
Figure 4.5 : Signaux attribués aux protons phényles et du ferrocène sur le spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$	73
Figure 4.6 : Représentation du «flip» du ligand dppf dans le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$	73
Figure 4.7 : Agrandissement de la région des méthylènes du ligand dpae sur le spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$	74
Figure 4.8 : Dessins ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$, les molécules de solvant dont le désordre n'a pas été résolu ont été omises.	78
Figure 4.9 : Dessins ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	79
Figure 4.10 : Dessins ORTEP des deux molécules indépendantes du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ obtenues dans le groupe spatial Pc.	79
Figure 4.11 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppen})$ selon l'axe a. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.	83
Figure 4.12 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ selon l'axe a.	84
Figure 4.13 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ selon l'axe a. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.....	84
Figure 5.1 : Complexes avec des ligands dioxygénés trouvés dans la littérature : ³⁷ (A) $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{acide } 2,3\text{-dihydroxybenzoïque})$, (B) $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{acide } 2,6\text{-dihydroxybenzoïque})$, (C) $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{bipy})(\text{ox})$, (D) $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$, (E) $\text{ReO}(\text{methyl-}\beta\text{-galactopyranoside-3,4-diato})(\text{HB}(\text{pz})_3)$, (F) $\text{ReO}(\text{meso-oxolan-3,4-diolato})(\text{HB}(\text{pz})_3)$, (G) $\text{ReO}(\text{Me})(2\text{-hydroxy-2,2-diphenylacetato-O,O}')$ (4,4'-di- <i>t</i> -bu-bipy), (H) $[\text{Me}_4\text{N}][\text{ReO}(\text{PPh}_3)(\text{cat})_2]$, (I) $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ReO}(\text{L})(\text{tccat})_2]$ où L = OPPh_3 ou OMe	86
Figure 5.2 : Géométrie des complexes $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{L})$ (où L = catécholate ou tétrachlorocatécholate).	88
Figure 5.3 : Région aromatique du spectre RMN ^1H (CDCl_3) du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$ montrant les protons des phényles ainsi que ceux du catéchol.	88

Figure 5.4 : Agrandissement du spectre RMN ^1H expérimental (A) (CDCl_3) et simulé (B) montrant la région des protons catécholates du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$	89
Figure 5.5 : Géométries conduisant à l'observation d'un singulet sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	92
Figure 5.6 : Dessins ORTEP des deux molécules indépendantes du complexes $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis. ..	93
Figure 5.7 : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	94
Figure 5.8 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ selon l'axe a (A) et l'axe b (B). Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis. ...	98
Figure 5.9 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ selon l'axe a. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.	99
Figure 6.1 : Spectre UV-Vis du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$. Le trait noir constitue le spectre original, les traits verts correspondent aux bandes obtenues par déconvolution avec le logiciel Origin 6.1 ⁵¹ et le trait rouge représente le spectre obtenu par addition des bandes calculées.....	101
Figure 6.2 : Configurations électroniques de l'état fondamental (S), du premier état excité triplet (T*), du second état excité triplet (T**), du premier état excité singulet (S*) et du second état excité singulet (S**).	102
Figure 6.3 : Spectres UV-Vis, avec bandes déconvoluées, obtenus pour les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{qn})$ (A) et $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$ (B).	104
Figure 6.4 : Spectres UV-Vis, avec bandes déconvoluées, obtenus pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	108
Figure 7.1 : Ligands tétradentates susceptibles de permettre une meilleure compréhension des interactions métal-ligand.....	116
Figure 7.2 : Schématisation de la variation énergétique des orbitales HOMO et LUMO lors de l'introduction d'un ligand tétradentate dans le plan équatorial... ..	116
Figure 7.3 : Exemples de ligands comportant des groupements stériquement encombrants à des positions stratégiques.....	117

LISTE DES ABREVIATIONS

2-Me-Hqn	: 2-methyl-8-hydroxyquinoline
2-Cl-Hqn	: 2-chloro-8-hydroxyquinoline
4,4'-(di- <i>t</i> Bu-bipy)	: 4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridyle
5-Cl-Hqn	: 5-chloro-8-hydroxyquinoline
5-NO ₂ -Hqn	: 5-nitro-8-hydroxyquinoline
5,7-X ₂ -Hqn	: 5,7-dihalogéno-8-hydroxyquinoline
Ac.	: acide
Atm.	: atmosphère
bipy	: bipyridine
[Bu ₄ N] ⁺	: tétrabutylammonium
cat ²⁻	: catécolate
CDCl ₃	: chloroforme deutéré
COSY	: <i>correlated spectroscopy</i>
CuKα	: longueur d'onde Kα du cuivre (rayons X)
δ	: déplacement chimique en ppm (RMN)
Δ	: chaleur
Dims	: dimensions
DMSO-d ₆	: diméthylsulfoxyde deutéré
dpaе	: 1,2-bis(diphénylarsino)éthane
dppe	: 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
dppen	: 1,2-bis(diphénylphosphino)éthène
dppf	: 1,2-bis(diphénylphosphino)ferrocène
ε	: epsilon
Et ₃ N	: triéthylamine
EtOH	: éthanol
FTIR	: <i>fourrier transform infrared</i>
[HB(pz) ₃] ⁻	: tris(pyrazolyl)borate
H ₂ cat	: catécol
HL ²	: ligand bidentate protoné
HOMO	: <i>highest occupied molecular orbital</i>
H ₂ ox	: acide oxalique

Hqn	: 8-hydroxyquinoline
H ₂ tccat	: tétrachlorocatéchol
IR	: infrarouge
L	: ligand
L ²	: ligand bidentate
LIESST	: <i>light induced excited spin state trapping</i>
LUMO	: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>m</i> -	: méta
MeOH	: méthanol
MoK α	: longueur d'onde K α du molybdène (rayons X)
ν	: fréquence
NOESY	: <i>nuclear overhauser effet spectroscopy</i>
<i>o</i> -	: ortho
ox ²⁻	: oxalate
<i>p</i> -	: para
Params	: paramètres
PPh ₃	: triphénylphosphine
ppm	: partie par million (RMN)
ptz	: propyltétrazole
qn ⁻	: 8-hydroxyquinolate
R	: groupement alkyle
Rfls	: réflexions
RMN	: résonance magnétique nucléaire
tccat ²	: tétrachlorocatéchololate
THF	: tétrahydrofurane
UV-VIS-NIR	: ultraviolet, visible et proche infrarouge
X	: halogène

*« J'ai pas d'crédÉBILITÉ? C'est la vérité
Mais cré-moé, j'me sens habilité à débiter mon identité dans la cité
Pis si t'es froissé, tu r'passeras Parce que j'me tasserai pas. »*

I représente rien pantoute – LOCO LOCASS

REMERCIEMENTS

Wow, si vous lisez ces lignes, cela signifie que j'ai fini par finir !!! À certains moments, je ne croyais plus que j'y arriverais... Heureusement qu'il y a eu toutes ces personnes pour m'aider à y parvenir.

Premièrement, il y a eu le professeur Beauchamp. L'enthousiasme avec laquelle vous m'avez accueilli pour me parler de vos sujets de recherches, un certain après-midi d'automne 2001, m'a immédiatement fait sentir que je ne pourrais pas être déçu d'un passage dans votre groupe de recherche. Vous m'avez fait sentir votre confiance à un moment très opportun, je tiens à vous en remercier profondément. Aussi, travailler avec le meilleur professeur du département permet d'en apprendre beaucoup sur la manière de transmettre ses connaissances. Merci de m'avoir donné votre confiance pour être répétiteur et démonstrateur de vos différents cours. Cette expérience m'a permis de diversifier mes acquis, ce qui sera un atout très important au cours de ma carrière future. Merci aussi de m'avoir permis de participer à ces différentes conférences et d'avoir participé à l'amélioration des présentations que j'y ai faites. Finalement, un immense merci pour le travail que vous avez fait pour m'aider à améliorer les différentes versions de ce mémoire. Merci d'avoir suscité tant de discussion m'ayant permis d'augmenter ma compréhension des différents aspects de mon projet. Je suis très fier d'avoir été un de vos étudiants gradués. Finalement, merci pour les bouteilles de vin du vendredi midi agrémentées d'intéressantes discussions.

Je voudrais aussi remercier le professeur Davit Zargarian pour les nombreuses discussions de tous types, autant scientifiques que personnelles, que j'ai eu la chance d'avoir avec lui. Vous m'avez bien fait rire à plusieurs occasions, ces moments resteront toujours dans ma mémoire.

Je veux aussi saluer mes sympathiques partenaires de bureau, Marc, Daniel et Laurent pour leur agréable compagnie et leur aide très appréciée. Je tiens plus particulièrement à remercier Frédéric, que j'ai connu comme démo et qui est devenu un ami lors de notre cohabitation de bureau. Merci pour ton aide, tu es un

modèle à suivre. Merci aussi à Annie pour ta sympathique compagnie à tous moments (surtout à SF !!!). J'ai très hâte de travailler avec vous.

Merci à Michel, Christian, Huguette, Francine, Laetitia, Christine, Awaleh, Sylvain, Annie, Nathalie et Stéphanie pour votre aide et amitié. Je tiens à remercier particulièrement François Baril-Robert pour m'avoir beaucoup aidé tout au long de ma maîtrise. Un merci spécial à Judith pour s'être «farcé» la lecture de ce mémoire pendant ses très brèves vacances (ha, les profs de cégep font vraiment pitiés!!!).

Un merci spécial à Lyne Laurin pour avoir pris si bien soin de moi du moment de mon admission, en décembre 1998, jusqu'au jour de mon dépôt.

Je veux dire un énorme merci à Héroïse pour m'avoir enduré dans mes meilleurs et mes pires moments... Je ne t'oublierai jamais.

C'est maintenant le tour de ma petite sœur, dont je suis très fière. Tu es une source d'inspiration pour moi. Félicitation pour tout ce que tu as accompli jusqu'à maintenant, ça me pousse à m'investir pour tenter de suivre tes traces. Merci à Alex pour son amitié vraiment très appréciée. Vous êtes vraiment beau à voir avec votre petit Jérôme.

Finalement, je veux remercier les deux personnes qui ont le plus contribué à faire en sorte que je puisse me rendre jusque là; mes merveilleux parents. À partir du primaire, ils ne m'ont jamais laissé ne pas bien réussir. Ils ont dû investir beaucoup de leur temps, car ça ne venait pas toujours naturellement. Ils ont eu l'intelligence de ne pas vouloir être mes amis, mais bien mes parents. Je pense que tous leurs efforts ont donné un résultat pas trop mal!!! Félicitation!!! Je tiens aussi à souligner les sacrifices financiers qu'ils ont fait pour me soutenir au cours de ces longues études. Je n'en espérais pas autant. Je ne sais comment vous remercier autrement qu'en vous disant que je vous aime et que je vous aimerai toujours.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 La chimie du rhénium

Le rhénium est un métal de transition du centre de la troisième série. Comme il est isoélectronique au Tc, noyau le plus utilisé en imagerie médicale, ¹ beaucoup d'efforts ont été investis par divers groupes de recherche pour le développement de sa chimie en vue d'une utilisation dans le domaine de la radiopharmacie. Le rhénium est cependant aussi présent dans le domaine de la catalyse et des matériaux. Par exemple, ses composés à haut degré d'oxydation peuvent catalyser le transfert d'oxygène, ²⁻⁵ tandis que certains carbonyles de rhénium permettent le clivage catalytique de liaisons C-S. ⁶

Au cours du présent travail, le rhénium utilisé se trouve au degré d'oxydation V, ce qui correspond à une configuration électronique d^2 . Les complexes de ce métal à ce degré d'oxydation sont caractérisés par la présence de liaisons multiples avec des ligands oxo (O^{2-}), imido (RN^{2-}) ou nitruro (N^{3-}). Cette liaison multiple permet au métal de recevoir efficacement de la densité électronique du ligand, ce qui satisfait son électrophilicité. On observe donc souvent les motifs $[Re=O]^{3+}$, $trans-[O=Re=O]^+$, $[Re=NR]^{3+}$ et $[Re\equiv N]^{2+}$, ⁷ généralement incorporés à des espèces pseudo-octaédriques. Ces complexes sont diamagnétiques parce qu'en raison de la levée de la dégénérescence des orbitales t_{2g} , comme montré à la figure 1.1, les deux électrons sont appariés dans l'orbitale de plus basse énergie.

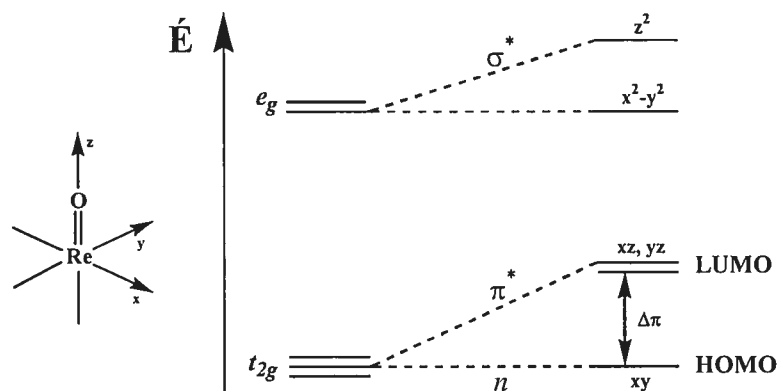


Figure 1.1 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour un groupe $[Re=O]^{3+}$ isolé dans un environnement de symétrie C_{4v} .

Le diagramme représenté correspond à un groupe $[\text{Re}=\text{O}]^{3+}$ isolé, mais il serait tout aussi valable pour $[\text{Re}=\text{NR}]^{3+}$ et $[\text{Re}=\text{N}]^{2+}$. La liaison métal-oxo est arbitrairement orientée selon l'axe z et les ligands additionnels, qui sont laissés de côté pour l'instant, seront placés sur les axes de coordonnées. On suppose que le métal possède un environnement de symétrie C_{4v} . Une liaison σ est établie par recouvrement des orbitales p_z de l'oxygène et d_{z^2} du rhénium. Cette dernière voit donc son énergie augmenter et acquiert un caractère antiliant σ^* . Par ailleurs, les orbitales p_x et p_y de l'oxo sont orientées convenablement pour faire des recouvrements, respectivement, avec les orbitales d_{xz} et d_{yz} du métal. Comme l'oxo est un bon donneur π , il en résulte deux liaisons π . Les orbitales du métal impliquées dans cette interaction acquièrent un caractère antiliant π^* et se retrouvent plus élevées en énergie que l'orbitale non-liante d_{xy} . L'indice de liaison pour le groupe isolé est donc considéré comme étant de 3, mais la présence d'un ligand en position *trans* peut faire en sorte que cet indice soit diminué jusqu'à 2, comme dans le cas des systèmes *trans* dioxo $[\text{O}=\text{Re}=\text{O}]^+$. Cette variation de l'indice de liaison est bien mise en évidence par la spectroscopie infrarouge, la fréquence de l'élongation rhénium-oxygène passant de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ pour les motifs mono-oxo à $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ pour les motifs *trans*-dioxo.⁸ L'étude cristallographique permet également de suivre ce paramètre, la longueur de la liaison rhénium-oxygène s'allongeant d'environ $0,1 \text{ \AA}$ en passant d'un motif mono-oxo à un motif *trans*-dioxo.⁷

1.2 La transition de spin

En principe, il y a différentes façons de disposer les électrons d du métal dans les orbitales de la figure 1.1. Toutefois, l'écart $\Delta\pi$ pour les composés connus de Re(V) est relativement grand, de sorte que les deux électrons d occupent l'orbitale d_{xy} , ce qui conduit à des espèces diamagnétiques. La réduction de cet écart pourrait conférer à ces systèmes des propriétés intéressantes, car si $\Delta\pi$ devenait semblable à l'énergie de pairage, l'un des électrons d pourrait occuper une orbitale d_{xz}/d_{yz} et conduire à une configuration triplet. Lorsqu'un complexe peut passer d'une multiplicité à une autre tout en conservant son intégrité, il se produit ce qu'on appelle une «transition de spin», laquelle présente un intérêt marqué dans le domaine des matériaux intelligents et du stockage d'information. En effet, l'avènement des technologies liées à l'informatique dans la vie de tous

les jours engendre un besoin toujours croissant d'espace pour l'enregistrement d'informations, et ce, à des échelles de plus en plus compactes. On envisage présentement la possibilité d'emmagasiner des données à l'échelle moléculaire ou supramoléculaire afin de multiplier par plusieurs ordres de grandeur les capacités des dispositifs de stockage actuellement en place. Une telle technologie passe par la mise au point de matériaux présentant des propriétés particulières, comme la transition de spin, dans le but d'effectuer, de façon réversible, l'adressage et la lecture d'information à très petite échelle.

Le système à transition de spin le plus étudié est le complexe de fer(II) $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ représenté à la figure 1.2.

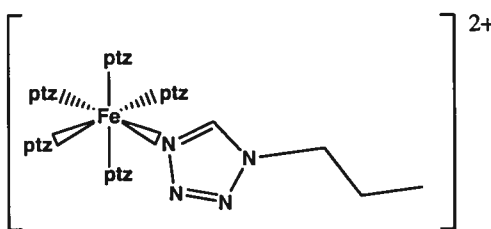


Figure 1.2 : Complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ (ptz = propyltétrazole).

La configuration électronique d^6 du Fe(II) lui permet de passer d'un état singulet (spin bas : $^1A_{1g}$) à un état quintuplet (spin haut : $^5T_{2g}$). Pour que ce phénomène puisse être observé, l'énergie des deux états en cause doit être très rapprochée, ce qui crée deux minima pour le système, tel que représenté à la figure 1.3.

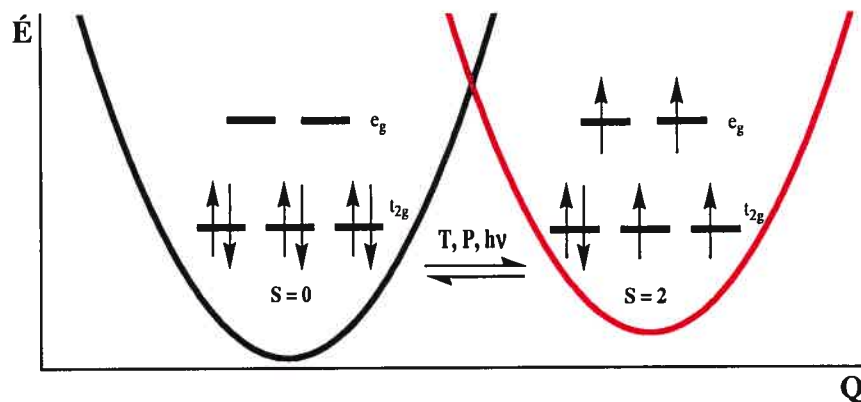


Figure 1.3 : Représentation de la proximité énergétique des deux états électroniques du fer(II). Q est une coordonnée normale du système.

l'orbitale d_{xy} vers l'orbitale d_{xz} (ou d_{yz}), qui sont respectivement les orbitales HOMO et LUMO (figure 1.5).

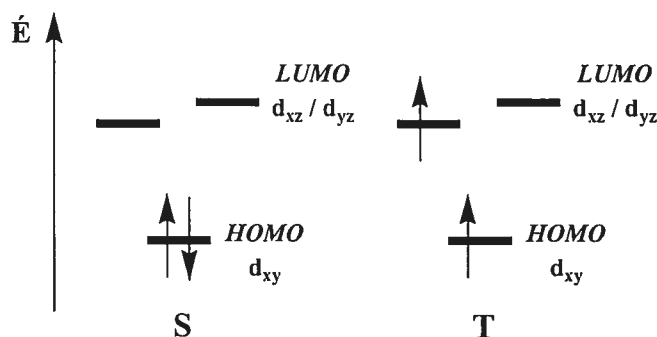


Figure 1.5 : Configuration électronique de l'état fondamental singlet (S) et de l'état triplet de plus basse énergie (T).

1.3 Objectif du présent travail

En raison de leur grande stabilité et de la simplicité associée à la présence de deux électrons d seulement, les composés oxo du rhénium(V) sont des candidats prometteurs pour le développement de systèmes présentant des transitions de spin à basse énergie. Pour atteindre cet objectif, il faut d'abord réduire l'écart $\Delta\pi$ entre l'orbitale d_{xy} (HOMO) et les deux autres orbitales interaxiales d_{xz}/d_{yz} (LUMO). Une étude précédente¹⁰ a montré que l'écart HOMO-LUMO est relativement faible dans certains composés $\text{ReOCl}(\text{P}\sim\text{O})_2$ comportant des ligands bidentates mixtes $\text{P}\sim\text{O}^-$ (figure 1.6).

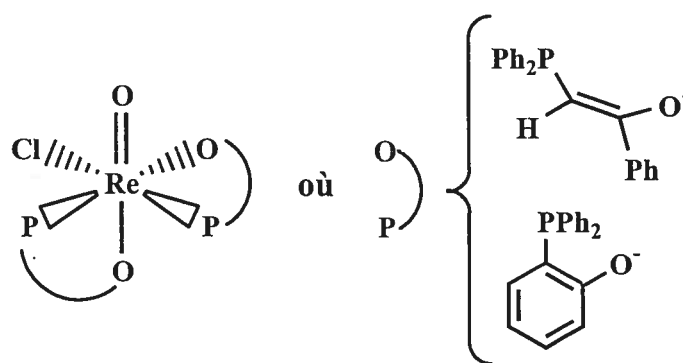


Figure 1.6 : Complexe $\text{ReOCl}(\text{P}\sim\text{O})_2$ montrant un faible écart HOMO-LUMO. ¹⁰

Dans une première tentative pour identifier les facteurs qui conditionnent l'écart HOMO-LUMO, notre groupe de recherche a récemment examiné

différents composés $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ et $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$, dans lesquels la sphère de coordination est assez semblable à celle des espèces $\text{ReOCl}(\text{P}\sim\text{O})_2$ mentionnées plus haut et l'arrangement équatorial *cis*-P,P est assuré par le ligand bien connu 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe).¹¹ Cette étude a révélé que la présence du ligand RO^- fortement π -donneur en position *trans* de la liaison $\text{Re}=\text{O}$ dans $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$ conduit à un écart HOMO-LUMO plus grand que celui des composés $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$, où le site *trans* est occupé par un halogène (figure 1.7).

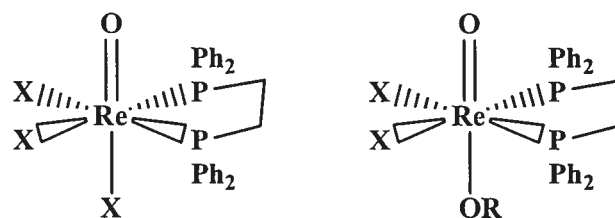


Figure 1.7 : Schéma illustrant la géométrie des complexes $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ et $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$.

Dans le présent mémoire, trois séries de complexes sont étudiées dans le but d'évaluer l'influence de leurs interactions π sur l'écart HOMO-LUMO. Évidemment, la formation des liaisons σ dans le plan équatorial déplace l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vers le haut dans le diagramme de la figure 1.1, tandis que l'introduction d'un ligand *trans* à la liaison rhénium-oxo a un effet semblable sur l'orbitale d_{z^2} . Toutefois, comme ces orbitales ne sont pas impliquées dans la transition de spin, on prévoit que les interactions σ n'interviendront pas directement sur l'écart HOMO-LUMO. Les trois types de ligands ont été choisis parce qu'ils sont susceptibles de conduire à différentes interactions π et de déplacer différemment les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} impliquées dans la transition de spin.

1.3.1 Le ligand 8-hydroxyquinoline et ses dérivés.

La 8-hydroxyquinoline est représentée à la figure 1.8 avec son schéma de numérotation.

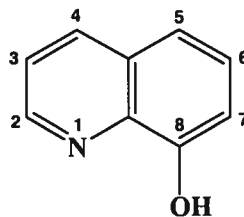


Figure 1.8 : Structure du ligand 8-hydroxyquinoline.

Tel qu'illustré à la figure 1.9, le cycle pyridine de la 8-hydroxyquinoline, généralement considéré comme étant légèrement accepteur π , utilise une orbitale moléculaire π^* du système aromatique comme orbitale de contact pour les interactions π avec le métal.

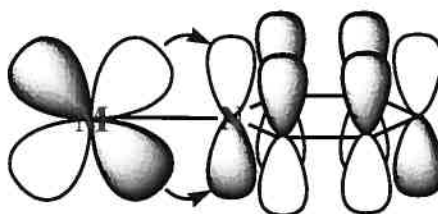


Figure 1.9 : Orbitale de contact entre le cycle pyridine et une orbitale d du métal.

Le second atome donneur de ce système est, après déprotonation, l'oxygène phénolate, qui est pour sa part considéré comme un assez bon donneur π . Celui-ci peut être considéré, en première approximation, comme possédant une hybridation sp^2 comprenant le doublet de la liaison O-C, celui de la liaison σ au métal et un doublet libre. L'interaction π avec le métal se fait par l'orbitale p perpendiculaire au plan contenant l'ensemble M-O-C, comme montré à la figure 1.10.

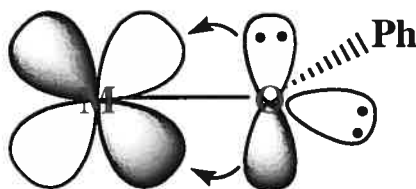


Figure 1.10: Interaction π entre l'oxygène phénolate et le métal.

Dans les deux cas, l'énergie de l'orbitale d impliquée dans l'interaction π variera selon que le ligand se trouve dans le plan équatorial ou qu'il soit orienté parallèlement au lien $\text{Re}=\text{O}$. Le sens de cette variation énergétique est difficilement prévisible en raison du fait que très peu de valeurs quantitatives quant à la force des interactions métal-ligand pour ce type de système sont disponibles.

1.3.2 Ligands diphosphines et diarsine

Pour élargir les connaissances déjà acquises avec le ligand 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe), nous avons utilisé deux autres diphosphines, soit le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthène (dppen) et le 1,2-bis(diphénylphosphino)ferrocène (dppf), ainsi qu'une diarsine, le 1,2-bis(diphénylarsino)éthane (dpae). Ces ligands possèdent des caractéristiques donneur-accepteur différentes et le remplacement du segment $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ du dppe par un motif $-\text{CH}=\text{CH}-$ ou ferrocène pourrait modifier les caractéristiques d'accepteur π des groupes phosphines. En effet, la géométrie adoptée par la phosphine sera modifiée par ce changement de motif, ce qui modifiera l'efficacité du recouvrement entre les orbitales de la phosphine et celles du métal. De plus, la présence de la double liaison du dppen augmentera la capacité de la phosphine à accepter les électrons du métal par rétrodonation.

1.3.3 Ligands dioxygénés

Pour compléter notre exploration de l'effet des interactions π sur l'écart HOMO-LUMO, nous avons introduit de donneurs dioxygénés dans la sphère de coordination du métal. Les ligands utilisés sont le catécholate (cat^{2-}), le tétrachlorocatécholate (tccat^{2-}) et l'oxalate (ox^{2-}) (figure 1.11).

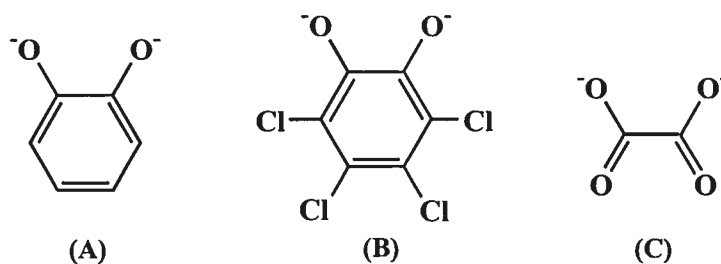


Figure 1.11 : Schéma des ligands dioxygénés utilisés : (A) catécholate, (B) tétrachlorocatécholate, (C) oxalate.

Les caractéristiques de donneurs des oxygènes de ces ligands sont similaires à celle présentée plus haut pour l'oxygène phénolate de l'ion 8-hydroxyquinolate (figure 1.10). Ce changement de ligand devrait nous éclairer sur l'effet relatif de la donation π de l'oxygène, qui est un meilleur donneur π que le chlore. De plus, ces ligands ne présentant pas la possibilité d'effectuer de la rétroliaison comme le cycle pyridine de la quinoline, ils pourraient nous permettre d'identifier quelles orbitales d du métal sont impliquées dans chacune des interactions.

1.4 Contenu du mémoire

Le présent travail décrit la synthèse, la caractérisation et l'étude spectroscopique de différents complexes mono-oxo de rhénium(V), qui permettront d'étudier l'influence de l'interaction π entre le métal et le ligand sur l'écart HOMO-LUMO. Les détails expérimentaux sont réunis au chapitre 2. La préparation et la caractérisation des complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$ et $\text{ReOCl}(\text{L})_2$, où L est l'ion 8-hydroxyquinolate ou un des ses dérivés, sera discutée au chapitre 3. Le chapitre 4 fera état de la synthèse et de la caractérisation des complexes $\text{ReOCl}_3(\text{L})$ ou $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{L})$ comportant une diphosphine ou une diarsine, tandis que le chapitre 5 traitera des complexes comportant un ligand dioxygéné. Le chapitre 6, pour sa part, sera consacré à l'étude de l'effet des différents ligands sur l'écart HOMO-LUMO observé grâce à la spectroscopie UV-Vis. Pour terminer, le chapitre 7 présentera une conclusion sur le travail effectué.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1 Réactifs

Le KReO_4 , les différents réactifs utilisés ainsi que les solvants deutérés provenaient tous d'Aldrich et ont été utilisés tels que reçus. Pour leur part, les solvants provenaient de Fisher Scientific et VWR International et ont été utilisés tels quels. Les précurseurs $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$,¹² *mer,trans-O,O*- $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)-(\text{Me}_2\text{S})$ ¹³ et K_2ReBr_6 ¹⁴ ont été préparés selon la procédure donnée dans la littérature.

2.2 Méthodes physiques

Les spectres infrarouges de 4000 à 400 cm^{-1} ont été enregistrés, au moyen de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle Spectrum One contrôlé par le logiciel Spectrum v.3.01.00. L'acquisition des spectres de 4000 à 200 cm^{-1} a été réalisée à l'aide d'un appareil Bio-Rad Excalibur series FTS 3000FX utilisant le logiciel Merlin v.3.1, au moyen de pastilles de CsI.

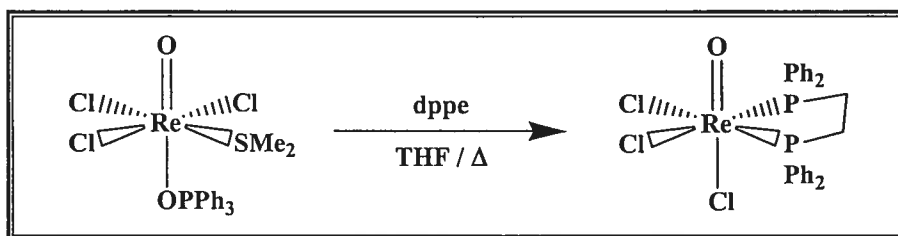
Les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à l'aide des spectromètres Bruker AV-300, AV-400, AMX-300 et ARX-400. Comme référence interne, les signaux résiduels des solvants deutérés¹⁵ (acétone- d_6 , 2,05 ppm; DMSO- d_6 , 2,50 ppm; CDCl_3 , 7,26 ppm) ont été utilisés. Les différents déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS (SiMe_4) pour les spectres ^1H et par rapport à H_3PO_4 pour les spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Les spectres UV-Vis-NIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary 5E en utilisant des cellules de quartz ayant un chemin optique de 1 cm. Celles-ci sont transparentes dans la fenêtre spectrale étudiée. Différents solvants, tels que le DMSO, le dichlorométhane et le chloroforme, ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres selon la solubilité des différents complexes.

2.3 Synthèses

La présente section ne fera pas mention des différents résultats spectroscopiques obtenus pour les produits décrits ci-après. Ceux-ci seront donnés et discutés dans les chapitres 3 à 6.

ReOCl₃(dppe)



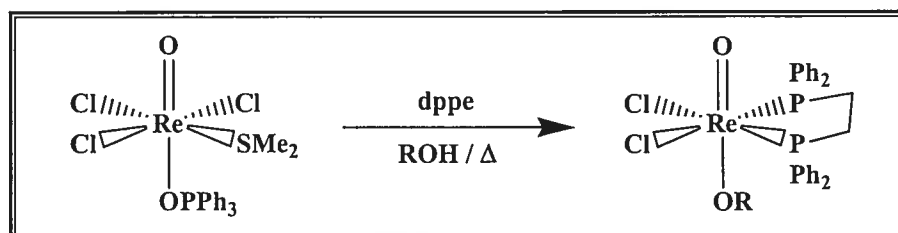
La préparation des complexes du type ReOX₃(dppe) a été depuis longtemps rapportée dans la littérature.¹² Une nouvelle approche a cependant été explorée ici, en utilisant le ReOCl₃(OPPh₃)(Me₂S) comme précurseur.

On amène à reflux une solution contenant du dppe (650 mg; 1,63 mmol) dans 25 mL de THF et on y ajoute le précurseur ReOCl₃(OPPh₃)(Me₂S) (1,015 g; 1,56 mmol). La solution qui était initialement incolore et limpide passe immédiatement au bleu trouble et la présence d'un précipité est observable. Après 90 minutes d'agitation, le solide est filtré sur verre poreux et lavé avec de l'éthanol et de l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide dynamique.

Rendement : 76 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₆H₂₄OP₂Cl₃Re :
C (44,17; 44,10) H (3,42; 3,33)

ReOCl₂(OR)(dppe)



La préparation des dérivés *trans*-oxo-méthoxo et *trans*-oxo-éthoxo est effectuée de manière similaire à celle de l'analogue trichloro en remplaçant le solvant réactionnel par l'alcool correspondant.

À une solution à reflux de dppe (65 mg; 0,16 mmol) dans l'éthanol (10 mL), le $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$ est ajouté et le reflux est maintenu pour une période de 76 heures. Lors de l'ajout, la solution initialement limpide passe au vert pour ensuite devenir lentement grise violacée. Lorsque la réaction est arrêtée, on remarque la présence d'un précipité mauve, lequel est filtré sur verre poreux et lavé avec de l'éthanol et de l'éther diéthylique. Le produit est finalement séché sous vide dynamique.

$\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$

Rendement : 65 %

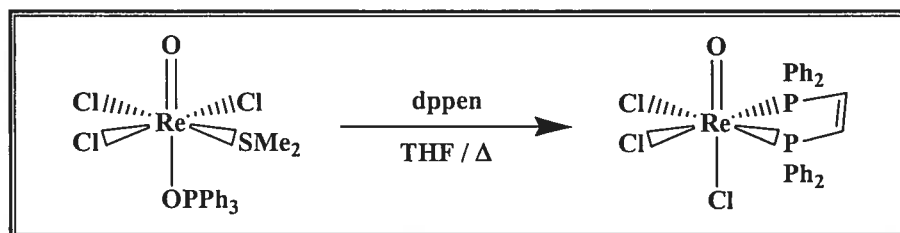
Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Re}$:
C (46,16; 45,96) H (3,87; 3,82)

$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppe})$

Rendement : 64%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Re}$:
C (46,93; 46,66) H (4,08; 3,94)

$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$



La préparation du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ a préalablement été rapportée à partir du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{AsPh}_3)_2$.¹⁶ Le même complexe a pu être isolé à partir du $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$.

Une solution de dppen (331 mg; 0,84 mmol) dans le THF (100 mL) est portée à reflux. On y ajoute ensuite le $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$ (539 mg; 0,83 mmol) et la solution passe alors d'incolore limpide à bleu limpide. Après trois heures de réaction, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et un

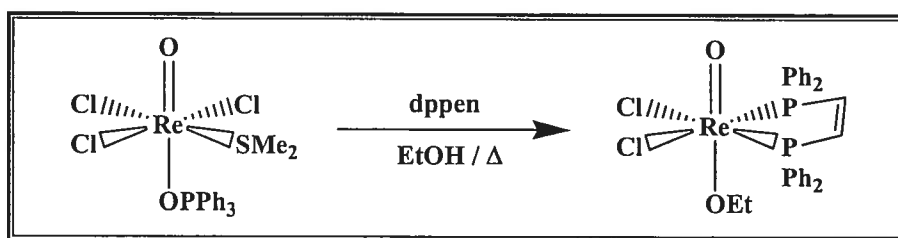
solide vert est obtenu, auquel une portion de dichlorométhane est ajoutée. Le solvant devient vert limpide et un solide bleu demeure insoluble. Celui-ci est filtré sur verre poreux et est lavé avec de l'éthanol et de l'éther diéthylique. Le produit est enfin séché sous vide dynamique.

Le produit peut être purifié par recristallisation par diffusion lente de chloroforme dans une solution du produit dans le dichlorométhane. Cette méthode permet l'obtention de cristaux pour l'étude structurale par diffraction des rayons X. L'analyse élémentaire montre que le produit renferme toujours une molécule de chloroforme malgré plusieurs jours sous vide dynamique.

Rendement : 44 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_{27}H_{23}OP_2Cl_6Re$:
C (39,34; 39,46) H (2,81; 2,99)

$ReOCl_2(OEt)(dppen)$

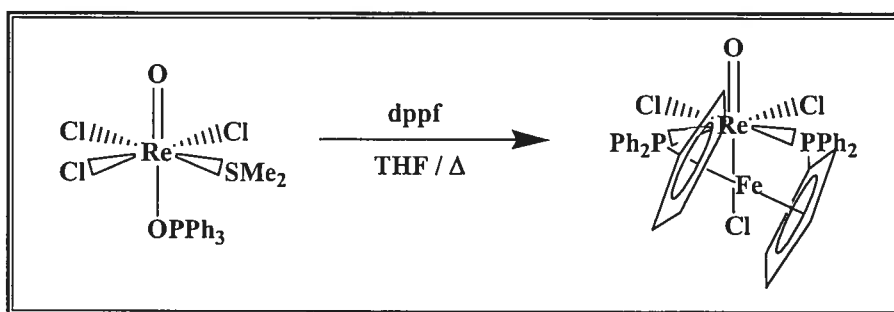


Le complexe $ReOCl_2(OEt)(dppen)$ a été préparé selon la même méthode que l'analogue trichloro en remplaçant le solvant réactionnel par l'éthanol.

À une solution à reflux de $dppen$ (66 mg; 0,17 mmol) dans l'éthanol (10 mL) est ajouté le précurseur $ReOCl_3(OPPh_3)(Me_2S)$ (539 mg; 0,83 mmol). La suspension initialement verte passe au violet dans les jours qui suivent. Après 9 jours d'agitation, le solide mauve est recueilli par filtration sur verre poreux et est lavé avec de l'éthanol et de l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide dynamique.

Rendement : 69 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_{27}H_{23}OP_2Cl_6Re$:
C (47,04; 46,68) H (3,81; 3,66)

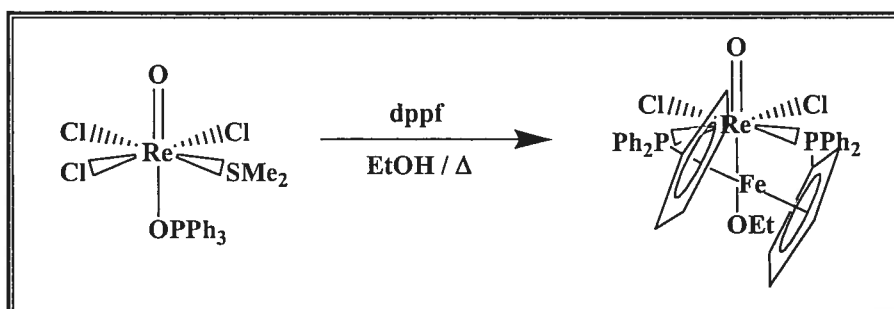
ReOCl₃(dppf)

La préparation du ReOCl₃(dppf) a préalablement été rapportée par la réaction du dppf avec le ReOCl₃(PPh₃)₂^{17,18} ainsi qu'avec le NH₄ReO₄ en milieu acide.¹⁸ Le même produit a été obtenu ici à partir du ReOCl₃(OPPh₃)(Me₂S).

Le dppf (87 mg; 0,16 mmol) est d'abord mis en solution dans 10 mL de THF et le mélange est porté à ébullition. Le précurseur ReOCl₃(OPPh₃)(Me₂S) (103 mg; 0,16 mmol) est ensuite ajouté et la solution initialement orangée limpide passe au brun foncé limpide dans la minute. Après neuf jours de reflux, un précipité est observable au fond du ballon. Celui-ci est filtré sur verre poreux et est lavé avec de l'acétone et de l'éther diéthylique. Le solide vert obtenu est finalement séché sous vide dynamique. Le spectre RMN ¹H et l'analyse élémentaire montrent la présence de 0,4 molécule d'éther diéthylique.

Rendement : 41 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C_{35,6}H₃₂O_{1,4}P₂Cl₃FeRe :
C (47,90; 47,99) H (3,61; 3,41)

ReOCl₂(OEt)(dppf)

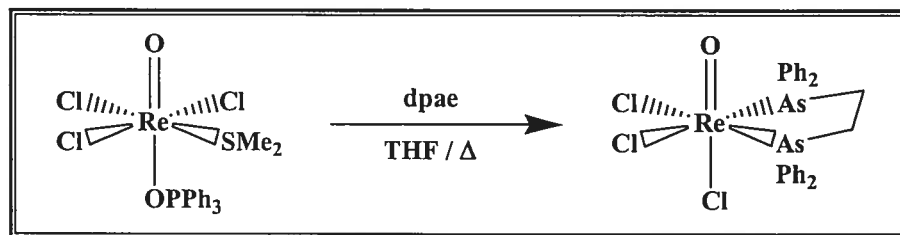
Le complexe ReOCl₂(OEt)(dppf) a été préparé selon la même méthode que l'analogue trichloro en remplaçant le solvant réactionnel par l'éthanol.

À une solution à reflux de dppf (87 mg; 0,16 mmol) dans l'éthanol (10 mL) est ajouté le précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$ (101,5 mg; 0,16 mmol). La solution initialement orangée passe alors au brun orangé. Après 7 jours d'agitation, le solide jaune est recueilli par filtration sur verre poreux et est lavé avec de l'acétone et de l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide dynamique.

Rendement : 69 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{FeRe}$:
C (49,55; 49,07) H (3,81; 3,82)

$\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$



Le $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ est préparé de façon similaire à l'analogue dppe en remplaçant le ligand par le dpae.

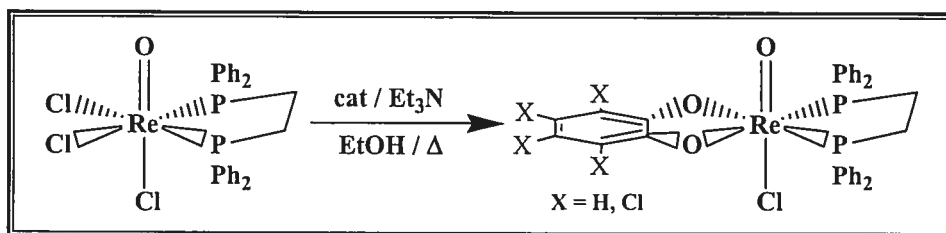
Une solution de THF (10 mL) contenant le ligand dpae (203 mg; 0,42 mmol) est portée à reflux et on y ajoute ensuite le $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$ (259 mg; 0,40 mmol). La solution passe alors d'incolore limpide à bleu-vert limpide. Le reflux est maintenu pour une période de 20 heures et la solution obtenue est réduite à l'évaporateur rotatif pour permettre l'obtention d'un solide bleu-vert. Ce solide est dissous dans un minimum de dichlorométhane et reprécipité par l'ajout d'éther diéthylique. Le solide ainsi obtenu est filtré sur verre poreux, lavé avec de l'éther diéthylique et séché sous vide dynamique.

Le produit peut être recristallisé par diffusion lente de chloroforme dans une solution de dichlorométhane contenant le produit. Des lamelles cristallines adéquates pour l'analyse par diffraction des rayons X sont ainsi obtenues.

Rendement : 91 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{As}_2\text{Re}$:
C (39,29; 39,33) H (3,04; 3,12)

ReOCl(dppe)(O-O) où O-O = catécholate ou tétrachlorocatécholate



Les complexes ReOCl(dppe)(cat) et ReOCl(dppe)(tccat) sont préparés en effectuant la substitution de deux ligands chloro du complexes ReOCl₃(dppe) par le ligand bidentate correspondant.

À une solution, sous atmosphère d'argon et à reflux, de catéchol (31 mg; 0,28 mmol) et de triéthylamine (59 mg; 0,58 mmol) dans l'éthanol est ajouté le complexe ReOCl₃(dppe) (197 mg; 0,28 mmol). La solution initialement incolore et limpide passe, dans les heures qui suivent, au bleu trouble et ensuite au rouge-brun. Après 10 jours de réaction, le précipité présent est recueilli par filtration sur verre poreux avant d'être lavé avec de l'éthanol pour obtenir un solide brun, qui est finalement séché sous vide dynamique.

ReOCl(dppe)(cat)

Rendement : 46 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₃₂H₂₈O₃P₂ClRe :
C (51,65 ; 51,48) H (3,79 ; 3,90)

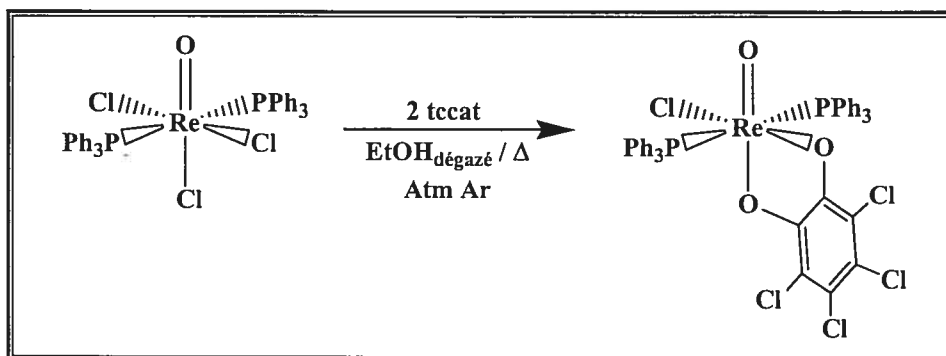
ReOCl(dppe)(tccat)

Temps de réaction : 21 heures

Rendement : 71 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₃₂H₂₄O₃P₂Cl₅Re :
C (43,58; 43,27) H (2,74; 2,70)

$\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$



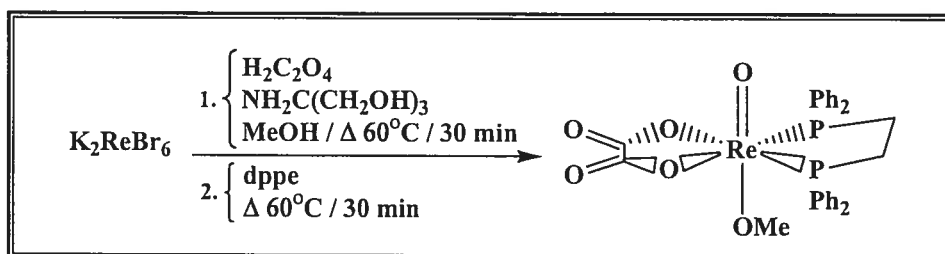
Le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ a été préparé selon la méthodologie proposée par Edwards et al. ¹⁹

Sous atmosphère d'argon, le tccat (105 mg; 0,39 mmol) est ajouté à une solution d'éthanol (30 mL) préalablement dégazée et contenant le précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (151 mg; 0,18 mmol). La suspension initialement jaune passe au brun dans les heures qui suivent et lorsque la réaction est arrêtée, 27 heures plus tard, un précipité brun est observé. Celui-ci est recueilli par filtration sur filtre de verre poreux, lavé à l'éthanol et finalement séché sous vide dynamique.

Le produit a été recristallisé à partir d'un mélange de dichlorométhane et d'éthanol pour obtenir des cristaux adéquats pour l'étude structurale par diffraction des rayons X. Malgré le fait que la spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ainsi que l'étude cristallographique faite à partir de ces cristaux ont montré un produit pur, les résultats obtenus par analyse élémentaire avec ces cristaux n'ont pas été concluants. Une reprise de cette analyse serait souhaitable.

Rendement : 82 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$:
C (50,04; 53,89) H (3,0; 4,08)

ReO(OCH₃)(ox)(dppe)

Le ReO(OCH₃)(ox)(dppe) est préparé selon la méthode proposée par Chiozzone.²⁰

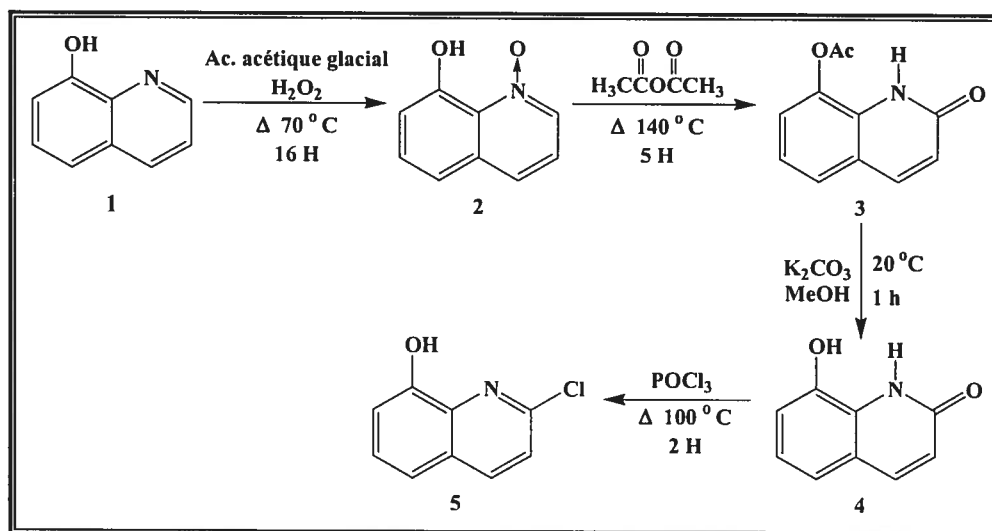
Une solution de méthanol (29 mL) contenant le précurseur K₂ReBr₆ (500 mg; 0,67 mmol), de l'acide oxalique (714 mg; 5,7 mmol) et du tris(hydroxyméthyl)aminoéthane (688 mg; 5,7 mmol) est agitée et chauffée à 60°C pour 30 minutes. La solution initialement rouge devient rapidement jaune et passe ensuite au vert après les dix premières minutes. Lorsque la réaction est arrêtée, la solution est filtrée sur poreux pour retirer le précipité blanc présent dans le ballon. On ajoute à la solution verte obtenue un équivalent de dppe (265 mg; 0,67 mmol) et on chauffe le mélange à 50°C pour 30 minutes. La couleur du mélange passe au brun-orangé après quelques minutes. On transfère enfin la solution dans un vial et on la laisse au repos pour la nuit. Des cristaux de couleur orange foncé font alors leur apparition et ceux-ci sont récupérés par filtration sur verre poreux et lavés avec du méthanol et de l'acétone.

Rendement : 45 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₉H₂₇O₆P₂Re :

C (48,40; 48,13) H (3,78; 3,86)

2-Chloro-8-hydroxyquinoline



La transformation de la Hqn (1) en Hqn-*N*-oxide (2) et ensuite en 8-acétoxy-2-quinolinone (3) suit la méthode proposée par Pettit²¹ pour l'analogue 6,7-méthylènedioxyquinoline.

La 8-Hqn (1) (4,00 g; 27,6 mmol) est d'abord transformée en Hqn-*N*-oxide (2) par la réaction avec le peroxyde d'hydrogène 30 % (10 mL) dans l'acide acétique glacial (25 mL) à 70°C pour une période de 16 heures. Une fois le mélange refroidi à la température de la pièce, le pH de la solution est ajusté à environ 12 par l'addition d'hydroxyde d'ammonium, ce qui provoque l'apparition d'un précipité brun, qui est filtré sur verre poreux. On procède ensuite à une extraction du solide avec une solution 10:1 hexane:acétone,²² qui est ensuite réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. La Hqn-*N*-oxide (2) (1,47 g; 9,12 mmol) est alors obtenue sous forme de cristaux jaunes.

Rendement : 33%

La 8-acétoxy-2-quinolinone (3) est formée par la réaction de la Hqn-*N*-oxide (2) (3,85 g; 23,9 mmol) avec l'anhydride acétique à une température de 140°C pour 5 heures. Une fois la réaction complétée, le solvant est évaporé sous pression réduite et un solide gris foncé est obtenu. Celui-ci est lavé à

l'éthanol, ce qui permet l'obtention d'un solide blanc cassé qui correspond à la 8-acétoxy-2-hydroxyquinoline (3) (1,90 g; 9,3 mmol).

Rendement : 39%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_{11}H_9NO_3$:
C (65,02; 64,89) H (4,46; 4,56) N (6,89; 6,83)

Pour arriver à la formation de la 8-hydroxy-2-quinolinone (4), la déprotection du groupe hydroxy en position 8 doit être effectuée.²³

La 8-acétoxy-2-quinolinone (3) (1,90g; 9,35 mmol) est solubilisée dans le méthanol (350 mL) et un équivalent de carbonate de potassium (1,30 g; 9,41 mmol) est ajouté. La solution est agitée à la température de la pièce pour une heure et le solvant est ensuite évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le solide brun obtenu est redissous dans l'eau et une solution de HCl 10% (100 mL) est ajoutée goutte à goutte. Une effervescence, ainsi que l'apparition d'un précipité blanc cassé, est observée. Ce solide, correspondant à la 8-hydroxy-2-quinolinone (4) (1,40 g; 8,70 mmol), est filtré sur verre poreux et séché sous vide dynamique.

Rendement : 93%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_9H_7NO_2$:
C (67,07; 66,31) H (4,38; 4,22) N (8,69; 8,40)

Finalement, la préparation de la 2-Cl-Hqn est effectuée selon la méthode proposée par Fleming.²⁴

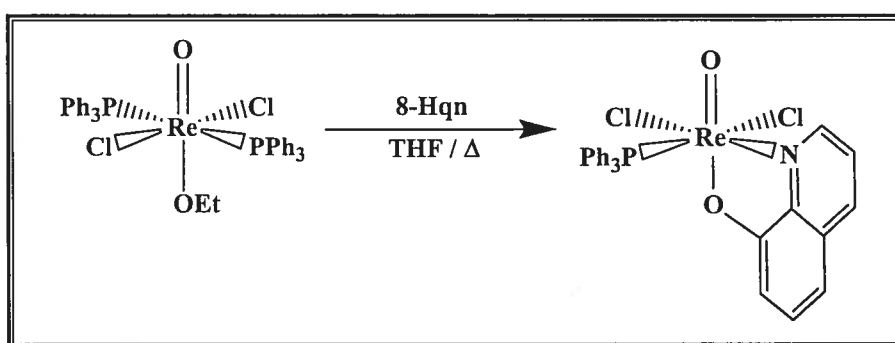
Un mélange de 8-hydroxy-2-quinolinone (1,40 g; 8,70 mmol) dans un excès de $POCl_3$ (7,3 mL; 78,3 mmol) est chauffé sur un bain de vapeur pour 1 heure. La solution est ensuite transférée au goutte à goutte dans un mélange composé de 75 g de glace et 37 mL d'hydroxyde d'ammonium placé dans un bain de glace. L'apparition d'un précipité blanc cassé est alors observée. Celui-ci est filtré sur verre poreux avant d'être transféré dans un ballon avec 75 mL d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution de couleur jaune est chauffée sur bain de vapeur pendant une heure. On ajoute ensuite environ 200 mL d'une solution de carbonate de potassium 1,8 M, ce qui provoque l'apparition d'un précipité qui est filtré sur verre poreux pour obtenir un solide brun pâle. Ce produit est alors purifié sur colonne chromatographique en utilisant un éluant composé de 80% d'hexane

et 20% d'acétate d'éthyle. Une fois le solvant d'éluion évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif, le solide est redissous dans le méthanol et de l'eau est ajoutée jusqu'à ce que la solution devienne trouble. Le tout est placé au congélateur pour quelques heures et les cristaux blanc ainsi obtenus (680 mg; 353 mmol) sont finalement filtrés sur verre poreux et séchés sous vide dynamique.

Rendement : 43% (rendement global : 5 %)

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C_9H_6ClNO :
C (60,19; 59,81) H (3,37; 3,17) N (7,80; 7,78)

$ReOCl_2(8\text{-hydroxyquinolate})(PPh_3)$



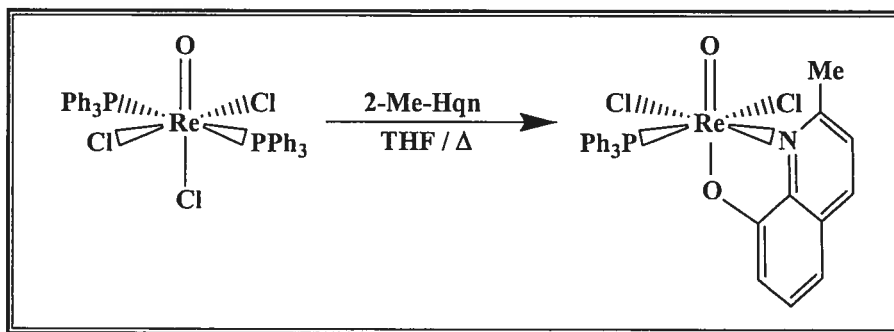
La préparation de ce complexe fut rapportée précédemment par Mazzi.²⁵ Une plus grande pureté du produit avant recristallisation a cependant été obtenue en remplaçant le précurseur $ReOCl_3(PPh_3)_2$ par l'analogue $ReOCl_2(OEt)(PPh_3)_2$ ainsi que le solvant réactionnel (benzène) par le THF.

Une solution de Hqn (38 mg; 0,26 mmol) dans 30 mL de THF est portée à reflux et le précurseur $ReOCl_2(OEt)(PPh_3)_2$ (199 mg; 0,24 mmol) y est ajouté. Après 19 h de réaction, une solution vert foncé contenant un précipité est obtenue. Celui-ci est filtré sur verre poreux et lavé avec de l'éther diéthylique pour obtenir un solide brun. Le produit est finalement séché sous vide dynamique.

Rendement : 78 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_{18}H_{12}N_2O_3ClRe$:
C (41,11; 40,49) H (2,30; 2,22) N (5,33; 5,26)

ReOCl₂(2-methyl-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)

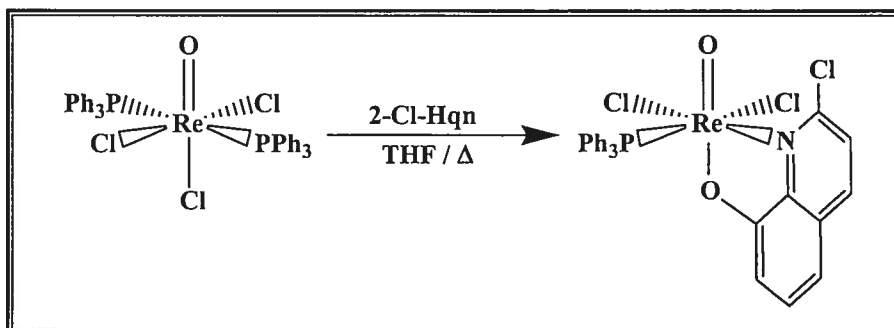


Une solution de 2-Me-Hqn (22 mg; 0,14 mmol) dans le THF (10 mL) est portée à reflux avant d'y ajouter le précurseur ReOCl₃(PPh₃)₂ (102 mg; 0,12 mmol). La solution passe du jaune au vert forêt dans les minutes qui suivent l'ajout du précurseur. Lorsque la réaction est arrêtée, 23 h plus tard, celle-ci est verte très foncée. La solution est complètement réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif et le solide obtenu est dissous dans du dichlorométhane et reprécipité par l'addition d'éther diéthylique. Le solide obtenu est alors filtré sur verre poreux, lavé à l'acétone et séché sous vide dynamique. Un solide brunâtre est ainsi obtenu.

Rendement : 77 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₈H₂₃NO₂PCl₂Re :
C (48,49; 48,37) H (3,34; 3,42) N (2,02; 2,01)

ReOCl₂(2-chloro-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)



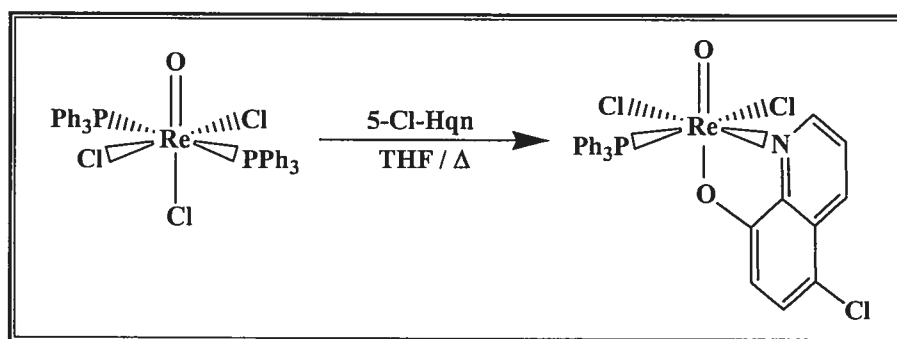
À une solution à reflux de 2-Cl-Hqn (22 mg; 0,12 mmol) dans le THF (5 mL), le précurseur ReOCl₃(PPh₃)₂ (96 mg; 0,12 mmol) est ajouté. La solution

initialement incolore et limpide passe au vert forêt limpide dans les premières minutes. Après 2 heures de réaction, la solution obtenue est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif, le solide obtenu est redissous dans l'acétone et la solution est laissée à évaporer. Ceci permet la formation de cristaux verts adéquats pour l'analyse structurale par la diffraction des rayons X. L'analyse élémentaire montre qu'une molécule de solvant (acétone) est toujours présente dans le produit malgré plusieurs jours sous vide dynamique.

Rendement : 63%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_{30}H_{26}NO_3Cl_3Re$:
C (46,67; 46,71) H (3,39; 3,28) N (1,81; 1,75)

$ReOCl_2(5\text{-chloro-8-hydroxyquinolate})(PPh_3)$

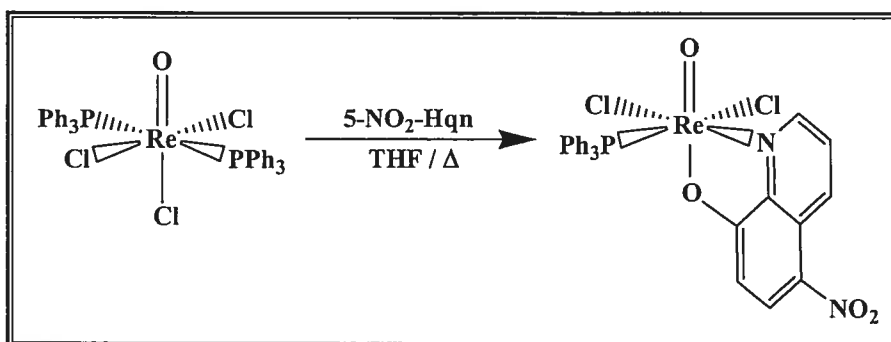


À une solution de 5-Cl-Hqn (47 mg; 0,26 mmol) dans le THF, le précurseur $ReOCl_3(PPh_3)_2$ (201 mg; 0,24 mol) a été ajouté. La solution initialement incolore passe alors au noir dans les premières minutes. Après 24 heures, une solution verdâtre très foncée est obtenue, laquelle est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir un solide noir. Celui-ci est alors dissous dans un minimum de dichlorométhane et reprecipité par l'ajout d'éther diéthylique. Le produit brun est recueilli par filtration sur verre poreux et lavé avec de l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide dynamique.

Rendement : 91%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $C_{27}H_{20}NO_2PCl_3Re$:
C (45,42; 45,21) H (2,82; 2,75) N (1,97; 2,02)

ReOCl₂(5-nitro-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)



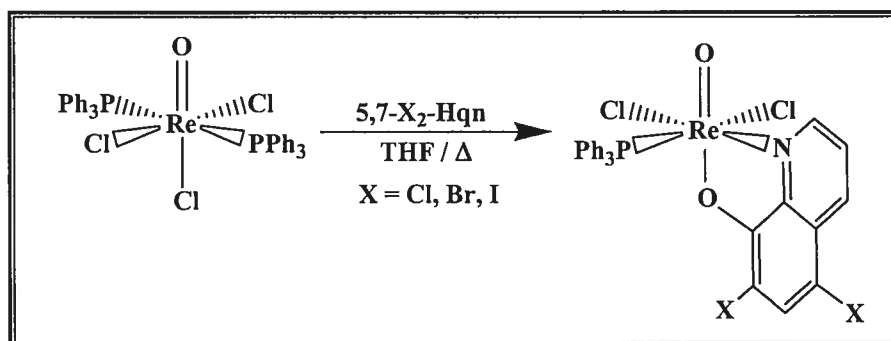
Cette synthèse a été effectuée en reproduisant la méthodologie proposée par Chen.²⁶

À une solution à reflux de ReOCl₃(PPh₃)₂ (102 mg; 0,12 mmol) dans l'éthanol (50 mL), le ligand 5-nitro-Hqn (23 mg; 0,12 mmol) est ajouté. La solution initialement jaune trouble passe alors au vert olive. Après 1 heure d'agitation, la solution est refroidie à la température de la pièce et le précipité vert forêt est recueilli par filtration sur verre poreux, lavé avec deux portions de 5 mL d'éthanol avant d'être séché sous vide dynamique.

Rendement : 81%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₇H₂₀N₂O₄PCl₂Re :
C (44,76; 44.71) H (2,78; 2.78) N (3,87; 3.87)

ReOCl₂(5,7-dihalogéno-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)



Les complexes comportant un ligand dihalogéné ont été préparés en ajoutant un équivalent de ReOCl₃(PPh₃)₂ (200 mg; 0,24 mmol) à une solution à reflux de ligand (X=Cl : 51 mg; 0,24 mmol; X=Br : 76 mg; 0,25 mmol; X=I : 96 mg; 0,24 mmol). La solution initialement incolore et limpide passe alors au noir et

après 20 heures de réaction, aucun précipité n'est présent. Le solvant est alors évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, et le solide obtenu est redissous dans le dichlorométhane et reprécipité par l'ajout d'éther diéthylique. Ce solide (X=Cl : noir; X=Br : brun foncé; X=I : brun foncé) est filtré sur poreux, lavé avec de l'éther diéthylique et séché sous vide dynamique.

Malgré le fait que la spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ainsi que l'étude cristallographique faite sur le composé dibromo ont montré des produits purs, les valeurs obtenus par analyse élémentaire pour le pourcentage de carbone dans les composés dichloro et dibromo n'ont pu être rationalisés. Une reprise des ces analyses serait souhaitable.

ReOCl₂(5,7-dichloro-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)

Rendement : 85%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₇H₁₉NO₂PCl₄Re :
C (43,33; 42,03) H (2,56; 2,57) N (1,87; 1,78)

ReOCl₂(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)

Rendement : 83%

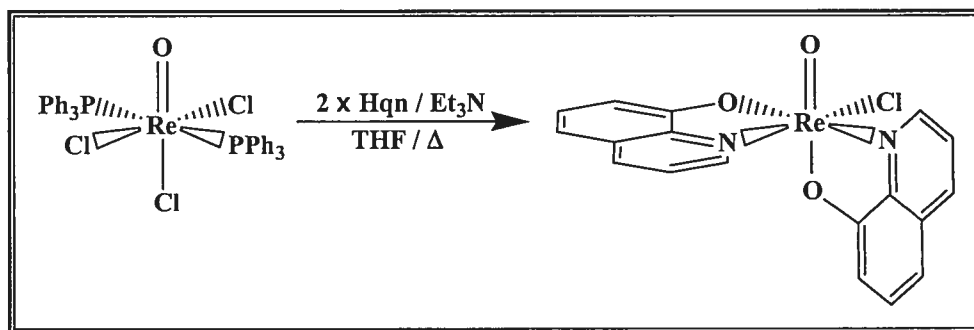
Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₇H₁₉NO₂PCl₂Br₂Re :
C (38,73; 37,43) H (2,29; 2,07) N (1,67; 1,66)

ReOCl₂(5,7-diiodo-8-hydroxyquinolate)(PPh₃)

Rendement : 93%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₇H₁₉NO₂PCl₂I₂Re :
C (34,82; 34,87) H (2,06; 1,75) N (1,50; 1,49)

ReOCl(8-hydroxyquinolate)₂



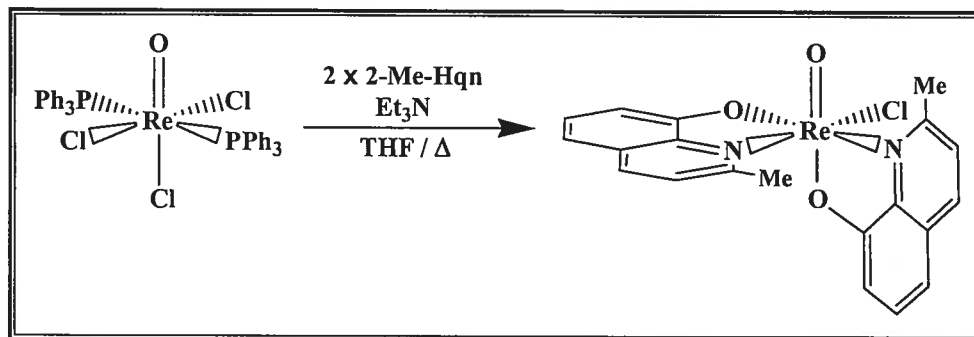
La préparation de ce complexe fut rapportée précédemment par Mazzi. ²⁵

Un mélange constitué de Hqn (185 mg; 1,27 mmol) et de Et₃N (0,2 mL; 1,44 mmol) dans le THF (50 mL) est chauffé à reflux. Le précurseur ReOCl₃(PPh₃)₂ (501 mg; 0,60 mmol) y est ajouté et la solution passe du jaune au brun en quelques minutes. Après 20 h de réaction, un précipité brun verdâtre est présent. Il est d'abord filtré sur verre poreux, lavé une première fois avec de l'éther diéthylique suivi d'un lavage à l'eau afin de solubiliser le (Et₃NH)Cl ayant précipité. Le produit est enfin relavé avec de l'éther diéthylique et séché sous vide dynamique pour obtenir un composé vert brunâtre.

Rendement : 82 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₁₈H₁₂N₂O₃ClRe :
C (41,11; 40,49) H (2,30; 2,22) N (5,33; 5,26)

ReOCl(2-méthyl-8-hydroxyquinolate)₂

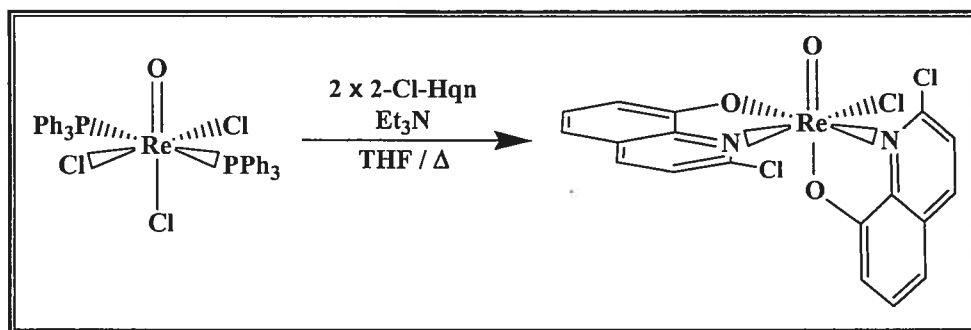


Une solution de THF contenant le ligand 2-Me-Hqn (196 mg; 1,23 mmol) et de la triéthylamine (0,2 mL ; 1,44 mmol) est portée à reflux avant d'y ajouter le précurseur ReOCl₃(PPh₃)₂ (500 mg; 0,60 mmol). La solution, initialement jaune, passe au brun verdâtre dans les minutes qui suivent l'addition. Après 20 heures de reflux, lorsque la réaction est arrêtée, la solution est devenue vert foncé et aucun précipité n'est observé. Le solvant est donc réduit à l'aide d'un évaporateur rotatif et le solide obtenu est dissous dans le dichlorométhane, reprécipité par l'ajout d'éther diéthylique et filtré sur verre poreux. Ce produit est lavé avec de l'acétone, de l'eau et de l'éther diéthylique et est finalement séché sous vide dynamique pour obtenir un solide vert brunâtre.

Rendement : 56 %

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₀H₁₆N₂O₃ClRe :
C (43,36; 42,72) H (2,91; 2,88) N (5,06; 4,97)

ReOCl(2-chloro-8-hydroxyquinolate)₂



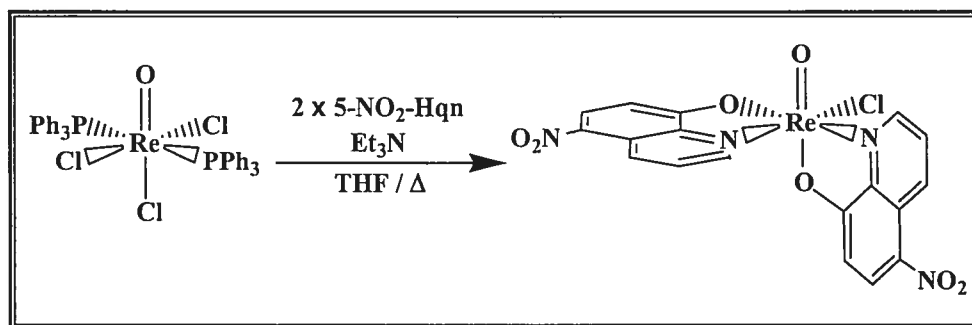
À une solution à reflux de 2-Cl-Hqn (78 mg; 0,43 mmol) dans le THF (15 mL), le précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (161 mg; 0,19 mmol) est ajouté avec 60 μL (0,43 mmol) de triéthylamine. La solution initialement incolore et limpide passe au brun foncé dans les premières minutes. Après 6 heures de réaction, la solution est placée au congélateur pour la nuit. La solution est ensuite filtrée pour retirer le précipité brun qui s'y est formé et le filtrat obtenu est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est alors dissous dans un minimum de dichlorométhane et reprécipité par l'ajout d'éther diéthylique avant d'être filtré sur verre poreux. Le solide vert ainsi obtenu est finalement séché sous vide dynamique.

L'analyse élémentaire montre la présence de 0,8 molécules de dichlorométhane dans le produit malgré le fait que l'échantillon fut placé sous vide dynamique pour plusieurs jours.

Rendement : 57%

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour $\text{C}_{18,8}\text{H}_{11,6}\text{Cl}_{4,6}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$:
C (34,07; 34,19) H (1,76; 1,91) N (4,23; 4,17)

ReOCl₂(5-nitro-8-hydroxyquinolato)₂

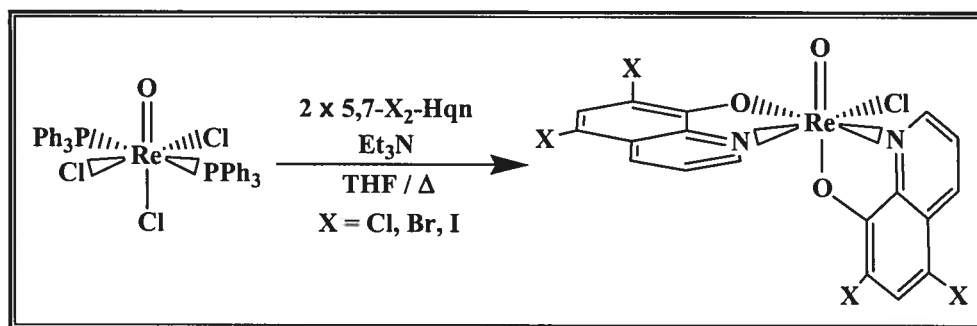


Malgré plusieurs tentatives de purification, dont des essais par chromatographie sur gel de silice, une petite quantité du complexe monosubstitué ainsi que d'oxyde de triphénylphosphine s'est avérée inséparable du produit recherché. Ceci fait en sorte que les résultats trouvés par analyse élémentaire diffèrent des valeurs calculées.

À une solution à reflux de 5-nitro-Hqn (91 mg; 0.48 mmol) et de Et₃N (68 µL; 0.49 mmol) dans le THF (15 mL) est ajouté le précurseur ReOCl₃(PPh₃)₂ (197 mg; 0,24 mmol). La solution initialement jaune limpide tourne immédiatement au brun et après 4 heures de réaction, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est ensuite dissous dans un minimum de dichlorométhane et reprecipité par l'ajout d'éther diéthylique. Le solide brun foncé est alors recueilli par filtration sur verre poreux et lavé avec de l'eau et de l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide dynamique.

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₂₇H₂₀N₂O₄PCl₂Re :
C (35,10; 38,13) H (1,64; 2,00) N (9,10; 7,31)

ReOCl₂(5,7-dihalogéno-8-hydroxyquinolato)₂



Plusieurs tentatives de purification, dont la chromatographie sur gel de silice, n'ont pas permis d'obtenir un produit totalement pur. Une petite quantité du complexe monosubstitué ainsi que d'oxyde de triphénylphosphine est demeurée présente dans le produit final. Ceci fait en sorte que les résultats trouvés par analyse élémentaire diffèrent des valeurs calculées.

Une solution de 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline (257 mg; 1,20 mmol) et de triéthylamine (0,2 mL; 1,2 mmol) dans le THF (50 mL) est amenée à reflux et le précurseur ReOCl₃(PPh₃)₂ (500 mg; 0,60 mmol) y est ajouté. La solution passe alors au brun foncé, couleur qui sera conservée tout au long des 20 heures de réaction. La solution, qui ne contient pas de précipité, est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et le solide obtenu est redissous dans le dichlorométhane et reprécipité par l'ajout d'éther diéthylique. Le solide brun obtenu est filtré sur verre poreux et lavé avec de l'eau et de l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide dynamique.

ReOCl₂(5,7-dichloro-8-hydroxyquinolato)₂

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₁₈H₈N₂O₃Cl₅Re :
C (32,57; 40,73) H (1,21; 3,14) N (4,22; 3,20)

ReOCl₂(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolato)₂

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₁₈H₈N₂O₃ClBr₄Re :
C (25,69; 28,64) H (0,96; 1,26) N (3,33; 3,03)

ReOCl₂(5,7-diiodo-8-hydroxyquinolato)₂

Analyse élémentaire (% calculé; expérimental) pour C₁₈H₈N₂O₃ClI₄Re :
C (21,00; 22,55) H (0,78; 1,42) N (2,72; 1,84)

2.4 Diffraction des rayons X

2.4.1 Instrumentation

Les mesures nécessaires à la résolution des structures ont été réalisées à l'aide de trois appareils différents. Un diffractomètre Bruker équipé d'un détecteur Smart 2K CCD, situé au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal, a d'abord été utilisé. Le rayonnement $K\alpha$ du cuivre était produit par un tube conventionnel et un monochromateur de graphite. Le contrôle des différents paramètres de l'expérience a été effectué grâce au logiciel SMART.²⁷ Des ensembles de 30 clichés d'oscillation de $0,3^\circ$ couvrant un intervalle de 9° sont enregistrés dans 4 régions distinctes de la sphère réciproque. La maille réduite est ensuite définie à partir des positions des taches repérées sur ces plans et affinée selon une procédure d'ajustement par moindres carrés. Pour la mesure des intensités diffractées, des plans sont enregistrés à différentes orientations du cristal et du détecteur, de manière à couvrir au moins 95% de la sphère réciproque. À la fin de l'enregistrement, les 101 premiers plans sont enregistrés à nouveau afin d'évaluer le degré de décomposition du cristal au cours de l'enregistrement. Les plans sont analysés au moyen du logiciel SAINT,²⁸ qui détermine l'intensité de chacune des taches ainsi que leur position. Une maille plus précise est alors définie par moindres carrés à partir de la position des taches déterminées sur l'ensemble des plans enregistrés. Ces données brutes peuvent être corrigées pour l'absorption et autres effets, soit au moyen du logiciel SADABS,²⁹ soit en utilisant la méthode du logiciel XPREP³⁰ faisant partie du système SHELXTL,³¹ qui est basée sur la description des faces et des dimensions du cristal.

Le diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 est également situé à l'Université de Montréal. Il utilise une source de radiation $Cu K\alpha$ et un monochromateur de graphite sous le contrôle du logiciel CAD4.³² Cet appareil est muni d'un détecteur linéaire qui ne permet d'enregistrer qu'une seule tache de diffraction à la fois. La maille réduite est déterminée à partir de 20 à 25 taches trouvées sur un cliché de rotation et centrées dans l'ouverture du détecteur. Elle est affinée à partir des positions optimisées de ces taches selon une procédure d'ajustement par moindres carrés. Une maille plus précise est alors déterminée sur la position de 25

taches détectées aux grands angles et centrées à l'aide des procédures SETANG et DETTH du logiciel CAD4.³² Les intensités diffractées sont ensuite enregistrées par balayage $\omega/2\theta$. Un ensemble de 5 réflexions étalons est mesuré à chaque heure afin de suivre la décomposition possible du cristal. Les données sont finalement corrigées pour l'absorption utilisant le logiciel XPREP.³⁰

L'interprétation des données est faite au moyen du système SHELXTL de Bruker AXS (version 5.1).³¹ L'analyse des intensités diffractées pour en tirer la symétrie de Laue, les extinctions systématiques et le groupe spatial, est effectuée par la procédure XPREP.³⁰ La structure est résolue soit par les méthodes directes, soit par la méthode de l'atome lourd, à l'aide du logiciel SHELXS-86,³³ qui permet de localiser les atomes lourds et un nombre variable d'atomes additionnels. Les autres atomes sont ensuite localisés selon la méthode habituelle consistant à calculer les facteurs de structure et des cartes de différence de Fourier au moyen de SHELXL-93.³⁴ L'affinement par moindres carrés est effectué sur F^2 . En général, tous les atomes, sauf les hydrogènes, sont affinés en mode anisotrope. Les atomes d'hydrogène sont d'abord placés à des positions idéalisées, en utilisant les distance (C,N,O)-H par défaut de SHELXL-93.³⁴ Ils sont replacés au cours de l'affinement de manière à suivre le mouvement des atomes qu'ils chevauchent. Leurs facteurs de température isotropes U_{iso} sont fixés à une valeur qui dépend de celle du facteur de température équivalent U_{eq} de l'atome porteur selon la relation $U_{iso} = k \times U_{eq}$, où $k = 1,5$ (méthyle) ou $1,2$ (autres). Les dessins sont effectués au moyen de la procédure XP dans le système SHELXTL³¹ en utilisant des ellipsoïdes représentant 30% de la probabilité de présence.

2.4.2 Résolution de la structure des composés avec des dérivés de la 8-hydroxyquinoline.

Les structures cristallographiques de complexes du type $ReOCl_2(L)(PPh_3)$ avec deux dérivés de la 8-hydroxyquinoline, soit la 2-Cl-Hqn et la 5,7-Br₂-Hqn, ont été déterminées. Les données cristallographiques sont données dans le tableau 2.1.

Des plaquettes cristallines vert foncé ont été obtenues suite à l'évaporation lente d'une solution d'acétone contenant le complexe $ReOCl_2(2-Cl-qn)(PPh_3)$. Les mesures ont été effectuées sur l'appareil Bruker CCD et aucune décomposition du

cristal n'a été notée au cours de la collection des données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données. Les groupes spatiaux Cc et C2/c étaient compatibles avec la symétrie de Laue monoclinique et les extinctions systématiques (hkl , $h + k \neq 2n$ et $h0l$, $l \neq 2n$). Étant donné que la maille contenait 4 molécules, la résolution a été entreprise dans le groupe Cc (équipoint général d'ordre 4) plutôt que C2/c (équipoint général d'ordre 8). La résolution de la structure dans ce groupe spatial n'a posé aucun problème.

Des plaquettes cristallines brunes ont été obtenues suite à l'évaporation lente d'une solution dichlorométhane-pentane contenant le complexe $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$. Les mesures ont été effectuées sur l'appareil Enraf-Nonius CAD-4 et il ne s'est produit aucune décomposition du cristal au cours de la collection des données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données. Le groupe spatial $\text{P}2_1/\text{c}$ était défini sans équivoque par la symétrie de Laue monoclinique et les extinctions systématiques ($h0l$, $l \neq 2n$ et $0k0$, $k \neq 2n$). Aucun problème ne s'est présenté au cours de la résolution de la structure.

Tableau 2.1 : Données cristallographiques pour les complexes $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ et $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$

Nom	$\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$	$\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$
Formule	$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{PRe}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{PRe}$
Masse molaire (g/mol)	713,96	837,32
T (K)	220(2)	220(2)
Diffractomètre	Bruker Smart CCD 2K	CAD4
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	Cc (n° 9)	$\text{P2}_1/\text{c}$ (n° 14)
a (Å)	9,8861(2)	16,967(8)
b (Å)	15,0186(3)	10,168(3)
c (Å)	17,4254(3)	18,366(6)
β (deg)	96,1440(10)	96,88(3)
Volume (Å ³)	2572,38(9)	3146(2)
Z	4	4
d_{calc} (g/cm ³)	1,844	1,768
Rfls, params de maille	4929	25
Dims du cristal (mm)	0,40x0,27x0,14	0,46x0,29x0,04
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)
μ (mm ⁻¹)	12,91	12,76
Rfls mesurées	10492	22767
Rfls indépendantes	4060 ($R_{\text{int}}=0,052$)	5972 ($R_{\text{int}}=0,102$)
Rfls observées ($I>2\sigma$)	3982	4579
Facteur d'accord R^*	0,0477	0,0455
$wR2^*$	0,1203	0,1080
S^*	1,056	0,965

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

2.4.3 Résolution de la structure des composés trichloro avec une diphosphine ou une diarsine.

La structure des composés $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ et le $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ a été déterminée. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Données cristallographiques pour les complexes $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ et $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$.

Nom	$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	$\text{ReOCl}_3(\text{dpae}) \cdot \text{CHCl}_3$
Formule	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Re}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_6\text{As}_2\text{ORe}$
Masse molaire (g/mol)	704,94	914,25
T (K)	293(2)	220(2)
Diffractomètre	CAD4	Bruker Smart CCD 2K
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{n}$ (n° 14)	Pc (n° 7)
a (Å)	10,184 (5)	11,47080(10)
b (Å)	15,606 (5)	21,61880(10)
c (Å)	16,202 (5)	13,64420(10)
β (deg)	95,15 (3)	108,18
Volume (Å ³)	2564,6 (17)	3214,63(4)
Z	4	4
d_{calc} (g/cm ³)	1,826	1,889
Rfls, params de maille	25	30445
Dims du cristal (mm)	0,32x0,20x0,12	0,38x0,21x0,09
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)
μ (mm ⁻¹)	4,572	14,430
Rfls mesurées	36063	38948
Rfls indépendantes	4866 ($R_{\text{int}}=0,0000$)	10453 ($R_{\text{int}}=0,0490$)
Rfls observées ($I > 2\sigma$)	3592	9571
Facteur d'accord R [*]	0,0348	0,0778
wR2 [*]	0,0918	0,1763
S [*]	0,421	1,136

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

Les plaquettes cristallines bleu foncé utilisées pour l'analyse par diffraction des rayons X du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ ont été obtenues par diffusion lente de chloroforme dans une solution de dichlorométhane contenant le complexe. Aucune décomposition du cristal n'a été observée au cours de

l'acquisition des données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données. Le groupe spatial $P2_1/n$ était défini sans équivoque par la symétrie de Laue monoclinique et les extinctions systématiques ($h0l$, $h+l \neq 2n$ et $0k0$, $k \neq 2n$). Aucun problème particulier n'a été rencontré au cours de la résolution de cette structure.

Avec le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$, des cristaux adéquats pour l'étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente de chloroforme dans une solution de dichlorométhane contenant le complexe. Le cristal utilisé n'a montré aucune décomposition au cours de la collection de données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données.

Les données obtenues pour ce composé ont conduit à une ambiguïté sur le groupe spatial qui n'a pu être résolue. En effet, la résolution de la structure dans le groupe spatial $P2_1/c$ montre la présence de désordre pour le cycle phényle C31-C36 qui n'a pu être modélisé de façon à obtenir des ellipsoïdes d'agitation thermique acceptable. Le facteur d'accord R ainsi obtenu en résolvant dans ce groupe spatial est de 10,08%. Comme la procédure XPREP³⁰ proposait également d'effectuer la résolution de la structure dans le groupe spatial Pc, cette voie a également été empruntée pour tenter de résoudre le problème discuté précédemment. Cependant, plusieurs problèmes ont encore été rencontrés dans l'affinement des cycles phényles, ceux-ci conduisant à des ellipsoïdes d'agitation thermique très allongés dans la plupart des cas. Le facteur d'accord obtenu pour la résolution dans ce groupe spatial, soit 7,10%, est cependant moins élevé que dans le cas précédent. Pour nous assurer que le problème ne provenait pas d'une mauvaise définition de la maille élémentaire, plusieurs vérifications ont été réalisées avec le logiciel SMART²⁷ et RLATT.³⁵ Le logiciel SMART nous a permis de vérifier que la maille proposée conduisait bien aux taches observées expérimentalement. Comme ceci était bien le cas, nous avons utilisé le logiciel RLATT, qui permet de voir une représentation graphique du réseau réciproque, pour mesurer les paramètres de mailles sur celui-ci. Les résultats trouvés étaient en accord avec ceux obtenus avec SMART, ce qui permet de conclure avec une très bonne certitude que la maille trouvée est la bonne.

La solution finalement adoptée consiste à effectuer l'affinement de la structure en laissant les carbones des cycles phényles et les atomes des molécules de solvant isotropes. Cela a pour effet de faire légèrement augmenter le facteur d'accord, mais cette augmentation s'est finalement révélée faible, la valeur obtenue étant de 7,78%.

2.4.4 Résolution de la structure d'un composé oxo-alkoxo avec le dppe.

La structure du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ a été déterminée. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Données cristallographiques pour le complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe}) \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4} \cdot (\text{CHCl}_3)_{0,6}$.

Nom	$\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe}) \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4} \cdot (\text{CHCl}_3)_{0,6}$
Formule	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_7\text{O}_2\text{P}_2\text{Re}$
Masse molaire (g/mol)	894,86
T (K)	223(2)
Diffractomètre	Bruker Smart CCD 2K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{c}$ (n° 14)
A (Å)	11,3352(1)
B (Å)	20,4411(1)
c (Å)	13,9594(1)
β (deg)	108,303(1)
Volume (Å ³)	3070,81(4)
Z	4
d_{calc} (g/cm ³)	1,701
Rfls, params de maille	27775
Dims du cristal (mm)	0,42x0,12x0,06
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)
μ (mm ⁻¹)	11,952
Rfls mesurées	37367
Rfls indépendantes	6069 ($R_{\text{int}}=0,054$)
Rfls observées ($I > 2\sigma$)	5428
Facteur d'accord R^*	0,0520
wR2*	0,1335
S*	1,190

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

Des plaquettes mauve de $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ sont obtenues par diffusion lente d'une solution de chloroforme dans une solution de dichlorométhane contenant le complexe. Les résultats expérimentaux montrent que le cristal utilisé n'a subi aucune décomposition au cours de la collection de données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données. Le groupe spatial $P2_1/n$ était défini sans équivoque par la symétrie de Laue monoclinique et les extinctions systématiques ($h0l, h+l \neq 2n$ et $0k0, k \neq 2n$). La résolution de cette structure pose un problème au niveau de la modélisation du solvant présent dans la maille. En effet, en plus d'être désordonné, les deux solvants de recristallisation sont présents à l'intérieur du cristal, ce qui complique beaucoup la résolution de ce problème. Comme la proportion de chacun des solvants ne pouvait être déterminée directement, les facteurs d'occupations affinés ont été utilisés pour y arriver. Cette méthode conduit à une valeur de 0,4 pour le dichlorométhane et de 0,6 pour le chloroforme.

Malgré la présence de ces molécules de solvant désordonnées, un facteur d'accord acceptable a été trouvé, soit 5,20%.

2.4.5 Résolution de la structure de composés comportant un ligand tccat.

Les structures cristallographiques des complexes $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ et $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ont été déterminées. Les données cristallographiques sont données dans le tableau 2.4.

Des plaquettes rouge orangé du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ ont été obtenues par évaporation lente d'une solution éthanol-dichlorométhane contenant le complexe. Les résultats expérimentaux montrent que le cristal utilisé n'a subi aucune décomposition au cours de la collection de données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données. La symétrie de Laue triclinique ne permet pas de distinguer l'un de l'autre les groupes $P1$ et $P\bar{1}$. L'utilisation de la procédure XPREP³⁰ nous a alors permis de constater qu'une densité acceptable pour ce composé était obtenue avec deux molécules par maille et que le groupe centrosymétrique $P\bar{1}$ représentait une bonne solution. La

structure a donc été résolue et affinée dans ce groupe spatial, ce qui s'est avéré être le bon choix. Aucun problème particulier n'a été rencontré au cours de la résolution de cette structure.

Tableau 2.4 : Données cristallographiques pour les complexes $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ et $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$.

Nom	$\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$
Formule	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Cl}_5\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$
Masse molaire (g/mol)	1008,06	881,90
T (K)	293(2)	100(2)
Diffractomètre	CAD4	Bruker Smart CCD 2K
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1 (n° 2)	P -1 (n° 2)
a (Å)	11,277(3)	12,29630(10)
b (Å)	12,152(4)	14,5354(2)
c (Å)	15,754(7)	17,8673(2)
α (deg)	90,79(3)	92,8550(10)
β (deg)	102,70(3)	94,0140(10)
γ (deg)	107,64(2)	92,6480(10)
Volume (Å ³)	1999,5(12)	3177,70(6)
Z	2	4
d_{calc} (g/cm ³)	1,674	1,843
Rfls, params de maille	25	32422
Dims du cristal (mm)	0,37x0,29x0,17	0,80x0,12x0,06
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)	Cu K α ($\lambda = 1,54178\text{Å}$)
μ (mm ⁻¹)	4,386	12,583
Rfls mesurées	48801	38223
Rfls indépendantes	7559 ($R_{\text{int}}=0,0000$)	12083 ($R_{\text{int}}=0,048$)
Rfls observées ($I > 2\sigma$)	7392	11031
Facteur d'accord R [*]	0,0404	0,0369
wR2 [*]	0,1077	0,0961
S [*]	1,147	1,030

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

La diffusion lente de chloroforme dans une solution de dichlorométhane contenant le complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ a conduit à l'obtention de plaquettes rouge orangé. Aucune décomposition du cristal n'a été mise en évidence lors de la collection de données. Une correction d'absorption par indexation de faces a été effectuée sur les données. La symétrie de Laue triclinique était compatible avec les groupes $P1$ et $P\bar{1}$. Pour obtenir une densité acceptable pour ce genre de complexe quatre molécules devaient être placées dans la maille, ce qui rendait très peu probable le groupe d'espace $P1$, car un tel nombre de molécules indépendantes dans une maille est très rare. La structure a donc été résolue et affinée dans le groupe spatial centrosymétrique $P\bar{1}$, ce qui s'est avéré être le bon groupe, deux des molécules étant reliées aux deux autres par un centre d'inversion. La résolution de cette structure n'a posé aucun problème particulier.

Chapitre 3 : Complexes du rhénium(V) avec un ou deux ligands 8-hydroxyquinoline et ses dérivés.

Bien que la 8-hydroxyquinoline et ses dérivés soient utilisés depuis longtemps en chimie analytique et qu'on les retrouve parfois comme ligand en chimie de coordination, aucune étude détaillée de leur spectres RMN n'a été rapportée jusqu'à présent. Étant donné que plusieurs dérivés sont utilisés dans le présent travail, nous avons d'abord procédé à une interprétation complète des spectres RMN ^1H de ces composés.

3.1 Caractérisation des ligands de type 8-hydroxyquinoline

La numérotation adoptée pour le ligand Hqn et ses dérivés est présentée à la figure 3.1.

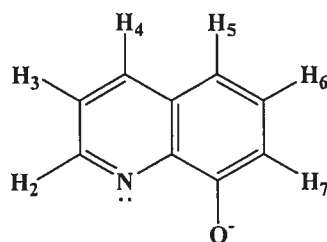


Figure 3.1 : Numérotation utilisée pour les protons de la Hqn.

Le spectre attendu pour le ligand Hqn devrait comporter six signaux différents en raison du fait que les six protons possèdent des environnements chimiques différents. Les protons H₂, H₃ et H₄, situés sur le cycle pyridine, devraient donc générer des doublets de doublet. Pour les protons H₂ et H₄, les valeurs des constantes de couplage 4J attendues devraient se situer à 1-2 Hz, ³⁶ tandis que pour le proton H₃, les valeurs de $^3J_{3,2}$ et $^3J_{3,4}$ devraient se situer vers 5-6 et 7-9 Hz, ³⁶ respectivement. Sur le cycle phénol, les protons H₅, H₆ et H₇ devraient également conduire à des doublets de doublet avec des constantes de couplage 3J variant entre 7 et 9 Hz et des constantes de couplage 4J ayant des valeurs de 1 à 3 Hz. ³⁶ De plus, on peut s'attendre à ce que les signaux attribués aux protons situés sur le cycle pyridine apparaissent à plus bas champ que ceux provenant des protons phénoliques à cause de la présence de l'azote endocyclique de la pyridine. Les effets mésomères présents sur les deux cycles permettent de

prédire le déplacement chimique de certains protons par rapport à d'autres. Sur le cycle pyridine (figure 3.2), on prévoit que les protons H₂ et H₄ apparaîtront à plus bas champ que le proton H₃ à cause de la présence d'une charge positive, qui déblindé les protons, sur les carbone C₂ et C₄. De plus, la proximité du proton H₂ de l'azote fera en sorte que son signal sera observé à plus bas champ que celui du proton H₄.³⁶

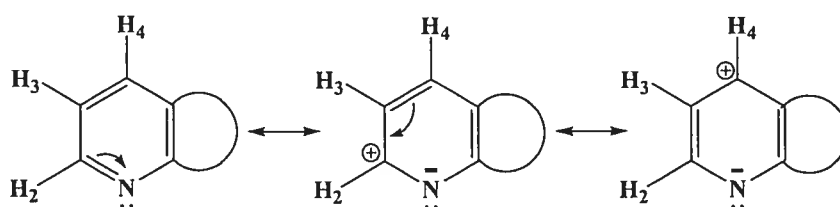


Figure 3.2 : Effet mésomère du cycle pyridine de la Hqn.

Pour le cycle phénolique, la mésomérie (figure 3.3) permet d'anticiper que les protons H₅ et H₇ seront observés à plus haut champ que le proton H₆, car la charge négative située sur les carbones C₅ et C₇ a pour effet de blinder les protons associés. De plus, la proximité du proton H₇ au groupement hydroxyle fera en sorte que le proton H₇ apparaîtra à plus haut champ que le proton H₅.

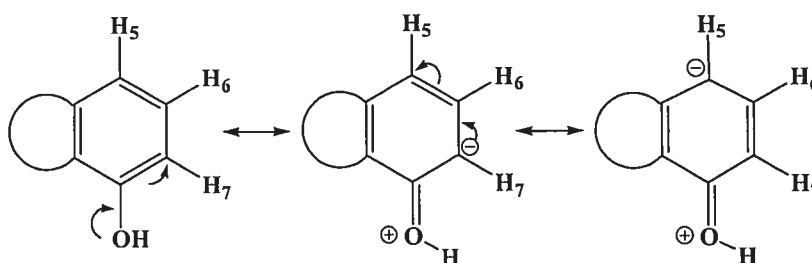


Figure 3.3 : Effet mésomère du cycle phénol de la Hqn.

L'analyse des résultats obtenus, présentée dans le tableau 3.1, montre que les valeurs trouvées sont en accord avec ce qui était attendu, quoique pour quelques signaux, la résolution des spectres n'ait pas permis l'observation des doublets de doublets, mais de simples doublets.

À partir des prédictions découlant des effets mésomères, l'attribution exacte de chacun des signaux a été effectuée au moyen de comparaisons entre les spectres obtenus pour les différents dérivés de la Hqn et du spectre COSY de la Hqn.

Voyons en détail le cas du ligand Hqn, représentatif de tous les dérivés utilisés. En comparant les spectres de la Hqn et de la 2-Me-Hqn, il est à prévoir que le signal du proton H₃ passera d'un doublet de doublets à un simple doublet. Ceci permet d'attribuer avec certitude le signal de ce proton (figure 3.4). On peut aussi remarquer que le pic provenant du proton H₂ est absent sur le deuxième spectre, ce proton étant remplacé par le groupement méthyle.

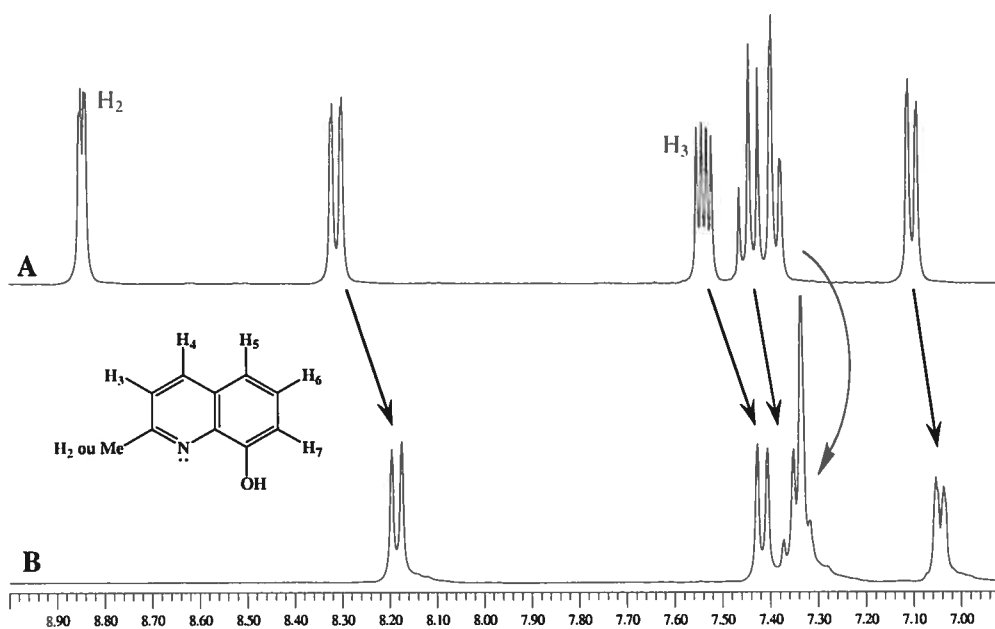


Figure 3.4 : Comparaison de la région aromatique des spectres de la Hqn (A) et de la 2-Me-Hqn (B).

Pour le proton H₂, on trouve donc un doublet de doublets situé à environ 8,9 ppm avec des constantes de couplage d'environ 4 et 1 Hz. Le proton H₃ donne systématiquement lieu, pour les molécules sans substitution en position 2, à un doublet de doublet entre 7,54 et 7,90 ppm avec des constantes de couplage d'environ 4,2 et 8,5 Hz. Pour les ligands substitués en position 2, un doublet situé entre 7,40 et 7,68 ppm avec une constante de couplage d'environ 8,5 Hz est observé.

À partir de l'attribution de ces deux protons et avec l'utilisation du spectre COSY de la Hqn, le pic provenant du proton H₄ peut être identifié puisqu'il couple avec le proton H₃, comme montré à la figure 3.5. Remarquons également le couplage du proton H₂ avec le proton H₃ et le faible couplage entre les protons H₂ et H₄, ce qui confirme l'attribution préalablement discutée.

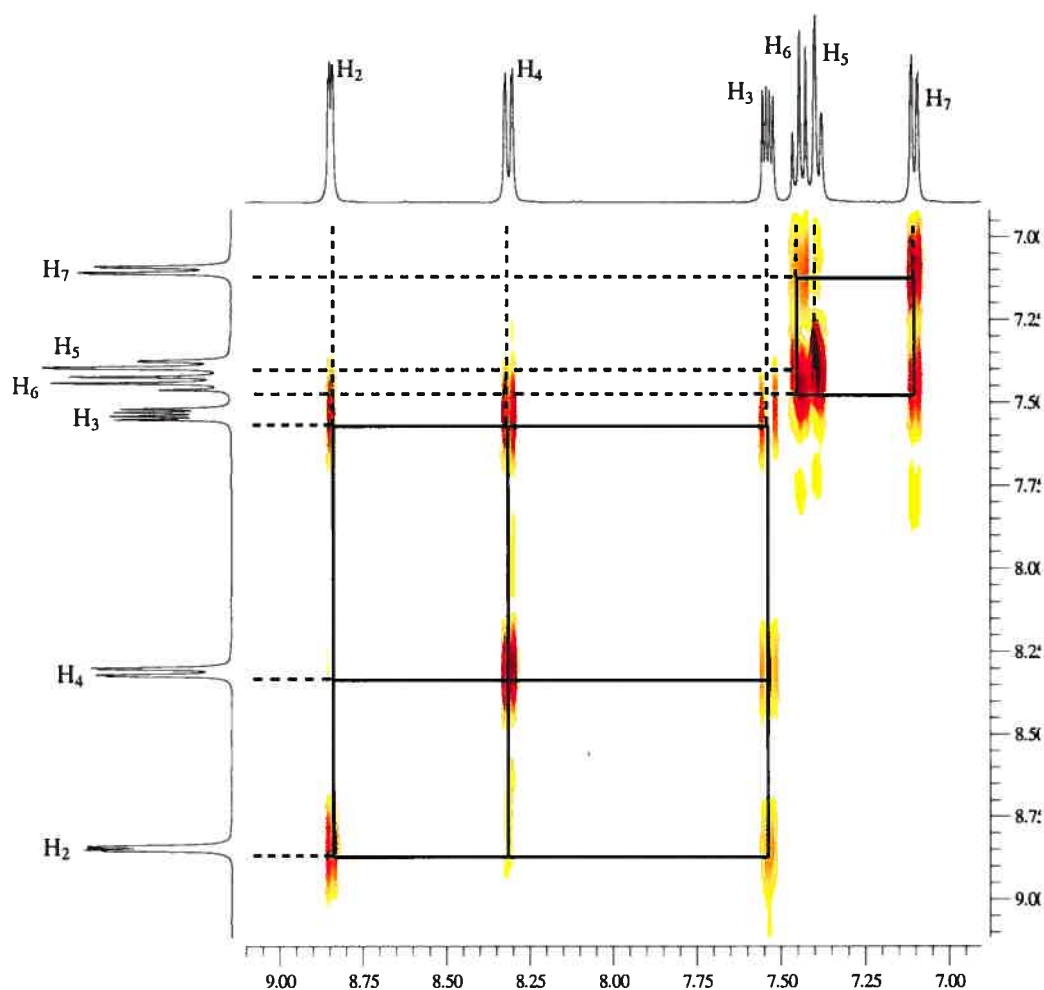


Figure 3.5 : Spectre COSY de la Hqn illustrant le couplage du proton H₃ avec H₄ ainsi que H₂.

Le proton H₄ donne donc lieu à un doublet de doublet, situé entre 8,29 et 8,54 ppm avec des constantes de couplages d'environ 8,4 et 1,3 Hz, lorsque le proton H₂ est présent. Pour les molécules substituées en position 2, un doublet situé entre 8,08 et 8,28 ppm avec une constante de couplage d'environ 8,5 Hz est observé.

Le spectre COSY présenté à la figure 3.5 permet également d'attribuer sans équivoque le signal du proton H₆ en raison du fait que ce proton doit montrer un couplage avec les protons H₅ et H₇. Ce spectre permet donc de constater que seul le signal situé à 7,44 ppm possède cette caractéristique, ce qui confirme son appartenance. Cependant, ce signal prend la forme d'un triplet tandis qu'un doublet de doublet était attendu pour ce proton. Ceci est dû au fait que le couplage

entre le proton H_6 et ses deux voisins (H_5 et H_7) prend une valeur très similaire pour chacun, bien que ceux-ci aient des environnements chimiques différents. Ce phénomène est illustré à la figure 3.6.

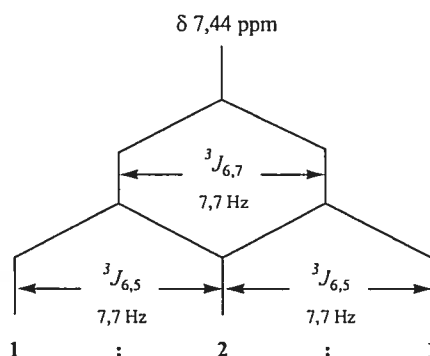


Figure 3.6 : Origine du pseudo-triplet observé pour le proton H_6 de la Hqn.

Ce phénomène est aussi observé pour les ligands 2-Me-Hqn et 2-Cl-Hqn. Pour le ligand 2-Ph-Hqn, un doublet de doublet (7,47 ppm; 7,8-2,4 Hz) est cependant observé, tandis que dans le cas du 2-*t*Bu-Hqn, un simple doublet (7,28 ppm; 8,1 Hz) est trouvé.

Il faut également remarquer que le signal attribué au proton H_6 est, comme attendu, influencé par les substitutions aux positions 5 et 7. D'abord, nous observons une très grande variation de son déplacement chimique lorsqu'un substituant nitro est introduit en position 5, le signal passant d'environ 7,4 ppm pour le ligand non substitué sur le cycle phénolique à 9,15 ppm. Cette situation est rationalisée par l'effet mésomère du substituant nitro sur le cycle phénolique (figure 3.7), créant une charge positive en position 6 qui déblindé alors le proton.

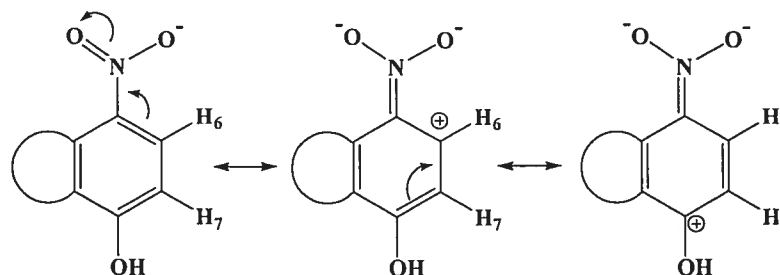


Figure 3.7 : Effet mésomère induit par le groupement nitro en position 5 sur le cycle phénol.

Lorsqu'un groupement électroattracteur chloro est introduit en position 5, le signal observé passe à 7,60 ppm. Ceci concorde avec le fait que la densité électronique du cycle se trouve diminuée, ce qui déblindé le proton H₆. Si un deuxième groupement chloro est introduit en position 7, le signal du proton H₆ est encore plus déblindé et apparaît à 7,84 ppm. Un effet inattendu est cependant observé lorsque l'on passe du système 5,7-dichloro aux systèmes 5,7-dibromo et diiodo. En effet, comme l'électronégativité décroît en passant du chlore au brome et à l'iode, il était attendu de voir le signal du proton H₆ passer à plus bas champ en suivant la diminution d'électronégativité des substituants. La tendance inverse est cependant observée, le signal passant de 7,84 à 8,07 et à 8,34 ppm pour les substituants chloro, bromo et iodo respectivement.

Finalement, pour attribuer les deux derniers signaux, le spectre de la 5-Cl-Hqn peut être utilisé. En effet, dans ce spectre, le signal du proton H₅ est absent. Ceci permet l'identification du signal provenant du proton H₇, qui est toujours présent sur le spectre. Le spectre de la 5-Cl-Hqn est comparé à celui de la Hqn à la figure 3.8.

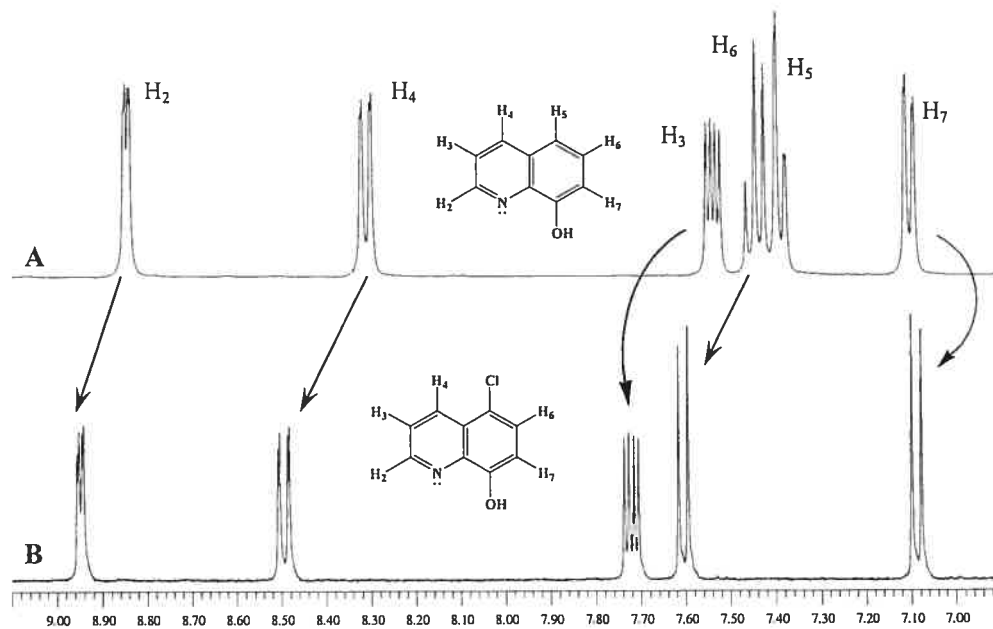


Figure 3.8 : Comparaison de la région aromatique des spectres de la Hqn (A) et de la 5-Cl-Hqn (B).

Le signal du proton H_5 apparaît donc comme un doublet de doublet à un déplacement chimique d'environ 7,35 ppm avec des constantes de couplage de 1,7 et 8,3 Hz pour les ligands Hqn et 2-Cl-Hqn.

L'attribution discutée plus haut est parfaitement en accord avec le spectre NOESY enregistré avec la Hqn, qui est présenté à la figure 3.9. Celui-ci montre tous les couplages à travers l'espace pour les protons voisins et il permet également de voir le couplage entre le proton H_4 et H_5 , couplage qui n'était pas observé sur le spectre COSY. Ces résultats permettent donc de confirmer hors de tout doute l'attribution proposée.

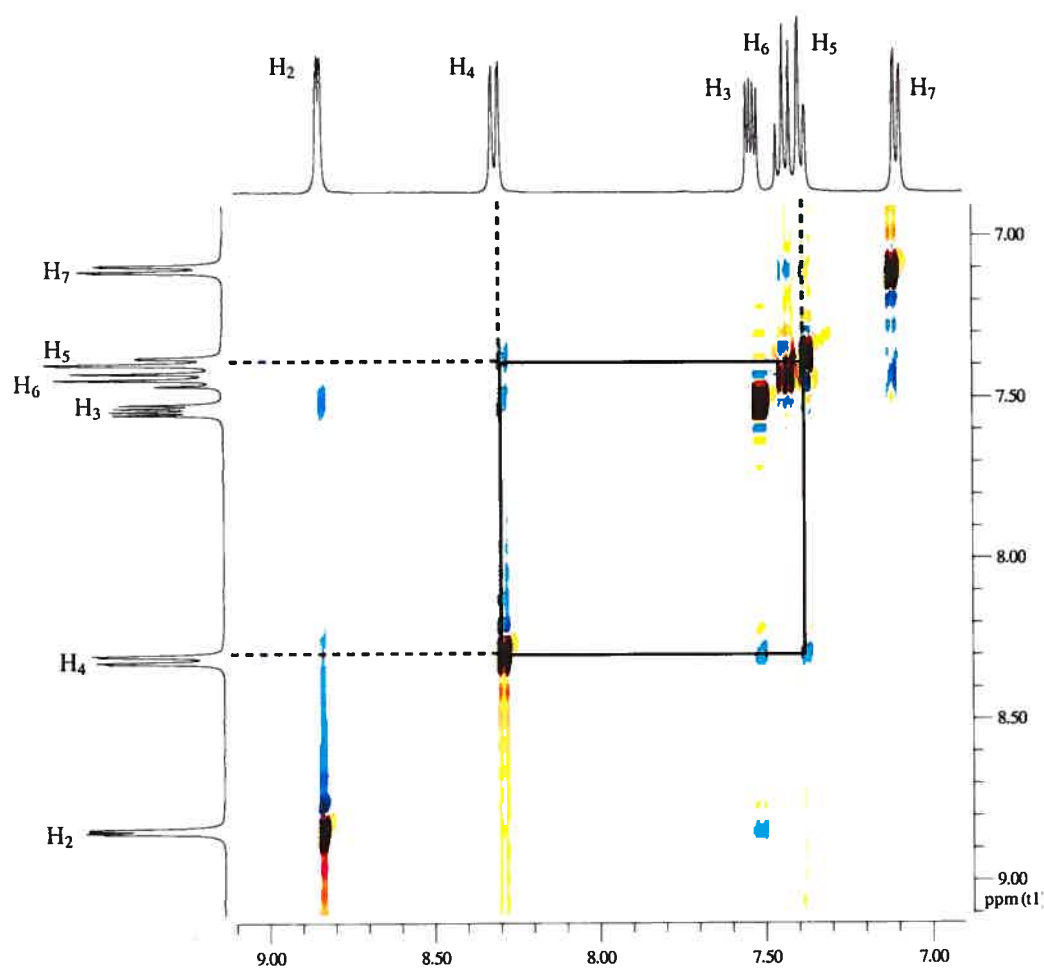


Figure 3.9 : Spectre NOESY du ligand Hqn qui montre le couplage entre les protons H_4 et H_5 .

Tableau 3.1 : Déplacements chimiques en RMN ¹H pour les ligands libres de type 8-hydroxyquinoline (dans DMSO-d₆).

	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	OH
qn	8,84 (dd, 1H) ³ J = 4,0 Hz ⁴ J = 1,6 Hz	7,54 (dd, 1H) ³ J = 8,4 Hz ³ J = 4,2 Hz	8,32 (dd, 1H) ³ J = 8,3 Hz ⁴ J = 1,6 Hz	7,38 (dd, 1H) ³ J = 8,3 Hz ⁴ J = 1,7 Hz	7,44 (t, 1H) ³ J = 7,7 Hz	7,07 (dd, 1H) ³ J = 7,1 Hz ⁴ J = 1,6 Hz	9,83 (s, large, 1H)
2-Me-qn	2,66 (s, 3H, CH ₃)	7,41 (d, 1H) ³ J = 8,4 Hz	8,18 (d, 1H) ³ J = 8,4 Hz	7,32 (d, 1H) ³ J = 6,5 Hz	7,35 (t, 1H) ³ J = 8,0 Hz	7,04 (dd, 1H) ³ J = 6,6 Hz	9,41 (s, large, 1H)
2-Cl-qn ^a	-----	7,40 (d, 1H) ³ J = 8,6 Hz	8,10 (d, 1H) ³ J = 8,6 Hz	7,33 (dd, 1H) ³ J = 8,2 Hz ⁴ J = 1,1 Hz	7,47 (t, 1H) ³ J = 7,9 Hz	7,22 (dd, 1H) ³ J = 7,7 Hz ⁴ J = 1,1 Hz	7,68 (s, large, 1H)
5-Cl-qn	8,95 (dd, 1H) ³ J = 4,0 Hz ⁴ J = 1,0 Hz	7,85 (dd, 1H) ³ J = 8,4 Hz ³ J = 5,2 Hz	8,49 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ⁴ J = 1,5 Hz	-----	7,60 (d, 1H) ³ J = 8,4 Hz	7,08 (d, 1H) ³ J = 8,4 Hz	10,14 (s, large, 1H)
5-NO ₂ -qn	9,01 (d, 1H) ³ J = 3,8 Hz	7,88 (dd, 1H) ³ J = 8,8 Hz ³ J = 4,1 Hz	8,54 (d, 1H) ³ J = 8,8 Hz	-----	9,15 (d, 1H) ³ J = 8,9 Hz	7,19 (d, 1H) ³ J = 8,8 Hz	c
5,7-Cl ₂ -qn	9,00 (dd, 1H) ³ J = 4,0 Hz ⁴ J = 1,1 Hz	7,77 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ³ J = 4,3 Hz	8,52 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ⁴ J = 1,1 Hz	-----	7,84 (s, 1H)	-----	c
5,7-Br ₂ -qn	8,96 (dd, 1H) ³ J = 4,0 Hz ⁴ J = 0,9 Hz	7,90 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ³ J = 4,1 Hz	8,45 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ⁴ J = 1,0 Hz	-----	8,07 (s, 1H)	-----	c
5,7-I ₂ -qn	8,87 (dd, 1H) ³ J = 4,1 Hz ⁴ J = 1,0 Hz	7,73 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ³ J = 4,1 Hz	8,29 (dd, 1H) ³ J = 8,6 Hz ⁴ J = 1,0 Hz	-----	8,34 (s, 1H)	-----	c

^a Dans CDCl₃. ^b Masqué par le pic du CDCl₃. ^c Non observé.

3.2 Préparation et caractérisation des complexes $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$

Les composés du type $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$ ont été obtenus en effectuant la substitution d'un ligand chloro et d'une triphénylphosphine du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ par la 8-hydroxyquinoline ou l'un de ses dérivés. Cette méthode fut inspirée de la méthode proposée par Mazzi et al. ²⁵ La spectroscopie ^1H RMN nous a cependant permis de constater que le remplacement du solvant réactionnel, le benzène, par le THF permettait l'obtention d'un produit ayant une plus grande pureté avant recristallisation. Le complexe $\text{ReOCl}_2(5\text{-NO}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$ a pour sa part été préparé selon la méthode proposée par Chen et al., ²⁶ en utilisant l'éthanol comme solvant réactionnel.



Les spectres IR des différents composés possèdent les bandes caractéristiques pour ce type de complexes, soit la bande d'élongation métal-oxo et les bandes d'élongation métal-chlore. La première est située entre 972 et 984 cm^{-1} , tandis que les dernières se trouvent entre 347 et 279 cm^{-1} . Les résultats complets sont présentés au tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Fréquence de vibration (cm^{-1}) des liaisons $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{Cl}$ en spectroscopie IR pour les complexes de type $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$.

	ν ($\text{Re}=\text{O}$)	ν ($\text{Re}-\text{Cl}$)
qn	976	347, 293
2-Me-qn	972	314, 284
2-Cl-qn	977	324, 281
5-Cl-qn	980	345, 296
5-NO ₂ -qn	977	324, 285
5,7-Cl ₂ -qn	980	311, 282
5,7-Br ₂ -qn	984	324, 279
5,7-I ₂ -qn	984	324, 290

La caractérisation, par RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, des complexes obtenus a permis de démontrer la coordination des différents dérivés de la Hqn au métal.

Une liste complète des déplacements chimiques des pics observés est présentée au tableau 3.3.

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de chacun des complexes montre un singulet situé entre -9,3 et -18,0 ppm, ce qui est en accord avec la présence d'une molécule de triphénylphosphine coordonnée au métal, le signal de cette phosphine non coordonnée se situant à -5 ppm. On peut également remarquer que la présence d'un substituant en position 2 du ligand provoque un déplacement du signal du phosphore à haut champ par rapport aux autres complexes. Ainsi, des valeurs de -17,4, -18,0, et -16,7 ppm sont trouvées pour les complexes avec les ligands 2-Me-qn, 2-Cl-qn et 2-Ph-qn comparativement à des valeurs se rapprochant de -12 ppm pour les autres complexes. Ce phénomène peut être expliqué à partir de l'étude cristallographique, qui sera discuté en détail plus bas, laquelle montre que la présence d'un substituant en position 2 «pousse» le lien $\text{Re}=\text{O}$ en direction de la phosphine. L'anisotropie de cette liaison couplée à cette déformation pourrait donc expliquer la variation du déplacement chimique du phosphore dans ces complexes.

Avec les spectres RMN ^1H , dont la région aromatique du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{qn})(\text{PPh}_3)$ est montrée à la figure 3.10, on observe que la phosphine donne lieu à un multiplet situé entre 7,2 et 7,5 ppm. On remarque aussi que lorsque le cycle phénol n'est pas substitué, deux signaux manquent.

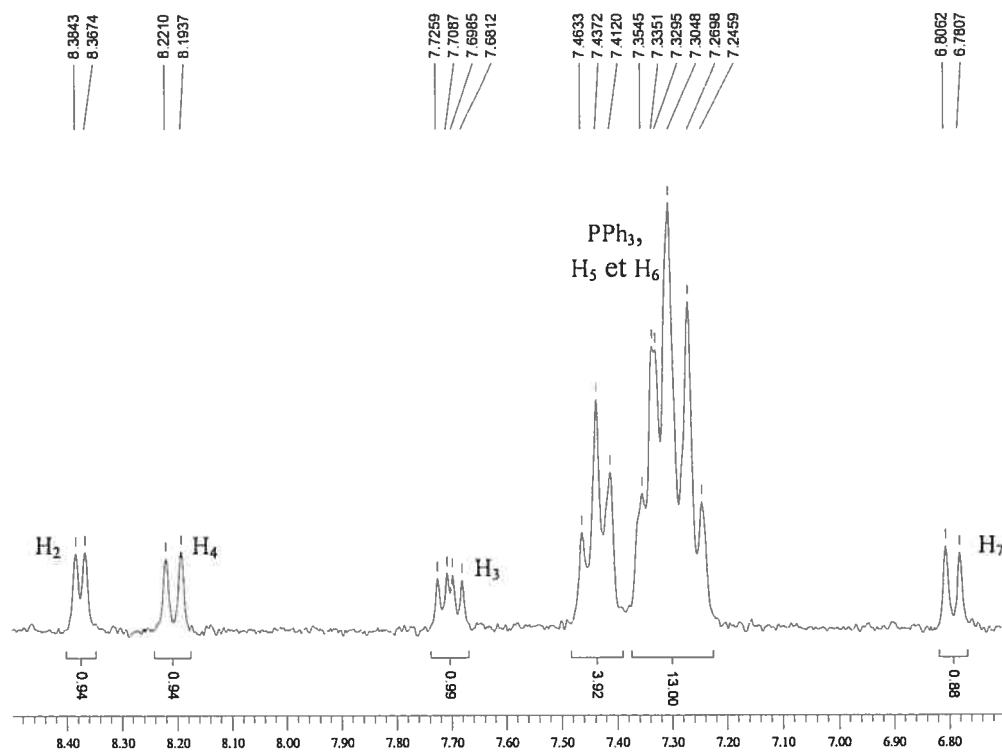


Figure 3.10 : Région aromatique du spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{qn})(\text{PPh}_3)$.

Ce phénomène est expliqué par le fait que les signaux associés aux protons de la triphénylphosphine apparaissent dans la même région spectrale que les protons H₅ et H₆, soit entre 7,2 et 7,5 ppm. L'intégration de ces signaux peut être utilisée pour montrer la présence des deux protons masqués. En effet, la valeur trouvée pour celle-ci dans l'intervalle en question est de 17 protons, ce qui est équivalent à la somme des 15 protons de la triphénylphosphine et des 2 protons manquants du ligand. Une seconde preuve de la présence de ces deux protons peut être tirée du spectre du complexe 2:1 avec ce ligand. Celui-ci montre la présence d'un pseudo-triplet et d'un doublet situés entre 7,4 et 7,55 ppm, comme illustré à la figure 3.11.

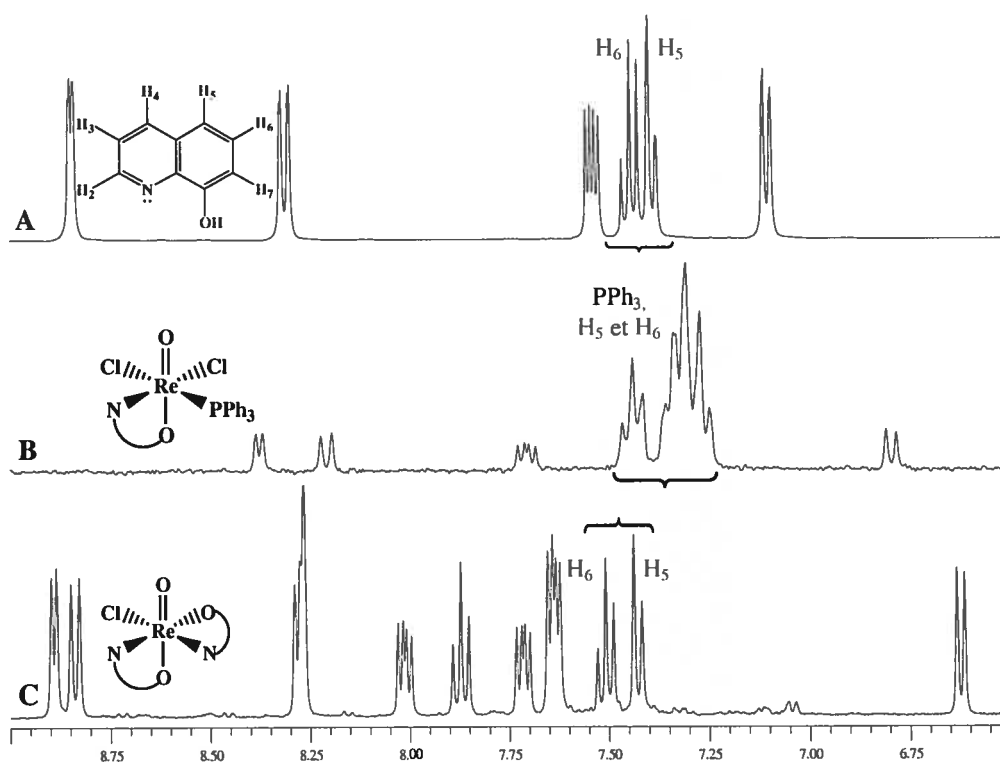


Figure 3.11 : Illustration du chevauchement des signaux de la triphénylphosphine et des protons H₅ et H₆ grâce aux spectres du ligand libre (A), des complexes 1:1 (B) et 2:1 (C).

Tableau 3.3 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{31}P { ^1H } pour les complexes de type $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$ (dans DMSO-d_6).

	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7	PPh_3	^{31}P { ^1H }
qn	8,37 (d, 1H) $^3J = 5,0$ Hz	7,70 (dd, 1H) $^3J = 8,3$ Hz $^3J = 5,2$ Hz	8,21 (d, 1H) $^3J = 8,3$ Hz	B	B	6,79 (d, 1H) $^3J = 7,7$ Hz	7,24-7,46 (m, 17H)	-12,48 (s)
2-Me-qn ^a	2,87 (s, 3H, CH_3)	7,89 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	8,11 (d, 1H) $^3J = 8,1$ Hz	B	B	6,62 (d, 1H) $^3J = 7,1$ Hz	7,19-7,45 (m, 17H)	-17,39 (s)
2-Cl-qn	-----	7,70 (d, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	8,26 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	B	B	6,81 (d, 1H) $^3J = 7,1$ Hz	7,27-7,65 (m, 17H)	-18,02 (s)
5-Cl-qn	8,51 (d, H_a) $^3J = 5,0$ Hz	7,85 (dd, 1H) $^3J = 8,4$ Hz $^3J = 5,2$ Hz	8,23 (d, 1H) $^3J = 8,3$ Hz	---	7,57 (d, 1H) $^3J = 8,3$ Hz	6,82 (d, 1H) $^3J = 8,3$ Hz	7,24-7,43 (m, 15H)	-12,12 (s)
5-NO ₂ -qn	8,63 (d, 1H) $^3J = 5,0$ Hz	8,00 (dd, 1H) $^3J = 8,7$ Hz $^3J = 5,2$ Hz	8,49 (d, 1H) $^3J = 8,8$ Hz	---	8,88 (d, 1H) $^3J = 8,8$ Hz	6,90 (d, 1H) $^3J = 8,8$ Hz	7,29-7,47 (m, 15H)	-9,33 (s)
5,7-Cl ₂ -qn	8,61 (d, 1H) $^3J = 4,9$ Hz	7,89 (dd, 1H) $^3J = 8,4$ Hz $^3J = 5,3$ Hz	8,25 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz	---	7,79 (s, 1H)	-----	7,33-7,48 (m, 15H)	-12,44 (s)
5,7-Br ₂ -qn	8,59 (d, 1H) $^3J = 5,0$ Hz	7,90 (dd, 1H) $^3J_1 = 6,4$ Hz $^3J_2 = 5,2$ Hz	8,16 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz	---	7,99 (s, 1H)	-----	7,31-7,46 (m, 15H)	-12,76 (s)
5,7-I ₂ -qn	8,52 (d, 1H) $^3J = 5,1$ Hz	7,84 (dd, 1H) $^3J = 8,5$ Hz $^3J = 5,2$ Hz	7,99 (d, 1H) $^3J = 8,2$ Hz	---	8,21 (s, 1H)	-----	7,29-7,45 (m, 15H)	-10,94 (s)

^a Dans l'acétone-d₆ ^b Masqué par le signal de la PPh_3 .

3.3 Préparation et caractérisation des complexes ReOCl(L)_2

Les complexes 2:1 ont été préparés en suivant la méthodologie proposée par Mazzi, ²⁵ qui consiste à substituer les deux triphénylphosphines ainsi que deux ligands chloro du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$.



Pour promouvoir l'entrée du deuxième oxygène phénolique dans la sphère de coordination du métal, un équivalent de triéthylamine doit être ajouté au mélange réactionnel de façon à déprotoner le groupement phénol.

Les spectres IR de tous les complexes montrent les bandes caractéristiques pour ces systèmes, soit la bande d'élongation métal-oxo et la bande d'élongation métal-chlore (Re-Cl). La première est située entre 968 et 984 cm^{-1} , tandis que la deuxième se trouve entre 312 et 324 cm^{-1} . Les résultats complets sont présentés au tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Fréquence de vibration (cm^{-1}) des liaisons Re=O et Re-Cl en spectroscopie IR pour les complexes de type ReOCl(L)_2 .

	ν (Re=O)	ν (Re-Cl)
(qn) ₂	968	312
(2-Me-qn) ₂	970	320
(2-Cl-qn) ₂	968	324
(5-Cl-qn) ₂	976	324
(5-NO ₂ -qn) ₂	984	320

Les résultats obtenus avec les spectres RMN ¹H des complexes 2:1 sont donnés dans le tableau 3.5. Ceux-ci montrent deux séries de signaux, attribuables à chacun des ligands, inéquivalent dans ces complexes, comme démontré par Chen et al. ²⁶ La figure 3.12 illustre la géométrie observée par Chen et al. pour ce type de complexes. Le premier ligand y est orienté dans un plan axial, similairement au complexe 1:1, tandis que le second est orienté dans le plan équatorial, perpendiculairement à la liaison Re=O.

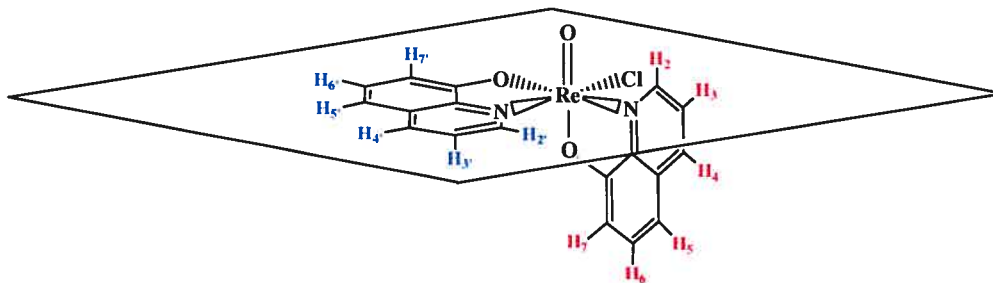


Figure 3.12 : Illustration de l'inéquivalence des protons de chacun des ligands dans les complexes du type ReOCl(L)_2 .

Le spectre COSY du complexe ReOCl(qn)_2 , présenté à la figure 3.13, permet de former quatre séries de signaux distinctes, représentant les protons $\text{H}_{2/2'}/\text{H}_{3/3'}/\text{H}_{4/4'}$ et $\text{H}_{5/5'}/\text{H}_{6/6'}/\text{H}_{7/7'}$ des ligands axiaux et équatoriaux. Les constantes de couplages peuvent être utilisées pour faire l'attribution des signaux provenant des protons $\text{H}_{2/2'}$ et $\text{H}_{4/4'}$ et $\text{H}_{5/5'}$ et $\text{H}_{7/7'}$ tandis que la multiplicité permet l'attribution des protons $\text{H}_{3/3'}$ et $\text{H}_{6/6'}$.

Comme aucun couplage entre ces deux séries de signaux n'est observé, l'appartenance de chacune des séries au ligand axial ou équatorial n'a pu être déterminée sans ambiguïté avec ce spectre. Cependant, comme vu précédemment pour le ligand libre, le spectre NOESY permet de voir le couplage dans l'espace entre les protons $\text{H}_{4/4'}$ et $\text{H}_{5/5'}$. Ce spectre est présenté à la figure 3.14.

En combinant cette information avec le fait que les protons H_4 , H_6 et H_7 (le proton H_5 n'étant pas analysable du fait qu'il est masqué par le multiplet de la triphénylphosphine ou simplement absent) montrent une variation relativement faible de leur déplacement chimique en passant du complexe 1:1 au complexe 2:1 (figure 3.15), soit en moyenne 0,12 ppm pour H_4 et H_6 et 0,18 pour H_7 , on peut attribuer ces signaux au ligand axial. Ainsi, l'attribution proposée est parfaitement cohérente avec les spectres COSY et NOESY. Avec cette attribution, nous pouvons observer que les protons $\text{H}_{2'}$ et $\text{H}_{3'}$ (ligand équatorial) se trouvent systématiquement plus blindés, de 0,58 et 0,28 ppm en moyenne, par rapport aux protons H_2 et H_3 . Ceci s'explique par le fait que les protons $\text{H}_{2'}$ et $\text{H}_{3'}$ se trouvent dans la région blindante du cône d'anisotropie du ligand axial, comme illustré à la figure 3.16.

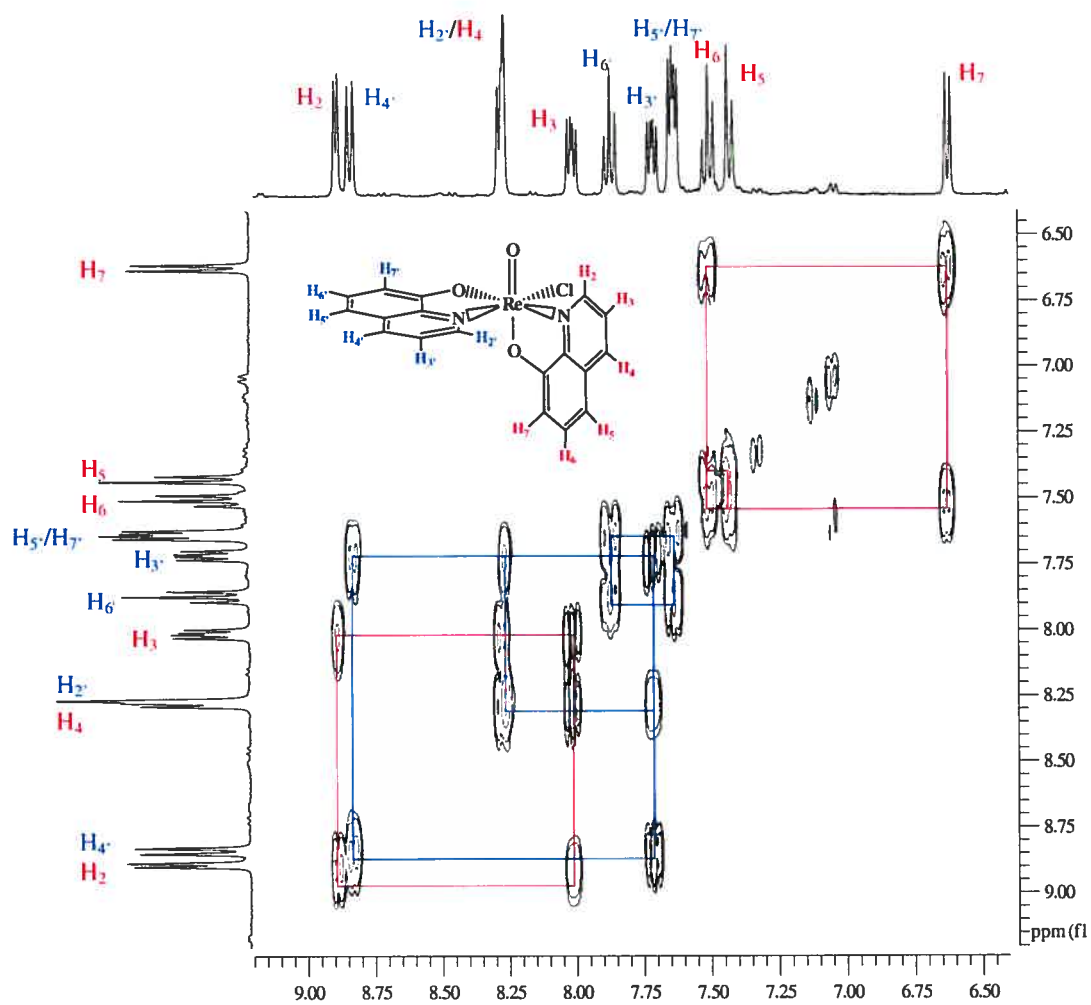


Figure 3.13 : Spectre COSY du complexe $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$.

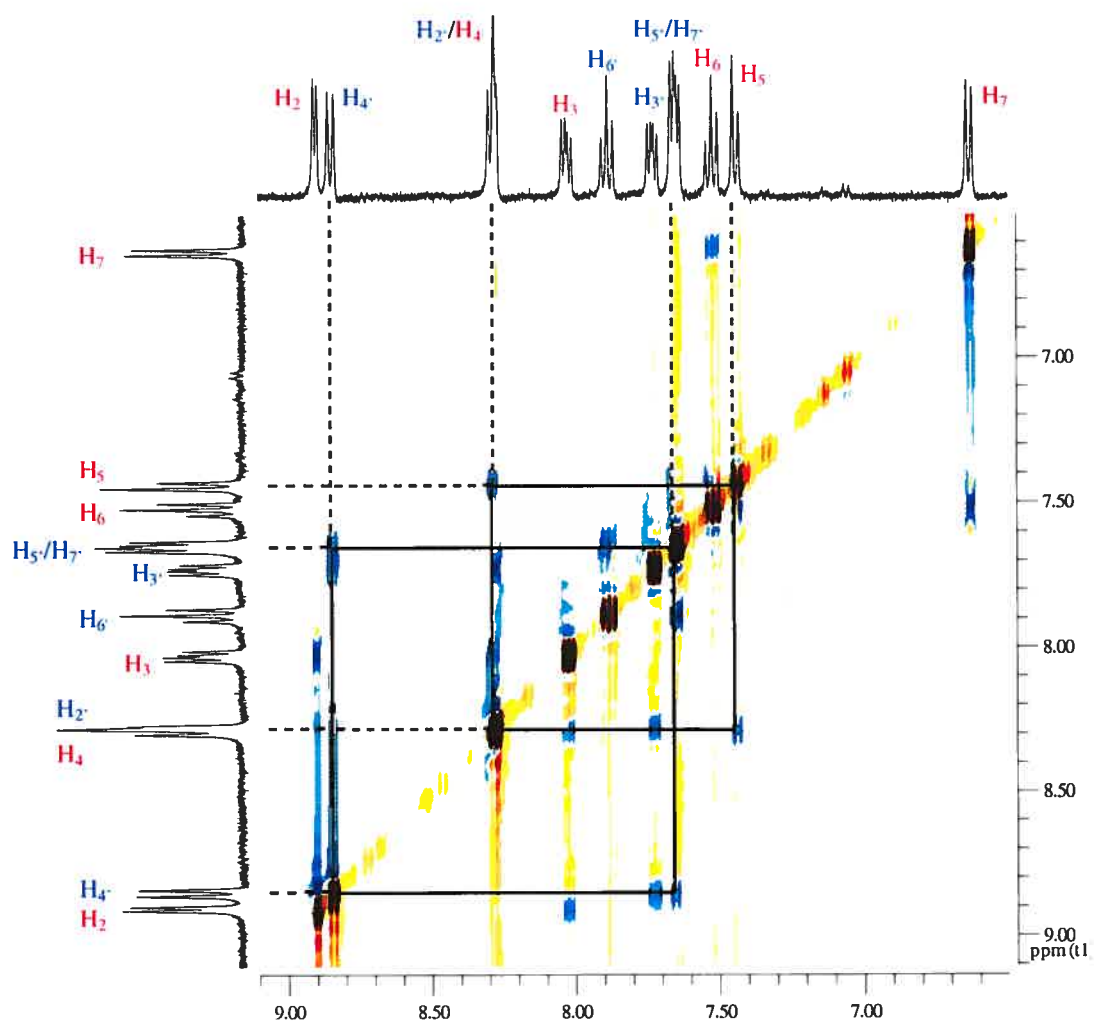


Figure 3.14 : Spectre NOESY du complexe $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$ montrant les couplage entre les protons $\text{H}_{4/4'}$ et $\text{H}_{5/5'}$.

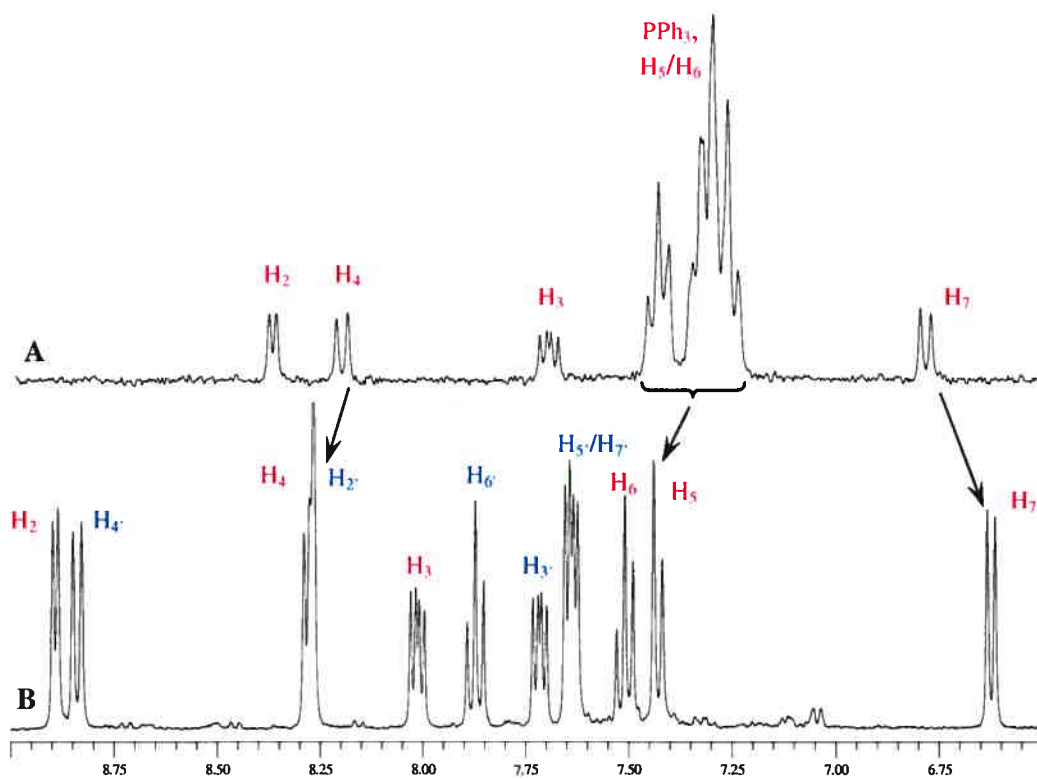


Figure 3.15 : Comparaison des spectres des complexes 1:1 (A) et 2:1 (B) avec la qn. On y voit la variation relativement faible du déplacement chimique des protons H₄, H₅, H₆ et H₇.

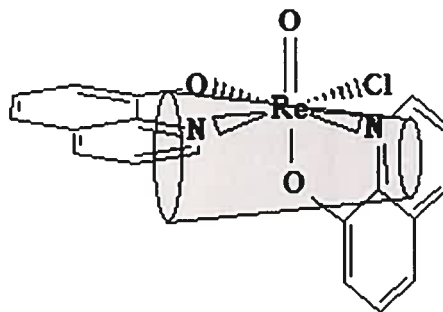


Figure 3.16 : Région blindante du cône d'anisotropie du ligand axial affectant les protons H_{2'} et H_{3'}.

Tableau 3.5 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes de type $\text{ReOCl}(\text{L})_2$ (dans DMSO-d_6).

	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7
qn	8,88 (d, 1H) $^3J = 4,0$ Hz	8,00 (dd, 1H) $^3J = 8,2$ Hz $^5J = 5,2$ Hz	8,27 (m, 2H)	7,42 (d, 1H) $^3J = 8,1$ Hz	7,51 (t, 1H) $^3J = 7,9$ Hz	6,61 (d, 1H) $^3J = 7,6$ Hz
	8,27 (m, 2H)	7,71 (dd, 1H) $^3J = 8,2$ Hz $^5J = 5,2$ Hz	8,83 (d, 1H) $^3J = 8,2$ Hz	7,64 (d, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,86 (t, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,62 (d, 1H) $^3J = 7,4$ Hz
2-Me-qn ^a	3,56 (s, CH_3)	7,96 (d, 1H) $^3J = 8,5$ Hz	8,18 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz	7,31 (m)	7,31 (m)	6,40 (dd, 1H) $^3J = 6,5$ Hz $^5J = 2,2$ Hz
	2,34 (s, CH_3)	7,55 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz	8,48 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz	7,47 (d, 1H) $^3J = 8,3$ Hz	7,74 (t, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,49 (d, 1H) $^3J = 7,9$ Hz
2-Cl-qn	-----	8,14 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	8,41 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	7,45 (m)	7,45 (m)	6,67 (dd, 1H) $^3J = 6,7$ Hz $^5J = 2,1$ Hz
	-----	7,81 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	8,77 (d, 1H) $^3J = 8,8$ Hz	7,64 (d, 1H) $^3J = 8,8$ Hz	7,85 (t, 1H) $^3J = 8,0$ Hz	7,66 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz
5-Cl-qn	8,99 (d, 1H) $^3J = 4,8$ Hz	8,15 (dd, 1H) $^3J = 8,6$ Hz $^5J = 5,1$ Hz	8,34 (d, 1H) $^3J = 8,3$ Hz	-----	7,62 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	6,62 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz
	8,48 (d, 1H) $^3J = 4,9$ Hz	7,83 (dd, 1H) $^3J = 8,5$ Hz $^5J = 5,1$ Hz	8,90 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz	-----	8,06 (d, 1H) $^3J = 8,4$ Hz	7,66 (d, 1H) $^3J = 8,6$ Hz

Tableau 3.5 : Suite.

	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
5-NO ₂ -qn	9,11 (d, 1H) ³ J = 4,3 Hz	8,32 (dd, 1H) ³ J = 8,9 Hz ⁵ J ₂ = 5,2 Hz	8,59 (d, 1H) ³ J = 8,9 Hz	-----	8,95 (d, 1H) ³ J = 8,9 Hz	6,73 (d, 1H) ³ J = 8,9 Hz
	8,77 (d, 1H) ³ J = 4,1 Hz	8,04 (dd, 1H) ³ J = 8,9 Hz ⁵ J ₂ = 5,1 Hz	9,04 (d, 1H) ³ J = 8,8 Hz	-----	9,53 (d, 1H) ³ J = 8,9 Hz	7,77 (d, 1H) ³ J = 8,8 Hz
5,7-Cl ₂ -qn	9,02 (d, 1H) ³ J = 4,3 Hz	8,19 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ⁵ J ₂ = 5,2 Hz	8,41 (d, 1H) ³ J = 8,5 Hz	-----	7,94 (s)	-----
	8,62 (d, 1H) ³ J = 5,1 Hz	7,88 (dd, 1H) ³ J = 8,5 Hz ⁵ J ₂ = 5,2 Hz	8,96 (d, 1H) ³ J = 7,4 Hz	-----	8,34 (s)	-----
5,7-Br ₂ -qn	9,01 (d, 1H) ³ J = 4,7 Hz	8,19 (dd, 1H) ³ J ₁ = 8,5 Hz ⁵ J ₂ = 5,2 Hz	8,32 (d, 1H) ³ J = 8,6 Hz	-----	8,14 (s)	-----
	8,57 (d, 5.1) ³ J = 5,1 Hz	7,88 (dd, 1H) ³ J ₁ = 8,5 Hz ⁵ J ₂ = 5,2 Hz	8,88 (d, 1H) ³ J = 9,3 Hz	-----	8,55 (s)	-----
5,7-I ₂ -qn	8,93 (d, 1H) ³ J = 5,0 Hz	8,14 (dd, 1H) ³ J = 8,4 Hz ⁵ J ₂ = 5,1 Hz	8,16 (d, 1H) ³ J = 8,4 Hz	-----	7,99 (s)	-----
	8,40 (d, 1H) ³ J = 5,0 Hz	7,90 (dd, 1H) ³ J = 8,6 Hz ⁵ J ₂ = 5,0 Hz	8,70 (d, 1H) ³ J = 8,2 Hz	-----	8,74 (s)	-----

3.4 Structures cristallographiques des composés du type $ReOCl_2(qn)(PPh_3)$

Les deux composés étudiés sont représentés aux figures 3.17 et 3.18. Tel qu'attendu, le rhénium adopte une géométrie octaédrique déformée créée par le ligand oxo, les deux atomes de chlore, la phosphine et les atomes d'azote et d'oxygène du ligand quinolinate. La coordination de l'oxygène phénolate en position *trans* à la liaison $Re=O$ respecte la tendance préalablement observée pour les complexes de $Re(V)$ mono-oxo. Ceci fait en sorte que le plan de la quinoline est orienté de façon pratiquement parallèle à la liaison $Re=O$. Pour sa part, la triphénylphosphine est coordonnée en position *cis* à l'azote, dans le plan équatorial. Une géométrie similaire avait préalablement été reportée par Chen et al. pour le complexe $ReOCl_2(5-NO_2-qn)(PPh_3)$.²⁶

Les distances interatomiques et les angles de liaisons les plus pertinents sont présentés au tableau 3.6. Les longueurs trouvées pour les liens $Re=O$ (1,656(8) et 1,671(4) Å) sont en accord avec la valeur attendue pour les complexes mono-oxo de rhénium(V).³⁷ L'effet de l'influence *trans* de la phosphine est illustré par l'augmentation de la longueur du lien $Re-Cl(1)$ de 0,05 Å dans les deux complexes par rapport au lien $Re-Cl(2)$. La longueur du lien $Re-O(2)$ (1,999(6) et 2,021(4) Å) de chacun des complexes, qui est environ 0,1 Å plus longues qu'un lien typique $Re-OR$,³⁸ permet d'illustrer la contrainte imposée par le cycle chélatant.

Le ligand oxo montre une tendance à produire un déplacement des liens adjacents (*cis*) dans la direction opposée au lien $Re=O$, ce qui fait en sorte que l'atome de rhénium se trouve au-dessus du plan défini par les quatre atomes équatoriaux. La distance du rhénium au plan $PNCl_2$ est de 0,23 et 0,28 Å pour les complexes 5,7- Br_2-qn et 2- $Cl-qn$ respectivement, ce qui est similaire à la distance observé par Chen et al. pour le complexe $ReOCl_2(5-NO_2-qn)(PPh_3)$ ²⁶. La coordination bidentate du ligand quinolinate n'affecte pas seulement la longueur de la liaison $Re-O(2)$, mais aussi l'angle du système $O(1)-Re-O(2)$. En effet, comme l'angle $O(2)-Re-N$ est relativement faible, à environ 76°, l'angle $O(1)-Re-O(2)$ montre un grand écart à la linéarité en prenant des valeurs

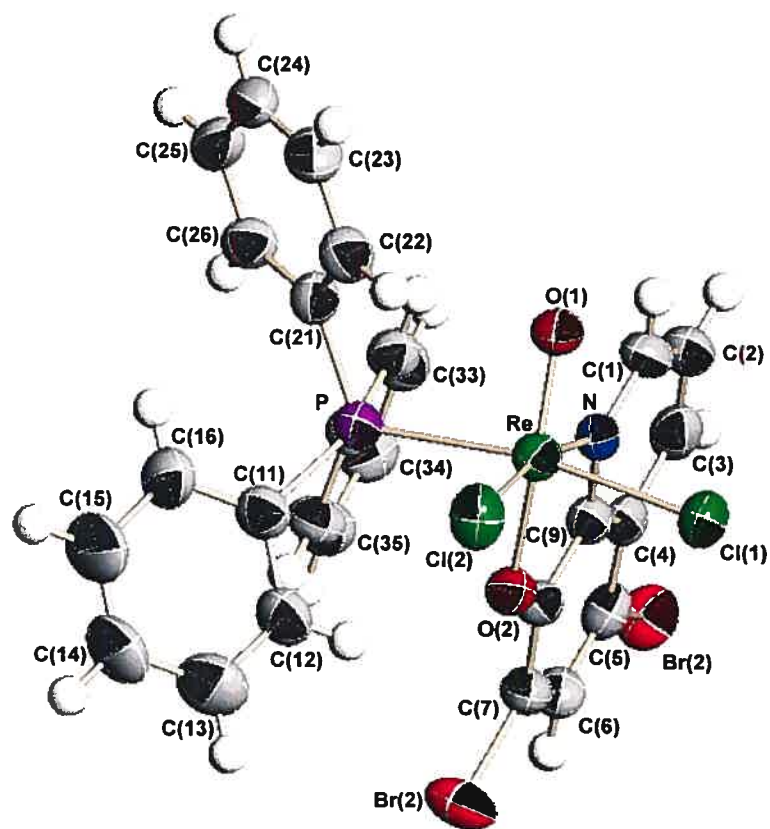


Figure 3.17 : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$.

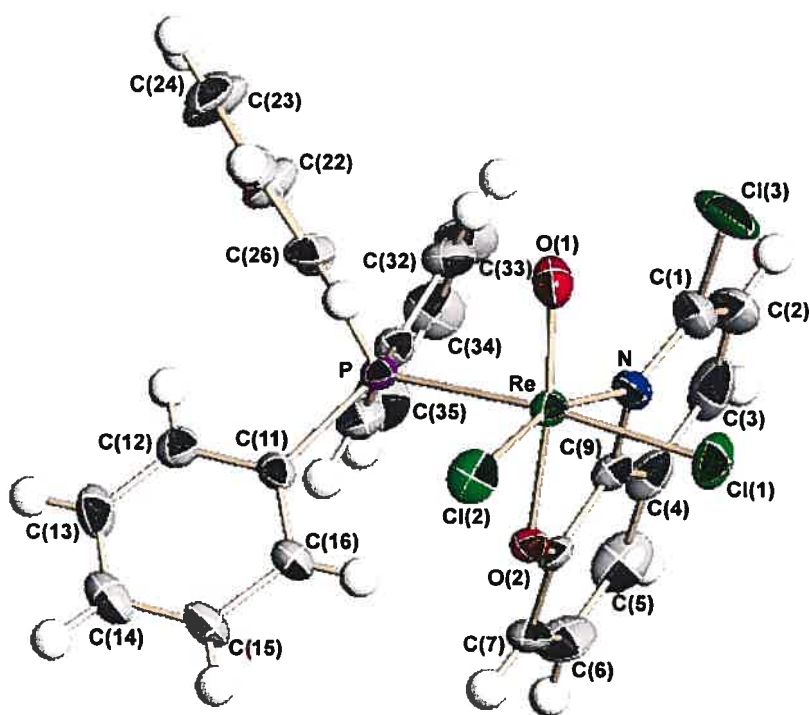


Figure 3.18 : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$.

Tableau 3.6 : Distances (Å) et angles (deg) présents dans les structures du type $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$.

Composé	$\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$	$\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$
Re=O(1)	1,656(8)	1,671(4)
Re-O(2)	1,999(6)	2,021(4)
Re-N	2,183(8)	2,130(6)
Re-Cl(1)	2,390(2)	2,371(2)
Re-Cl(2)	2,334(2)	2,327(2)
Re-P	2,485(2)	2,469(2)
O(1)-Re-O(2)	163,2(3)	160,2(2)
O(1)-Re-N	93,2(3)	86,7(2)
O(2)-Re-N	76,2(3)	75,5(2)
O(1)-Re-Cl(1)	100,0(3)	99,8(2)
O(2)-Re-Cl(1)	92,5(2)	87,24(13)
N-Re-Cl(1)	87,1(2)	84,76(14)
O(1)-Re-Cl(2)	102,3(3)	105,67(17)
O(2)-Re-Cl(2)	89,5(2)	92,79(13)
N-Re-Cl(2)	164,0(2)	167,15(14)
Cl(1)-Re-Cl(2)	86,42(10)	89,59(7)
O(1)-Re-P	86,3(3)	91,18(16)
O(2)-Re-P	81,1(2)	81,86(13)
N-Re-P	91,3(2)	94,35(14)
Cl(1)-Re-P	173,58(8)	168,92(6)
Cl(2)-Re-P	93,49(8)	88,98(7)
Re-O(2)-C(6)	118,7(5)	119,4(4)
Re-N-C(1)	131,1(8)	127,2(5)
Re-N-C(5)	112,0(6)	115,4(4)

de $163,2(3)^\circ$ et $160,2(2)^\circ$ pour les complexes 2-Cl-qn et 5,7-Br₂-qn. L'analyse des angles Cl-Re=O de chacun des complexes (O(1)-Re-Cl(1) = $100.0(3)^\circ$ et O(1)-Re-Cl(2) = $102.3(3)^\circ$ pour 2-Cl-qn; O(1)-Re-Cl(1) = $99.8(2)^\circ$ et O(1)-Re-Cl(2) = $105.7(2)^\circ$ pour 5,7-Br₂-qn) indiquent que le lien Re=O est déplacé du côté des ligands triphénylphosphine et quinolate. Ce phénomène, qui n'a pu être expliqué, va à l'encontre de la tendance attendue, cette partie de la molécule étant d'avantage encombré stériquement.

La présence du substituant chloro en position 2 sur le ligand quinolate augmente la distorsion de l'octaèdre. L'angle O(1)-Re-P de $86,3(3)^\circ$, comparé à $91,2(2)^\circ$ pour le complexe 5,7-Br₂-qn, montre que le lien Re=O se trouve poussé vers la triphénylphosphine. L'angle entre le plan moyen de la quinoline et le plan formé par les atomes Cl(2)-Re-O(1) montre aussi cette augmentation de la distorsion de l'octaèdre. En effet, celui-ci passe de $10,5^\circ$ pour le complexe 5,7-Br₂-qn à $22,2^\circ$. La somme des déviations des atomes de chlore, de phosphore et d'azote par rapport au plan équatorial moyen calculé par moindres carrés apporte une autre démonstration de l'effet discuté. Cette déviation moyenne est inférieure à $0,001 \text{ \AA}$ pour le complexe dibromo, tandis qu'une valeur de $0,69 \text{ \AA}$ est trouvée pour le complexe 2-Cl-qn. Ces valeurs proviennent du fait que tous les atomes sont situés à l'intérieur de $0,0002 \text{ \AA}$ du plan pour le $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$, tandis que des variations allant jusqu'à $1,10 \text{ \AA}$ sont observée pour le $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$.

La coordination de la triphénylphosphine en position *cis* à l'azote de la quinoline est probablement le résultat de plusieurs facteurs qui compensent l'encombrement stérique engendré par cette géométrie. D'abord, la présence des groupements chloro en position *trans* de la phosphine et de la pyridine est probablement favorisée, les groupements chloro étant donneurs π , tandis que les deux autres ligands sont légèrement accepteurs π . Ensuite, tel que montré à la figure 3.19, la présence d'interaction π intramoléculaire entre un des cycles phényles (C31-C36) et le ligand quinolate participe également à la stabilisation de cette géométrie. Ces deux cycles sont pratiquement parallèle un à l'autre, montrant un angle dièdre de $11,7^\circ$ pour le complexe 5,7-Br₂-qn et de $12,9^\circ$ pour le complexe 2-Cl-qn. De plus, la distance calculée entre le centre du cycle phényle

C31-C36 et le milieu de la droite reliant le centre des deux cycles du ligand quinolinate est de 3,41 Å pour le complexe 5,7-Br₂-qn et 3,44 Å pour le complexe 2-Cl-qn. Ces valeurs sont en accord avec la valeur observée pour l'interaction π dans le graphite, qui est de 3,35 Å.³⁹

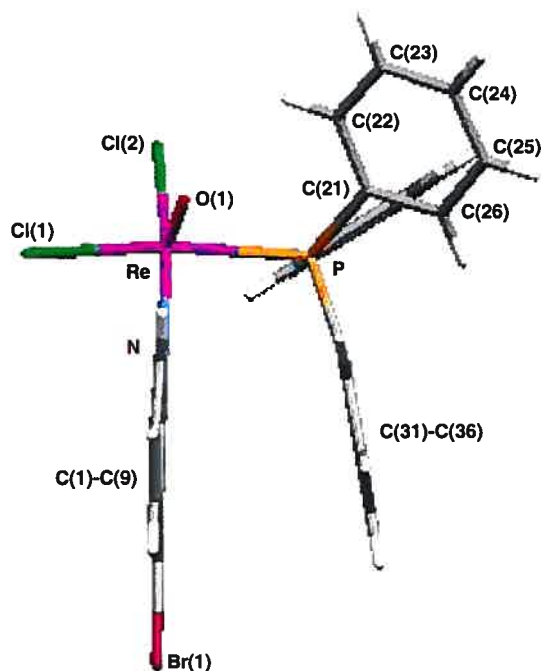


Figure 3.19 : Illustration de l'interaction π intramoléculaire entre des cycles phényles (C31-C36) et le ligand quinolinate dans le complexe $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$.

Dans la maille élémentaire, les molécules sont empilées individuellement avec des contacts de van der Waals normaux, incluant des interactions π intramoléculaires, comme discuté plus haut. Des représentations graphiques des l'empilements sont présentés aux figures 3.20 et 3.21.

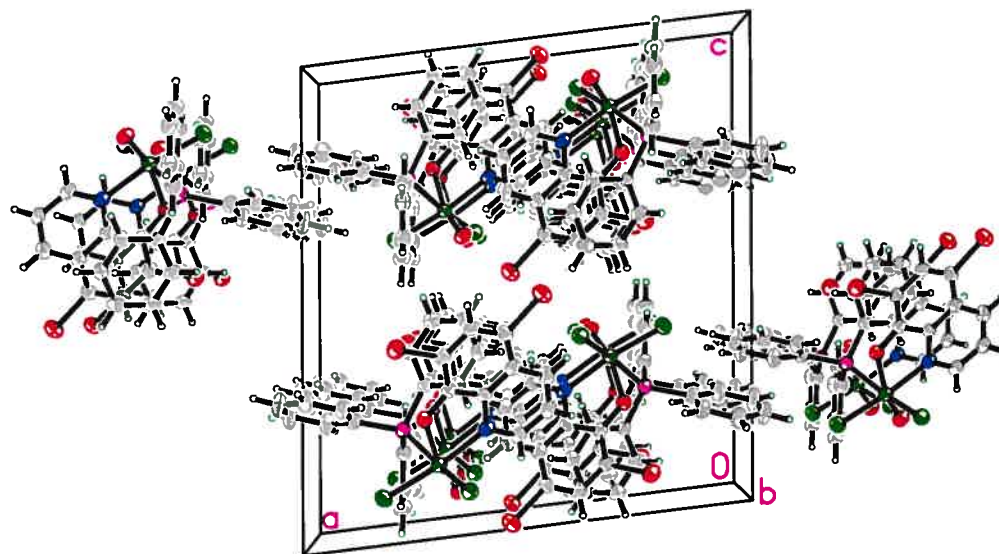


Figure 3.20 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$ selon l'axe b.

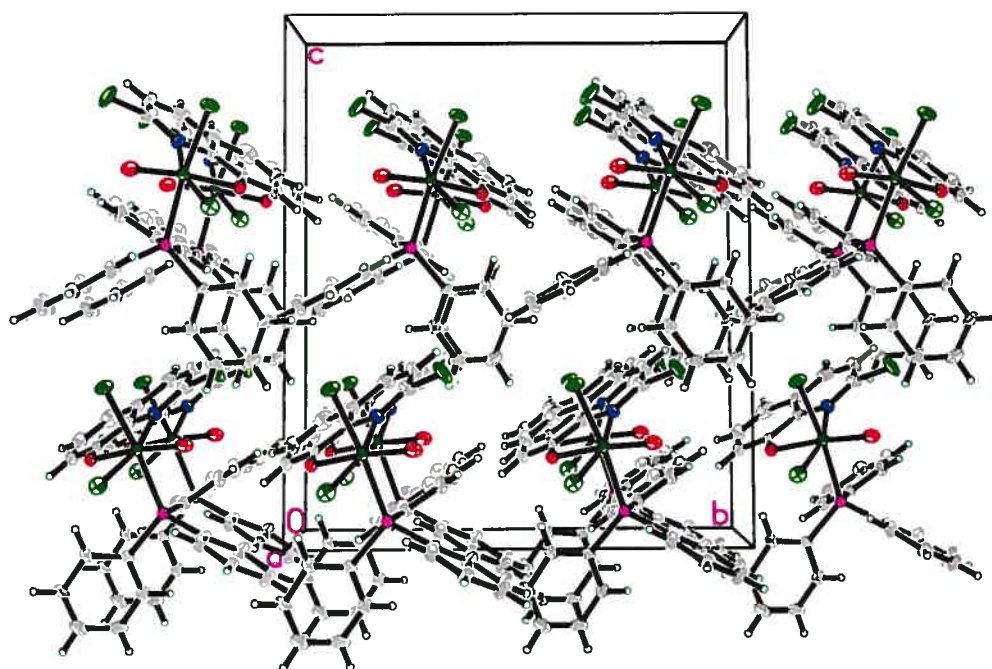


Figure 3.21 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ selon l'axe a.

3.5 Conclusion

En se fondant sur la méthode de synthèse proposée par Mazzi²⁵ pour les complexes avec la qn, nous avons préparé une série de complexes 1:1 et 2:1 avec plusieurs dérivés de la 8-hydroxyquinoline. La spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, couplée à l'analyse élémentaire (voir chapitre 2), a permis de montrer la pureté des différents produits obtenus. L'étude cristallographique des complexes $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$ et $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ a montrée l'augmentation de la distorsion de l'octaèdre en raison de la présence du groupement chloro en position 2. Cette étude nous a également permis d'observer la présence d'interactions π intramoléculaire entre un cycle phényle de la triphénylphosphine et le ligand quinolate.

Chapitre 4 : Complexes du rhénium(V) avec des ligands diphosphines et diarsine.

4.1 Synthèse et caractérisation des composés $\text{ReOCl}_3(\text{diphosphine})$

La préparation de plusieurs des composés du type $\text{ReOCl}_3(\text{diphosphine})$ a préalablement été rapportée dans la littérature.^{11,12,16-18} Une nouvelle approche de synthèse utilisant le précurseur *mer,trans-O,O-ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S}) a été explorée ici. La synthèse consiste en la substitution des deux groupements labiles du précurseur, soit l'oxyde de triphénylphosphine et le diméthylsulfure (figure 4.1), par le ligand souhaité.*



En plus de simplifier la préparation des produits, ce précurseur, par la disposition de ses groupements labiles, permettait d'espérer la formation de l'isomère géométrique *mer* plutôt que l'isomère *fac* des complexes préalablement isolés (figure 4.1). Cependant, la RMN du phosphore, qui ne montre qu'un singulet, ainsi que l'analyse structurale par diffraction des rayons X, ont permis de montrer qu'un réarrangement se produit et que le ligand se coordonne dans le plan équatorial (isomère *fac*), comme dans les composés précédemment décrits.^{11,20,40,41}

La spectroscopie infrarouge permet d'observer l'absorption due à la vibration du motif $\text{Re}=\text{O}$ ainsi que celles attribuables aux liaisons rhénium-chlore (tableau 4.1). La vibration rhénium-oxo est observée dans la région attendue pour ce type de complexe.⁸

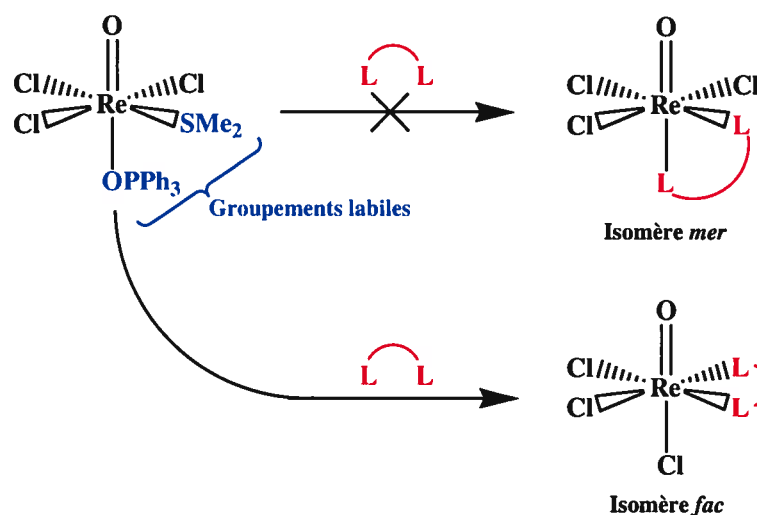


Figure 4.1 : Géométrie du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$ et des isomères possibles de $\text{ReOCl}_3(\text{diphosphine})$.

Tableau 4.1 : Bandes caractéristiques en spectroscopie IR pour les complexes du type $\text{ReOCl}_3(\text{diphosphine})$ (cm^{-1}).

	$\nu(\text{Re}=\text{O})$	$\nu(\text{Re}-\text{Cl})$
$\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$	982	280, 323
$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	989	278, 320
$\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$	966	278, 326

La spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a permis d'obtenir les résultats montrés au tableau 4.2. La numérotation utilisée est illustrée à la figure 4.2.

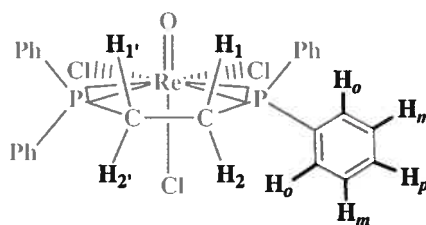


Figure 4.2 : Numérotation utilisée pour le ligand dppe.

Tableau 4.2 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes de type $\text{ReOCl}_3(\text{diphosphine})$.

	Attribution	δ (ppm)
$\text{ReOCl}_3(\text{dppe})^{\text{a}}$	dppe, H_o	8,02 (m, 8H)
	dppe, $\text{H}_{m,p}$	7,48, (m, large, 12H)
	dppe, $\text{H}_{1,1'}$	3,81 (m, 2H)
	dppe, $\text{H}_{2,2'}$	3,24 (m, 2H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	7,40 (s)
$\text{ReOCl}_3(\text{dppe})^{\text{b}}$	dppe, H_o	7,95 (m, 4H)
	dppe, H_o	7,87 (m, 4H)
	dppe, $\text{H}_{m,p}$	7,42, (m, large, 12H)
	dppe, $\text{H}_{1,1'}$	3,53 (m, 2H)
	dppe, $\text{H}_{2,2'}$	2,96 (m, 2H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	3,20
$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})^{\text{a}}$	dppen, $\text{H}_{\text{éthènediyle}}$	8,88 (m, 2H)
	dppen, H_o	7,94 (m, 4H)
	dppen, H_o	7,86 (m, 4H)
	dppen, $\text{H}_{m,p}$	7,51 (m, large, 12H)
		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
$\text{ReOCl}_3(\text{dppf})^{\text{c}}$	dppf, H_o	7,98 (m, 4H)
	dppf, H_o	7,77 (m, 4H)
	dppf, $\text{H}_{m,p}$	7,50 (m, large, 12H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	5,37 (m, 2H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,94 (m, 2H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,68 (m, 2H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,52 (m, 2H)
		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

^a Dans DMSO-d_6 . ^b Dans CDCl_3 . ^c Dans l'acétone- d_6 .

Comme mentionné précédemment, le singulet observé sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permet d'avancer que les deux phosphores de la diphosphine sont chimiquement et magnétiquement équivalents, ce qui ne se vérifie que dans la géométrie faciale. Pour les complexes avec les ligands dppe et dppen, un

déplacement du signal du phosphore vers un plus bas champ est observé entre le ligand libre et le ligand coordonné (dppe libre : -11,62 ppm; complexe : 7,40 ppm et dppen libre : -22,76 ppm; complexe : 20,69). La tendance inverse est cependant trouvée avec le ligand dppf (dppf libre : -16,04 ppm; complexe : -25,90 ppm).

La description détaillée du spectre RMN ^1H du complexes $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ ne sera pas discutée ici, celle-ci ayant été préalablement effectuée par Baril-Robert.³⁸

Le spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$, dont la région à champ faible est présentée à la figure 4.3, montre tous les signaux attendus pour cette molécule. D'abord, les signaux situés entre 7,4 et 8,0 ppm sont attribuables aux protons des quatre cycles phényles de la diphosphine. Par comparaison avec les spectres des complexes de type $\text{ReOX}_2(\text{OPh})(\text{dppe})$, dans lesquels l'anisotropie est importante à cause de la présence du ligand phénoxo, Baril-Robert³⁸ a montré que les signaux présents à environ 8 ppm sont attribuables aux protons *ortho*, tandis que ceux situés à environ 7,3 proviennent des protons *mé*ta et *para* des cycles phényliques. La séparation observée dans ces deux groupes de signaux provient du fait que les cycles phényliques qui sont situés au-dessus du plan équatorial (adjacent à l'oxo) sont dans un environnement chimique différent de ceux qui sont associés aux cycles phényliques situés au-dessous du plan équatorial. De plus, la complexité des signaux attribués aux protons *ortho* provient du couplage $^3J_{\text{P-H}}$ entre ces protons et le phosphore. La résolution de ces multiplets ne permet cependant pas d'en extraire les constantes de couplage qui y sont associées.

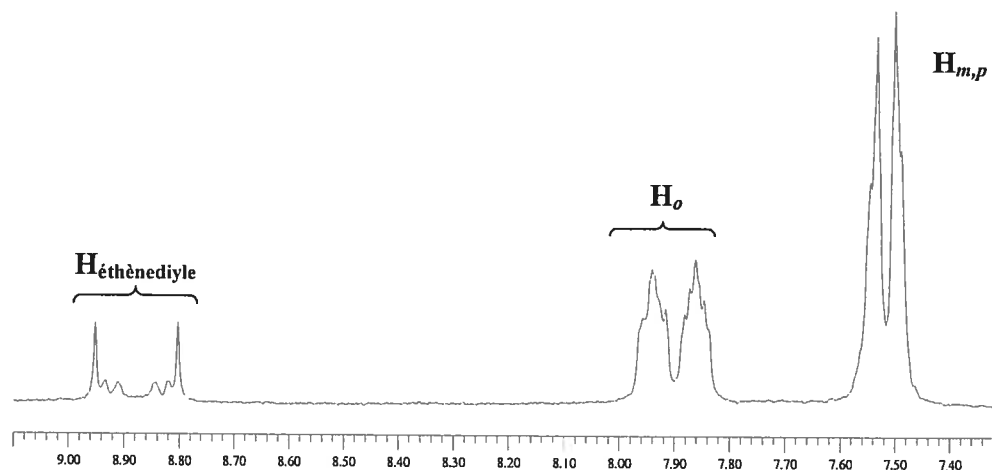


Figure 4.3 : Agrandissement de la région champ à faible du spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ montrant les protons des phényles ainsi que du groupement éthènediyle (DMSO-d_6).

Pour sa part, le signal provenant des protons du groupement éthènediyle arbore un aspect inhabituel. Cette apparence provient du couplage de deuxième ordre que montrent ces protons. Ce type de couplage prend forme en raison du fait que les deux protons du groupement éthènediyle, chimiquement équivalents, ne sont pas magnétiquement équivalents, car ils ne couplent pas de façon identique avec chacun des deux atomes de phosphore. Ceci fait en sorte que l'on est en présence d'un système de type $\text{AA}'\text{XX}'$, ce qui engendre un spectre complexe du deuxième ordre. La résolution obtenue pour ce motif ne nous permet malheureusement pas de déterminer avec précision, à partir du spectre, les constantes de couplages en cause comme il est possible de la faire pour le système analogue *cis*-1,2-difluoroéthène.⁴² Cependant, connaissant les valeurs approximatives pour les couplages observés^{42,43} et en utilisant un logiciel effectuant des simulations de spectres RMN,⁴⁴ des valeurs approximatives, permettant de reproduire le spectre expérimental avec une très bonne similarité (figure 4.4), ont pu être trouvées et sont présentées au tableau 4.3.

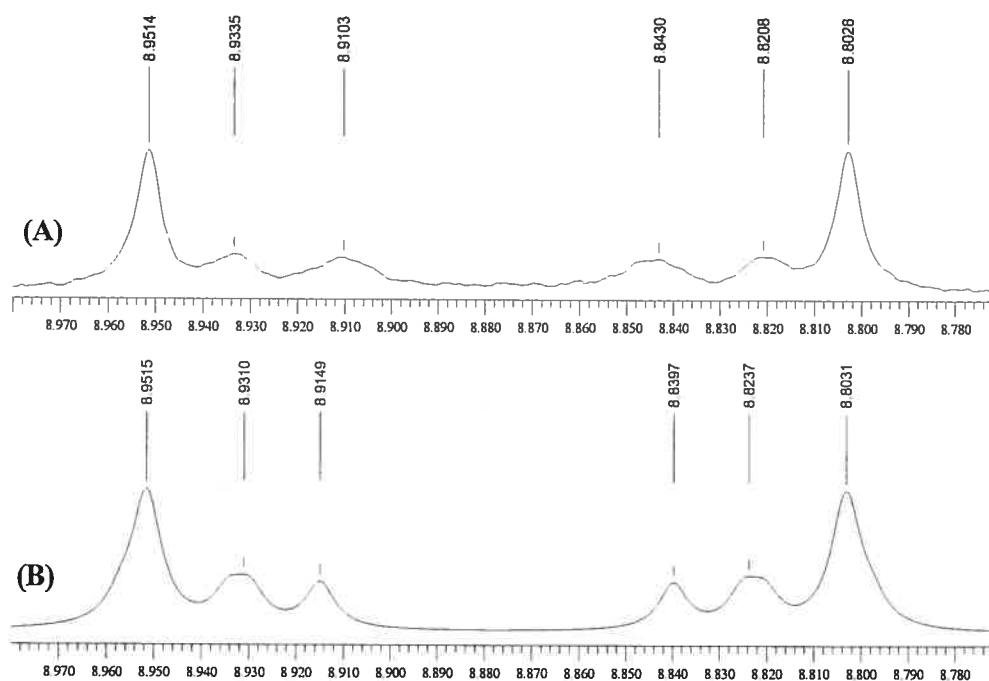


Figure 4.4 : Comparaison des spectres expérimental (A) et simulé (B) pour la région des protons du groupement éthènediyle du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

Tableau 4.3 : Constantes de couplages approximatives impliquant les protons du groupement éthènediyle et les phosphines dans le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

	$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$
${}^3J_{\text{HH}'}$	9,3
${}^2J_{\text{HP}}$	51,5
${}^3J_{\text{HP}'}$	7,8
${}^3J_{\text{PP}'}$	7,5

Sur le spectre obtenu pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$, présenté à la figure 4.5, on voit que, comme pour le $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$, les signaux des protons des cycles phéniliques apparaissent entre 7,3 et 8,0 ppm. Pour leur part, les signaux provenant des cycles cyclopentadiényles du ferrocène sont observés dans la région allant de 4,4 à 5,4 ppm. Malgré la basse symétrie de la structure observée par diffraction des rayons X, ¹⁷ seulement quatre signaux, au lieu de huit, intégrant pour deux protons chacun sont observés. Ceci est dû au «flip» rapide qu'effectue la diphosphine à travers le plan équatorial, ce qui rend les protons correspondants de chacun des deux cycles équivalents entre eux, comme illustré à la figure 4.6.

La résolution de ces multiplets fins ne permet pas d'en extraire les différentes constantes de couplages. Pour le composé analogue acetylferrocène, deux triplets ayant des constantes de couplage de 2,6 Hz sont observé à 4,51 et 4,77 ppm (CDCl_3).

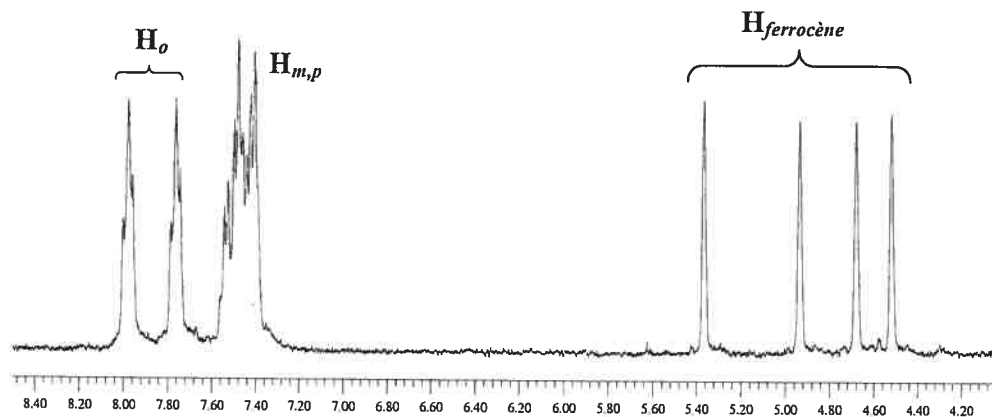


Figure 4.5 : Signaux attribués aux protons phényles et du ferrocène sur le spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$.

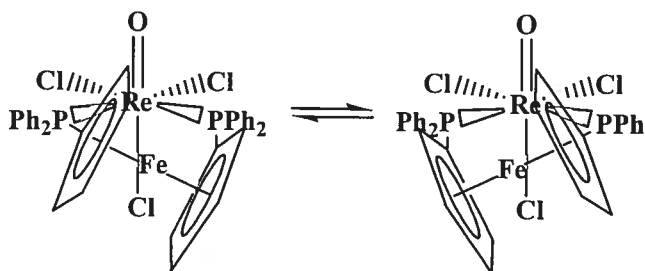


Figure 4.6 : Représentation du «flip» du ligand dppf dans le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$.

4.2 Synthèse et caractérisation du composé $\text{ReOCl}_3(\text{diarsine})$

La préparation du composé $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ est effectuée selon la même méthode que celle utilisée pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ en remplaçant le ligand dppe par le dpae.

Le spectre infrarouge de ce complexe montre la présence du motif $\text{Re}=\text{O}$ par une bande forte à 981 cm^{-1} . Les vibrations $\text{Re}-\text{Cl}$ sont pour leur part observées à 278 et 320 cm^{-1} .

Le spectre RMN ^1H obtenu pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$, dont les résultats sont inscrits dans le tableau 4.4, est similaire à celui trouvé avec

l'analogue dppe. La région des méthylènes, présentée à la figure 4.7, montre cependant des multiplets mieux définis et moins complexes que dans le cas de l'analogue dppe en raison du fait que le couplage avec le phosphore n'existe plus. Comme pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$, l'étude cristallographique montre que le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ ne possède pas de plan de symétrie, mais un «flip», rendant les protons équivalents deux à deux, se produit, de sorte que seulement deux multiplets sont observés. Le déplacement chimique différent de ces signaux vient du fait que les protons qui se trouvent au-dessus du plan équatorial ont un environnement chimique différent de ceux qui se trouvent au-dessous de ce plan en raison de la présence du motif *trans*-O=Re-Cl perpendiculaire au plan équatorial.

Tableau 4.4 : Déplacements chimiques en RMN ^1H pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$.

	Attribution	δ (ppm)
$\text{ReOCl}_3(\text{dpae})^{\text{a}}$	dpae, H_o	7,93 (m, 4H)
	dpae, H_o	7,77 (m, 4H)
	dpae, $\text{H}_{m,p}$	7,50 (m, large, 12H)
	dpae, $\text{H}_{1,1'}$	3,40 (m, 2H) ^b
	dpae, $\text{H}_{2,2'}$	2,95 (m, 2H)

^a Dans DMSO-d_6 . ^b Partiellement masqué par le pic de l'eau.

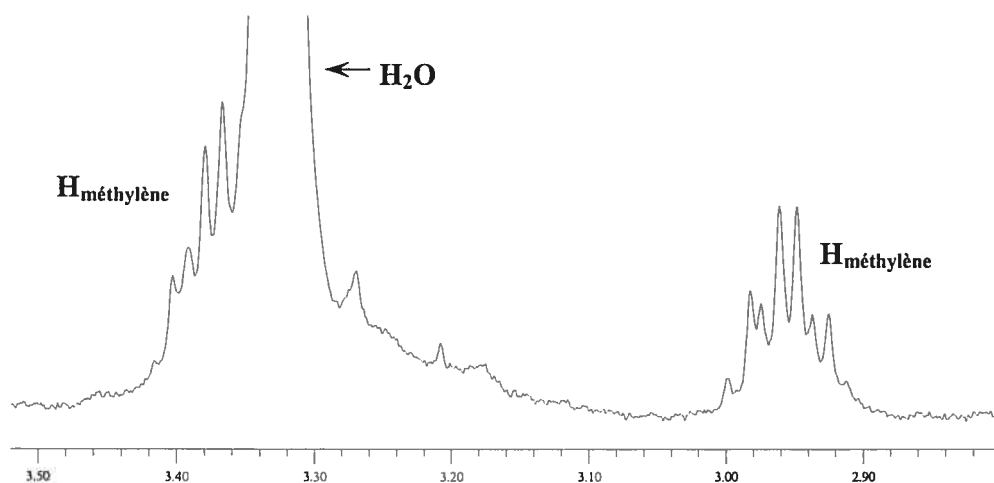


Figure 4.7 : Agrandissement de la région des méthylènes du ligand dpae sur le spectre RMN ^1H du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$.

4.3 Synthèse et caractérisation des composés du type $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{diphosphine})$.

La synthèse de tous les dérivés oxo-alkoxo présentés ici a été effectuée selon la méthode utilisée pour les analogues trichloro en substituant le solvant réactionnel par l'alcool correspondant. Cette méthode permet d'éviter d'effectuer d'abord la synthèse du complexe trichloro et de procéder à l'introduction de l'alkoxo en un deuxième temps, comme rapporté précédemment dans la littérature.¹¹



La spectroscopie infrarouge (tableau 4.5) montre encore la présence de la liaison rhénium-oxo dans ces complexes, mais sa vibration est maintenant observée à plus basse fréquence ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) que dans les complexes trichloro ($\sim 980 \text{ cm}^{-1}$), ce qui est en accord avec les données trouvées dans la littérature pour ce type de motif.^{19,45} Cet abaissement de fréquence est attribuable à la différence de force entre les ligands chloro et alkoxo : comme les ligands alkoxo sont de meilleurs donneurs que les ligands chloro, ils interagissent plus efficacement avec les orbitales du métal, ce qui a pour effet d'affaiblir la liaison rhénium-oxo située en position *trans* et donc de déplacer la bande d'absorption vers un plus faible nombre d'onde.

Tableau 4.5 : Bandes caractéristiques en spectroscopie IR pour les complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{diphosphine})$ (cm^{-1}).

	ν (Re=O)	ν (Re-Cl)
$\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$	947	276
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppe})$	950	285
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppen})$	944	282
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppf})$	951	275

Les résultats obtenus en spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sont données au tableau 4.6. Comme dans le cas des isomères trichloro, la présence d'un singulet sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ces complexes prouve l'obtention de l'isomère *fac*, dans lequel l'alkoxyde est coordonné en position *trans* à l'oxo.

La comparaison des déplacements chimiques trouvée en RMN ^1H avec ceux obtenus pour les analogues trichloro montre que l'introduction du substituant alkoxo n'influence pas de façon significative le déplacement chimique des protons de la diphosphine. Cependant, les signaux des phosphores sont observés à plus bas champs pour les complexes alkoxo. Cela peut être expliqué par le fait que la donation des phosphines au métal est meilleure dans ces complexes, comme le montre les longueurs de liaison Re-P significativement plus courte d'environ 0,03 Å pour les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{dppe})$.³⁸ Pour leur part, les déplacements chimiques des protons de l'alkoxo permettent aussi de démontrer la coordination de ce ligand en position *trans* à l'oxo. En effet, les travaux précédents⁴⁶ montrent que les protons de l'alkoxo sont déblindés par rapport à l'alcool correspondant lorsque la coordination se fait en position *cis* de l'oxo et blindés s'ils sont coordonnés en position *trans*. Cela est attribuable au fort effet *trans* du ligand oxo, qui empêche une donation forte au métal de l'alkoxo le rendant ainsi plus riche en électron et faisant en sorte que ses protons sont plus blindés. Le blindage peut aussi être accentué par la présence des cycles phényles qui peuvent orienter leur cône d'anisotropie de façon à ce que le ligand alkoxo se trouve dans la région blindante du cône.

Tableau 4.6 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes de type $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{diphosphine})$.

	Attribution	δ (ppm)
$\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})^{\text{a}}$	dppe, H_o	8,11 (m, 8H)
	dppe, $\text{H}_{m,p}$	7,49 (m, 12H)
	dppe, $\text{H}_{1,1'}$	$\sim 3,30$ (m, 2H) ^d
	dppe, $\text{H}_{2,2'}$	3,15 (m, 2H)
	OCH_3	1,93 (s, 3H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	16,34 (s)
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppe})^{\text{a}}$	dppe, H_o	8,14 (m, 8H)
	dppe, $\text{H}_{m,p}$	7,48 (m, 12H)
	dppe, $\text{H}_{1,1'}$	$\sim 3,31$ (m, 2H) ^d
	dppe, $\text{H}_{2,2'}$	3,14 (m, 2H)
	OCH_2CH_3	2,28 (q, 2H) $^3J = 6,9$ Hz
	OCH_2CH_3	-0,07 (t, 3H) $^3J = 6,9$ Hz
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	16,20 (s)	
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppen})^{\text{b}}$	dppen, H_o	8,09 (m, 4H)
	dppen, $\text{H}_{\text{éthènediyle}}$	7,97 (m, 2H)
	dppen, H_o	7,80 (m, 4H)
	dppen, $\text{H}_{m,p}$	7,43 (m, 12H)
	OCH_2CH_3	2,08 (q, 2H) $^3J = 7,0$ Hz
	OCH_2CH_3	-0,09 (t, 3H) $^3J = 7,0$ Hz
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	31,50 (s)	
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppf})^{\text{c}}$	dppf, H_o	7,99 (m, 4H)
	dppf, H_o	7,89 (m, 4H)
	dppf, $\text{H}_{m,p}$	7,44-7,55 (m, 12H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,84 (m, 2H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,80 (m, 2H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,61 (m, 2H)
	dppf, $\text{H}_{\text{ferrocène}}$	4,48 (m, 2H)
	OCH_2CH_3	2,94 (q, 2H) $^3J = 7,0$ Hz
	OCH_2CH_3	0,34 (t, 3H) $^3J = 7,0$ Hz
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-9.13 (s)	

^a Dans DMSO- d_6 . ^b Dans CDCl_3 . ^c Dans acétone- d_6 . ^d Masqué par le pic de l'eau.

4.4 Structures cristallographiques des composés diphosphines et diarsine.

Les molécules $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$, $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ et $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ sont représentés aux figures 4.8, 4.9 et 4.10. Tel qu'observé précédemment, ³⁷ le rhénium adopte une géométrie octaédrique déformée. Dans le plan équatorial, nous retrouvons les deux atomes de phosphores (ou d'arsenic) ainsi que deux chlores en position *trans* à ceux-ci. L'octaèdre est complété par l'oxo et le groupement qui lui est *trans* (chloro ou méthoxo). La coordination *trans*-oxo-alkoxo trouvée dans le complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ suit la tendance habituellement observée pour les complexes mono-oxo de Re(V) . ¹¹ Les distances interatomiques, les angles de liaisons et de torsion les plus pertinents sont présentés au tableau 4.7.

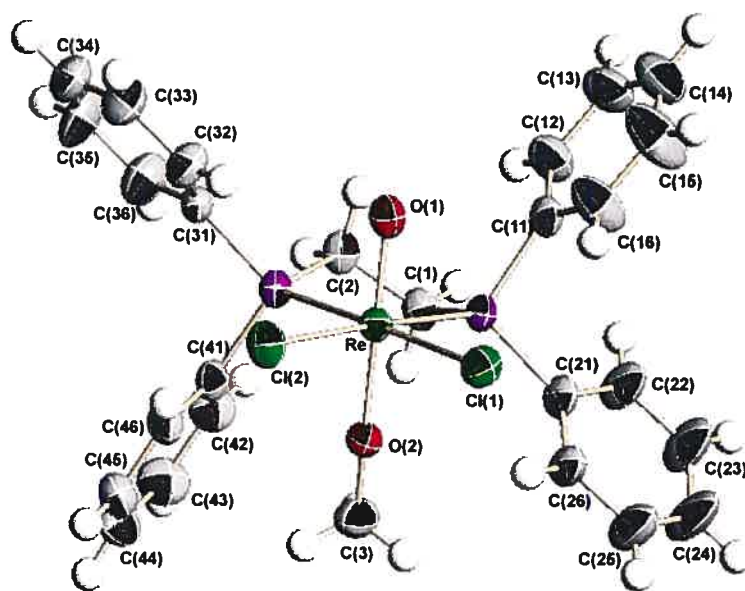


Figure 4.8 : Dessins ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$, les molécules de solvant dont le désordre n'a pas été résolu ont été omises.

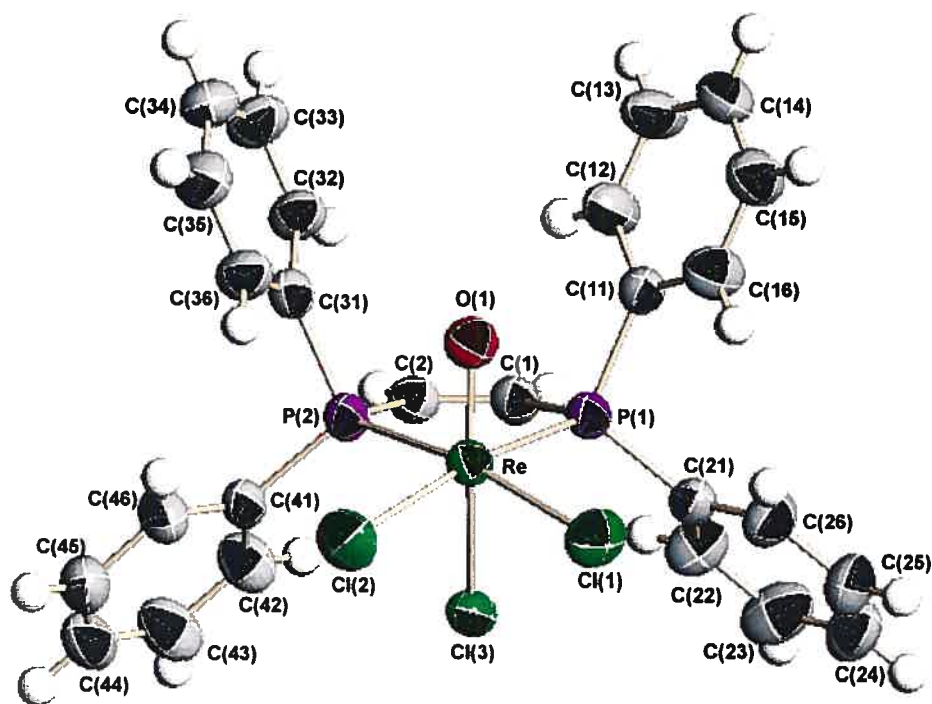


Figure 4.9 : Dessins ORTEP du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

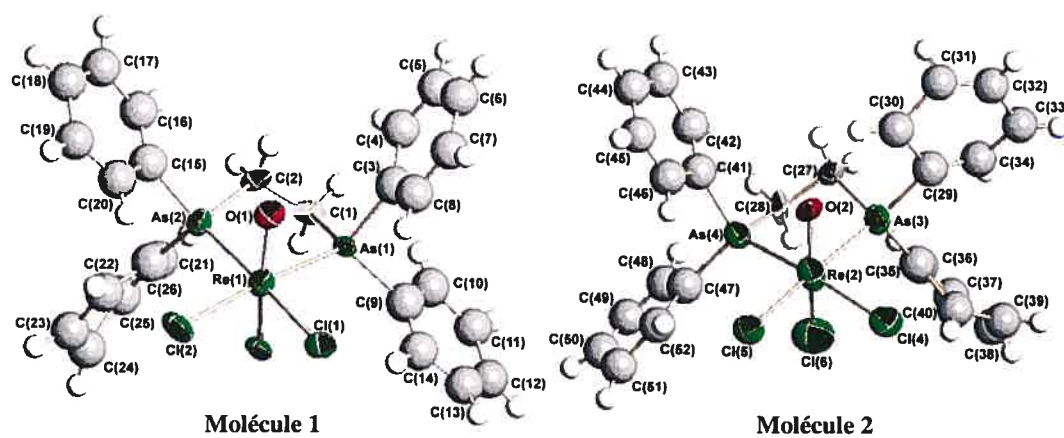


Figure 4.10 : Dessins ORTEP des deux molécules indépendantes du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ obtenues dans le groupe spatial Pc.

Tableau 4.7 : Distances (Å) et angles (deg) présents dans les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ et $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

Composé	$\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$	$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$
Re=O(1)	1,712(5)	1,674(4)
Re-O(2)	1,874(5)	-----
Re-P(1)	2,435(2)	2,4360(14)
Re-P(2)	2,424(2)	2,4258(15)
Re-Cl(1)	2,449(2)	2,3866(15)
Re-Cl(2)	2,439(2)	2,3844(16)
Re-Cl(3)	-----	2,4188(16)
C(1)-C(2)	1,528(10)	1,332(7)
Cl(1)-Re-Cl(2)	86,86(7)	86,48(7)
P(1)-Re-P(2)	82,99(6)	82,04(5)
O(1)=Re-O(2)	172,3(2)	-----
O(1)-Re-Cl(3)	-----	164,09(14)
O(1)=Re-P(1)	88,18(18)	89,26(15)
O(1)=Re-P(2)	87,38(18)	90,04(14)
O(2)-Re-P(1)	85,92(16)	-----
O(2)-Re-P(2)	87,01(16)	-----
P(1)-Re-Cl(2)	176,18(6)	167,28(6)
P(2)-Re-Cl(1)	176,66(6)	168,32(5)
Re-O(2)-C(3)	167,9(6)	-----
P(1)-C(1)-C(2)-P(2)	-54,8(6)	-1,3(7)
C(1)-C(2)-P(2)-C(31)	169,1(5)	110,0(5)
C(1)-C(2)-P(2)-C(41)	-79,8(6)	-136,8(5)
C(2)-C(1)-P(1)-C(11)	-81,5(6)	-108,2(5)
C(2)-C(1)-P(1)-C(21)	169,3(5)	138,1(5)
Re...P(1)P(2)Cl(1)Cl(2)	0,0624(10)	0,2511(8)

Comme l'analyse détaillée de plusieurs complexes du type $\text{ReOX}_2(\text{OR})(\text{dppe})$ a préalablement été réalisée par Baril-Robert,³⁸ seulement un survol des principales caractéristiques de la structure du $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ sera effectué ici.

La longueur des liens $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{OR}$ (1,712(5) et 1,874(5) Å) du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ sont en bon accord avec les valeurs moyennes trouvées à partir de la base de donnée Cambridge,³⁷ soit 1,70(3) et 1,89(5) Å respectivement. L'orientation du motif $\text{O}=\text{Re}-\text{OR}$, qui fait en sorte que les deux atomes d'oxygène penchent du côté du ligand dppe, entre les deux atomes de phosphore ($\text{O}(1)=\text{Re}-\text{P}(1)$, $\text{O}(1)=\text{Re}-\text{P}(2)$, $\text{O}(2)-\text{Re}-\text{P}(1)$ et $\text{O}(2)-\text{Re}-\text{P}(2)$ tous inférieurs à 90°), suit la tendance préalablement observée.³⁸ On remarque également que la tendance générale du ligand oxo à repousser les ligands en position *cis* est encore observée, l'atome de rhénium étant situé à 0,062(1) Å au-dessus du plan moyen formé par les atomes de chlore et de phosphore équatoriaux. Cette valeur est cependant inférieure de 0,03 Å à la valeur moyenne trouvée dans la littérature pour ce type de complexes.³⁸

La coordination du ligand dppe ($\text{Re}-\text{P}$: 2,435(2) et 2,424 (2) Å; $\text{P}-\text{Re}-\text{P}$: $82,99(6)^\circ$; $\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P}$: $54,8(6)^\circ$) est similaire à celle rapportée pour les complexes de rhénium(V) avec ce ligand, soit : $\text{Re}-\text{P}$: 2,46(3) Å; $\text{P}-\text{Re}-\text{P}$: $82,9(6)^\circ$; $\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P}$: $58(4)^\circ$.

Comme il avait été noté par Baril-Robert³⁸ pour les complexes $\text{O}=\text{Re}-\text{OR}$ (où R = propyl, cyclohexyl et phényl), la liaison $\text{Re}-\text{Cl}$ est beaucoup plus longue que la moyenne observée pour les liaisons $\text{Re}-\text{Cl}$ en position *cis* d'un ligand oxo, soit 2,44 Å vs 2,38 Å. Cet allongement peut être expliqué par l'effet *cis*; le ligand alkoxo étant un assez bon donneur π , il rend les orbitales d_{xz} et d_{yz} du métal moins électrophiles, donc moins aptes à faire des liaisons fortes avec les ligands chloro, qui sont également donneurs π .

Les deux angles *trans*- $\text{P}-\text{Re}-\text{Cl}$ montrent cependant un phénomène intéressant par rapport aux différents complexes avec le ligand dppe. En effet, pour les complexes répertoriés dans la littérature, on observe une très grande différence (alkoxo : $\sim 4^\circ$ et halogéno $\sim 10^\circ$) entre la valeur de ces deux angles.

Cependant, le complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ ne montre pas cette caractéristique, la valeur de ces deux angles étant de $176,18(6)^\circ$ et $176,66(6)^\circ$. En dépit de cette valeur très semblable pour les angles *trans*-P-Re-Cl, la longueur des liaisons Re-P et Re-Cl conservent une différence de $0,01 \text{ \AA}$ (Re-P : $2,435(2)$ et $2,424(2) \text{ \AA}$; Re-Cl : $2,449(2)$ et $2,439(2) \text{ \AA}$).

Dans le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$, la substitution du ligand dppe par le dppen n'affecte pas la longueur des liaisons du motif O=Re-Cl (Re=O : $1,674(4)$; Re-Cl : $2,387(2) \text{ \AA}$). Les deux complexes $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ répertoriés dans la littérature³⁷ conduisent à la valeur moyenne de $1,680 \text{ \AA}$ pour la liaison Re=O, tandis que la valeur trouvée pour la liaison Re-Cl *trans* à l'oxo est de $2,429 \text{ \AA}$. Pour leur part, les liaisons Re-P(1) et Re-P(2) sont plus courtes de $0,027 \text{ \AA}$ et $0,019 \text{ \AA}$ par rapport aux mêmes liaisons dans le complexe analogue dppe. Le changement de ligand a également une légère influence sur l'angle P(1)-Re-P(2), celui-ci passant de $83,29^\circ$ pour le complexe dppe à $82,04(5)^\circ$ avec le ligand dppen. Ceci est probablement imputable à la plus grande rigidité imposée par l'hybridation sp^2 des carbones éthényle dans le dppen.

La présence de la liaison double dans la diphosphine conduit, comme prévu, à une distance carbone-carbone ($1,332(7) \text{ \AA}$) plus courte que dans le complexe avec le dppe ($1,537 \text{ \AA}$). Le fait de placer une liaison double à cet endroit a aussi pour effet de forcer les deux carbones à être coplanaires avec les deux phosphores, ce qui n'est pas le cas avec le dppe. Cette caractéristique est illustrée par l'angle de torsion P-C-C-P qui passe de $59,8^\circ$ avec le dppe à $1,3(7)^\circ$ pour le dppen. La disparition de cette déformation n'a cependant pas un grand effet sur la position du rhénium par rapport au plan équatorial formé par les deux phosphores et deux chlores. En effet, pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$, le rhénium est situé à $0,2511(8) \text{ \AA}$ au-dessus du plan équatorial moyen, tandis qu'une valeur de $0,2261 \text{ \AA}$ était trouvée pour l'analogue dppe. Ce paramètre semble cependant être relié à la composition du motif axial, car pour les complexes comportant un motif O=Re-OR, des valeurs significativement plus petites sont trouvées, soit $0,09(2) \text{ \AA}$ en moyenne. L'introduction du dppen fait aussi en sorte que les liaisons Re-Cl équatoriales sont de même longueur (Re-Cl :

2,3866(15) et 2,3844(16) Å), contrairement à ce qui est observé avec le ligand dppe.

Comme les données obtenues pour la résolution de la structure du complexes $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ ne permettent pas d'obtenir un résultat précis, celle-ci ne sera pas discutée en détail. Cependant, les informations que nous avons pu en tirer nous permettent de confirmer que la connectivité présente dans ce complexe est similaire à celle observée pour le complexe analogue $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$, la diarsine étant coordonnée dans le plan équatorial du complexe.

Dans la maille élémentaire, les molécules sont empilées individuellement avec des contacts de van der Waals normaux. Les empilements sont présentés aux figures 4.11, 4.12 et 4.13.

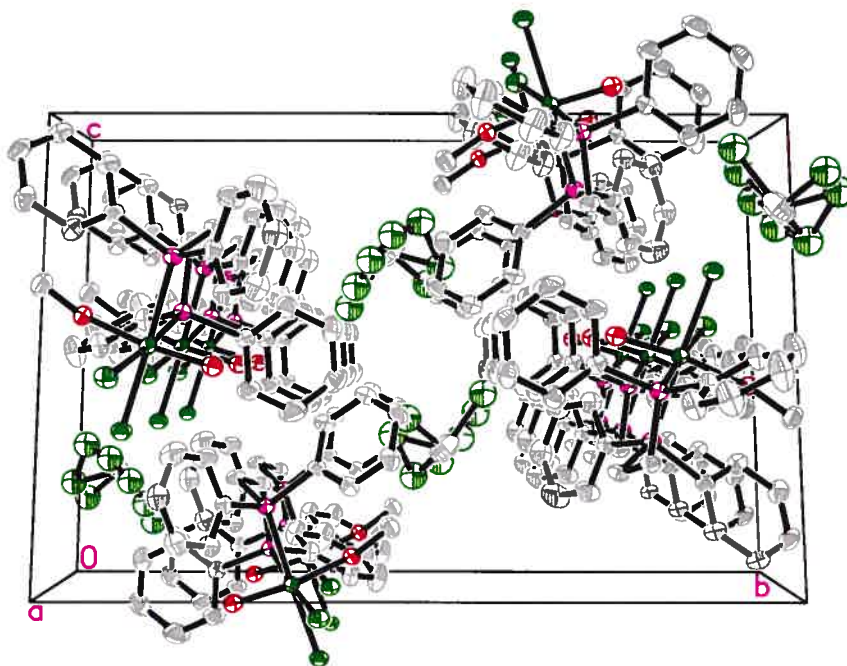


Figure 4.11 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppen})$ selon l'axe a. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.

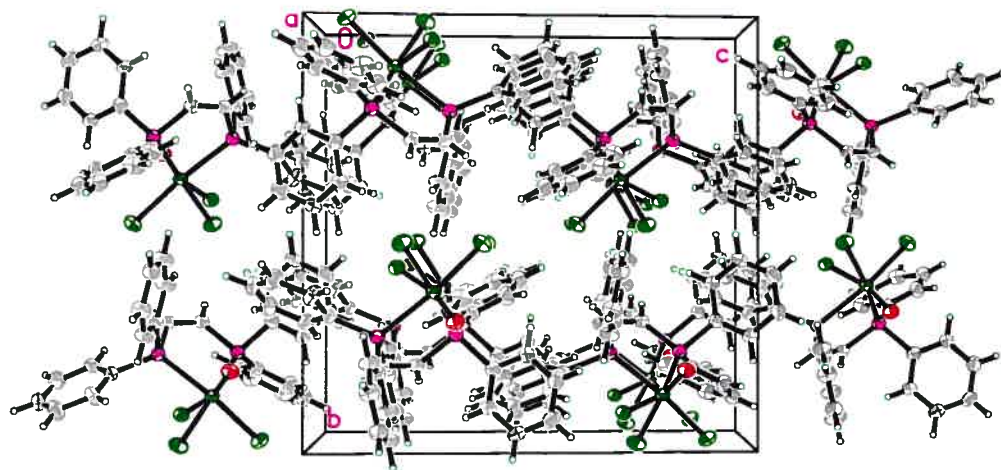


Figure 4.12 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ selon l'axe a.

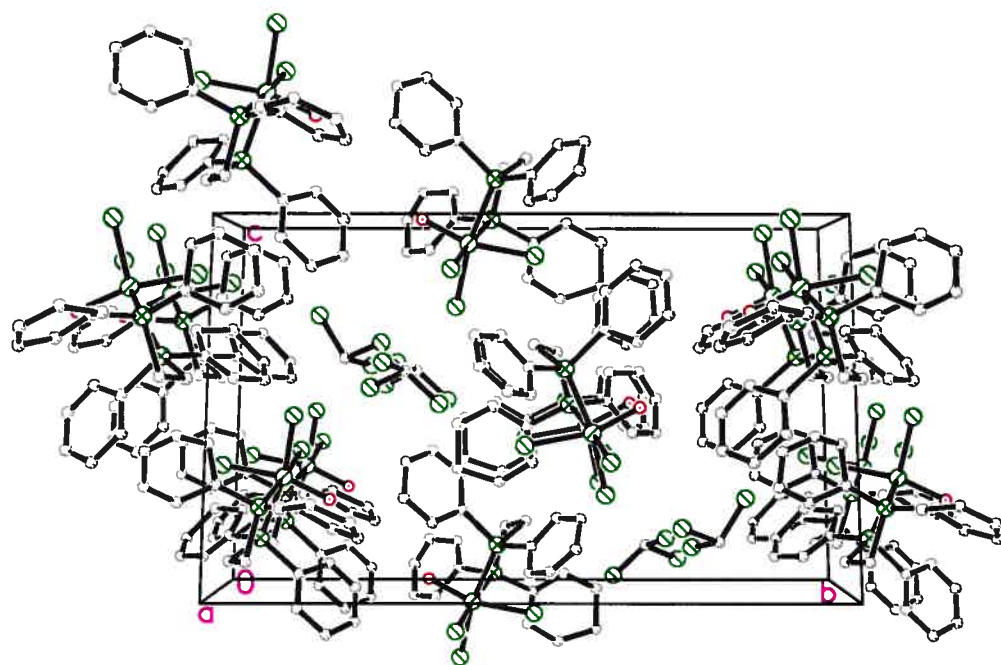


Figure 4.13 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ selon l'axe a. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.

4.5 Conclusion

La synthèse des composé de type ReOCl_3 (diphosphine ou diarsine) et $\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{diphosphine})$ à partir du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)$ s'est avérée très efficace, simplifiant significativement les synthèses préalablement proposées.^{11,12} Ces complexes ont donc pu être utilisés en spectroscopie UV-Vis pour déterminer leur écart HOMO-LUMO et donc augmenter notre compréhension de l'effet du ligand sur cet écart. La structure des complexes $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4}\text{-}(\text{CHCl}_3)_{0,6}$, $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ et $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})\cdot(\text{CHCl}_3)$ ont également été déterminées par diffraction des rayons X.

Chapitre 5 : Complexes du rhénium(V) avec des ligands dioxygénés.

Tel que présenté à la figure 5.1, plusieurs complexes mono-oxo de rhénium(V) de géométrie octaédrique possédant un ligand dioxygéné dans leur sphère de coordination ont préalablement été rapportés.³⁷

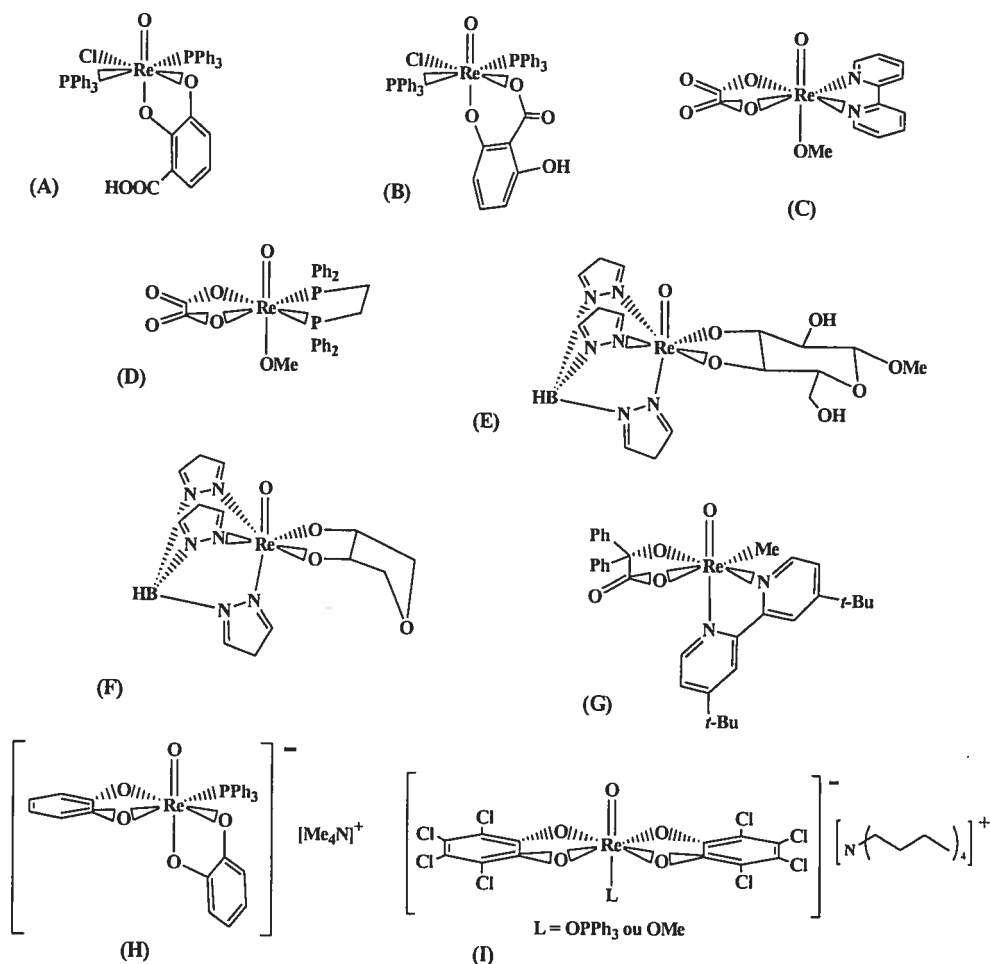
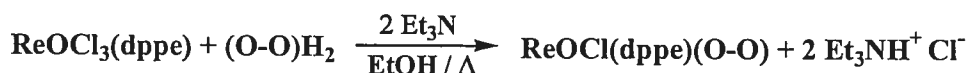


Figure 5.1 : Complexes avec des ligands dioxygénés trouvés dans la littérature :³⁷
 (A) $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2$ (acide 2,3-dihydroxybenzoïque), (B) $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2$ (acide 2,6-dihydroxybenzoïque), (C) $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{bipy})(\text{ox})$, (D) $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$, (E) ReO (methyl- β -galactopyranoside-3,4-diato)($\text{HB}(\text{pz})_3$), (F) ReO (meso-oxolan-3,4-diolato)($\text{HB}(\text{pz})_3$), (G) $\text{ReO}(\text{Me})(2\text{-hydroxy-2,2-diphenylacetato-O,O}')(4,4'\text{-di-}t\text{-bu-bipy})$, (H) $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{ReO}(\text{PPh}_3)(\text{cat})_2]^-$, (I) $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{ReO}(\text{L})(\text{tccat})_2]^-$ où $\text{L} = \text{OPPh}_3$ ou OMe .

Ici, avec l'objectif de modifier la sphère de coordination du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ en lui ajoutant des ligands capables d'une forte interaction π , une série de complexes avec des ligands catécholate, tétrachlorocatécholate ainsi qu'oxalate ont été préparés.

5.1 Synthèse et caractérisation des composés $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O-O})$ où $\text{O-O}^- = \text{catécholate et tétrachlorocatécholate}$.

La synthèse des complexes du type $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O-O})$ (où $\text{O-O}^- = \text{catécholate ou tétrachlorocatécholate}$) a été effectuée en substituant deux ligands chloro du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ par le ligand dioxygéné souhaité.



Comme montré dans le tableau 5.1, le motif $\text{Re}=\text{O}$ de ces complexes donne lieu à une bande d'absorption intense en infrarouge, attribuable à la vibration d'élongation du motif. Celle-ci est située dans la région attendue pour ce type de vibration. ⁸ La valeur observée pour la vibration $\text{Re}-\text{Cl}$ est également indiquée au tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Bandes caractéristiques en spectroscopie IR pour les complexes du type $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O-O})$ (cm^{-1}).

	$\nu (\text{Re}=\text{O})$	$\nu (\text{Re}-\text{Cl})$
$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$	963	274
$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$	977	269

Les déplacements chimiques des différents signaux observés sur les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sont donnés au tableau 5.2. Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des complexes avec le ligand catéchol ou tétrachlorocatéchol montrent tous deux la présence d'un singulet. Ceci met en évidence l'équivalence des deux phosphores du ligand dppe, ce qui n'offre qu'une possibilité pour la géométrie du complexe (figure 5.2), si les deux atomes de phosphore suivent la tendance générale et sont coordonnés en position *cis* de l'oxo. Cette géométrie a également été confirmée par l'analyse structurale par diffraction des rayons X du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$.

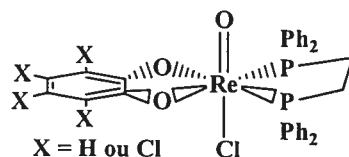


Figure 5.2 : Géométrie des complexes $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{L})$ (où L = catécholate ou tétrachlorocatécholate).

En spectroscopie RMN ^1H , la présence du ligand dioxigéné apporte une légère modification dans les signaux attribuables aux protons de la diphosphine. En effet, comme il a également été observé pour les complexes $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$ et $\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$, les signaux provenant des protons *ortho* des cycles phényles forment deux multiplets distincts (figure 5.3) intégrant pour quatre protons chacun. Il faut remarquer qu'un seul multiplet intégrant pour huit protons était observé dans le cas du complexe trichloro.

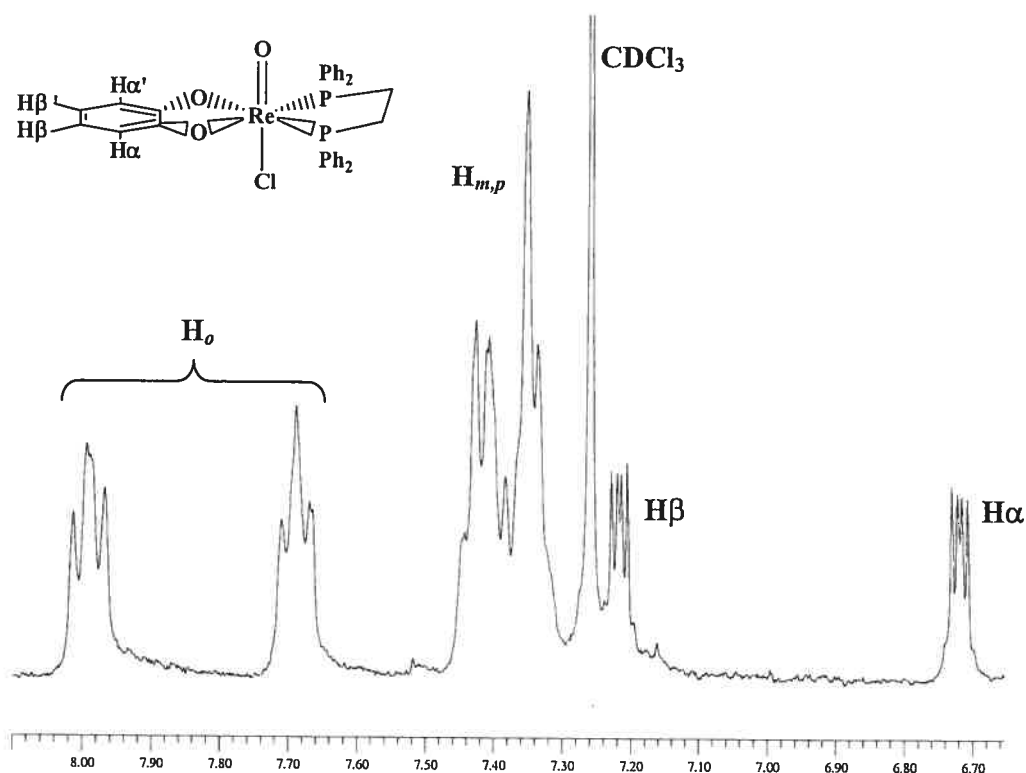


Figure 5.3 : Région aromatique du spectre RMN ^1H (CDCl_3) du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$ montrant les protons des phényles ainsi que ceux du catéchol.

En observant attentivement les signaux provenant du ligand catéchol dans le complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$ (figure 5.4), on remarque que ceux-ci montrent une complexité caractéristique de spectres de deuxième ordre. En effet, les

protons du catéchol sont chimiquement équivalents, mais ils ne sont pas magnétiquement équivalents, ce qui fait en sorte que l'on est en présence d'un système de type AA'BB' conduisant à un spectre de deuxième ordre. Malgré la complexité de ces signaux, il est possible d'évaluer les déplacements chimiques et les constantes de couplage pour ces protons grâce à l'utilisation d'équations simples⁴³ et d'un logiciel de simulation de spectre RMN.⁴⁴ Ces valeurs sont présentées aux tableaux 5.2 et 5.3.

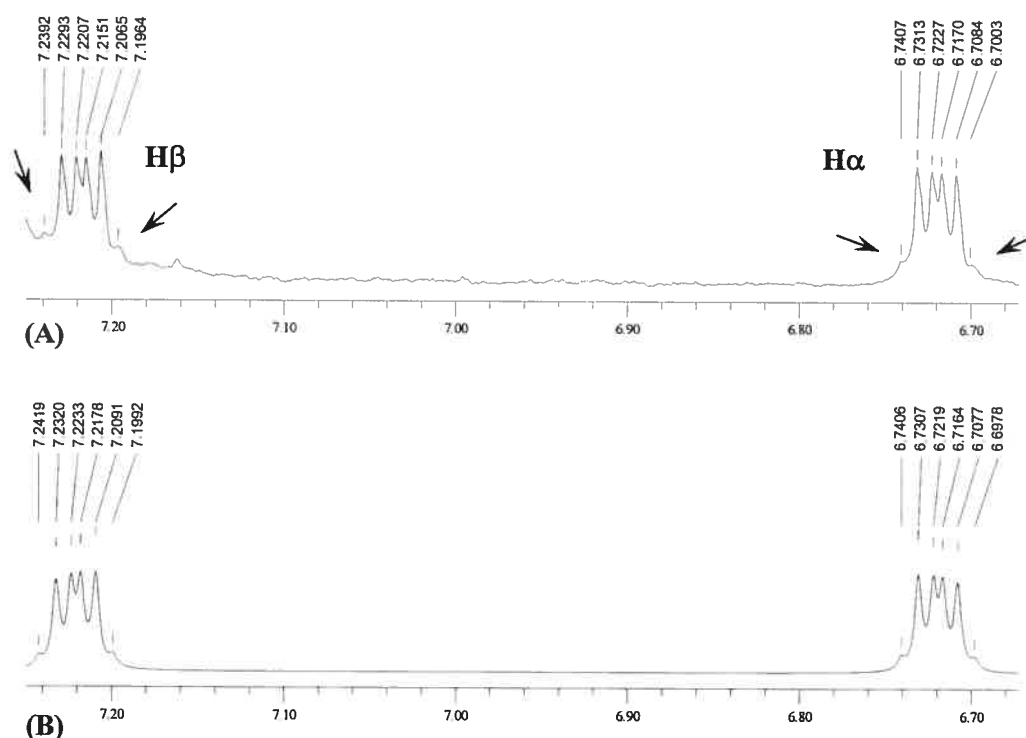


Figure 5.4 : Agrandissement du spectre RMN ^1H expérimental (A) (CDCl_3) et simulé (B) montrant la région des protons catécholates du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$.

Tableau 5.2 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes de type $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O}-\text{O})$.

	$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})^{\text{a}}$	$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})^{\text{a}}$
dppe, H_o	7,99 (m, 4H)	8,08 (m, 4H)
dppe, H_o	7,69 (m, 4H)	7,63 (m, 4H)
dppe, $\text{H}_{m,p}$	7,31-7,46 (m, 12H)	7,35-7,66 (m, 12H)
catéchol ($\text{H}\beta$)	7,22 (m, 2H)	-----
catéchol ($\text{H}\alpha$)	6,72 (m, 2H)	-----
dppe, $\text{H}_{1,1'}$	3,49 (m, 2H)	3,53 (m, 2H)
dppe, $\text{H}_{2,2'}$	2,98 (m, 2H)	3,06 (m, 2H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	7,21 (s)	12,89 (s)

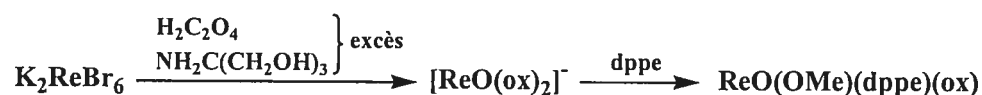
^a Dans CDCl_3 .

Tableau 5.3 : Constantes de couplage entre les protons du catécholates dans le complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$.

	$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$
$^3J_{\alpha\beta}$	7,7
$^3J_{\beta\beta'}$	7,5
$^4J_{\alpha\beta'}$	1,5
$^5J_{\alpha\alpha'}$	0

5.2 Synthèse et caractérisation du composé $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$.

La synthèse du complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$ a été réalisée selon la méthode proposée par Chiozzone.²⁰ Celle-ci consiste à oxyder d'abord le rhénium(IV) du précurseur K_2ReBr_6 en rhénium(V) avec un excès d'acide oxalique et de base pour former une espèce anionique qui semble être $[\text{ReO}(\text{ox})_2]^-$.²⁰ Après l'addition de la diphosphine, la solution est laissée à reposer et quelques heures plus tard, des cristaux du complexe recherché sont obtenus.



La spectroscopie infrarouge montre la bande d'élongation caractéristique du motif Re=O à 947 cm^{-1} .

Les déplacements chimiques des signaux observés sur les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sont présentés au tableau 5.4. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour le complexe analogue $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ montrent que la substitution des ligands chloro dans le plan équatorial par l'oxalate n'affecte pas significativement le déplacement chimique des différents protons. Ceci n'est pas le cas pour le signal du phosphore, qui passe de 16,34 ppm pour le $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$ à 22,24 ppm pour le $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$.

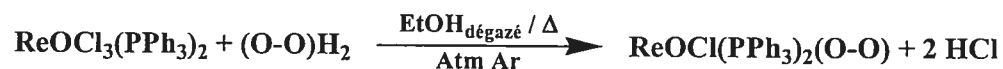
Tableau 5.4 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$ (DMSO-d_6).

ReO(OMe)(dppe)(ox)	
dppe, H_o	7,95-8,04 (m, 8H)
dppe, $\text{H}_{m,p}$	7,49-7,58 (m, 12H)
dppe, $\text{H}_{1,1'}$	3,48 (m, 2H) ^a
dppe, $\text{H}_{2,2'}$	3,26 (m, 2H) ^a
OCH_3	1,69 (s, 3H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	22,24 (s)

^a Partiellement masqué par le signal de l'eau.

5.3 Synthèse et caractérisation du composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$.

Le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ a été préparé selon la méthode proposée par Edwards et al. ¹⁹ qui consiste à réaliser la substitution de deux ligands chloro du précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ par le tétrachlorocatéchol.



La bande d'élongation du motif Re=O est observée à 945 cm^{-1} , ce qui est en accord avec la valeur attendue pour ce type de liaison avec un alkoxo coordonné en position *trans*. ^{20,45} Les bandes d'élongation des liaisons Re-Cl sont pour leur part observées à 279 et 339 cm^{-1} .

Les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dont les résultats sont présentés au tableau 5.5, permettent de déterminer la géométrie du complexe obtenu. Comme un singulet est observé sur le spectre phosphore, les deux atomes de phosphores sont équivalents, ce qui peut être compatible avec deux géométries différentes, présentées à la figure 5.5.

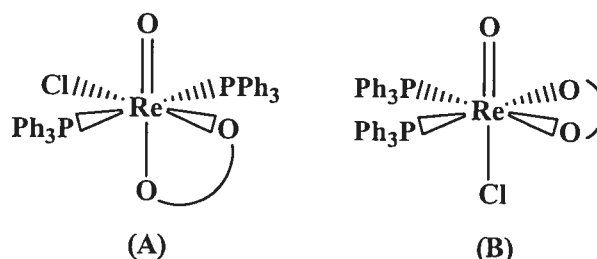


Figure 5.5 : Géométries conduisant à l'observation d'un singulet sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$.

Cependant, plusieurs études^{11,19,20,45,47} montrent que dans ce type de complexes, l'oxygène se coordonne en position *trans* à l'oxo, ce qui tend à éliminer la structure B. L'étude cristallographique, qui sera discutée plus bas, montre que ce complexe possède effectivement la géométrie A.

Pour sa part, le spectre RMN ^1H montre deux multiplets intégrant pour 12 et 18 protons, correspondant respectivement aux protons H_o et $\text{H}_{m,p}$ des triphénylphosphines.

Tableau 5.5 : Déplacements chimiques en RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$.

	$\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})^a$
PPh_3, H_o	7,45-7,56 (m, 12H)
$\text{PPh}_3, \text{H}_{m,p}$	7,29-7,45 (m, 18H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-16,53 (s)

^a Dans CDCl_3 .

5.4 Structures cristallographiques des composés comportant un ligand dioxygéné.

Les deux composés étudiés sont représentés aux figures 5.6 et 5.7. Dans les deux cas, le rhénium adopte une géométrie octaédrique déformée, comprenant le ligand oxo, deux atomes de phosphores, les deux atomes d'oxygène du ligand dioxygéné et d'un atome de chlore. La disposition de ces atomes n'est cependant pas identique dans les deux complexes. En effet, le dppe étant bidentate, ces deux phosphores sont forcés de se coordonner *cis* un à l'autre, ce qui n'est pas le cas avec les deux triphénylphosphines du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, qui sont coordonnées *trans* une à l'autre. Par conséquent, la coordination du tétrachlorocatéchol diffère dans les deux complexes. En effet, le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ suit la tendance préalablement observée pour les complexes mono-oxo de rhénium(V) avec un ligand alkoxo, qui consiste à voir le ligand alkoxo se coordonner en position *trans* à l'oxo. Pour sa part, le complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ne suit pas cette tendance, les deux atomes d'oxygène du ligand tétrachlorocatéchol étant coordonnés en position *cis* de l'oxo et la position *trans* étant occupée par le ligand chloro. Les distances interatomiques et les angles de liaisons les plus pertinents sont présentés aux tableaux 5.6 et 5.7.

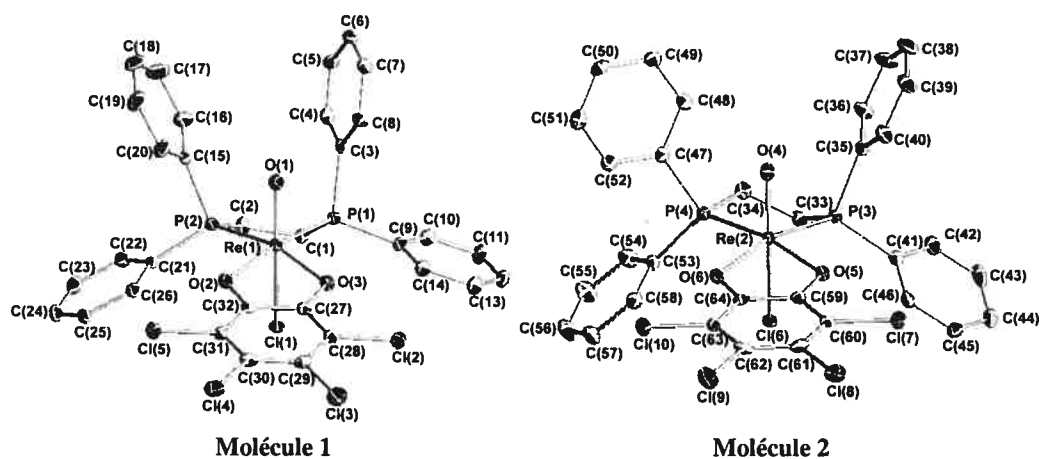


Figure 5.6 : Dessins ORTEP des deux molécules indépendantes du complexes $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.

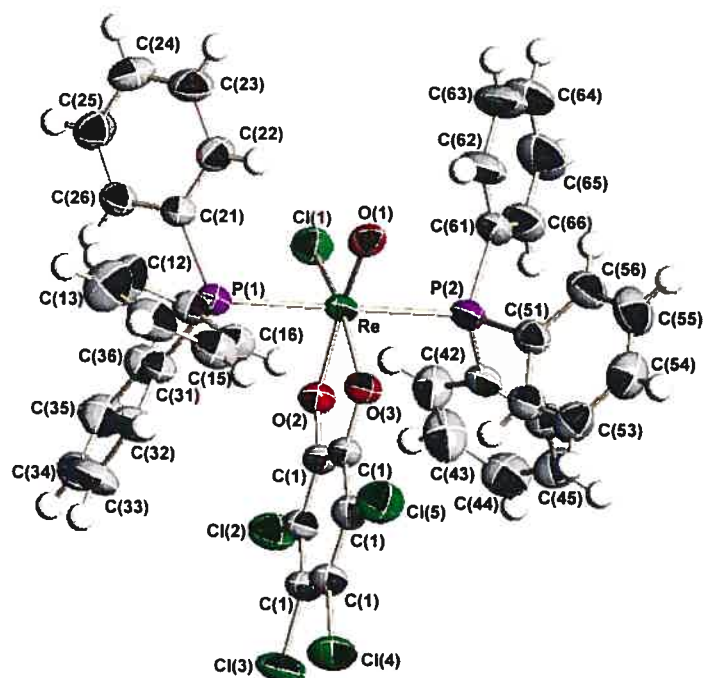


Figure 5.7 : Dessin ORTEP du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$.

Les longueurs de liaisons trouvées pour les liens $\text{Re}=\text{O}$ des deux molécules indépendantes dans la maille du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ (1,681(3) et 1,683(3) Å) sont en accord avec la valeur attendue pour les complexes mono-oxo de rhénium(V).³⁷ De son côté, la liaison $\text{Re}-\text{Cl}$ (molécule 1 : 2,4666(8) Å; molécule 2 : 2,4481(9) Å), qui est située en position *trans* à l'oxo, est significativement plus longue dans chacune des molécules que celle trouvée dans le $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ ($\text{Re}-\text{Cl}_{\text{trans-oxo}}$: 2,429 Å). Ceci est probablement dû au fait que les oxygènes du tétrachlorocatécholate sont de meilleurs donneurs π que les ligands chloro. Ainsi, comme la donation dans les orbitales d_{xz} et d_{yz} est plus efficace, la donation π du ligand chloro situé en position *trans* à l'oxo est défavorisée, ce qui entraîne un allongement de cette liaison. L'angle de chélation du ligand dppe est inférieure pour les deux molécules (79,15(3)° et 82,54(3)°) à l'angle trouvé pour les différents complexes de rhénium(V) avec un ligand dppe (83,3(2)°),^{37,38} ce qui suit la tendance observée avec le complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$ (82,13°).²⁰

Tableau 5.6 : Distances (Å) et angles (deg) présents dans la structure du $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$.

	Molécule 1	Molécule2
Re=O	1,681(3)	1,683(3)
Re-Cl _{trans oxo}	2,4666(8)	2,4481(9)
Re-P	2,4486(9)	2,4481(9)
	2,4390(9)	2,4290(9)
C-C _{aliphatique}	1,533(5)	1,537(5)
O _{tccat} -Re-O _{tccat}	79,95(1)	80,24(10)
P-Re-P	79,15(3)	82,54(3)
O=Re-Cl _{trans}	167,05(9)	163,65(8)
O=Re-P	88,96(9)	90,49(9)
	91,82(9)	87,15(9)
O=Re-O _{tccat}	103,57(11)	105,36(11)
	104,76(11)	105,66(11)
trans-P-Re-O	166,83(8)	167,43(8)
	163,42(8)	163,84(8)
P-C-C-P	22,5(4)	47,9(3)
Re...PPOO	0,2817(11)	0,2744(11)

Tableau 5.7 : Distances (Å) et angles (deg) présents dans la structure du $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$.

	Distances		Angles
Re=O(1)	1,797(4)	O(1)=Re-O(2)	167,08(13)
Re-O(2)	2,000(3)	O(1)=Re-O(3)	90,43(13)
Re-O(3)	2,087(3)	O(1)=Re-P(1)	91,61(11)
Re-P(1)	2,5035(14)	O(1)=Re-P(2)	90,28(11)
Re-P(2)	2,5104(15)	O(1)=Re-Cl(1)	105,12(11)
Re-Cl(1)	2,3170(16)	O(2)-Re-O(3)	76,68(12)
Re...P(1)P(2)Cl(1)Cl(2)	0,1644(10)	P(1)-Re-P(2)	176,33(3)

La conformation de la chaîne aliphatique du ligand dppe montre un phénomène particulier. En effet, celle-ci est différente pour les deux molécules indépendantes composant la maille (figure 5.6). Dans la molécule 2, la conformation de la chaîne aliphatique est similaire à celle observée pour le $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$,²⁰ quoiqu'un angle de torsion P-C-C-P inférieur d'environ $6,5^\circ$ est trouvé. Les liaisons Re-P sont plus longues d'environ $0,01 \text{ \AA}$ par rapport au complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$,²⁰ mais on retrouve la tendance que la longueur de la liaison Re-P adjacente au carbone méthylène situé au-dessus du plan équatorial PPOO soit plus longue que celle associée au carbone méthylène situé côté chloro de ce plan.³⁸

Pour la molécule 1, la conformation de la chaîne aliphatique est totalement différente de celles observées jusqu'à présent. En effet, dans cette conformation, l'angle de torsion P-C-C-P est grandement diminué, ayant une valeur de $22,5(4)^\circ$. Ceci fait en sorte que les deux carbones méthylènes (C(1) et C(2)) se trouvent du côté chloro du plan équatorial PPOO. On observe toujours la tendance décrite par Baril-Robert³⁸ à l'effet que lorsque le carbone méthylène adjacent au phosphore est situé du côté chloro du plan équatorial, le motif *trans*-P-Re-X (*trans*-P-Re-O dans notre cas) est moins coudé que lorsque le carbone méthylène est situé du côté oxo, malgré le fait que l'écart à la linéarité est plus grand que dans les complexes alkoxo et halogéno préalablement étudiés (alkoxo : $176,5^\circ$;³⁸ halogéno : $173,9^\circ$ ⁴⁰ pour le carbone méthylène côté oxo du plan équatorial et alkoxo : $172,3^\circ$;³⁸ halogéno : $164,4^\circ$ ⁴⁰ pour le carbone méthylène de l'autre côté). Fait intéressant à remarquer, malgré le fait que la conformation de la chaîne aliphatique est différente dans les deux molécules, les angles *trans*-P-Re-O sont similaires dans les deux complexes (molécule 1 vs molécule 2 : $166,83(8)$ vs $167,43(8)$ et $163,42(8)$ vs $163,84(8)$).

Pour les deux molécules, la distance du rhénium au-dessus du plan équatorial est très similaire ($\sim 0,28 \text{ \AA}$), ce qui suit la tendance préalablement observée de l'oxo à repousser les ligands qui lui sont *cis*.

Pour le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, on trouve une liaison $\text{Re}=\text{O}$ ($1,797(4) \text{ \AA}$) significativement plus longue ($\sim 0,1 \text{ \AA}$) que ce qui avait été observé précédemment pour le rhénium(V) mono-oxo. Cet allongement ne peut pas être

relié à la présence de l'alkoxo en position *trans* à l'oxo, car ce phénomène n'est pas observé pour la gamme des complexes contenant le motif O=Re-OR. De même, la structure du complexe ReOCl(dppe)(tccat), qui possède deux donneurs oxygénés coordonnés en position *cis* à l'oxo, ne montre pas d'élongation de sa liaison Re=O. Cette valeur peut cependant être expliquée par un désordre impliquant les liaisons Re-Cl et Re=O qui pourrait être présent dans le cristal. En effet, si une liaison Re-Cl remplace parfois la liaison Re=O, et vice versa, la longueur de la liaison Re=O se trouve artificiellement allongée, tandis que celle de la liaison Re-Cl est diminuée. Ceci est en accord avec les résultats obtenus puisque la liaison Re-Cl (2,317(2) Å), située en position *cis* à l'oxo est significativement plus courte que les valeurs trouvées pour la série ReOCl₃(PR₃)₂ (2,37-2,44 Å).^{40,48} Plusieurs cas de désordre semblable sont connus sous le nom de «*bond-stretch isomerism*». ⁴⁹

Le lien Re-O(2) (2,000(3) Å), qui est environ 0,1 Å plus long qu'un lien typique Re-OR, ¹¹ illustre bien la contrainte imposée par le cycle chélatant. Cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues pour les complexes ReOCl₂(2-Cl-qn)(PPh₃) et ReOCl₂(5,7-Br₂-qn)(PPh₃) (1,999(6) et 2,021(4) Å) présentés au chapitre 3. Le faible angle O(2)-Re-O(3) (76,68(12)°) met également en évidence la contrainte du cycle chélatant. La longueur des liaisons Re-P (2,5035(14) et 2,5104(15)) se trouve du côté inférieur de la plage des longueurs (2,519-2,553 Å⁵⁰) trouvée pour trois analogues du ReOX₂(OEt)(PPh₃)₂ (X=Cl, Br, I). L'angle P-Re-P (176,33(3)°) observé ici est en bon accord avec la valeur trouvée pour le complexe ReOCl₃(PPh₃)₂. ⁵⁰

Dans la maille élémentaire, les molécules sont empilées individuellement avec des contacts de van der Waals normaux. Des schémas des l'empilements sont présentés aux figures 5.8 et 5.9.

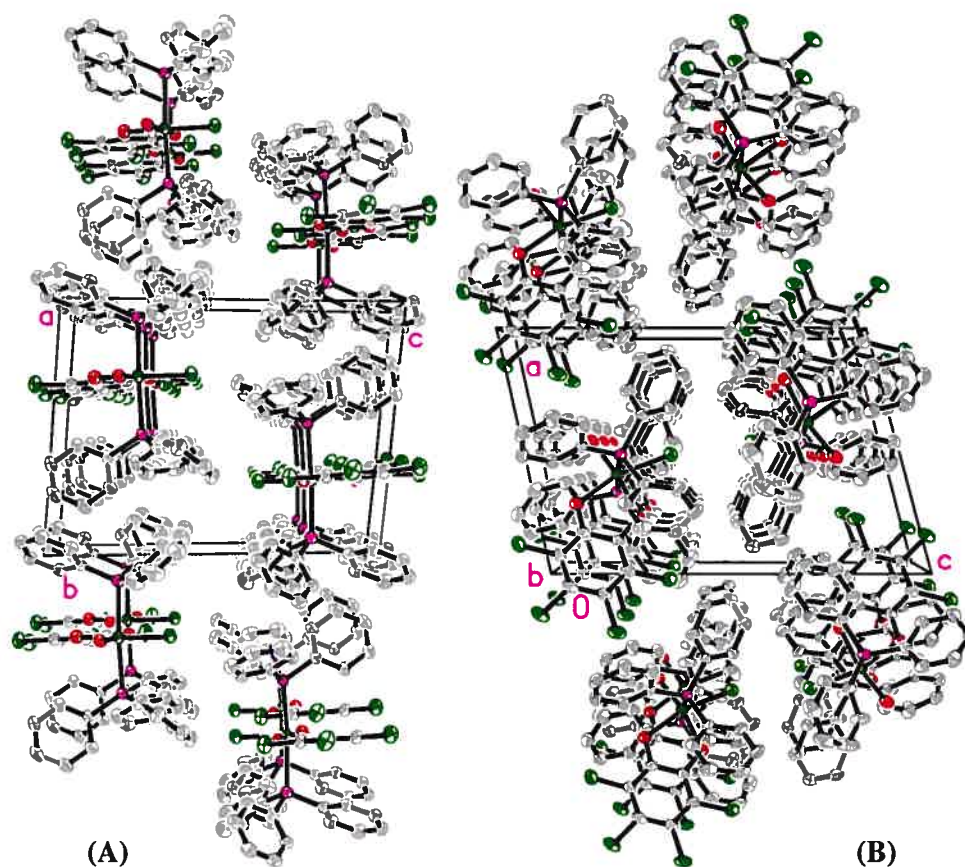


Figure 5.8 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$ selon l'axe *a* (A) et l'axe *b* (B). Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.

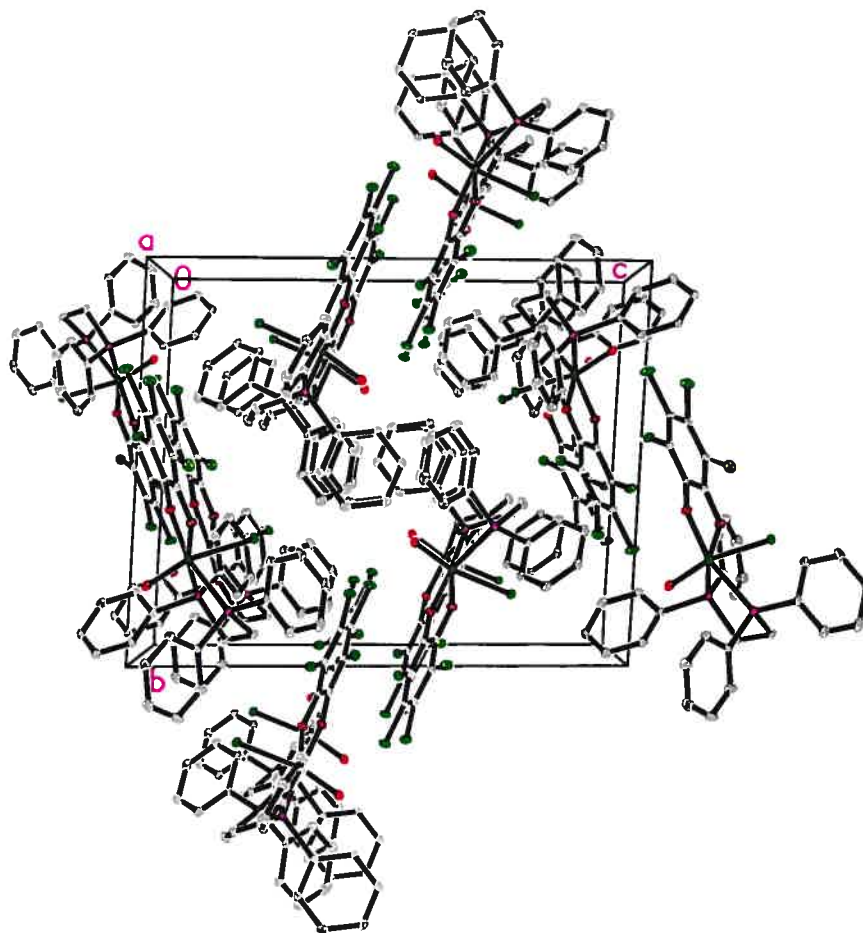


Figure 5.9 : Projection de la maille du complexe $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ selon l'axe a. Pour une plus grande clarté, les hydrogènes ont été omis.

5.5 Conclusion

À partir du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$, les complexes $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{O-O})$, où O-O est le ligand catécholate ou tétrachlorocatécholate, ont été préparés. La comparaison de la structure de ce complexe du tétrachlorocatéchol avec celle du complexe $\text{ReO}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, toutes deux déterminées par diffraction des rayons X, montre une variation dans la coordination du ligand tétrachlorocatéchol, celui-ci étant coordonné dans un plan axial pour le complexe bis(triphénylphosphine) et dans le plan équatorial pour le complexes 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane. Cette différence permet, dans chacun des cas, de réduire l'encombrement stérique entre les cycles phényles et le cycle catéchol. La synthèse du complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$ a été reprise selon la méthode de Chiozzone.²⁰ Les résultats de la spectroscopie RMN ^1H et ^{31}P ainsi qu'infrarouge ont été rapportés pour tous ces complexes.

Chapitre 6 : Études spectroscopiques des complexes

L'objectif du présent projet est de déterminer les paramètres qui permettent de réduire l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO du rhénium dans le but de produire une transition de spin à faible énergie. Pour quantifier cet écart, la spectroscopie UV-Vis-NIR a été utilisée, puisqu'elle permet de déterminer l'énergie nécessaire pour exciter un système de son état fondamental vers ses différents états excités. En principe, comme la transition de spin correspond à l'une de ces excitations électroniques, une bande d'absorption pour cette transition devrait être présente dans les spectres. Cependant, toutes les transitions ne sont pas également favorisées et, par conséquent, elles n'ont pas toutes la même intensité, en raison des différentes règles de sélection qui les régissent. Ainsi, les bandes de trop faibles intensités peuvent ne pas être observées.

La transition de spin étant en fait la transition de l'état fondamental (singulet ; $S = 0$) vers le premier état excité (triplet ; $S = 1$), elle est interdite par le spin, ΔS devant être nul pour que la transition soit permise. Cependant, comme le rhénium possède un numéro atomique Z élevé, une forte interaction spin-orbite est présente et rend faiblement permise cette transition. De plus, la règle de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) dicte que pour une molécule contenant un centre d'inversion, comme dans le cas d'un octaèdre parfait, la promotion d'un électron d'une orbitale d à une autre est interdite. Toutefois, un écart à la symétrie octaédrique par déformation de l'octaèdre peut faire en sorte que cette transition devienne faiblement permise. On peut aussi noter que le couplage entre différents états peut augmenter l'intensité d'une transition faiblement permise, phénomène qui sera mis en évidence plus tard.

Les spectres d'absorption des différents complexes entre 8000 et 30000 cm^{-1} montrent plusieurs composantes attribuables à diverses transitions d-d. Un exemple est donné à la figure 6.1.

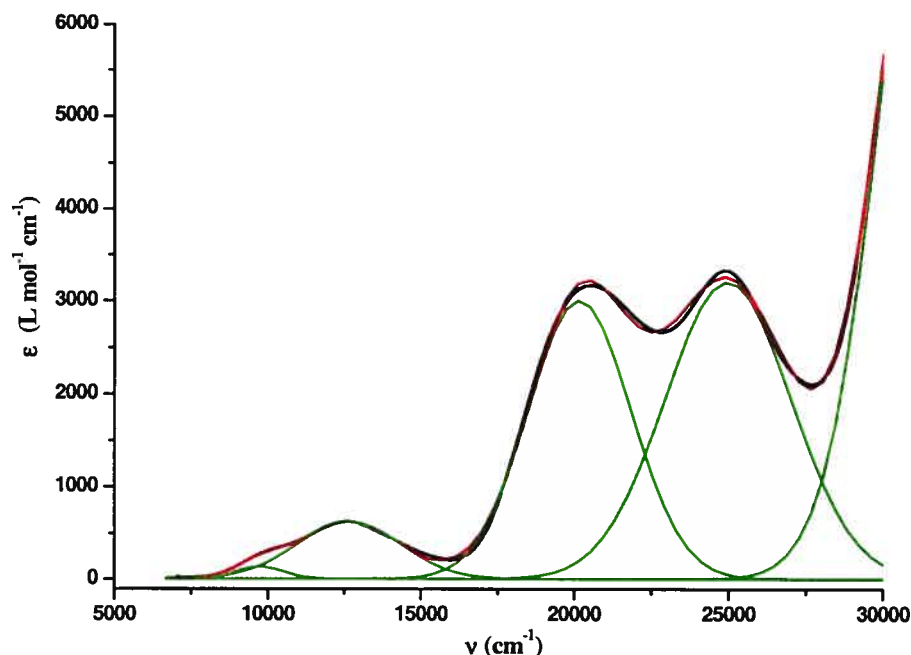


Figure 6.1 : Spectre UV-Vis du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$. Le trait noir constitue le spectre original, les traits verts correspondent aux bandes obtenues par déconvolution avec le logiciel Origin 6.1⁵¹ et le trait rouge représente le spectre obtenu par addition des bandes calculées.

6.1 Structure électronique des complexes

Dans les complexes octaédriques parfaits, les cinq orbitales d du métal sont réparties sur deux niveaux d'énergie différents, les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) étant à plus basse énergie que les orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Cependant, lorsque des déformations à l'octaèdre sont introduites, la dégénérescence de ces deux groupes d'orbitales est levée pour conduire à une répartition énergétique comme celle de la figure 6.2, qui peut s'appliquer aux complexes étudiés ici. Ces complexes sont de basse symétrie, les orbitales d_{xz} et d_{yz} , qui seraient dégénérées pour la symétrie D_{4h} , deviennent inéquivalentes. Pour la cohérence avec l'étude des complexes oxo de molybdène(IV),⁵² qui sont isoélectroniques aux systèmes présentés ici, l'orbitale d_{yz} sera désignée comme étant à plus basse énergie que l'orbitale d_{xz} .

La disposition énergétique des orbitales d ainsi que la configuration électronique de l'état fondamental (deux électrons pairés dans l'orbitale d_{xy}) conduisent à deux états électroniques différents lors de la promotion d'un électron de l'orbital HOMO vers une orbitale LUMO. Pour chacune des transitions, un état singulet ($S = 0$) et un état triplet ($S = 1$) peuvent être obtenus, selon que l'électron excité conserve son spin ou pas. Les bandes associées aux deux états triplets seront observées à plus basse énergie que celles qui correspondent aux états singulets, l'état triplet étant normalement plus stable que l'état singulet en raison de l'énergie d'échange qui le stabilise.

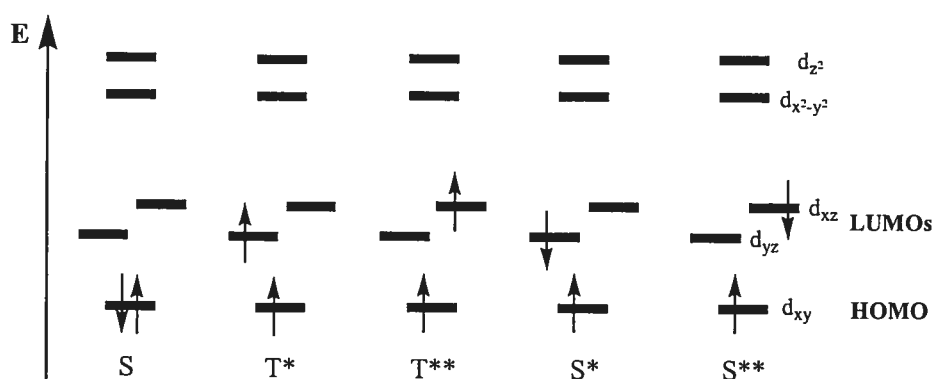


Figure 6.2: Configurations électroniques de l'état fondamental (S), du premier état excité triplet (T^*), du second état excité triplet (T^{**}), du premier état excité singulet (S^*) et du second état excité singulet (S^{**}).

La spectroscopie UV-Vis-NIR permet de déterminer l'énergie nécessaire pour exciter un électron de l'état fondamental vers un état excité. Dans le cas présent, les deux transitions vers les états électroniques triplets ($S \rightarrow T^*$ et $S \rightarrow T^{**}$) sont celles qui nécessitent le moins d'énergie. Cependant, comme elles impliquent également un changement de spin, l'intensité de ces bandes sera très faible, ce qui les rendra difficiles à observer. Pour leur part, les transitions vers un état singulet ($S \rightarrow S^*$ et $S \rightarrow S^{**}$) auront une intensité beaucoup plus grande et seront beaucoup plus facilement observables.

6.2 Résultats spectroscopiques

6.2.1 Complexes avec la 8-hydroxyquinoline et ses dérivés

Les spectres obtenus pour la majorité des complexes 1:1 et 2:1 avec la 8-hydroxyquinoline et ses dérivés se sont révélés d'assez bonne qualité pour observer toutes les transitions attendues. Ainsi, quatre composantes individuelles ont pu être obtenues par déconvolution à l'aide du logiciel Origin 6.1⁵¹ (figure 6.3). Les résultats obtenus pour la gamme des complexes de ce type sont présentés au tableau 6.1.

Pour les deux séries, une bande de forte intensité est observée entre 13700 et 14900 cm^{-1} . Pour les complexes 2:1, une deuxième bande forte est observée entre 17000 cm^{-1} et 18300 cm^{-1} , tandis qu'avec les complexes 1:1, cette composante apparaît de façon non résolue à une énergie légèrement plus basse ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). Ces transitions, par leur intensité (ϵ de l'ordre de quelques centaines) et leur énergie, sont attribuées aux deux transitions permises par le spin ($\Delta S = 0$), $[S \rightarrow S^*]$ et $[S \rightarrow S^{**}]$ respectivement.

À plus basse énergie, la bande est dissymétrique et une longue queue du côté des faibles énergies est observée. La déconvolution permet de séparer deux composantes de faibles intensités (ϵ de l'ordre de la dizaine pour la première et de la centaine pour la seconde), qui sont attribuées aux transitions interdites par le spin ($\Delta S \neq 0$), soit $[S \rightarrow T^*]$ et $[S \rightarrow T^{**}]$. Pour ce type de transition, un coefficient d'extinction molaire d'environ 10 est attendu, ce qui est respecté pour la première bande associée à la transition $(d_{xy})^2 \rightarrow (d_{xy})^1(d_{yz})^1$. Cependant, la seconde bande montre une valeur beaucoup plus grande que prévu pour ce paramètre (~ 100). Ceci peut être expliqué par un mélange du deuxième état triplet avec l'état singulet de plus basse énergie,⁵² qui est engendré par le fort couplage spin-orbitale habituellement observé pour les métaux de transition de la troisième rangée.

L'énergie séparant les deux états triplets, les deux états singulets et le second état triplet du premier état singulet est présentée au tableau 6.2. Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées par Da Re et Hopkins pour les complexes de Mo(IV).⁵²

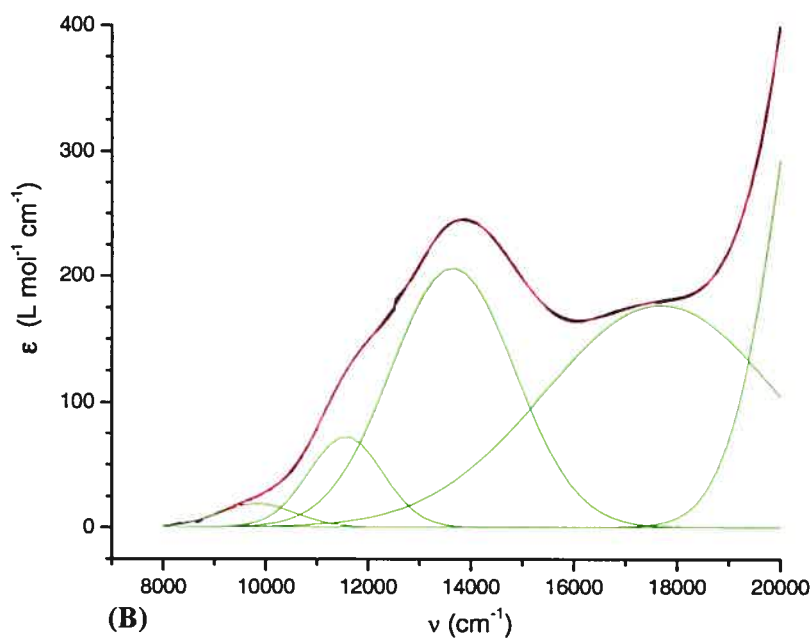
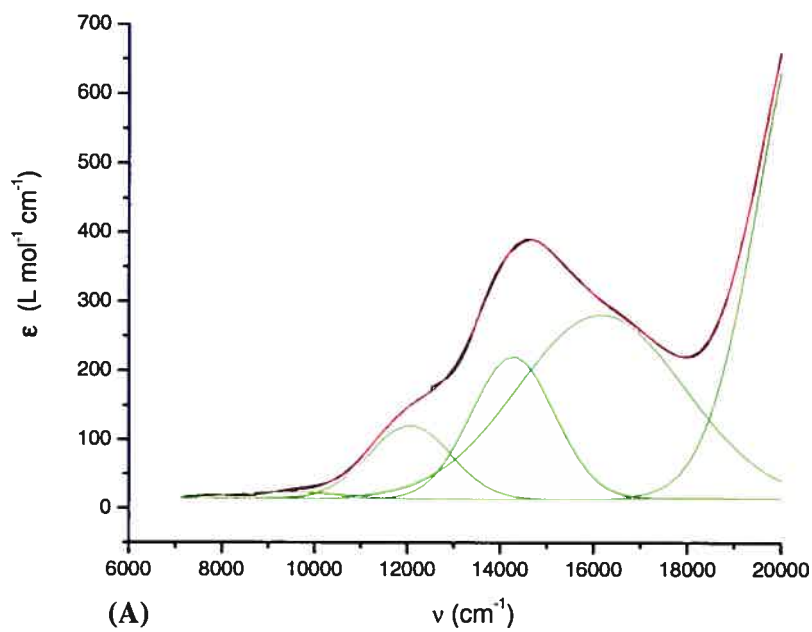


Figure 6.3 : Spectres UV-Vis, avec bandes déconvoluées, obtenus pour les complexes $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{qn})$ (A) et $\text{ReOCl}(\text{qn})_2$ (B).

Tableau 6.1 : Énergies des transitions HOMO-LUMO ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) observées pour les complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ et $\text{ReOCl}(\text{L})_2$ ($[\epsilon]$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)).

		[S→ T*]	[S→ T**]	[S→ S*]	[S→ S**]
ReOCl ₂ (PPh ₃)	(qn)	9,6 [29]	12,1 [150]	14,3 [381]	16,2 [299]
	(2-Me-qn)	10,0 ^a [17]	12,6 [73]	14,8 [235]	16,4 [241]
	(2-Cl-qn)	10,9 ^a [8]	12,6 [29]	14,9 [97]	16,6 [99]
	(5-Cl-qn)	9,8 [18]	12,1 [149]	14,3 [407]	16,3 [310]
	(5-NO ₂ -qn)	10,0 ^a [22]	11,8 [195]	14,2 [544]	17,5 [430]
	(5,7-Cl ₂ -qn)	9,8 [16]	11,8 [142]	14,3 [389]	16,6 [290]
	(5,7-Br ₂ -qn)	10,0 ^a [18]	11,8 [166]	14,4 [430]	16,6 [312]
	(5,7-I ₂ -qn)	10,0 ^a [16]	11,8 [160]	14,2 [424]	16,5 [320]
ReOCl	(qn) ₂	9,8 [24]	11,6 [120]	13,7 [243]	17,7 [181]
	(2-Me-qn) ₂	9,5 [38]	12,2 [185]	14,4 [441]	17,7 [360]
	(2-Cl-qn) ₂	N/O	12,5 [153]	14,6 [346]	18,3 [226]
	(5-Cl-qn) ₂	9,4 [6]	11,7 [51]	13,8 [111]	N/O
	(5-NO ₂ -qn) ₂	N/O	12,0 ^a [230]	14,5 ^a [466]	17,5 ^a [970]
	(5,7-Cl ₂ -qn) ₂	N/O	12,0 ^a [263]	14,0 ^a [480]	17,5 ^a [754]
	(5,7-Br ₂ -qn) ₂	N/O	12,0 ^a [140]	14,0 ^a [283]	17,0 ^a [460]
	(5,7-I ₂ -qn) ₂	N/O	12,0 ^a [433]	14,0 ^a [780]	17,0 ^a [1270]

^a Le maximum de ces bandes fut déterminé directement sur le spectre, la déconvolution étant inefficace pour le localiser.

L'analyse de ces résultats montre aussi que les différentes substitutions sur les cycles de la 8-hydroxyquinoline n'entraînent pas d'effets substantiels sur les énergies des transitions. Bien que le groupement 5-nitro, fortement électroattracteur, semble augmenter légèrement l'énergie de la transition [S→ S**] dans la série $\text{ReOCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)$, il n'a qu'un effet modeste et aucune tendance ne peut en être tirée. Ainsi, il peut être conclu que l'écart énergétique HOMO-LUMO de ces systèmes n'est que très faiblement influencé par les substitutions sur le ligand.

Tableau 6.2 : Séparation énergétique ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) entre les états de faible énergie dans les complexes du type $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})$ et $\text{ReOCl}(\text{L})_2$.

		$\Delta[\text{T}^* \rightarrow \text{T}^{**}]$	$\Delta[\text{S}^* \rightarrow \text{S}^{**}]$	$\Delta[\text{T}^{**} \rightarrow \text{S}^*]$	$\Delta[\text{T}^* \rightarrow \text{S}^{**}]$
ReOCl ₂ (PPh ₃)	(qn)	2,5	1,9	2,2	6,6
	(2-Me-qn)	2,6	1,6	2,2	6,4
	(2-Cl-qn)	1,7	1,7	2,3	5,7
	(5-Cl-qn)	2,3	2,0	2,2	6,5
	(5-NO ₂ -qn)	1,8	3,3	2,4	7,5
	(5,7-Cl ₂ -qn)	2,0	2,3	2,5	6,8
	(5,7-Br ₂ -qn)	1,8	2,3	2,6	6,6
	(5,7-I ₂ -qn)	1,8	2,2	2,4	6,5
ReOCl	(qn) ₂	1,8	2,3	2,1	7,9
	(2-Me-qn) ₂	2,7	4,0	2,2	8,2
	(2-Cl-qn) ₂	----	3,3	2,1	----
	(5-Cl-qn) ₂	2,3	3,7	2,1	----
	(5-NO ₂ -qn) ₂	----	3,0	2,5	----
	(5,7-Cl ₂ -qn) ₂	----	3,5	2,0	----
	(5,7-Br ₂ -qn) ₂	----	3,0	2,0	----
	(5,7-I ₂ -qn) ₂	----	3,0	2,0	----

En comparant l'énergie des transitions permises par le spin $[\text{S} \rightarrow \text{S}^*]$ et $[\text{S} \rightarrow \text{S}^{**}]$ de ces composés avec celles obtenues précédemment pour les complexes du type $\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{dppe})$,³⁸ on constate qu'elles apparaissent à plus basse énergie que dans les complexes oxo-alkoxo, celles-ci se situant aux environ de 16500 et 20000 cm^{-1} . Ceci peut s'expliquer par le fait que l'oxygène quinolate, étant moins basique en raison de la présence du cycle aromatique, est un donneur plus faible que celui de l'alkoxo, l'influence du ligand *trans* à la liaison $\text{Re}=\text{O}$ ayant été identifiée comme un facteur déterminant pour l'énergie de la transition. Cependant, cette réduction n'est pas suffisamment grande pour réduire l'écart énergétique sous celui observé pour les composés $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$ (~ 12000 et ~ 16400 cm^{-1}).

Les valeurs des séparations énergétiques du tableau 6.2 suggèrent que l'écart entre les deux orbitales LUMO augmente en passant des composés 1:1 à 2:1. La tendance est systématique et assez nette pour $\Delta[S^* \rightarrow S^{**}]$ et $\Delta[T^* \rightarrow S^{**}]$. La même tendance devrait être présente pour $\Delta[T^* \rightarrow T^{**}]$, mais il n'est pas possible de conclure, parce qu'il y a peu de valeurs pour les composés 2:1 et qu'elles proviennent de bandes très faibles difficiles à situer précisément.

En première approximation, cet écart LUMO/LUMO' dépend de la variation des interactions π avec les orbitales d_{xz} et d_{yz} lorsqu'on introduit le deuxième ligand quinolate. Lors du remplacement de la phosphine, bon accepteur π , par l'azote, accepteur π assez faible, l'une de ces orbitales devrait voir son énergie s'élever. D'autre part, en substituant un chlore par l'oxygène phénolique, qui est meilleur donneur π , l'énergie de l'autre orbitale devrait aussi augmenter. Comme les deux variations seraient dans le même sens, il n'est pas possible de rationaliser ces variations en l'absence de données quantitative sur les grandeurs relatives de interactions π de ces différents ligands.

6.2.2 Complexes avec une diphosphine ou une diarsine

Comme l'avait précédemment noté Baril-Robert,³⁸ les spectres obtenus avec la gamme des complexes comportant une diphosphine ou une diarsine n'ont pas permis de voir les bandes associées aux deux transitions interdites singulet-triplet. Un exemple typique des spectres obtenus est donné à la figure 6.4. Les bandes provenant des transitions singulet-singulet, permises par le spin, ont donc été utilisées pour évaluer l'écart HOMO-LUMO d'une manière relative, l'énergie nécessaire pour effectuer cette transition devant varier de façon similaire à la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO.

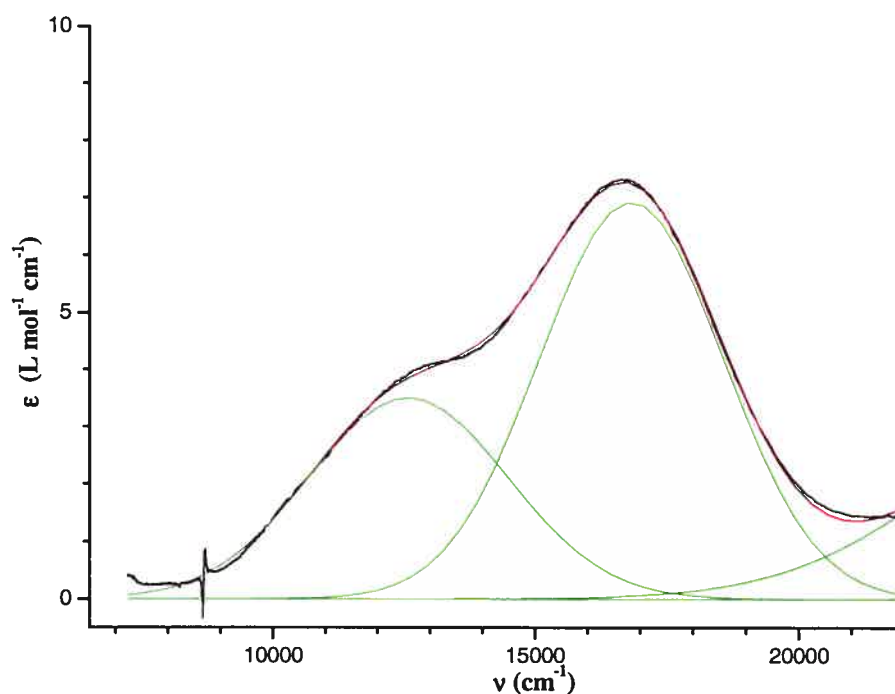


Figure 6.4 : Spectres UV-Vis, avec bandes déconvoluées, obtenus pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

Le tableau 6.3 présente les valeurs obtenues à partir des spectres UV-Vis-NIR pour les complexes. La tendance qu'ont les ligands alkoxy à augmenter l'énergie des transitions par rapport aux ligands halogéno est toujours suivie,³⁸ la première transition du complexe avec le dppen passant de 12600 à 18400 cm^{-1} . Dans le cas du complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppf})$, l'énergie des transitions ne peut être déterminée, car les bandes dues aux transitions recherchées sont masquées par la bande de transfert de charge du ligand dppf située à 22700 cm^{-1} .

Comparativement au complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$, la substitution du ligand dppe par une autre diphosphine produit une légère variation de l'énergie des bandes, mais aucun déplacement spectaculaire n'est noté. De son côté, l'introduction du ligand dpae, qui est un donneur plus mou que le dppe, entraîne une légère diminution de l'énergie des transitions ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ pour la transition $[\text{S} \rightarrow \text{S}^*]$ et $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ pour la transition $[\text{S} \rightarrow \text{S}^{**}]$). Aussi, le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ est présentement le composé mono-oxo de rhénium(V) possédant le plus petit écart énergétique entre ses orbitales HOMO et LUMO, se situant

légèrement au-dessous des complexes $\text{ReOCl}(\text{P-O})_2$ ($[\text{S} \rightarrow \text{S}^*] \sim 11900 \text{ cm}^{-1}$ et $[\text{S} \rightarrow \text{S}^{**}] \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$).¹⁰

Tableau 6.3 : Énergie des transitions HOMO-LUMO ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) observées pour les complexes avec une diphosphine ou une diarsine ($[\epsilon] (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$).

	$[\text{S} \rightarrow \text{S}^*]$	$[\text{S} \rightarrow \text{S}^{**}]$
$\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$	11,9 [18]	16,2 [29]
$\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$	12,6 [4]	16,8 [7]
$\text{ReOCl}_3(\text{dppf})$	12,2 [15]	16,5 [36]
$\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$	11,3 [22]	16,0 [41]
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppen})$	18,4 [18]	19,3 [52]
$\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppf})$	N/O ^a	N/O*

^a Masqué par la bande de transfert de charge du ligand

L'écart énergétique entre les deux états singulets des complexes trichloro, qui est d'environ 4000 cm^{-1} , est similaire à celui observé par Baril-Robert³⁸ pour les complexes trichloro et tribromo du type $\text{ReOX}_3(\text{dppe})$. Cependant, pour les complexes du type $\text{ReOX}_2(\text{OR})(\text{dppe})$, un écart d'environ 3000 cm^{-1} a été trouvé, tandis que nous observons une valeur beaucoup plus petite, soit 900 cm^{-1} , avec le complexe $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{dppen})$.

6.2.3 Complexe avec un ligand dioxygéné

L'enregistrement des spectres des complexes possédant un ligand dioxygéné a permis d'observer la transition interdite $[\text{S} \rightarrow \text{T}^{**}]$ dans trois cas. Cependant, la transition de plus faible énergie $[\text{S} \rightarrow \text{T}^*]$ n'a pu être observée que dans un seul cas, celui du complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, dont le spectre est montré à la figure 6.1. Le tableau 6.4 présente les énergies obtenues pour chacun des complexes étudiés.

Tableau 6.4: Énergie des transitions HOMO-LUMO ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) observée pour les complexes avec un ligand dioxygéné ($[\epsilon]$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)).

	[S→ T*]	[S→ T**]	[S→ S*]	[S→ S**]
ReO(OMe)(dppe)(ox)	N/O	N/O	17,2 [29]	21,7 [65]
ReOCl(dppe)(cat)	N/O	19,8 [1029]	23,2 [2160]	28,3 [3079]
ReOCl(dppe)(tccat)	N/O	19,8 [1428]	24,7 [4050]	28,4 [4200]
ReOCl(PPh ₃) ₂ (tccat)	9,7 [290]	12,6 [620]	20,2 [3140]	25,0 [3340]

L'énergie des transitions obtenues pour le complexe ReO(OMe)(dppe)(ox) est tout à fait cohérente avec ce qui est attendu. En effet, comme ce système possède le motif *trans*-O=Re-OMe, les transitions étaient attendues à environ 17000 et 20100 cm^{-1} , respectivement.³⁸ Nous trouvons donc que l'énergie de la première transition singulet-singulet ([S→ S*]) n'est pas significativement influencée par l'introduction de l'oxalate, tandis que la seconde ([S→ S**]) est beaucoup plus influencée par cette substitution, son énergie augmentant de 1600 cm^{-1} . L'analyse des interactions des oxygènes avec les orbitales d du rhénium montre que les orbitales d_{yz} et d_{xz} devraient être déstabilisées par l'introduction de l'oxalate dans le plan équatorial, les oxygènes étant de meilleurs donneurs π que les chlores du complexe analogue ReOCl₂(OMe)(dppe). Cependant, le fait que l'orbitale d_{xz} soit plus déstabilisée que l'orbitale d_{yz} , ce qui augmente l'énergie de la transition [S→ S**], est difficilement explicable par ces seules considérations.

Comme il avait précédemment été démontré que la présence de l'alkoxo en position *trans* à l'oxo était responsable de l'augmentation de l'énergie des transitions par rapport à celles du complexe ReOCl₃(dppe),³⁸ des tentatives ont été effectuées pour préparer un même complexe analogue possédant un groupement chloro en position *trans* à l'oxo, mais elles se sont toutes avérées infructueuses. Ceci a cependant été réalisé en utilisant le catécholate et le tétrachlorocatécholate en remplacement de l'oxalate.

Les spectres de ces deux complexes permettent d'observer la transition singulet-triplet de plus haute énergie [S→ T**], ainsi que les deux bandes singulet-singulet. L'énergie de ces transitions est cependant beaucoup plus élevée

que ce qui était observé avec le $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$, cette énergie augmentant d'environ 12000 cm^{-1} pour les transitions $[\text{S} \rightarrow \text{S}^*]$ et $[\text{S} \rightarrow \text{S}^{**}]$ lorsque les ligands catécholate ou tétrachlorocatécholate sont introduits. Ce phénomène est probablement dû au fait que les oxygènes sont des bien meilleurs donneurs π que les ligands chloro qu'ils ont substitués. Les groupements chloro électroattracteur présents sur le tétrachlorocatéchol n'ont apparemment pas d'effet majeur sur les transitions observées. En effet, les transitions $[\text{S} \rightarrow \text{T}^{**}]$ et $[\text{S} \rightarrow \text{S}^{**}]$ sont observées à la même énergie dans les deux cas, tandis qu'une variation de 1500 cm^{-1} est trouvée pour la transition $[\text{S} \rightarrow \text{S}^*]$.

Les écarts énergétiques trouvés entre les différents états électroniques sont donnés au tableau 6.5.

Tableau 6.5 : Séparation énergétique ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) entre les états de faible énergie dans les complexes possédant un ligand dioxygéné.

	$\Delta[\text{T}^* \rightarrow \text{T}^{**}]$	$\Delta[\text{S}^* \rightarrow \text{S}^{**}]$	$\Delta[\text{T}^{**} \rightarrow \text{S}^*]$	$\Delta[\text{T}^* \rightarrow \text{S}^{**}]$
$\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$	----	4,5	----	----
$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$	----	5,1	3,4	----
$\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$	----	3,7	4,9	----
$\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$	2,3	4,8	7,6	15,3

La comparaison de la valeur de $\Delta[\text{S}^* \rightarrow \text{S}^{**}]$ avec celles obtenus pour les autres complexes étudiés montre que l'introduction d'un donneur dioxygéné augmente l'écart énergétique entre les deux transition singulet-singulet. Plus particulièrement, pour le complexe $\text{ReO}(\text{OMe})(\text{dppe})(\text{ox})$ l'écart énergétique observé est augmenté de 1400 cm^{-1} par rapport au complexe analogue $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})$.³⁸ Avec les complexes $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})$ et $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$, une augmentation de 800 cm^{-1} et une diminution de 600 cm^{-1} sont respectivement observé par rapport au complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$. Cela met en évidence le fait que l'introduction de groupements électroattracteur sur le cycle benzénique du catéchol a pour effet de diminuer la densité électronique des oxygènes ce qui réduit leurs interactions avec les orbitales du métal.

Enfin, le complexe $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$, dans lequel les deux triphénylphosphines sont *trans* une à l'autre, a permis l'enregistrement du spectre le mieux défini de toute la série de produits étudiés ici (figure 6.1). On y observe très clairement les quatre composantes attendues pour ce système. Malgré le fait que les deux transitions singulet-triplet se superposent, la déconvolution parvient à très bien séparer ces deux bandes. Les bandes des transitions singulet-singulet sont pour leur part bien définies. Pour ce qui est des énergies, l'introduction du ligand tccat dans ce complexe semble avoir un effet très bénéfique sur l'énergie des différentes transitions. En effet, pour $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, la littérature⁵⁰ rapporte la présence d'une première bande à 23800 cm^{-1} ($\epsilon = 750$), tandis que nous trouvons la transition $[\text{S} \rightarrow \text{T}^{**}]$ à 12600 cm^{-1} ($\epsilon = 620$), soit 11200 cm^{-1} plus bas en énergie. La deuxième transition rapportée dans la littérature est présente à 31300 cm^{-1} ($\epsilon = 3200$). Celle-ci semble reliée à la bande que nous observons à 20200 ($\epsilon = 3140$) ($[\text{S} \rightarrow \text{S}^*]$), soit le même écart à 100 cm^{-1} près. Enfin la dernière bande mentionnée est présente à 36900 cm^{-1} ($\epsilon = 22000$) et nous observons une bande à 25000 cm^{-1} ($\epsilon = 3340$) sur le spectre, ce qui se situe à 11900 cm^{-1} plus bas en énergie. Cette valeur semble cohérente avec la réduction d'énergie observée pour les deux autres transitions, mais on remarque que, contrairement aux deux premières transitions, le coefficient d'extinction molaire trouvé expérimentalement est beaucoup plus faible. Toutefois, il se pourrait que la bande à 36900 cm^{-1} pour $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ ait une origine différente. La quatrième composante observée, qui est à plus basse énergie, est attribuable à la transition $[\text{S} \rightarrow \text{T}^*]$ (9700 cm^{-1} ; $\epsilon = 290$). Cette transition faible n'a pas été observée pour le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$.

6.3 Conclusion

Pour la configuration d^2 du métal, quatre transitions étaient attendues à basse énergie, soit deux transitions interdites singulet-triplet et deux transitions permises singulet-singulet. Les spectres obtenus pour les complexes 1:1 et 2:1 avec la 8-hydroxyquinoline ou un de ses dérivés ont permis l'observation de ces quatre transitions. L'introduction d'une variété de substituant en différentes positions n'a cependant pas permis d'observer de différence significative dans l'énergie des transitions. Comme préalablement rapporté par Baril-Robert,³⁸ les

deux transitions interdites singulet-triplet n'ont pas été observées pour les différents complexes avec une diphosphine ou une diarsine. L'utilisation de la première transition singulet-singulet a cependant permis de constater que le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ possède l'écart énergétique HOMO-LUMO le plus petit observé jusqu'à présent pour les complexes mono-oxo de rhénium(V).

Les composés obtenus avec les ligands dioxygénés ne forment pas une série homogène qui permette de tirer de grandes conclusions. Cependant, les énergies des transitions sont systématiquement plus grandes que celles obtenues avec le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$. Toutefois, l'énergie relativement basse des transitions observés pour le $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)(\text{tccat})$ laisse entrevoir des possibilités intéressantes pour des composé ayant deux phosphine *trans* l'une à l'autre.

Chapitre 7 : Conclusion

L'objectif du présent travail étant d'améliorer nos connaissances sur la relation entre les interactions π et l'écart HOMO-LUMO dans des complexes mono-oxo de rhénium(V), trois séries de complexes ont été préparées.

D'abord, des complexes avec un et deux ligands 8-hydroxyquinolate ou un de ses dérivés ont été préparés et caractérisés. Les spectres UV-Vis de cette série de complexes ont permis de constater que l'introduction de ligands de ce type dans la sphère de coordination du rhénium(V) permettait l'obtention de transition HOMO-LUMO à basse énergie, mais ceux-ci ne permettaient pas de réduire l'écart en deçà de celui obtenu avec le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$. L'introduction d'un deuxième ligand 8-hydroxyquinolate sur le métal permettait de réduire l'énergie de la première transition par rapport au complexe 1:1, mais très légèrement. D'un autre côté, la présence des différents substituants sur les cycles du ligand n'a pas entraîné de variation notable de l'énergie des transitions observées. Ceci permet de conclure que leurs effets sur les propriétés donneur-accepteur π du ligand 8-hydroxyquinoline ne sont pas assez marqués pour permettre de les utiliser afin d'ajuster ses propriétés à notre guise.

La deuxième série de complexes étudiée était constituée de composés ayant une diphosphine ou une diarsine parmi leurs ligands. Des complexes avec le dppe, le dppen, le dppf et la dpae ont donc été préparés et caractérisés. La synthèse du complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dppe})$ était connue depuis longtemps, mais une nouvelle approche a été développée ici, utilisant le $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})$ comme précurseur. La mesure de l'écart HOMO-LUMO de ces différents complexes nous a permis de constater que la modification des propriétés donneur-accepteur π des diphosphines ne provoquait pas de changements significatifs dans l'écart mesuré. Cependant, l'utilisation de l'arsenic, plus polarisable, en remplacement du phosphore, a entraîné une légère diminution de l'écart HOMO-LUMO ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$). Malgré le fait que cette réduction de l'écart ne soit pas spectaculaire, elle est suffisante pour faire en sorte que le complexe $\text{ReOCl}_3(\text{dpae})$ soit présentement

le complexe mono-oxo de rhénium(V) qui possède le plus petit écart HOMO-LUMO.

Enfin, dans le troisième type de complexe qui a été étudié, un ligand dioxygéné a été introduit dans la sphère de coordination. Malgré le fait que quatre complexes de ce type ont été préparés et caractérisés avec succès, ces composés se sont avérés tout à fait inefficace pour réduire l'écart HOMO-LUMO du rhénium, celui-ci étant augmenté par plusieurs milliers de cm^{-1} par rapport aux complexes montrant les plus faibles écarts énergétiques. Ce résultat est probablement dû au fait que les oxygènes, étant de bons donneurs π , déstabilisent les orbitales d_{xz} et d_{yz} sans en faire autant pour l'orbitale d_{xy} , ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie de la transition HOMO-LUMO.

À partir des résultats obtenus en spectroscopie UV-Vis avec les complexes de la série des 8-hydroxyquinolines, nous avons tenté de schématiser quelles orbitales d du métal entraînent en interactions avec les orbitales des ligands participant à la donation ou à la rétroliaison. Cependant, toutes les tentatives se sont avérées être en désaccord avec les résultats obtenus. Pourtant, une bonne compréhension de ces interactions serait très souhaitable pour mieux diriger le choix des ligands susceptibles de mener à une réduction de l'écart HOMO-LUMO. Pour y arriver, il est certain qu'une étude théorique complète, à l'aide de la théorie des fonctionnelles de densité, permettrait probablement d'identifier quelles orbitales d du métal sont impliquées et comment leur énergie se comporte avec un changement de ligand.

D'un côté plus synthétique, nous pourrions envisager la possibilité de concentrer les modifications faites à la sphère de coordination dans le plan équatorial. Comme proposé par le professeur Hanan, l'utilisation de ligands tétradentates plans constituerait une bonne stratégie. En effet, les ligands présentés à la figure 7.1, qui fusionnent deux ligands 8-hydroxyquinoline, offriraient la possibilité d'avoir deux hydroxyquinolines coordonnées dans le plan équatorial de la molécule. La comparaison des résultats qui seraient obtenus avec des systèmes comportant ce type de ligand avec ceux obtenus au cours de la présente étude permettrait certainement de mieux comprendre la variation énergétique des différentes orbitales d du métal. En effet, tel que montré à la figure 7.2, le

remplacement de l'oxygène en position *trans* à l'oxo par un chlore devrait avoir pour effet de stabiliser les orbitales d_{xz} et d_{yz} (LUMO) tandis que l'introduction d'un oxygène dans le plan équatorial en remplacement du chlore déstabiliserait l'orbitale d_{xy} et l'orbitale d_{xz} (ou d_{yz}). Pour l'instant, seulement des spéculations peuvent être faites sur le résultat, mais on voit que comme la stabilisation résultant de la substitution en position *trans* à l'oxo affecte les deux orbitales d'énergie supérieure (d_{xz} et d_{yz}) et que seulement une de ces deux orbitales est déstabilisée par la substitution dans le plan équatorial, une de ces deux orbitales devrait finalement être stabilisée. De plus, l'orbitale d_{xy} devrait être déstabilisée par l'arrivée de l'oxygène dans le plan équatorial, ce qui devrait avoir comme résultat de réduire l'écart HOMO-LUMO. Cependant, cette réduction pourrait ne pas être très grande.

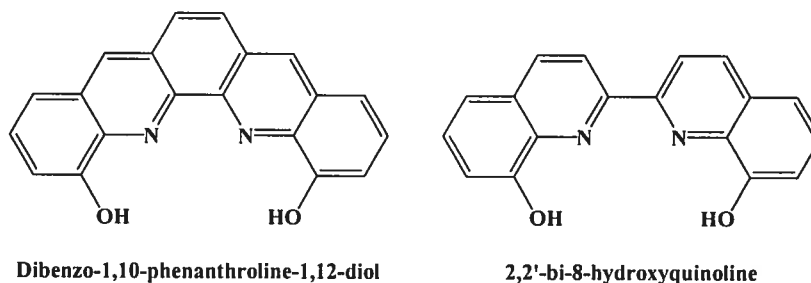


Figure 7.1 : Ligands tétradentates susceptibles de permettre une meilleure compréhension des interactions métal-ligand.

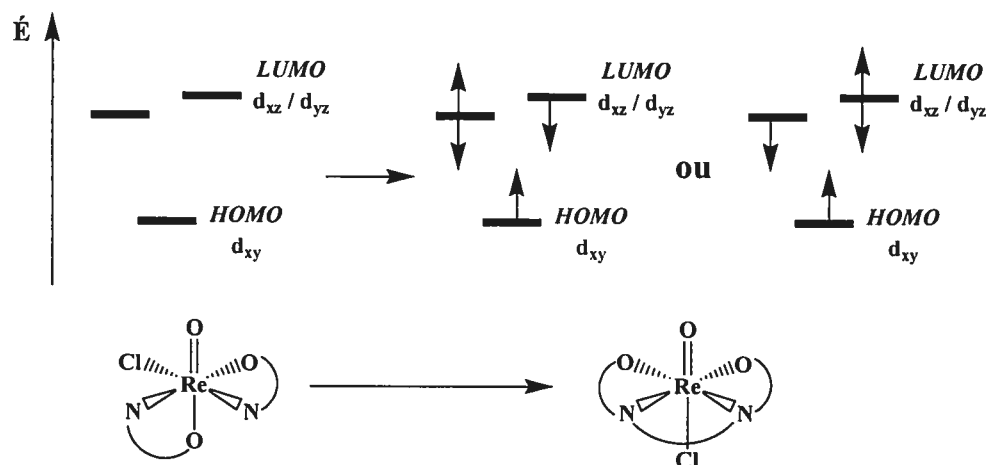


Figure 7.2 : Schématisation de la variation énergétique des orbitales HOMO et LUMO lors de l'introduction d'un ligand tétradentate dans le plan équatorial.

Comme les modifications des propriétés donneur-accepteur π n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés pour réduire l'écart HOMO-LUMO des complexes mono-oxo de rhénium(V), une autre alternative pourrait permettre d'y arriver. En effet, l'introduction de groupements stériquement encombrants à des positions stratégiques sur les ligands pourrait probablement réduire l'efficacité de l'interaction de celui-ci avec le métal et ainsi réduire la séparation entre les différentes orbitales d. Une étude préliminaire a été effectuée avec des ligands de type 8-hydroxyquinolinate avec un groupement phényle ou *tert*-butyle en position 2 et avec des phénols substitués en position 2 et/ou 6 (figure 7.3). Les premiers résultats n'ont pas montrés de réductions de l'écart HOMO-LUMO, mais les systèmes les plus prometteurs, soit un complexe avec le ligand 2-*tert*-butyl-8-hydroxyquinoline ou 2,6-diméthylphénol, n'ont pu être préparés à temps pour être présentés ici.

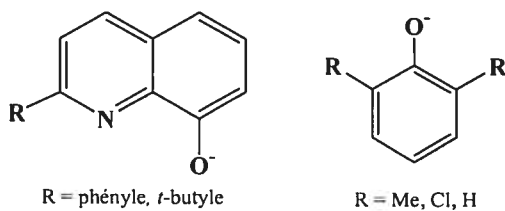


Figure 7.3 : Exemples de ligands comportant des groupements stériquement encombrants à des positions stratégiques.

Bibliographie

- (1) Jurisson, S. S.; Lydon, J. D. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2205.
- (2) Arterburn, J. B.; Nelson, S. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2260.
- (3) Arterburn, J. B.; Perry, M. C.; Nelson, S. L.; Dible, B. R.; Holguin, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9309.
- (4) Gunaratne, H. Q. N.; McKervey, M. A.; Feutren, S.; Finlay, J.; Boyd, J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5655.
- (5) Arterburn, J. B.; Perry, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7941.
- (6) Reynolds, M. A.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1689.
- (7) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal-ligand Multiple Bonds*; John Wiley & Sons: New York, 1987.
- (8) Jezowska-Trzebiatowska, B.; Hanuza, J.; Baluka, M. *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 1753.
- (9) Guetlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *30*, 2024.
- (10) Oetliker, U.; Savoie, C.; Stanislas, S.; Reber, C.; Connac, F.; Beauchamp, A. L.; Loiseau, F.; Dartiguenave, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 657.
- (11) Baril-Robert, F.; Beauchamp, A. L. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1326.
- (12) Chatt, J.; Rowe, G. A. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019.
- (13) Rouschias, G.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 993.
- (14) Rulfs, C. L.; Meyer, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4505.
- (15) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.

- (16) Luo, X. L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4813.
- (17) Knoesen, O.; Gorls, H.; Lotz, S. *J. Organometal. Chem.* **2000**, *598*, 108.
- (18) Imrie, C.; Dilworth, J. R.; Zheng, Y.; Abrahams, A. r.; Gerber, T. I. A.; Nyamori, V. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *18*, 2624.
- (19) Edwards, C. F.; Griffith, W. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *6*, 957.
- (20) Chiozzone, R.; Gonzalez, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Faus, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 203.
- (21) Pettit, G. R.; Kalnins, M. V. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1365.
- (22) Shrader, W. D.; Celebuski, J.; Kline, S. J.; Johnson, D. *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*, 1351.
- (23) Plattner, J. J.; Gless, R. D.; Rapoport, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8613.
- (24) Fleming, W. C.; Pettit, G. R. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3490.
- (25) Mazzi, U.; Roncari, E.; Rossi, R.; Bertolasi, V.; Traverso, O.; Magon, L. *Transition Met. Chem.* **1980**, *5*, 289.
- (26) Chen, X.; Femia, F. J.; Babich, J. W.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308*, 80.
- (27) *SMART, Bruker Molecular Analysis Research Tool, Release 5.059*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), 1999.
- (28) *SAINT, Integration Software for Single Crystal Data, Release 6.06*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), 1999.
- (29) Sheldrick, G. M. *SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), 1996.
- (30) *XPREP, X-ray Data Preparation and Reciprocal Space Exploration Program, Release 5.10*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), 1997.

- (31) Sheldrick, G. M. *SHELXTL, PC Version 5th ed.*; Bruker AXS Inc.: Madison (WI, USA), 1995.
- (32) Enraf-Nonius *CAD-4 Software, Version 5.0*; Enraf-Nonius: Delft (The Netherlands), 1989.
- (33) Sheldrick, G. M. *SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen (Germany), 1990.
- (34) Sheldrick, G. M. *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen (Germany), 1993.
- (35) *RLATT, Reciprocal Lattice Viewer*; 3.0 ed.; Bruker AXS, 2000.
- (36) Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; 3 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (37) *Cambridge Structural Database*; Version 5.4, November 2002 release with February 2003 updates ed.; Cambridge University: Cambridge, England.
- (38) Baril-Robert, F. *Synthèse de complexes de rhénium(III-V) susceptibles de montrer des phénomènes électroniques intéressants.*; Mémoire de M. Sc., Université de Montréal: Montréal, 2003, pp 148.
- (39) Donnay, J. D. H.; Donnay, G. *Crystal Data, Determinative Tables*; Second ed.; American Crystallographic Association, 1963; Vol. 5.
- (40) Sergienko, V. S.; Porai-Koshits, M. A.; Mistryukov, V. E.; Kotegov, K. V. *Koord. Khim.* **1982**, *8*, 230.
- (41) Sergienko, V. S. *Koord. Khim.* **1994**, *20*, 932.
- (42) Paudler, W. M. *Nuclear Magnetic Resonance*; Allyn and Bacon, inc. ed. Boston, 1971.
- (43) Sohár, P. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Chemical Rubber Company Press: Boca Raton (USA), 1983; Vol. 1.
- (44) Gómez, J. C. C.; López, F. J. S. *MestRe-C*; Beta 3.7.9.0 ed., 2004.

- (45) Melián, C.; Kremer, C.; Suescun, L.; Mombrú, A.; Raúl, M.; Kremer, E. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *306*, 70.
- (46) Couillens, X.; Gressier, M.; Turpin, R.; Dartiguenave, M.; Coulais, Y.; Beauchamp, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 914.
- (47) Bandoli, G.; Dolmella, A.; Gerber, T. I. A.; Perils, J.; Du Preez, J. G. H. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 114.
- (48) Ehrlich, H. W. W.; Owston, P. G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 4368.
- (49) Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2210.
- (50) Lebuis, A. M.; Beauchamp, A. L. *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 441.
- (51) *Origin 6.1*; 6.1052 (B232) ed.; OriginLab Corporation: Northampton, 2000.
- (52) Da Re, R. E.; Hopkins, M. D. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6973.

Annexe 1 : Valeurs des distances et des angles

Tableau A. 1 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PCl}_3\text{Re}$).

Re(1)-O(1)	1.656(8)	C(7)-C(8)	1.402(13)
Re(1)-O(2)	1.999(6)	C(8)-C(9)	1.374(16)
Re(1)-N(1)	2.183(8)	C(9)-C(10)	1.394(19)
Re(1)-Cl(2)	2.334(2)	C(10)-C(11)	1.375(19)
Re(1)-Cl(1)	2.390(2)	C(11)-C(12)	1.409(16)
Re(1)-P(1)	2.485(2)	C(13)-C(18)	1.369(14)
Cl(3)-C(27)	1.718(13)	C(13)-C(14)	1.397(15)
P(1)-C(13)	1.823(8)	C(14)-C(15)	1.411(14)
P(1)-C(7)	1.827(9)	C(15)-C(16)	1.384(16)
P(1)-C(1)	1.834(9)	C(16)-C(17)	1.342(17)
O(2)-C(19)	1.344(10)	C(17)-C(18)	1.400(14)
N(1)-C(27)	1.336(13)	C(19)-C(20)	1.376(11)
N(1)-C(24)	1.385(11)	C(19)-C(24)	1.398(12)
C(1)-C(2)	1.382(13)	C(20)-C(21)	1.422(14)
C(1)-C(6)	1.401(15)	C(21)-C(22)	1.337(19)
C(2)-C(3)	1.424(12)	C(22)-C(23)	1.403(18)
C(3)-C(4)	1.380(16)	C(23)-C(25)	1.416(19)
C(4)-C(5)	1.380(18)	C(23)-C(24)	1.427(12)
C(5)-C(6)	1.368(16)	C(25)-C(26)	1.33(2)
C(7)-C(12)	1.393(14)	C(26)-C(27)	1.407(18)

Tableau A. 2 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_2(2\text{-Cl-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PCl}_3\text{Re}$).

O(1)-Re(1)-O(2)	163.2(3)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(9)
O(1)-Re(1)-N(1)	93.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.4(1)
O(2)-Re(1)-N(1)	76.2(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(1)
O(1)-Re(1)-Cl(2)	102.3(3)	C(5)-C(6)-C(1)	119.5(9)
O(2)-Re(1)-Cl(2)	89.53(19)	C(12)-C(7)-C(8)	120.5(9)
N(1)-Re(1)-Cl(2)	164.0(2)	C(12)-C(7)-P(1)	117.7(7)
O(1)-Re(1)-Cl(1)	100.0(3)	C(8)-C(7)-P(1)	121.6(7)
O(2)-Re(1)-Cl(1)	92.49(18)	C(9)-C(8)-C(7)	119.9(1)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	87.1(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.30(11)
Cl(2)-Re(1)-Cl(1)	86.42(10)	C(11)-C(10)-C(9)	120.10(12)
O(1)-Re(1)-P(1)	86.3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120.80(11)
O(2)-Re(1)-P(1)	81.09(17)	C(7)-C(12)-C(11)	118.4(1)
N(1)-Re(1)-P(1)	91.3(2)	C(18)-C(13)-C(14)	120.0(9)
Cl(2)-Re(1)-P(1)	93.49(8)	C(18)-C(13)-P(1)	123.6(8)
Cl(1)-Re(1)-P(1)	173.58(8)	C(14)-C(13)-P(1)	116.3(7)
C(13)-P(1)-C(7)	105.0(4)	C(13)-C(14)-C(15)	118.9(1)
C(13)-P(1)-C(1)	101.3(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(1)
C(7)-P(1)-C(1)	107.0(4)	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(9)
C(13)-P(1)-Re(1)	112.5(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121.5(1)
C(7)-P(1)-Re(1)	111.7(3)	C(13)-C(18)-C(17)	119.6(1)
C(1)-P(1)-Re(1)	118.2(3)	O(2)-C(19)-C(20)	124.6(8)
C(19)-O(2)-Re(1)	118.7(5)	O(2)-C(19)-C(24)	116.9(7)
C(27)-N(1)-C(24)	116.9(9)	C(20)-C(19)-C(24)	118.5(8)
C(27)-N(1)-Re(1)	131.1(8)	C(19)-C(20)-C(21)	119.7(9)
C(24)-N(1)-Re(1)	112.0(6)	C(22)-C(21)-C(20)	121.6(9)
C(2)-C(1)-C(6)	120.9(8)	C(21)-C(22)-C(23)	121.1(9)
C(2)-C(1)-P(1)	120.5(7)	C(22)-C(23)-C(25)	128.10(11)
C(6)-C(1)-P(1)	118.3(6)	C(22)-C(23)-C(24)	117.2(1)
C(1)-C(2)-C(3)	118.5(9)	C(25)-C(23)-C(24)	114.7(1)
N(1)-C(24)-C(19)	114.6(7)	C(25)-C(26)-C(27)	119.4(1)
N(1)-C(24)-C(23)	123.6(8)	N(1)-C(27)-C(26)	122.90(11)
C(19)-C(24)-C(23)	121.7(8)	N(1)-C(27)-Cl(3)	118.8(9)
C(26)-C(25)-C(23)	122.30(12)	C(26)-C(27)-Cl(3)	118.3(8)

Tableau A. 3 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{PCl}_2\text{Br}_2\text{Re}$).

Re-O(1)	1.671(4)	C(7)-C(8)	1.412(9)
Re-O(2)	2.021(4)	C(8)-C(9)	1.353(9)
Re-N	2.130(6)	C(11)-C(16)	1.378(10)
Re-Cl(2)	2.327(2)	C(11)-C(12)	1.397(10)
Re-Cl(1)	2.3713(17)	C(12)-C(13)	1.370(11)
Re-P	2.4686(18)	C(13)-C(14)	1.382(13)
Br(1)-C(9)	1.886(7)	C(14)-C(15)	1.363(13)
Br(2)-C(7)	1.871(7)	C(15)-C(16)	1.393(11)
P-C(31)	1.805(6)	C(21)-C(22)	1.386(9)
P-C(21)	1.816(7)	C(21)-C(26)	1.389(9)
P-C(11)	1.823(7)	C(22)-C(23)	1.407(10)
O(2)-C(6)	1.328(7)	C(23)-C(24)	1.356(11)
N-C(1)	1.338(8)	C(24)-C(25)	1.35(1)
N-C(5)	1.378(8)	C(25)-C(26)	1.403(10)
C(1)-C(2)	1.392(10)	C(31)-C(32)	1.389(8)
C(2)-C(3)	1.374(10)	C(31)-C(36)	1.399(8)
C(3)-C(4)	1.411(9)	C(32)-C(33)	1.367(9)
C(4)-C(5)	1.402(9)	C(33)-C(34)	1.403(9)
C(4)-C(9)	1.424(9)	C(34)-C(35)	1.366(10)
C(5)-C(6)	1.403(8)	C(35)-C(36)	1.392(9)
C(6)-C(7)	1.388(8)		

Tableau A. 4 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_2(5,7\text{-Br}_2\text{-qn})(\text{PPh}_3)$
 $(\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{PCL}_2\text{Br}_2\text{Re})$.

O(1)-Re-O(2)	168.92(6)	C(5)-C(4)-C(9)	116.0(6)
O(1)-Re-N	86.7(2)	C(3)-C(4)-C(9)	126.4(7)
O(2)-Re-N	75.46(18)	N-C(5)-C(4)	123.0(6)
O(1)-Re-Cl(2)	105.67(17)	N-C(5)-C(6)	113.1(6)
O(2)-Re-Cl(2)	92.79(13)	C(4)-C(5)-C(6)	123.8(6)
N-Re-Cl(2)	167.15(14)	O(2)-C(6)-C(7)	125.6(6)
O(1)-Re-Cl(1)	99.78(16)	O(2)-C(6)-C(5)	116.6(5)
O(2)-Re-Cl(1)	87.24(13)	C(7)-C(6)-C(5)	117.8(6)
N-Re-Cl(1)	84.76(14)	C(6)-C(7)-C(8)	119.5(6)
CL2-Re-Cl(1)	89.59(7)	C(6)-C(7)-Br(2)	119.9(5)
O(1)-Re-P	91.18(16)	C(8)-C(7)-Br(2)	120.6(5)
O(2)-Re-P	81.86(13)	C(9)-C(8)-C(7)	121.8(6)
N-Re-P	94.35(14)	C(8)-C(9)-C(4)	121.0(6)
Cl(2)-Re-P	88.98(7)	C(8)-C(9)-Br(1)	119.8(5)
Cl(1)-Re-P	168.92(6)	C(4)-C(9)-Br(1)	119.2(5)
C(31)-P-C(21)	105.2(3)	C(16)-C(11)-C(12)	119.6(7)
C(31)-P-C(11)	107.4(3)	C(16)-C(11)-P	121.0(6)
C(21)-P-C(11)	105.8(3)	C(12)-C(11)-P	119.3(6)
C(31)-P-Re	109.0(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(8)
C(21)-P-Re	112.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.1(9)
C(11)-P-Re	116.2(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(8)
C(6)-O(2)-Re	119.4(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.3(9)
C(1)-N-C(5)	117.4(6)	C(11)-C(16)-C(15)	119.0(8)
C(1)-N-Re	127.2(5)	C(22)-C(21)-C(26)	119.2(7)
C(5)-N-Re	115.4(4)	C(22)-C(21)-P	119.2(5)
N-C(1)-C(2)	122.8(6)	C(26)-C(21)-P	121.6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(6)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(7)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(8)
C(5)-C(4)-C(3)	117.6(6)	C(25)-C(24)-C(23)	121.2(7)
C(24)-C(25)-C(26)	119.7(7)	C(33)-C(32)-C(31)	121.0(6)
C(21)-C(26)-C(25)	120.2(7)	C(32)-C(33)-C(34)	120.1(7)
C(32)-C(31)-C(36)	119.0(6)	C(35)-C(34)-C(33)	119.3(7)
C(32)-C(31)-P	119.2(5)	C(34)-C(35)-C(36)	121.1(7)
C(36)-C(31)-P	120.9(5)	C(35)-C(36)-C(31)	119.5(7)

Tableau A. 5 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4}\cdot(\text{CHCl}_3)_{0,6}$.

Re-O(1)	1.712(5)	C(34)-C(35)	1.376(15)
Re-O(2)	1.874(5)	C(35)-C(36)	1.400(12)
Re-P(1)	2.4244(17)	C(21)-C(26)	1.374(11)
Re-P(2)	2.4345(18)	C(21)-C(22)	1.407(11)
Re-Cl(12)	2.4385(17)	C(22)-C(23)	1.363(12)
Re-Cl(11)	2.4492(18)	C(23)-C(24)	1.374(15)
P(2)-C(31)	1.815(7)	C(24)-C(25)	1.371(14)
P(2)-C(41)	1.827(8)	C(25)-C(26)	1.393(12)
P(2)-C(2)	1.833(7)	C(11)-C(12)	1.370(11)
P(1)-C(21)	1.806(8)	C(11)-C(16)	1.373(12)
P(1)-C(11)	1.813(8)	C(16)-C(15)	1.379(14)
P(1)-C(1)	1.839(8)	C(15)-C(14)	1.383(16)
O(2)-C(3)	1.391(9)	C(14)-C(13)	1.349(15)
C(41)-C(42)	1.376(11)	C(13)-C(12)	1.389(13)
C(41)-C(46)	1.376(11)	C(2)-C(1)	1.528(10)
C(46)-C(45)	1.375(12)	C(90)-Cl(30)	1.60(2)
C(45)-C(44)	1.390(14)	C(90)-Cl(70)	1.64(2)
C(44)-C(43)	1.347(14)	C(90)-Cl(80)	1.65(3)
C(43)-C(42)	1.403(13)	C(90)-Cl(50)	1.67(2)
C(31)-C(36)	1.363(11)	C(90)-Cl(20)	1.735(17)
C(31)-C(32)	1.391(12)	C(90)-Cl(60)	1.77(2)
C(32)-C(33)	1.375(14)	C(90)-Cl(40)	1.99(2)
C(33)-C(34)	1.398(16)		

Tableau A. 6 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{dppe})\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,4}\text{-(CHCl}_3)_{0,6}$.

O(1)-Re-O(2)	172.3(2)	C(46)-C(45)-C(44)	119.4(9)
O(1)-Re-P(1)	88.18(18)	C(43)-C(44)-C(45)	120.7(8)
O(2)-Re-P(1)	85.92(16)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(9)
O(1)-Re-P(2)	87.38(18)	C(41)-C(42)-C(43)	119.7(9)
O(2)-Re-P(2)	87.01(16)	C(36)-C(31)-C(32)	119.2(8)
P(1)-Re-P(2)	82.99(6)	C(36)-C(31)-P(2)	122.0(6)
O(1)-Re-Cl(12)	95.23(18)	C(32)-C(31)-P(2)	118.8(7)
O(2)-Re-Cl(12)	90.53(16)	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(1)
P(1)-Re-Cl(12)	176.18(6)	C(32)-C(33)-C(34)	120.1(1)
P(2)-Re-Cl(12)	95.42(6)	C(35)-C(34)-C(33)	118.9(9)
O(1)-Re-Cl(11)	94.84(18)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(9)
O(2)-Re-Cl(11)	90.54(16)	C(31)-C(36)-C(35)	120.5(9)
P(1)-Re-Cl(11)	94.58(6)	C(26)-C(21)-C(22)	118.8(7)
P(2)-Re-Cl(11)	176.66(6)	C(26)-C(21)-P(1)	123.3(6)
Cl(12)-Re-Cl(11)	86.86(7)	C(22)-C(21)-P(1)	117.7(6)
C(31)-P(2)-C(41)	104.5(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(9)
C(31)-P(2)-C(2)	105.6(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.4(9)
C(41)-P(2)-C(2)	107.3(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(9)
C(31)-P(2)-Re	119.3(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.8(9)
C(41)-P(2)-Re	113.1(2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.4(8)
C(2)-P(2)-Re	106.2(2)	C(12)-C(11)-C(16)	118.9(8)
C(21)-P(1)-C(11)	102.9(4)	C(12)-C(11)-P(1)	122.8(6)
C(21)-P(1)-C(1)	105.6(4)	C(16)-C(11)-P(1)	118.2(7)
C(11)-P(1)-C(1)	107.2(4)	C(11)-C(16)-C(15)	120.8(1)
C(21)-P(1)-Re	119.4(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.10(11)
C(11)-P(1)-Re	114.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.9(1)
C(1)-P(1)-Re	106.7(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.4(1)
C(3)-O(2)-Re	167.9(6)	C(11)-C(12)-C(13)	119.9(9)
C(42)-C(41)-C(46)	119.7(8)	C(1)-C(2)-P(2)	110.7(5)
C(42)-C(41)-P(2)	123.6(7)	C(2)-C(1)-P(1)	109.9(5)
C(46)-C(41)-P(2)	116.7(6)	Cl(30)-C(90)-Cl(70)	70.1(1)
C(45)-C(46)-C(41)	120.6(8)	Cl(30)-C(90)-Cl(80)	82.40(14)

Tableau A.6 : Suite

Cl(70)-C(90)-Cl(80)	126.30(12)	Cl(60)-C(90)-Cl(40)	91.90(11)
Cl(30)-C(90)-Cl(50)	105.60(12)	Cl(80)-Cl(20)-C(90)	70.90(18)
Cl(70)-C(90)-Cl(50)	36.6(8)	Cl(60)-Cl(30)-C(90)	78.60(13)
Cl(80)-C(90)-Cl(50)	124.60(13)	C(90)-Cl(30)-Cl(70)	55.8(9)
Cl(30)-C(90)-Cl(20)	107.60(11)	C(90)-Cl(30)-C(80)	49.7(1)
Cl(70)-C(90)-Cl(20)	131.5(1)	Cl(50)-Cl(40)-C(90)	55.30(13)
Cl(80)-C(90)-Cl(20)	25.5(9)	Cl(70)-Cl(40)-C(90)	50.3(7)
Cl(50)-C(90)-Cl(20)	111.80(12)	Cl(40)-Cl(50)-C(90)	101.00(17)
Cl(30)-C(90)-Cl(60)	38.6(7)	Cl(70)-Cl(50)-C(90)	70.00(13)
Cl(70)-C(90)-Cl(60)	32.0(7)	C(90)-Cl(50)-Cl(60)	58.1(9)
Cl(80)-C(90)-Cl(60)	111.80(14)	Cl(70)-Cl(60)-C(90)	66.50(15)
Cl(50)-C(90)-Cl(60)	68.50(11)	Cl(30)-Cl(60)-C(90)	62.80(12)
Cl(20)-C(90)-Cl(60)	131.4(1)	C(90)-Cl(60)-Cl(50)	53.4(9)
Cl(30)-C(90)-Cl(40)	127.50(11)	Cl(60)-C(70)-C(90)	81.50(16)
Cl(70)-C(90)-Cl(40)	60.2(9)	Cl(50)-Cl(70)-C(90)	73.40(13)
Cl(80)-C(90)-Cl(40)	113.40(13)	C(90)-Cl(70)-Cl(40)	69.5(1)
Cl(50)-C(90)-Cl(40)	23.7(7)	C(90)-Cl(70)-Cl(30)	54.0(9)
Cl(20)-C(90)-Cl(40)	93.8(9)	C(90)-Cl(80)-Cl(30)	47.9(9)

Tableau A. 7 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

Re(1)-O(1)	1.674(4)	C(31)-C(36)	1.386(8)
Re(1)-Cl(3)	2.3844(16)	C(31)-C(32)	1.388(8)
Re(1)-Cl(2)	2.3866(15)	C(41)-C(42)	1.385(8)
Re(1)-Cl(1)	2.4188(16)	C(41)-C(46)	1.387(9)
Re(1)-P(2)	2.4258(15)	C(32)-C(33)	1.371(8)
Re(1)-P(1)	2.4360(14)	C(46)-C(45)	1.41(1)
P(2)-C(41)	1.809(6)	C(16)-C(15)	1.378(9)
P(2)-C(2)	1.811(5)	C(24)-C(23)	1.356(12)
P(2)-C(31)	1.824(6)	C(24)-C(25)	1.363(11)
P(1)-C(1)	1.799(6)	C(22)-C(23)	1.395(9)
P(1)-C(11)	1.814(6)	C(1)-C(2)	1.332(7)
P(1)-C(21)	1.820(5)	C(26)-C(25)	1.399(9)
C(11)-C(12)	1.380(8)	C(42)-C(43)	1.372(9)
C(11)-C(16)	1.381(8)	C(35)-C(34)	1.347(11)
C(14)-C(15)	1.367(10)	C(35)-C(36)	1.395(9)
C(14)-C(13)	1.367(10)	C(34)-C(33)	1.387(10)
C(21)-C(22)	1.359(8)	C(44)-C(43)	1.372(12)
C(21)-C(26)	1.383(9)	C(44)-C(45)	1.377(12)
C(12)-C(13)	1.371(9)		

Tableau A. 8 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}_3(\text{dppen})$.

O(1)-Re(1)-Cl(3)	102.78(15)	C(22)-C(21)-C(26)	119.4(6)
O(1)-Re(1)-Cl(2)	101.32(14)	C(22)-C(21)-P(1)	120.8(5)
Cl(3)-Re(1)-Cl(2)	86.48(7)	C(26)-C(21)-P(1)	119.8(5)
O(1)-Re(1)-Cl(1)	164.09(14)	C(13)-C(12)-C(11)	121.2(6)
Cl(3)-Re(1)-Cl(1)	89.49(6)	C(36)-C(31)-C(32)	118.8(6)
Cl(2)-Re(1)-C(1)	89.37(6)	C(36)-C(31)-P(2)	119.7(5)
O(1)-Re(1)-P(2)	90.04(14)	C(32)-C(31)-P(2)	121.5(5)
Cl(3)-Re(1)-P(2)	93.71(6)	C(42)-C(41)-C(46)	119.1(6)
Cl(2)-Re(1)-P(2)	168.32(5)	C(42)-C(41)-P(2)	120.7(5)
Cl(1)-Re(1)-P(2)	78.96(5)	C(46)-C(41)-P(2)	120.2(5)
O(1)-Re(1)-P(1)	89.26(15)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(6)
Cl(3)-Re(1)-P(1)	167.28(6)	C(41)-C(46)-C(45)	119.7(7)
Cl(2)-Re(1)-P(1)	95.28(6)	C(15)-C(16)-C(11)	120.9(6)
Cl(1)-Re(1)-P(1)	77.94(5)	C(23)-C(24)-C(25)	119.5(7)
P(2)-Re(1)-P(1)	82.04(5)	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(7)
C(41)-P(2)-C(2)	105.2(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.3(6)
C(41)-P(2)-C(31)	107.9(2)	C(2)-C(1)-P(1)	122.0(4)
C(2)-P(2)-C(31)	103.6(3)	C(21)-C(26)-C(25)	119.4(7)
C(41)-P(2)-Re(1)	119.75(19)	C(43)-C(42)-C(41)	120.7(7)
C(2)-P(2)-Re(1)	107.65(18)	C(34)-C(35)-C(36)	121.6(6)
C(31)-P(2)-Re(1)	111.31(19)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(7)
C(1)-P(1)-C(11)	102.9(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(7)
C(1)-P(1)-C(21)	106.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(7)
C(11)-P(1)-C(21)	108.3(2)	C(35)-C(34)-C(33)	119.1(6)
C(1)-P(1)-Re(1)	106.82(18)	C(31)-C(36)-C(35)	119.4(6)
C(11)-P(1)-Re(1)	112.00(18)	C(1)-C(2)-P(2)	120.0(4)
C(21)-P(1)-Re(1)	119.17(19)	C(43)-C(44)-C(45)	119.8(7)
C(12)-C(11)-C(16)	117.8(6)	C(42)-C(43)-C(44)	120.9(8)
C(12)-C(11)-P(1)	121.1(5)	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(7)
C(16)-C(11)-P(1)	121.2(5)	C(32)-C(33)-C(34)	120.6(7)
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(6)		

Tableau A. 9 : Distances (Å) trouvées pour la première molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).

Re(1)-O(1)	1.681(3)	C(3)-C(8)	1.386(5)
Re(1)-O(2)	2.008(3)	C(3)-C(4)	1.401(5)
Re(1)-O(3)	2.026(2)	C(6)-C(5)	1.389(6)
Re(1)-P(1)	2.4390(9)	C(6)-C(7)	1.389(6)
Re(1)-P(2)	2.4486(9)	C(8)-C(7)	1.390(5)
Re(1)-Cl(1)	2.4666(8)	C(9)-C(14)	1.399(5)
Cl(2)-C(28)	1.722(4)	C(15)-C(16)	1.380(6)
P(2)-C(9)	1.813(4)	C(15)-C(20)	1.393(6)
P(2)-C(3)	1.826(4)	C(13)-C(12)	1.385(6)
P(2)-C(2)	1.832(4)	C(13)-C(14)	1.395(5)
Cl(5)-C(31)	1.725(4)	C(27)-C(28)	1.385(5)
P(1)-C(21)	1.814(4)	C(23)-C(22)	1.381(6)
P(1)-C(15)	1.820(4)	C(23)-C(24)	1.386(6)
P(1)-C(1)	1.852(4)	C(4)-C(5)	1.390(5)
Cl(3)-C(29)	1.728(4)	C(29)-C(30)	1.386(6)
Cl(4)-C(30)	1.721(4)	C(29)-C(28)	1.409(5)
O(3)-C(27)	1.348(4)	C(30)-C(31)	1.405(5)
O(2)-C(32)	1.350(4)	C(26)-C(25)	1.395(5)
C(21)-C(26)	1.387(5)	C(11)-C(12)	1.393(6)
C(21)-C(22)	1.394(5)	C(25)-C(24)	1.391(6)
C(1)-C(2)	1.533(5)	C(18)-C(17)	1.384(7)
C(10)-C(9)	1.384(5)	C(18)-C(19)	1.404(7)
C(10)-C(11)	1.399(5)	C(16)-C(17)	1.397(6)
C(32)-C(31)	1.384(5)	C(19)-C(20)	1.389(5)
C(32)-C(27)	1.393(5)		

Tableau A. 10 : Angles (deg) pour la première molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).

O(1)-Re(1)-O(2)	103.57(11)	C(22)-C(21)-P(1)	119.2(3)
O(1)-Re(1)-O(3)	104.76(11)	C(2)-C(1)-P(1)	114.8(3)
O(2)-Re(1)-O(3)	79.95(10)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(4)
O(1)-Re(1)-P(1)	91.82(9)	O(2)-C(32)-C(31)	122.7(3)
O(2)-Re(1)-P(1)	96.18(8)	O(2)-C(32)-C(27)	116.4(3)
O(3)-Re(1)-P(1)	163.42(8)	C(31)-C(32)-C(27)	120.9(4)
O(1)-Re(1)-P(2)	88.96(9)	C(8)-C(3)-C(4)	119.1(3)
O(2)-Re(1)-P(2)	166.83(8)	C(8)-C(3)-P(2)	119.1(3)
O(3)-Re(1)-P(2)	101.00(8)	C(4)-C(3)-P(2)	121.8(3)
P(1)-Re(1)-P(2)	79.15(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119.6(4)
O(1)-Re(1)-Cl(1)	167.05(9)	C(3)-C(8)-C(7)	120.5(4)
O(2)-Re(1)-Cl(1)	86.73(8)	C(10)-C(9)-C(14)	120.3(4)
O(3)-Re(1)-Cl(1)	84.56(8)	C(10)-C(9)-P(2)	120.0(3)
P(1)-Re(1)-Cl(1)	79.11(3)	C(14)-C(9)-P(2)	119.6(3)
P(2)-Re(1)-Cl(1)	80.31(3)	C(16)-C(15)-C(20)	120.0(4)
C(9)-P(2)-C(3)	105.56(17)	C(16)-C(15)-P(1)	124.0(3)
C(9)-P(2)-C(2)	104.71(17)	C(20)-C(15)-P(1)	115.9(3)
C(3)-P(2)-C(2)	106.07(18)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6(4)
C(9)-P(2)-Re(1)	121.00(13)	O(3)-C(27)-C(28)	123.5(3)
C(3)-P(2)-Re(1)	110.72(12)	O(3)-C(27)-C(32)	116.4(3)
C(2)-P(2)-Re(1)	107.77(12)	C(28)-C(27)-C(32)	120.1(3)
C(21)-P(1)-C(15)	100.93(16)	C(22)-C(23)-C(24)	119.7(4)
C(21)-P(1)-C(1)	105.20(18)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(4)
C(15)-P(1)-C(1)	108.51(18)	C(30)-C(29)-C(28)	120.3(3)
C(21)-P(1)-Re(1)	120.16(13)	C(30)-C(29)-Cl(3)	120.3(3)
C(15)-P(1)-Re(1)	110.51(12)	C(28)-C(29)-Cl(3)	119.4(3)
C(1)-P(1)-Re(1)	110.69(12)	C(29)-C(30)-C(31)	119.9(4)
C(27)-O(3)-Re(1)	113.2(2)	C(29)-C(30)-Cl(4)	120.3(3)
C(32)-O(2)-Re(1)	113.8(2)	C(31)-C(30)-Cl(4)	119.8(3)
C(26)-C(21)-C(22)	120.1(3)	C(21)-C(26)-C(25)	119.6(4)
C(26)-C(21)-P(1)	120.6(3)	C(32)-C(31)-C(30)	119.4(4)
C(32)-C(31)-Cl(5)	119.1(3)	C(1)-C(2)-P(2)	113.6(3)

Tableau A. 10 : Suite

C(30)-C(31)-Cl(5)	121.5(3)	C(13)-C(14)-C(9)	119.1(4)
C(27)-C(28)-C(29)	119.4(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(4)
C(27)-C(28)-Cl(2)	119.2(3)	C(17)-C(18)-C(19)	120.2(4)
C(29)-C(28)-Cl(2)	121.4(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.3(4)
C(12)-C(11)-C(10)	119.2(4)	C(6)-C(7)-C(8)	120.3(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.8(4)	C(20)-C(19)-C(18)	119.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.4(4)	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(4)		

Tableau A. 11 : Distances (Å) trouvées pour la deuxième molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).

Re(2)-O(4)	1.683(3)	C(53)-C(54)	1.394(5)
Re(2)-O(5)	2.011(2)	C(51)-C(50)	1.396(6)
Re(2)-O(6)	2.016(2)	C(58)-C(57)	1.391(6)
Re(2)-P(4)	2.4290(9)	C(57)-C(56)	1.400(6)
Re(2)-P(3)	2.4481(9)	C(64)-C(63)	1.386(5)
Re(2)-Cl(6)	2.4481(9)	C(50)-C(49)	1.396(6)
P(3)-C(47)	1.820(4)	C(34)-C(33)	1.537(5)
P(3)-C(53)	1.820(4)	C(36)-C(37)	1.386(6)
P(3)-C(34)	1.853(4)	C(45)-C(44)	1.380(6)
P(4)-C(35)	1.812(4)	C(45)-C(46)	1.388(5)
P(4)-C(41)	1.820(4)	C(54)-C(55)	1.382(6)
P(4)-C(33)	1.836(4)	C(56)-C(55)	1.391(7)
O(6)-C(64)	1.349(4)	C(37)-C(38)	1.380(7)
O(5)-C(59)	1.340(5)	C(44)-C(43)	1.382(7)
C(35)-C(36)	1.392(6)	C(38)-C(39)	1.383(7)
C(35)-C(40)	1.401(5)	C(43)-C(42)	1.381(6)
C(48)-C(49)	1.380(5)	C(40)-C(39)	1.388(6)
C(48)-C(47)	1.406(5)	Cl(10)-C(63)	1.725(4)
C(41)-C(46)	1.395(6)	Cl(9)-C(62)	1.736(4)
C(41)-C(42)	1.399(5)	Cl(8)-C(61)	1.723(4)
C(59)-C(60)	1.393(5)	Cl(7)-C(60)	1.725(4)
C(59)-C(64)	1.396(5)	C(61)-C(62)	1.372(6)
C(52)-C(51)	1.374(5)	C(61)-C(60)	1.400(6)
C(52)-C(47)	1.408(5)	C(62)-C(63)	1.407(5)
C(53)-C(58)	1.391(6)		

Tableau A. 12 : Angles (deg) pour la deuxième molécule indépendante du composé $\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{tccat})$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).

O(4)-Re(2)-O(5)	105.36(11)	C(40)-C(35)-P(4)	117.0(3)
O(4)-Re(2)-O(6)	105.66(11)	C(49)-C(48)-C(47)	120.3(4)
O(5)-Re(2)-O(6)	80.24(10)	C(46)-C(41)-C(42)	119.5(4)
O(4)-Re(2)-P(4)	90.49(9)	C(46)-C(41)-P(4)	121.6(3)
O(5)-Re(2)-P(4)	95.86(8)	C(42)-C(41)-P(4)	118.9(3)
O(6)-Re(2)-P(4)	163.84(8)	O(5)-C(59)-C(60)	123.0(3)
O(4)-Re(2)-P(3)	87.15(9)	O(5)-C(59)-C(64)	116.7(3)
O(5)-Re(2)-P(3)	167.43(8)	C(60)-C(59)-C(64)	120.3(3)
O(6)-Re(2)-P(3)	97.83(7)	C(51)-C(52)-C(47)	120.0(4)
P(4)-Re(2)-P(3)	82.54(3)	C(58)-C(53)-C(54)	120.0(4)
O(4)-Re(2)-Cl(6)	163.65(8)	C(58)-C(53)-P(3)	118.8(3)
O(5)-Re(2)-Cl(6)	87.46(8)	C(54)-C(53)-P(3)	120.7(3)
O(6)-Re(2)-Cl(6)	86.23(8)	C(52)-C(51)-C(50)	120.7(4)
P(4)-Re(2)-Cl(6)	77.91(3)	C(53)-C(58)-C(57)	120.2(4)
P(3)-Re(2)-Cl(6)	80.01(3)	C(58)-C(57)-C(56)	119.5(4)
C(47)-P(3)-C(53)	103.25(17)	O(6)-C(64)-C(63)	123.6(3)
C(47)-P(3)-C(34)	105.94(18)	O(6)-C(64)-C(59)	116.2(3)
C(53)-P(3)-C(34)	108.22(18)	C(63)-C(64)-C(59)	120.2(3)
C(47)-P(3)-Re(2)	111.22(11)	C(49)-C(50)-C(51)	119.6(4)
C(53)-P(3)-Re(2)	119.57(13)	C(48)-C(47)-C(52)	119.1(3)
C(34)-P(3)-Re(2)	107.83(12)	C(48)-C(47)-P(3)	121.2(3)
C(35)-P(4)-C(41)	103.24(18)	C(52)-C(47)-P(3)	119.5(3)
C(35)-P(4)-C(33)	107.07(18)	C(33)-C(34)-P(3)	112.8(3)
C(41)-P(4)-C(33)	106.66(17)	C(37)-C(36)-C(35)	119.6(4)
C(35)-P(4)-Re(2)	111.62(13)	C(44)-C(45)-C(46)	120.6(4)
C(41)-P(4)-Re(2)	120.08(13)	C(55)-C(54)-C(53)	120.1(4)
C(33)-P(4)-Re(2)	107.45(12)	C(55)-C(56)-C(57)	120.0(4)
C(64)-O(6)-Re(2)	112.9(2)	C(45)-C(46)-C(41)	119.5(4)
C(59)-O(5)-Re(2)	113.2(2)	C(38)-C(37)-C(36)	120.8(4)
C(36)-C(35)-C(40)	119.4(4)	C(45)-C(44)-C(43)	120.1(4)
C(36)-C(35)-P(4)	123.5(3)	C(37)-C(38)-C(39)	120.1(4)
C(54)-C(55)-C(56)	120.1(4)	C(63)-C(62)-Cl(9)	118.7(3)

Tableau A.12 : Suite

C(42)-C(43)-C(44)	120.1(4)	C(64)-C(63)-C(62)	119.3(3)
C(48)-C(49)-C(50)	120.2(4)	C(64)-C(63)-Cl(10)	118.5(3)
C(39)-C(40)-C(35)	120.2(4)	C(62)-C(63)-Cl(10)	122.2(3)
C(38)-C(39)-C(40)	119.8(4)	C(19)-C(20)-C(15)	120.4(4)
C(62)-C(61)-C(60)	120.2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(4)
C(62)-C(61)-Cl(8)	120.1(3)	C(59)-C(60)-C(61)	119.4(4)
C(60)-C(61)-Cl(8)	119.7(3)	C(59)-C(60)-Cl(7)	118.9(3)
C(34)-C(33)-P(4)	110.6(2)	C(61)-C(60)-Cl(7)	121.7(3)
C(61)-C(62)-C(63)	120.6(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(4)
C(61)-C(62)-Cl(9)	120.6(3)		

Tableau A. 13 : Distances (Å) trouvées pour le composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$
($\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).

Re-O(1)	1.797(4)	C(31)-C(32)	1.378(7)
Re-O(2)	2.000(3)	C(31)-C(36)	1.401(7)
Re-O(3)	2.087(3)	C(32)-C(33)	1.380(8)
Re-Cl(1)	2.3170(16)	C(33)-C(34)	1.370(10)
Re-P(1)	2.5035(14)	C(34)-C(35)	1.366(10)
Re-P(2)	2.5104(15)	C(35)-C(36)	1.376(8)
Cl(2)-C(72)	1.726(5)	C(41)-C(46)	1.383(7)
Cl(3)-C(73)	1.721(5)	C(41)-C(42)	1.390(7)
Cl(4)-C(74)	1.716(5)	C(42)-C(43)	1.382(8)
Cl(5)-C(75)	1.721(5)	C(43)-C(44)	1.362(10)
P(1)-C(31)	1.809(4)	C(44)-C(45)	1.363(10)
P(1)-C(11)	1.820(5)	C(45)-C(46)	1.382(8)
P(1)-C(21)	1.831(5)	C(51)-C(52)	1.386(7)
P(2)-C(51)	1.812(5)	C(51)-C(56)	1.400(7)
P(2)-C(41)	1.826(5)	C(52)-C(53)	1.387(8)
P(2)-C(61)	1.828(5)	C(53)-C(54)	1.382(9)
O(2)-C(71)	1.325(5)	C(54)-C(55)	1.350(10)
O(3)-C(76)	1.309(5)	C(55)-C(56)	1.380(9)
C(11)-C(16)	1.378(7)	C(61)-C(66)	1.371(8)
C(11)-C(12)	1.388(8)	C(61)-C(62)	1.402(8)
C(12)-C(13)	1.380(8)	C(62)-C(63)	1.401(9)
C(13)-C(14)	1.374(10)	C(63)-C(64)	1.352(13)
C(14)-C(15)	1.368(9)	C(64)-C(65)	1.377(12)
C(15)-C(16)	1.388(7)	C(65)-C(66)	1.388(8)
C(21)-C(26)	1.376(7)	C(71)-C(72)	1.366(6)
C(21)-C(22)	1.390(6)	C(71)-C(76)	1.424(7)
C(22)-C(23)	1.389(8)	C(72)-C(73)	1.395(7)
C(23)-C(24)	1.349(8)	C(73)-C(74)	1.402(8)
C(24)-C(25)	1.384(8)	C(74)-C(75)	1.404(7)
C(25)-C(26)	1.389(7)	C(75)-C(76)	1.384(6)

Tableau A. 14 : Angles (deg) trouvés pour le composé $\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tccat})$
($\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$).

O(1)-Re-O(2)	167.08(13)	C(12)-C(11)-P(1)	119.0(4)
O(1)-Re-O(3)	90.43(13)	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(6)
O(2)-Re-O(3)	76.68(12)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4(6)
O(1)-Re-Cl(1)	105.12(11)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(5)
O(2)-Re-Cl(1)	87.78(10)	C(14)-C(15)-C(16)	120.6(5)
O(3)-Re-Cl(1)	164.41(9)	C(11)-C(16)-C(15)	120.0(5)
O(1)-Re-P(1)	91.61(11)	C(26)-C(21)-C(22)	119.4(4)
O(2)-Re-P(1)	88.05(10)	C(26)-C(21)-P(1)	124.7(4)
O(3)-Re-P(1)	92.38(10)	C(22)-C(21)-P(1)	115.9(3)
Cl(1)-Re-P(1)	88.31(5)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(5)
O(1)-Re-P(2)	90.28(11)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(5)
O(2)-Re-P(2)	90.81(10)	C(23)-C(24)-C(25)	119.8(5)
O(3)-Re-P(2)	90.75(10)	C(24)-C(25)-C(26)	120.5(5)
Cl(1)-Re-P(2)	88.16(6)	C(21)-C(26)-C(25)	119.7(5)
P(1)-Re-P(2)	176.33(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.9(5)
C(31)-P(1)-C(11)	103.8(2)	C(32)-C(31)-P(1)	120.2(4)
C(31)-P(1)-C(21)	108.8(2)	C(36)-C(31)-P(1)	120.8(4)
C(11)-P(1)-C(21)	101.8(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.6(6)
C(31)-P(1)-Re	112.31(15)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(6)
C(11)-P(1)-Re	119.15(16)	C(35)-C(34)-C(33)	120.2(5)
C(21)-P(1)-Re	110.08(15)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(6)
C(51)-P(2)-C(41)	105.0(2)	C(35)-C(36)-C(31)	119.5(5)
C(51)-P(2)-C(61)	107.0(2)	C(46)-C(41)-C(42)	118.8(5)
C(41)-P(2)-C(61)	105.7(2)	C(46)-C(41)-P(2)	122.1(4)
C(51)-P(2)-Re	113.24(16)	C(42)-C(41)-P(2)	119.1(4)
C(41)-P(2)-Re	115.35(16)	C(43)-C(42)-C(41)	119.6(6)
C(61)-P(2)-Re	109.90(17)	C(44)-C(43)-C(42)	120.7(6)
C(71)-O(2)-Re	118.4(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120.5(6)
C(76)-O(3)-Re	114.6(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.7(6)
C(16)-C(11)-C(12)	119.0(4)	C(45)-C(46)-C(41)	120.7(5)
C(16)-C(11)-P(1)	121.9(4)	C(52)-C(51)-C(56)	118.6(5)
C(52)-C(51)-P(2)	118.2(4)	C(72)-C(71)-C(76)	120.3(4)

Tableau A.14 : Suite

C(56)-C(51)-P(2)	123.2(4)	C(71)-C(72)-C(73)	121.0(5)
C(51)-C(52)-C(53)	120.8(5)	C(71)-C(72)-Cl(2)	118.9(4)
C(54)-C(53)-C(52)	119.5(6)	C(73)-C(72)-Cl(2)	120.2(4)
C(55)-C(54)-C(53)	120.0(6)	C(72)-C(73)-C(74)	119.2(4)
C(54)-C(55)-C(56)	121.8(6)	C(72)-C(73)-Cl(3)	120.5(4)
C(55)-C(56)-C(51)	119.3(6)	C(74)-C(73)-Cl(3)	120.3(4)
C(66)-C(61)-C(62)	119.9(5)	C(73)-C(74)-C(75)	120.3(4)
C(66)-C(61)-P(2)	121.7(4)	C(73)-C(74)-Cl(4)	120.2(4)
C(62)-C(61)-P(2)	118.4(4)	C(75)-C(74)-Cl(4)	119.5(4)
C(63)-C(62)-C(61)	118.4(7)	C(76)-C(75)-C(74)	120.0(5)
C(64)-C(63)-C(62)	121.0(8)	C(76)-C(75)-Cl(5)	118.2(4)
C(63)-C(64)-C(65)	120.7(6)	C(74)-C(75)-Cl(5)	121.8(4)
C(64)-C(65)-C(66)	119.6(7)	O(3)-C(76)-C(75)	124.5(4)
C(61)-C(66)-C(65)	120.5(7)	O(3)-C(76)-C(71)	116.1(4)
O(2)-C(71)-C(72)	125.9(4)	C(75)-C(76)-C(71)	119.3(4)
O(2)-C(71)-C(76)	113.8(4)		