

50376  
1977  
164

50376  
1977  
164

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ès-SCIENCES PHYSIQUES**

par

**Stéphane SUEUR**

Ingénieur E.N.S.C.L.

Assistant à l'E.N.S.C.L.

4-5

---

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXES MONONITROSYLES**

**DU RUTHENIUM : REACTIVITE DU NITROSYLE COORDONNE**



Soutenue le 27 juin 1977, devant la commission d'examen

MM. J. HEUBEL	}	Président
J. DEHAND		}
I. TKATCHENKO		
G. NOWOGROCKI		
M. DELHAYE	}	
J.M. LEROY		

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

#### MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>lle</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>lle</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M<sup>lle</sup> SPIK Geneviève  
M. STANKIEWICZ François  
M. STERBOUL François  
M. TAILLEZ Roger  
M. THERY Pierre  
M. TOP Gérard  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNER Georges  
M<sup>me</sup> ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Sciences Economiques  
Informatique  
Biologie  
Electronique  
Sciences Economiques  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Algèbre

*A MES PARENTS*

*A MA FEMME*

*A MA FILLE*

*Témoignage d'affection*

*Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie moléculaire et des solutions ioniques des éléments de transition du Centre de Recherche de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur G. NOWOGROCKI, Maître de Conférences à l'Université de Picardie.*

*Par sa compréhension et sa grande disponibilité il a su guider mes travaux et me communiquer son goût de la recherche. Qu'il en soit tout particulièrement remercié.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J. HEUBEL, Directeur de l'E.N.S.C.L., d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury de cette thèse.*

*Monsieur J. DEHAND, Professeur à l'Université de Strasbourg, a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire pour me permettre d'y effectuer certaines mesures. Je suis très sensible à l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'en être rapporteur.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur I. TKATCHENKO, Maître de Recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse, qui m'a fait l'honneur de rapporter ce mémoire.*

*Je remercie enfin Messieurs M. DELHAYE, Directeur de l'Institut de Spectrochimie I.R. et Raman, et J.M. LEROY, Professeur à l'E.N.S.C.L. d'avoir accepté de faire partie du Jury.*

*Je tiens en outre à exprimer ici tout le plaisir que j'ai eu à travailler avec Monsieur C. BREMARD dont l'amitié me fut d'un grand secours dans l'achèvement de ce travail.*

*Je remercie très sincèrement tous ceux sans la collaboration desquels*

*ce travail n'aurait pu être accompli:*

- . Mes camarades et amis de laboratoire*
- . Madame LEMAN qui s'est chargée avec gentillesse et compétence de la frappe de cette thèse*
- . Sans oublier toutes les personnes qui, par leur aide technique, ont participé directement ou indirectement à sa réussite.*

## INTRODUCTION

Le ruthénium est un des éléments formés au cours de la fission de l'uranium pendant son irradiation en réacteur nucléaire. Il représente 6% environ des produits de fission de l'uranium et se rencontre alors sous forme de deux isotopes radioactifs. Le premier, de nombre de masse 103, possède une période de 42 jours. Le second, de nombre de masse 106, possède une période d'un an et apparaît comme l'un des éléments les plus gênants dans le traitement de l'uranium irradié. Le procédé le plus employé actuellement (procédé PUREX) consiste en la dissolution dans l'acide nitrique des barreaux d'uranium irradié. Les solutions obtenues sont soumises à des extractions multiples pour récupérer d'une part l'uranium qui n'a pas réagi et d'autre part le plutonium formé. Au cours de ces opérations, la plupart des produits de fission sont séparés et stockés: c'est le cas en particulier de Zr, Nb, Cs, Ce, Sr, I. Une partie du ruthénium est elle aussi éliminée au cours de ce processus.

Malheureusement une fraction importante de cet élément résiste à tous ces traitements et représente environ 80% de la radioactivité rejetée par les centrales nucléaires: l'étude de son comportement radioécologique dans les eaux douces et marines fait depuis longtemps l'objet d'une attention toute particulière comme le montre la bibliographie extrêmement abondante relative à ce sujet. Le problème est encore aujourd'hui loin d'être résolu et les conclusions souvent contradictoires des auteurs montrent sa complexité.

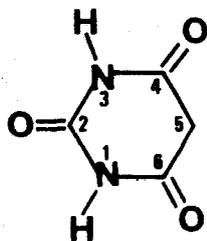
Lors de la dissolution des barreaux d'uranium dans l'acide nitrique, il se produit une forte oxydation du ruthénium avec formation du composé de valence maximum, le tétroxyde  $\text{RuO}_4$ . Celui-ci réagit par la suite avec l'oxyde d'azote  $\text{NO}$ , l'acide nitrique et les nitrites formés pour donner des complexes du nitrosylruthénium -  $\text{RuNO}$  - liés à des groupements  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

A la sortie des dissolvants et des évaporateurs, le ruthénium se présente donc sous forme de nitrato et de nitrocomplexes de  $\text{RuNO}$ . Les nitrato-complexes

relativement peu stables peuvent se transformer en présence d'ions  $\text{NO}_2^-$  en nitro-complexes. Ces derniers, beaucoup plus stables, constituent 30 à 70% du ruthénium total dans un milieu tel que  $\text{HNO}_3$  2 à 4M et  $\text{HNO}_2$   $10^{-2}$  à  $10^{-3}$ M. La température, la concentration en  $\text{HNO}_2$  et la composition des gaz de l'espace libre au-dessus de la solution fixent l'équilibre des réactions. Ces complexes une fois formés sont très difficiles à détruire et peuvent exister encore après ébullition prolongée dans l'acide nitrique concentré (\*).

Les effluents radioactifs rejetés en mer sont partiellement transformés en milieu marin en chloronitrosylcomplexes et le comportement radioécologique de ces derniers est donc du plus grand intérêt.

Certaines recherches effectuées sur des effluents synthétiques (solutions dont les concentrations des différents composants reconstituent une dissolution d'uranium du procédé PUREX) ont permis de découvrir que l'acide barbiturique pouvait être utilisé comme agent de décontamination du ruthénium radioactif.



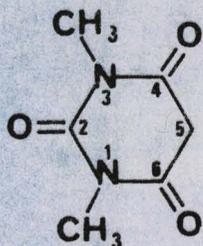
Acide Barbiturique (2,4,6trioxypyrimidine)

L'étude la plus intéressante a été réalisée par WALLACE (\*\*) et constate que les produits de la réaction entre l'acide barbiturique et les complexes de  $\text{RuNO}$  se révèlent inextractibles par le tributylphosphate à 30% dans les hydrocarbures. Ces complexes présentent donc un intérêt dans la suppression de l'extractibilité du ruthénium dans le premier cycle du procédé PUREX. La réaction est en fait assez mal connue et l'on sait seulement que plusieurs composés très colorés se forment (l'un d'eux possédant un coefficient d'absorption molaire supérieur à 20000) et qu'ils sont en grande partie anionique.

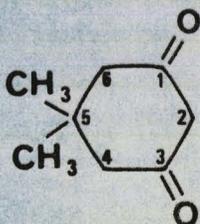
La motivation première de notre travail est donc l'élucidation des réactions de l'acide barbiturique avec les nitrocomplexes et chlorocomplexes du ruthénium nitrosyle. Ce travail nous a amené à réaliser la synthèse de nombreux composés de coordination du ruthénium dont nous avons mené l'étude systématique tant du point de vue structural que réactionnel en vue de leur application éventuelle en chimie bioinorganique et en catalyse homogène.

Le plan adopté pour la présentation de notre travail est celui qui nous est apparu comme le plus propice à la compréhension des réactions étudiées mais ne

représente pas le cheminement chronologique des études réalisées au laboratoire. En effet, les premiers résultats expérimentaux ont paru si difficiles à interpréter qu'il a été jugé nécessaire de "simplifier" le problème en recherchant des composés susceptibles de réagir de façon similaire à l'acide barbiturique mais donnant lieu à moins de réactions secondaires perturbatrices. Notre choix s'est porté sur l'acide 1,3 diméthylbarbiturique et sur la 5,5 diméthyl 1,3 cyclohexane dione (ou dimédon).



Acide 1,3 Diméthylbarbiturique



5,5 Diméthyl 1,3 cyclohexanedione

L'isolement et la caractérisation des produits de réaction ont permis d'imaginer les principaux processus réactionnels susceptibles d'y conduire. Les mécanismes élémentaires intervenant dans chacune des étapes ont ensuite été élucidés et les paramètres importants dégagés. Enfin la synthèse des résultats a abouti à l'explication complète des réactions de l'acide barbiturique sur  $\text{Na}_2\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}$  et  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$  et à la généralisation aux réactions des corps à méthylène actif sur les complexes nitrosyles.

L'exposé de nos résultats est ainsi axé sur quatre chapitres principaux marquant chacun une étape dans la compréhension du processus réactionnel global:

- I. Les trischélates oximes cétones
- II. Les composés nitrosyles
- III. Les réactions du nitrosyle coordonné
- IV. Les réactions de  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$  et  $\text{Na}_2\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}$  avec l'acide barbiturique.

\* P.G.M. BROWN, J.M.FLETCHER, A.G.WAIN. AERE C/R 2260 (1957)

\*\* R.M.WALLACE. DP. 714 (1962)

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: LES TRISCHELATES OXIMES CETONES	5
SYNTHESES ET CARACTERISATIONS	
I. Les composés tris(diméthylviolurato)ruthénate(-): $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$	10
II. Les composés tris(dihydrogénoviolorato)ruthénate(-): $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$	11
III. Les composés tris(violanurato)ruthénate(-): $\text{Ru}(\text{dmho})_3^-$	13
ETUDE STRUCTURALE	
I. Etude radiocristallographique de $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14
II. Etude spectroscopique infrarouge des composés violurato et diméthylvioluratoruthénates	19
II.1. Zone haute ( $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ )	19
II.2. Zone basse ( $650 - 100 \text{ cm}^{-1}$ )	21
III. Etude spectroscopique infrarouge de l'acide trisviolanuratoruthénique	21
IV. Etude R.M.N. des composés violurato et diméthylvioluratoruthénates	22
V. Etude R.M.N. de l'acide trisviolanuratoruthénique	23
PROTOLYSE DES TRISCHELATES	
I. Stoechiométrie et équilibres chimiques	24
I.1. Titrages de $\text{HRu}(\text{dmvi})_3$ et $\text{HRu}(\text{dmho})_3$	24
I.2. Titration de $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$	25
II. Spectroscopie électronique	30
DISCUSSION	
PARTIE EXPERIMENTALE	
I. Préparation des composés diméthylvioluratoruthénates(II)	35
II. Préparation des composés violuratoruthénates(II)	37
III. Préparation des composés violanuratoruthénates(II)	39

IV. Titrages de $\text{HRu}(\text{dmvi})_3$ , $\text{HRu}(\text{dmho})_3$ , $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$ , $\text{K}_4\text{Ru}(\text{Hvi})_3$ et $\text{Ba}_{2,5}\text{Ru}(\text{Hvi})_2(\text{vi})$	40
V. Analyse numérique	40
BIBLIOGRAPHIE	42
CHAPITRE II: LES COMPOSES NITROSYLES	44
STRUCTURE ET NATURE DE LA LIAISON METAL-NITROSYLE	45
SYNTHESES ET CARACTERISATIONS	
I. Les composés diméthylvioluratonitrosylruthénium	49
II. Les composés dihydrogénévioluratonitrosylruthénium	51
ETUDE STRUCTURALE	
I. Etude spectroscopique infrarouge des composés violurato et diméthylvioluratonitrosylruthénium	53
I.1. Zone haute ( $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ )	59
I.2. Zone basse ( $650 - 100 \text{ cm}^{-1}$ )	59
I.3. Attribution des fréquences Ru - N - O	59
II. Etude R.M.N. des composés violurato et diméthyl- violuratonitrosylruthénium	62
III. Etude R.M.N. des composés $\text{Ru}(\text{AA})_3\text{NO}$	65
NITROSATION DU TRIS(DIHYDROGENOVIOLURATO)RUTHENATE (-)	65
I. Stoechiométrie	65
II. Cinétique de nitrosation	67
III. Hydrolyse de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$	74
DISCUSSION	76
PARTIE EXPERIMENTALE	
I. Préparation des composés diméthylvioluratonitrosyl- ruthénium	80
II. Préparation des composés violuratonitrosylruthénium	81
III. Préparation des solutions et mesure des vitesse de réaction	83
IV. Traitement des courbes cinétiques et analyse numérique	83
BIBLIOGRAPHIE	85
CHAPITRE III: LES REACTIONS DU NITROSYLE COORDONNE	87
A) REACTIONS AVEC $\text{OH}^-$	89
I. Synthèses	89

II. Spectroscopie vibrationnelle	90
III. Stoechiométrie et équilibres chimiques	93
III.1. Titrage de $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$	93
III.2. Titrage de $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$	94
III.3. Titrage de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$	95
III.4. Titrage de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$	100
IV. Spectroscopie électronique	103
DISCUSSION	103
PARTIE EXPERIMENTALE	108
I. Synthèses	108
II. Titrages de $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$ et $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$	110
III. Titrages de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ et $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$	111
IV. Analyse numérique	111
B) REACTIONS AVEC $\text{NH}_2\text{OH}$ et $\text{N}_3^-$	112
I. Stoechiométrie des réactions de $\text{N}_3^-$ et $\text{NH}_2\text{OH}$ avec $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$ et $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$	112
II. Stoechiométrie des réactions de $\text{N}_3^-$ et $\text{NH}_2\text{OH}$ avec $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ et $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$	114
DISCUSSION	115
PARTIE EXPERIMENTALE	118
C) REACTIVITE DU LIGAND NITROSYLE VIS A VIS DE $\beta$ DICETONES	119
I. Réactivité de l'acide barbiturique avec $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$	120
I.1. Stoechiométrie	120
I.2. Cinétique	121
II. Généralisation	128
DISCUSSION	129
PARTIE EXPERIMENTALE	132
I. Préparation des solutions et mesure des vitesses	132
II. Traitement des courbes cinétiques et analyse numérique.	132
III. Synthèses des produits isolés	133
BIBLIOGRAPHIE	135

CHAPITRE IV: LES REACTIONS DE $K_2RuNOCl_5$ et $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$ AVEC L'ACIDE BARBITURIQUE	137
A) REACTIONS AVEC L'ACIDE BARBITURIQUE ET $K_2RuNOCl_5$	139
I. Stoechiométrie et synthèses	139
II. Spectroscopie vibrationnelle	140
III. Protolyse et équilibres chimiques	141
IV. Spectroscopie électronique	143
DISCUSSION	144
PARTIE EXPERIMENTALE	147
I. Synthèses des produits isolés	147
II. Mesure des équilibres acidobasiques	148
B) REACTIONS DE L'ACIDE BARBITURIQUE SUR $Na_2RuNO(NO_2)_4OH(2-)$	149
I. Stoechiométrie et synthèses	149
II. Propriétés des composés formés	151
II.1. Spectroscopie vibrationnelle	151
II.2. Protolyse et interconversion nitrosyle-nitrite	152
III. Cinétique	152
DISCUSSION	155
IV. Application	157
PARTIE EXPERIMENTALE	159
I. Préparation des composés isolés	159
II. Préparation des solutions	160
III. Traitement des courbes cinétiques	161
BIBLIOGRAPHIE	162
REACTIFS	163
ANALYSES	164
MESURES PHYSIQUES	166
RESUME ET CONCLUSIONS	168

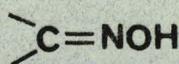
CHAPITRE I

LES TRISCHELATES OXIMES CETONES

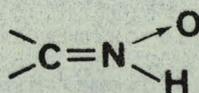
Les premiers travaux significatifs dans le domaine de la chimie des oximes des métaux de transition ont été réalisés vers 1905 par le chimiste russe CHUGAEV (1). Celui-ci découvrit la réaction entre la diméthylglyoxime et les sels de nickel (II) et identifia la nature bidentée des dioximes vicinales. Depuis lors la liste des oximes et des métaux de transition pouvant participer à la formation de complexes s'est considérablement accrue et l'intérêt s'est orienté vers la recherche des ligands possédant d'autres fonctions susceptibles de former des chélates en plus de la fonction oxime.

Il existe aujourd'hui une littérature très abondante sur la coordination des métaux de transition avec les amine-oximes, les amide-oximes, les imine-oximes, les azo-oximes, les hydroxy-oximes et les carbonyle-oximes (2).

Diverses représentations ont été envisagées pour le groupe oxime et le choix entre la structure classique (I) et la structure nitronne (II) a fait l'objet de nombreuses discussions jusqu'en 1952 (3).



I

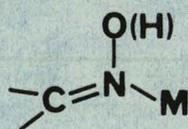


II

A la suite de travaux de diffraction neutronique (4) il est actuellement établi que le groupe oxime possède la structure (I).

Dans tous les composés dont la structure est connue avec précision, la longueur de la liaison C - N est voisine de 1,27 Å et celle de la liaison N - O de 1,40 Å. En temps que ligand, le groupe oxime présente deux centres coordinateurs

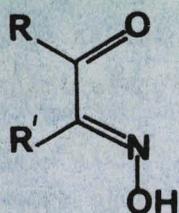
potentiels; cependant dans la plupart des complexes la coordination intervient par l'intermédiaire de l'atome d'azote (III)



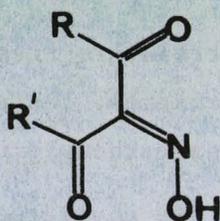
III

Il est à noter que l'oxime peut réagir telle quelle ou sous forme ionisée.

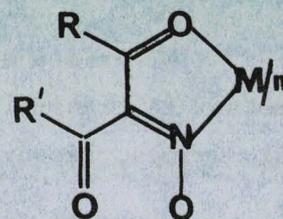
Lorsque le groupement oxime est voisin d'un ou plusieurs groupements carbonyles (IV, V) à l'intérieur d'un même composé, il peut se former un chélate par l'intermédiaire des atomes d'azote de l'oxime et d'oxygène du carbonyle (VI).



IV



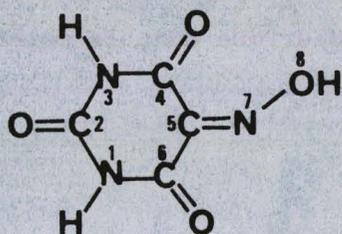
V



VI

Parmi les carbonyle-oximes ainsi définies, l'isonitrosoacétylacétone (ou 3 hydroxyiminopentane 2,4 dione: Hinaa) réagit très facilement avec le palladium (II) (5), le platine (II) (6), le cobalt (III) (7, 8, 9) et le fer (II) (10; 11) pour former des complexes  $\text{Pd}(\text{inaa})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{inaa})_2$ ,  $\text{Co}(\text{inaa})_3$  et  $\text{M Fe}(\text{inaa})_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{Ca}/2$ , etc....) possédant tous la structure VI.

L'acide violurique (2,4,6 trioxo 5 oxime pyrimidine) appartient à la famille des cétoximes. Son étude structurale a été réalisée de façon très précise et montre que la molécule est rigoureusement plane (12). Elle peut donc être représentée par la formule développée suivante:



notée  $H_3vi$

C'est un triacide (13, 14) (Tableau 1) dont les sels très bien cristallisés et de colorations très variées peuvent servir à des tests pour l'identification des cations minéraux. Les études structurales du violurate de rubidium et du violurate dihydraté de potassium (15) montrent une certaine distorsion dans la configuration moléculaire de l'anion violurate. Cette distorsion reste cependant très faible. (Les distances des atomes  $C_4$  et  $C_5$  par rapport au plan de l'hétérocycle sont respectivement de  $-0,04 \text{ \AA}$  et  $+0,04 \text{ \AA}$  dans le cas du violurate de cuivre tétrahydraté  $Cu(H_2vi)_2 \cdot 4H_2O$  (16)).

L'anion violurate peut être décrit par de nombreuses formules mésomères: leur représentation serait fastidieuse. Il nous est apparu plus intéressant d'effectuer un calcul d'orbitales moléculaires simplifié appliqué uniquement au système d'électrons  $\pi$  de la molécule. Nous nous sommes placés dans le cas de l'approximation simple de Hückel. C'est une approximation un peu grossière mais l'expérience montre que certaines propriétés au moins peuvent être évaluées avec un degré de précision satisfaisant.

Le calcul a été mené à partir des données proposées dans l'ouvrage de A. STREITWIESER (17) et permet d'obtenir une estimation des charges  $\pi$  formelles portées par les différents atomes de la molécule.

$$Q_{N1} = 0,34 = Q_{N3}$$

$$Q_{C2} = 0,35$$

$$Q_{O2} = -0,68$$

$$Q_{C4} = 0,31 = Q_{C6}$$

$$\text{avec } \sum Q = -1$$

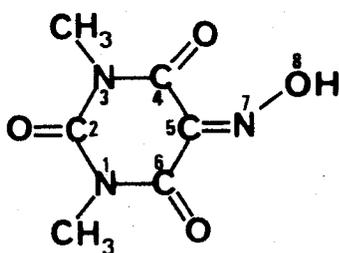
$$Q_{O4} = -0,63 = Q_{O6}$$

$$Q_{C5} = 0,01$$

$$Q_{N7} = 0,15$$

$$Q_{O8} = -0,88$$

L'acide 1,3 diméthylviolurique dont la molécule peut être représentée par la formule développée suivante:



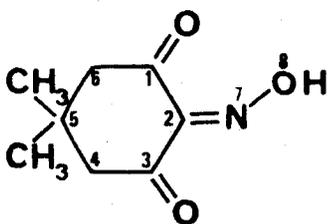
notée Hdmvi

résulte du remplacement dans la molécule d'acide violurique des deux hydrogènes portés par les atomes d'azote en position 1 et 3 par des groupements méthyles.

Cette substitution lui confère les propriétés d'un monoacide dont la constante d'acidité (Tableau 1) est voisine de celle de l'acide acétique.

Tout comme l'acide violurique, il possède des propriétés complexantes nettement marquées et peut aussi servir à la caractérisation d'un grand nombre de cations métalliques (18).

Le troisième composé auquel nous nous sommes intéressés est l'acide violanurique (5,5 diméthylcyclohexane 1,3 dione 2 oxime)



notée Hdmho

qui appartient également à la classe des cétoximes du type V. C'est un monoacide (19) (Tableau 1) dont les sels sont en général de couleur bleue. Il réagit avec le fer (II), le cobalt (III) et le palladium (II) pour donner les composés  $H Fe(dmho)_3$  (20),  $Co(dmho)_3$  et  $Pd(dmho)_2$  (21).

Tableau 1: Valeurs des pK des protolytes (25°C, NaCl 0,5M)

Protolyte	Site de protolyse	pK
H <sub>3</sub> vi	O <sub>8</sub>	4,20
H <sub>2</sub> vi <sup>-</sup>	N <sub>1</sub>	9,60
Hvi <sup>2-</sup>	N <sub>3</sub>	13,4
Hdmvi	O <sub>8</sub>	4,57
Hdmho	O <sub>8</sub>	5,40

## SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

Afin d'éviter les oxydations ou complexations parasites toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon. Elles ont en outre été effectuées à l'abri de la lumière afin d'éviter la photolyse. Les modes opératoires détaillés ainsi que les analyses ont été regroupés dans l'annexe en fin de chapitre.

### I. LES COMPOSES TRIS(DIMETHYLVIOLURATO)RUTHENATE (-): Ru(dmvi)<sub>3</sub><sup>-</sup>

La séparation des composés prenant naissance lors des réactions en solution aqueuse entre l'hydroxotétranitrosylruthénate (2-) et l'acide diméthylbarbiturique peut être obtenue à l'aide des divers cations: Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.

Une fois séchés et broyés, les produits isolés se présentent tous sous forme de poudres rouge brique, stables à l'air à température ordinaire et non hygroscopiques.

Ils présentent des propriétés diamagnétiques et leurs diagrammes de poudre de rayons X montrent des raies très floues, caractéristiques d'une cristallisation peu marquée. Tous les essais effectués pour améliorer cette cristallisation se sont avérés vains.

L'évolution thermique du tris(diméthylviolurato)ruthénate (II) de sodium  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fait apparaître un départ progressif endothermique de l'eau d'hydratation entre  $50^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  correspondant à 4 moles d'eau par mole de produit suivi d'une brusque décomposition exothermique pour des températures supérieures à  $290^\circ\text{C}$  conduisant à un résidu composé d'un mélange d'oxyde de ruthénium, de carbonate et de nitrate de sodium. (Il est à noter qu'une élévation de température trop brutale peut conduire à la déflagration du produit).

Les tris(diméthylviolurato)ruthénate (II) de baryum  $\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ , de strontium  $\text{Sr}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ , de calcium  $\text{Ca}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ , de plomb  $\text{Pb}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ , de zinc  $\text{Zn}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$  et de cadmium  $\text{Cd}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$  sont obtenus anhydres par séchage à l'étuve à  $150^\circ\text{C}$ . Ils sont stables jusqu'à des températures de  $300^\circ\text{C}$ .

Le tris(diméthylviolurato)ruthénate (II) de sodium présente des solubilités assez faibles dans l'eau et les solvants organiques polaires tels que l'acétonitrile, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Il est totalement insoluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme et les solvants non polaires.

Les autres composés diméthylvioluratoruthénate synthétisés présentent, quant à eux, des solubilités pratiquement nulles même dans les solvants polaires. Ces faibles solubilités n'ont pas permis de déterminations de masse molaire.

## II. LES COMPOSÉS TRIS(DIHYDROGENOVIOLURATO)RUTHENATE (-): $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

La séparation des espèces générées par les réactions en solution aqueuse entre l'hydroxotétranitrosylruthénate (2-) et l'acide barbiturique a été tentée par précipitation au moyen des cations déjà employés dans le cas des composés tris(diméthylviolurato)ruthénate (-). Seule l'introduction dans le milieu réactionnel de sels de baryum, de strontium et de tétraphénylphosphonium permet d'isoler respectivement  $\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ ,  $\text{Sr}_{0,5} \text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  et  $\text{P}\Phi_4 \text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ . Une fois séchés et broyés, ces composés présentent le même aspect que leurs homologues "diméthylviolurato". Ils sont également stables à l'air à température ordinaire et non hygroscopiques.

Les solubilités dans l'eau beaucoup plus fortes des composés tris(dihydrogénovioloruthénate) (-) ne permettent pas de réaliser comme dans le cas des

tris(diméthylviolurato)ruthénate (-) la séparation directe à partir du milieu réactionnel des espèces  $\text{Na Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  et  $\text{K Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$ . Leur obtention nécessite l'isolement préalable de  $\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  puis l'échange du baryum contre du sodium ou du potassium sur des résines appropriées. L'échange sur résine sous forme  $\text{K}^+$  conduit à  $\text{K Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  qui précipite assez facilement si la solution est suffisamment concentrée. L'échange sur résine sous forme  $\text{Na}^+$  conduit, quant à lui, à une solution qui, concentrée, laisse déposer des microcristaux rouge mordoré dont la composition correspond à  $\text{Na Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Si l'échange a lieu sur une résine sous forme  $\text{H}^+$ , la solution obtenue laisse déposer peu à peu de gros cristaux rouge mordoré dont la composition correspond à  $\text{H Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

L'évolution thermique de  $\text{Na Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1) et de

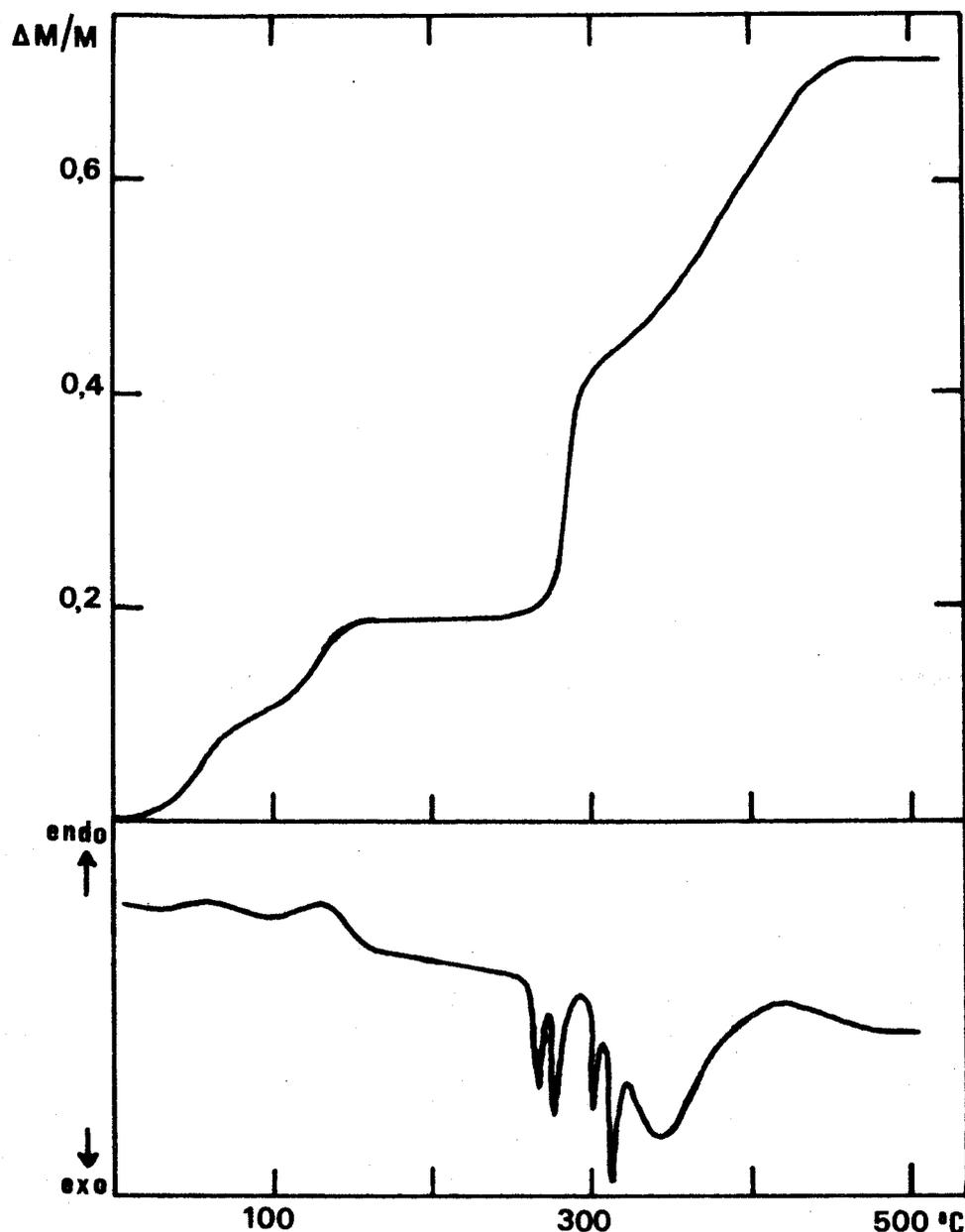


Fig.1: Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle de  $\text{NaRu}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

H Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O présente les mêmes caractéristiques que celles enregistrées pour Na Ru(dmvi)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O. Le départ des quatre molécules d'eau de cristallisation s'effectue en deux étapes correspondant chacune à deux molécules d'eau pour Na Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O et en une seule étape pour H Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

Tous les autres composés "dihydrogénéviolurato" sont déshydratés par séchage à l'étuve vers 150°C et sont stables jusqu'à des températures de 300°C.

Tout comme leurs homologues "diméthylviolurato", les composés "dihydrogénéviolurato" présentent des propriétés diamagnétiques. Leurs solubilités dans les solvants polaires sont plus marquées mais ils restent totalement insolubles dans les solvants non polaires.

La détermination de la masse molaire du sel de sodium réalisée par cryométrie en milieu salin démontre, en outre, l'inexistence de composés polymères.

### III. LES COMPOSES TRIS(VIOLANURATO)RUTHENATE Ru(dmho)<sub>3</sub><sup>-</sup>

L'acidification du milieu réactionnel après réaction entre Na<sub>2</sub> RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH et le dimédon rend possible la séparation de l'espèce protonnée H Ru(dmho)<sub>3</sub>.

H Ru(dmho)<sub>3</sub> se présente sous forme d'une poudre marron rouge stable à l'air jusqu'à des températures proches de 250°C et non hygroscopique. Il présente des propriétés diamagnétiques et peut être caractérisé par son diagramme de poudre de rayons X (Tableau 2).

Tableau 2: Cliché de poudre de H Ru(dmho)<sub>3</sub>

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
10,95	MF	4,96	Tf	3,90	f
9,50	F	4,78	Tf	3,65	Tf
9,285	MF	4,59	Mf	3,33	f
8,16	f	4,48	MF	3,05	Tf
6,88	MF	4,37	f	2,81	f
6,23	MF	4,25	f	2,445	Tf
5,32	f	3,98	Tf	1,98	Tf

Ses solubilités dans l'eau, comme dans les solvants polaires sont très élevées. Il est également bien soluble dans l'éther, le chloroforme ou le dichlorométhane, mais reste insoluble dans le pentane, l'hexane et le tétrachlorure de carbone.

## ETUDE STRUCTURALE

### I. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

L'étude radiocristallographique de l'acide tris(dihydrogénéviolurato)ruthénique cristallisé avec quatre molécules d'eau a été menée sur des monocristaux obtenus suivant la méthode décrite précédemment. Cette étude réalisée en collaboration avec le laboratoire de cristallographie de l'E.N.S.C.L. sera exposée en détail dans une publication commune. Nous nous contenterons donc de présenter ici les principaux résultats concernant la configuration de l'ion  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ .

L'étude des clichés obtenus par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg montre que  $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille, affinés à partir des angles relevés sur un spectre de poudre, sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 8,53(1) \text{ \AA} & b &= 18,22(2) \text{ \AA} & c &= 14,05(2) \text{ \AA} \\ \beta &= 103,09(5)^\circ & V &= 2127 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La masse spécifique mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique dans  $\text{CCl}_4$  ( $\rho_{\text{mes}} = 1,98 \text{ g/cm}^3$ ) est en bon accord avec la masse spécifique théorique calculée dans l'hypothèse de quatre éléments formulaires par maille:  $\rho_{\text{th}} = 2,00 \text{ g/cm}^3$ .

L'absence des réflexions  $h 0 \ell$  pour  $\ell \neq 2n$  et  $0 k 0$  pour  $k \neq 2n$  implique un groupe spatial  $P2_1/C$ .

Il existe donc un plan de symétrie avec glissement qui conduit à la présence d'inverses optiques à l'intérieur d'une maille (Fig. 2): le produit isolé est donc un racémique.

L'anion trischélate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  que nous avons représenté sur la figure 3 possède une configuration "cis" et l'atome de ruthénium un environnement octaédrique (Fig. 4).

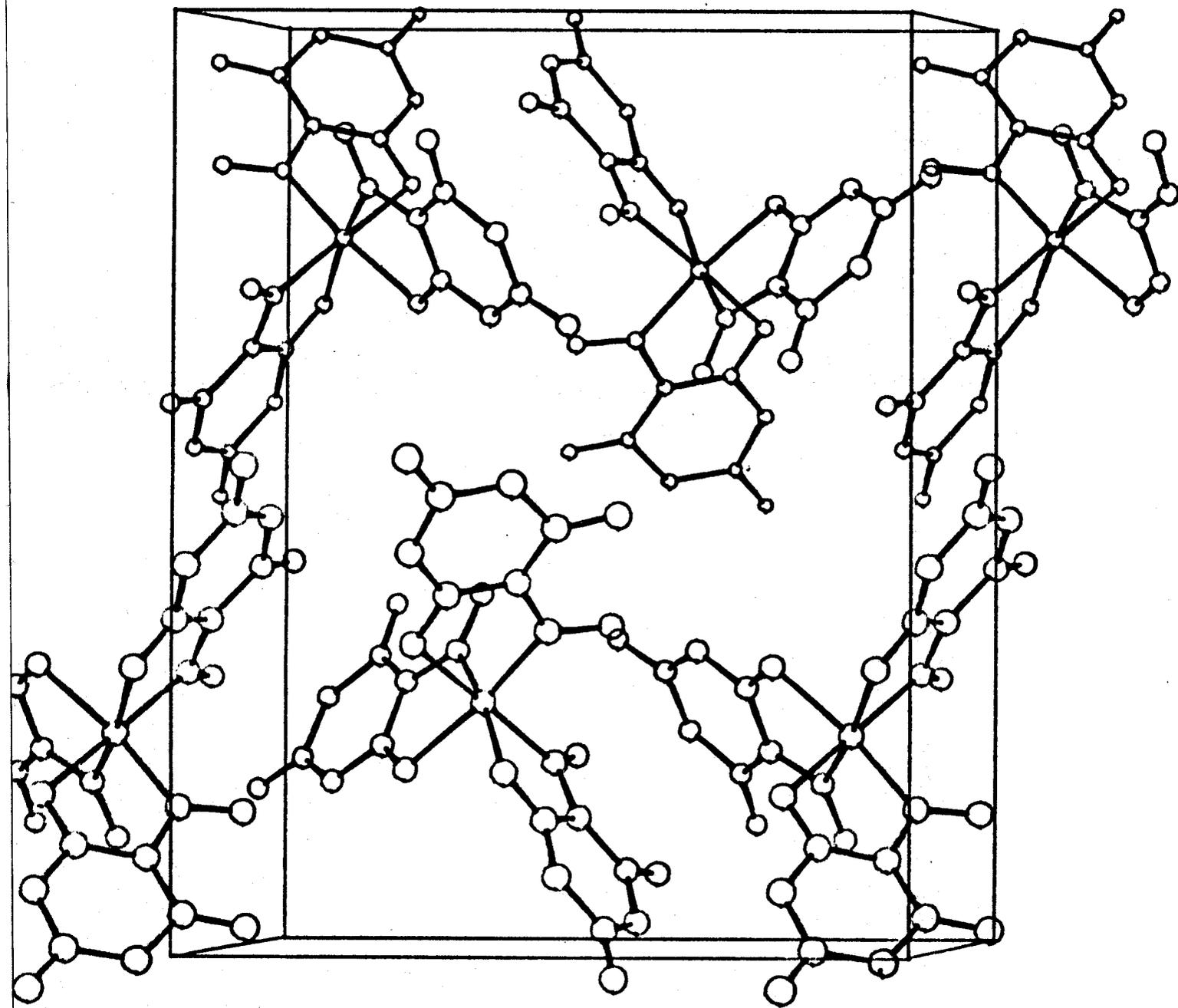


Figure 2: Vue en perspective de la structure suivant l'axe  $a^*$  (par souci de clarté les molécules d'eau n'ont pas été représentées).

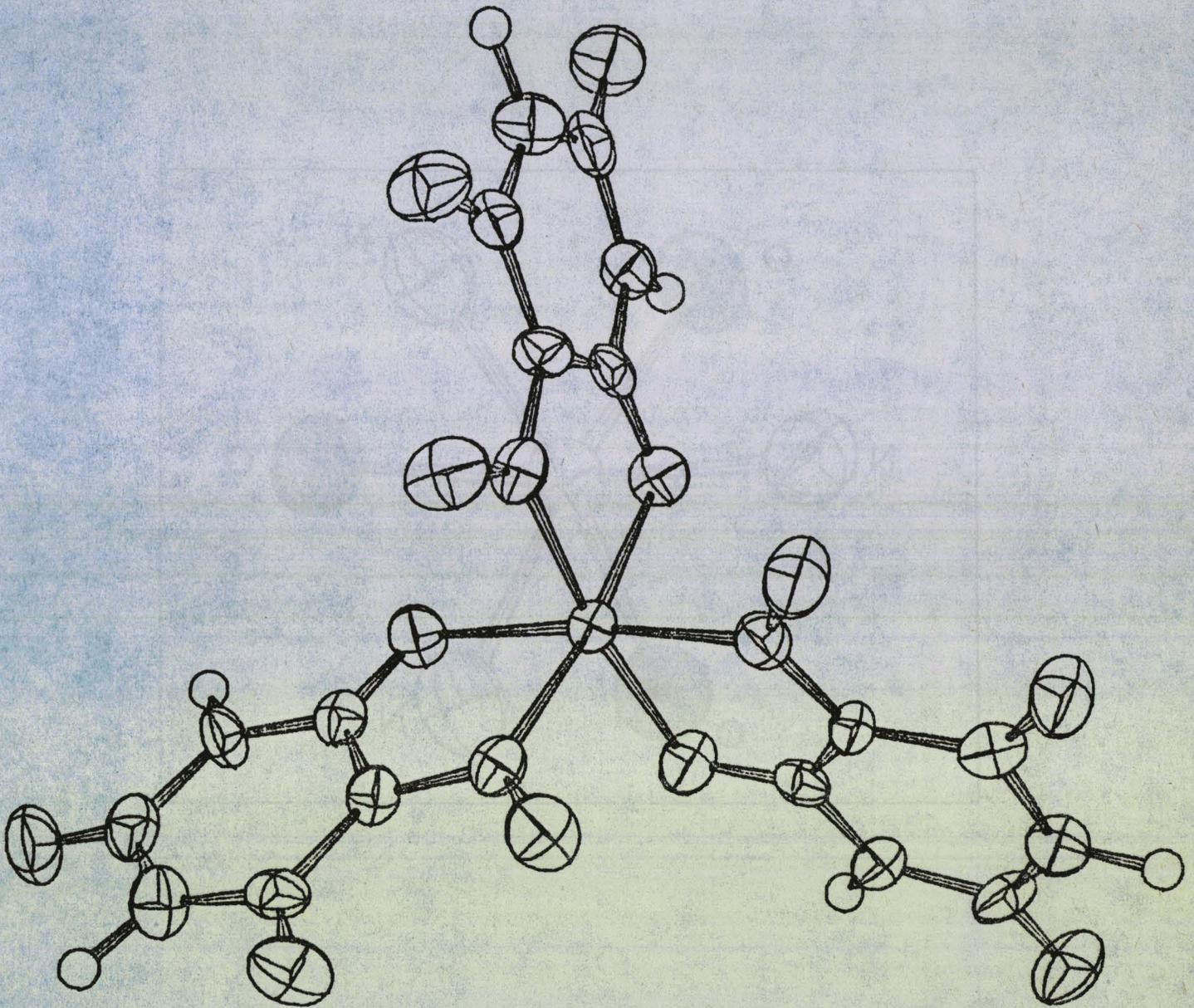


Figure 3: Configuration de l'ion  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

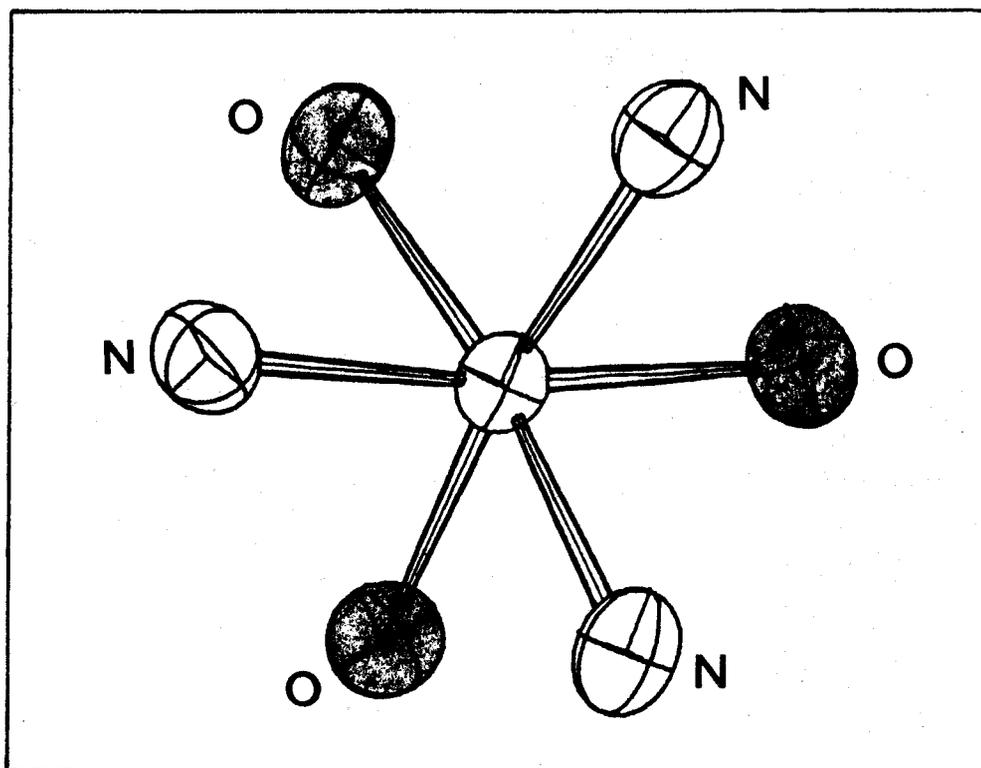


Figure 4: Environnement de l'atome de ruthénium

Tout comme dans le cas du violurate de cuivre (16) les cycles pyrimidine et les cycles chélatés contenant l'atome de ruthénium de chaque ligand violurate bidentate sont pratiquement coplanaires. Nous indiquons sur la figure 5 les distances moyennes et les angles moyens dans un cycle violurate du trischélate.

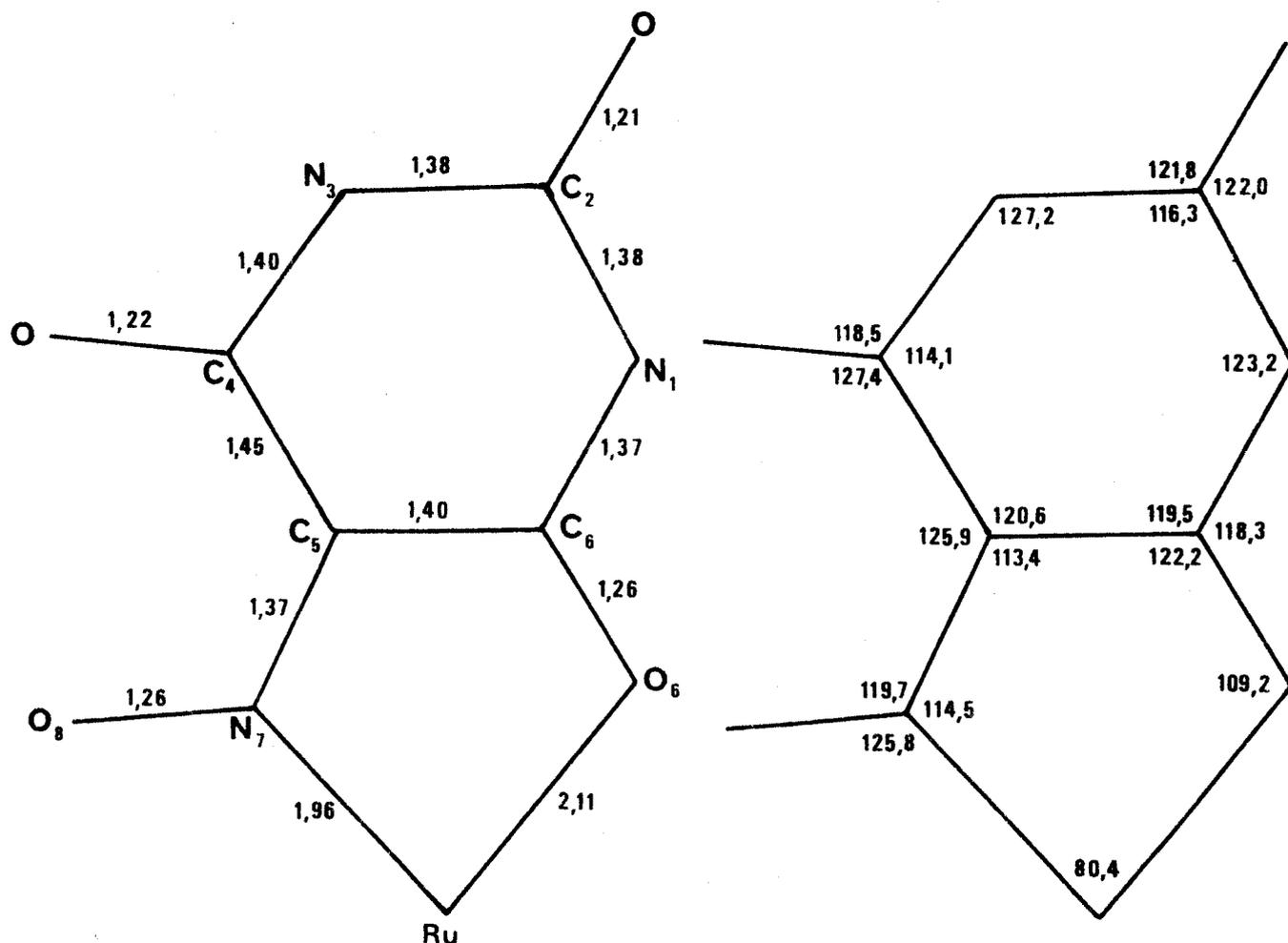


Figure 5: Distances et angles moyens dans un ligand violurate

Les distances interatomiques à l'intérieur des cycles, intermédiaires entre celles correspondant à des simples et à des doubles liaisons, montrent qu'il existe une forte délocalisation. Il est à noter que l'angle  $N_7 - Ru - O_6$  est très fermé et que ceci doit engendrer des tensions importantes.

Les écarts entre les longueurs des liaisons dans les différents cycles sont toutes inférieures à  $0,02 \text{ \AA}$ , les écarts entre les angles inférieurs à  $1^\circ$ : il est fort probable que les différences observées sont dues à l'existence, à l'état solide, de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de cristallisation et que l'on puisse néanmoins considérer les trois ligands violurates comme équivalents.

## II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE DES COMPOSES VIOLURATO ET DIMETHYLVIOLURATO-RUTHENATES

Les spectres infrarouges des composés violurato et diméthylvioluratoruthénates sont représentés au chapitre II (Fig. 2, 3). Nous donnons dans le tableau 3 les tentatives d'attribution des vibrations caractéristiques comparées à celles de  $\text{NaH}_2\text{vi}$  et  $\text{Nadmvi}$ . Ces attributions sont fondées sur celles observées dans les complexes carbonyloximes connus (26, 28, 29) et sur la structure moléculaire de  $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  déterminée par radiocristallographie. Elles vont être discutées en considérant les deux domaines spectraux suivants.

### II.1. Zone haute (4000 - 650 $\text{cm}^{-1}$ )

Ce domaine spectral comprend la plus grande partie des fréquences correspondant aux vibrations des coordinats. La comparaison des spectres de  $\text{NaRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$  et  $\text{NaRu}(\text{dmvi})_3$  avec ceux des ligands libres correspondants  $\text{NaH}_2\text{vi}$  et  $\text{Nadmvi}$ , et avec ceux de complexes analogues (5, 6, 8, 9, 11, 24, 25, 26, 27) permet d'attribuer les bandes à 1735  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NaRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$ ), 1717  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NaRu}(\text{dmvi})_3$ ), 1681 - 1665  $\text{cm}^{-1}$  et 1505 - 1514  $\text{cm}^{-1}$  respectivement aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles  $\text{C}_2 = \text{O}$ ,  $\text{C}_4 = \text{O}$  non coordinés et  $\text{C}_6 = \text{O}$  coordonné.

Il est établi (23) que lorsque l'on passe des oximates de métaux alcalins aux chélates correspondants de métaux de transition, les fréquences des vibrations d'élongation  $\text{N} - \text{O}$  du groupe oxime augmentent de 1100 - 1240  $\text{cm}^{-1}$  à 1160 - 1300  $\text{cm}^{-1}$  (5, 8, 22, 25, 26, 27) alors que les fréquences de vibrations  $\text{C} = \text{N}$  décroissent de 1630 - 1560  $\text{cm}^{-1}$  à 1600 - 1550  $\text{cm}^{-1}$  (5, 8, 9, 25, 26, 27) si le groupe oxime est coordonné par l'intermédiaire de l'atome d'azote. Il est donc possible d'attribuer raisonnablement les glissements de fréquence 1145  $\rightarrow$  1210  $\text{cm}^{-1}$  et 1235  $\rightarrow$  1260  $\text{cm}^{-1}$  observés respectivement pour  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3$  aux effets de la coordination par l'intermédiaire de l'azote sur les vibrations du groupe oxime. Les bandes à 1595  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$ ) et 1561  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{dmvi})_3$ ) peuvent alors être considérées comme possédant un caractère dominant de vibration d'élongation  $\text{C}_5 = \text{N}_7$ .

Les faibles bandes  $\nu(\text{C} = \text{N})$  correspondantes dans les spectres de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{vi})_3$  et  $\text{Na}(\text{dmvi})_3$  sont chacune masquées par les absorptions intenses à 1683  $\text{cm}^{-1}$  et 1665  $\text{cm}^{-1}$  ou abaissées à 1572  $\text{cm}^{-1}$  et 1520  $\text{cm}^{-1}$  par combinaison des modes  $\nu(\text{C} = \text{N})$  avec les modes  $\nu(\text{C} = \text{O})$  et  $\nu(\text{C} = \text{C})$  (22, 28).

La plupart des autres bandes présentes entre 4000 et 650  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des composés violurato et diméthylvioluratoruthénates ont été attribuées expérimentalement comme indiqué au début du paragraphe.

Tableau 3: Spectres infrarouges des composés violurato et diméthylvioluratoruthénates

NaH <sub>2</sub> vi	NaRu(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub>	Tentative d'attribution	Nadmvi	NaRu(dmvi) <sub>3</sub>	Tentative d'attribution
3200 m	3200 m	} $\nu(N_1-H) + \nu(N_3-H)$	2960 f	2960 f	} $\nu(CH_3)$
3060 m	3060 m		2920 f	2920 f	
1743 TF	1735 TF	$\nu(C_2=O)$	1727 TF	1717 TF	$\nu(C_2=O)$
1710 TF } 1683 TF }	1681 TF	$\nu(C_4=O)$	1710 ep } 1665 TF }	1665 TF	$\nu(C_4=O)$
1572 TF	1595 TF	$\nu(C_5=N_7) + \nu(C=C)$	1520 f	1561 TF	$\nu(C_5=N_7) + \nu(C=C)$
	1505 F	$\nu(C_6=O)$		1514 TF	$\nu(C_6=O)$
1443 TF 1 1419 TF	1395 TF 1	} $\delta(N_1-H) + \delta(N_3-H)$	1430 F	1432 TF	} $\delta(CH_3)$
			1402 f	1398 f	
1280 TF	1292 m	} $\nu(C...C)$	1320 F 1	1368 TF	} $\nu(C...C)$
1230 TF			1290 ep	1292 F	
1145 F	1210 m 1	$\nu(N_7-O_8)$	1235 F	1260 F	$\nu(N_7-O_8)$
1060 f	1040 f	$\nu(C-NH)$	1087 m } 1065 f }	1066 m 1	$\nu(C-NMe)$
830 f	863 m	} $\nu(C-C)$ +	977 f	976 F	} $\nu(N-CH_3) + CH_3(\text{rocking})$
808 f } 789 m }	784 m		$\nu(N_7-O_8)$	952 f	
759 m	760 f	+	813 m	821 F	} $\nu(C-C)$ +
731 F	740 m	$\delta(C=O)$	792 f } 780 m }	781 F	
680 ep	680 ep	+	760 m	754 F	$\delta(C=O)$
660 f	660 f	?		713 F	+
	612 f	$\nu(Ru-O_6) + \delta(Ru-N-O)$		668 F	$\nu(N-CH_3)$
574 F	594 F	?+ (Ru-NO)	630 m	635 f	?
519 F	544 F	$\delta(\text{cycle chélate})?$		543 f 1	$\nu(Ru-O_6)$
	480 f	$\nu(Ru-O_6) + \nu(Ru-N_7)$	536 Tf		} $\delta(\text{cycle chélate})?$
445 f	448 m	} $\delta(\text{cycle pyrimidine})?$	516 m	523 F	
410 m	406 m		$\nu(Ru-N_7) + \nu(Ru-O_6)$		449 m
390 f	385 TF	} $\delta(\text{cycles})?$	410 m	409 F	} $\nu(\text{cycle pyrimidine})?$
	335 m		$\delta(\text{cycles})?$	367 f	
308 m	293 f	?	340 m	347 f	} $\nu(Ru-N_7) + \nu(Ru-O_6)$
	240 ep	$\delta(\text{cycles})?$		321 f	
233 ep	?	} $\delta(Ru\text{-ligands})$	295 f	290 f	$\delta(\text{cycles})?$
200 f	200 f		$\delta(\text{cycles})?$		275 Tf
190 ep	190 ep	?	225 f	217 m	} $\delta(\text{cycles})?$
	170 ep		185 Tf	183 f	
102 ep	100 f		154 Tf	160 Tf	
			144 Tf	120 Tf	
			137 Tf	110 Tf	

F: forte, f: faible

ep: épaulement 1: large



Il est intéressant de remarquer que, dans cette région, les spectres des composés  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  ne présentent pas plus de bandes que ceux des ligands libres correspondants. Ceci est en bon accord avec l'équivalence des trois cycles chélates  $\text{Ru} \begin{matrix} \nearrow \text{O}_6 \\ \searrow \text{N}_7 \end{matrix}$  démontrée par diffraction X.

## II.2. Zone basse (650 - 100 $\text{cm}^{-1}$ )

C'est dans cette région que l'on rencontre généralement les vibrations spécifiques des liaisons métal - chélate et les spectres des composés présentent en effet plusieurs bandes en plus de celles observées pour les ligands libres correspondants. Elles peuvent, par conséquent, être attribuées à des vibrations ruthénium - ligand bidenté auxquelles contribuent les modes d'élongation ou de déformation  $\text{Ru} - \text{N}_7$  et  $\text{Ru} - \text{O}_6$ . Il a été récemment démontré que dans les complexes métallique de l'acétylacétone (30), les bandes correspondant aux vibrations  $\text{M} - \text{O}$  se situent entre 450 et 680  $\text{cm}^{-1}$  et que pour les métaux divalents (31, 32) les modes de vibration d'élongation  $\text{M} - \text{N}$  interviennent entre 400 et 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Il est donc raisonnable de considérer que les vibrations d'élongation  $\text{Ru} - \text{O}_6$  contribuent essentiellement aux bandes à 610 et 490  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ ) et 550 - 445  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$ ) et que celles correspondant à  $\text{Ru} - \text{N}_7$  sont surtout situées vers 335 - 275  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ ) et 310 - 270  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$ ).

Les bandes à 240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ ) et 160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$ ) résultent probablement des modes de déformation des angles de liaisons constituant l'environnement du ruthénium.

## III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE DE L'ACIDE TRISVIOLANURATORUTHENIQUE

La complexité du spectre I.R. du coordinat  $\text{dmho}^-$  ne permet pas l'attribution systématique de toutes les fréquences d'absorption. Nous indiquons donc dans le tableau 4 les vibrations les plus caractéristiques du composé  $\text{HRu}(\text{dmho})_3$  comparées à celles du coordinat libre  $\text{dmho}^-$  dans  $\text{Ba}_{0,5}(\text{dmho})$ .

La comparaison des spectres de  $\text{Ba}_{0,5}(\text{dmho})$  et  $\text{HRu}(\text{dmho})_3$  permet d'attribuer raisonnablement la bande intense à 1620  $\text{cm}^{-1}$  (dans  $\text{HRu}(\text{dmho})_3$ ) à la vibration d'élongation du groupement carbonyle  $\text{C}_1 = \text{O}$  non coordonné. L'absorption intense observée à 1505  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HRu}(\text{dmho})_3$ ) et absente dans le spectre du ligand libre est quant à elle attribuée à la vibration d'élongation du groupement carbonyle  $\text{C}_3 = \text{O}$  engagé dans la coordination.

Tableau 4: Bandes d'absorption caractéristiques du trisviolanuratoruthénate

Ba <sub>0,5</sub> (dmho)		HRu(dmho) <sub>3</sub>		Tentative d'attribution
2960	TF	2960	TF	$\nu(\text{CH}_3)$
2940	TF	2940	TF	$\nu(\text{CH}_2)$
2875	F	2875	F	$\nu(\text{CH}_3)$
2865	F	2865	F	$\nu(\text{CH}_2)$
1670	TF	1620	TF	$\nu(\text{C}_1 = \text{O})$
1630	TF			
		1505	TF	$\nu(\text{C}_3 = \text{O})$
1460	m	1460	m	$\nu(\text{C} = \text{N}) + \nu(\text{C} = \text{C})$

IV. ETUDE R.M.N. DES COMPOSES VIOLURATO ET DIMETHYLVIOLURATORUTHENATES

Les spectres R.M.N. de tous les composés ont été mesurés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. Ils sont répertoriés et comparés entre eux sur le tableau 5.

Tableau 5: Paramètres <sup>1</sup>H - r.m.n. des composés NaRu(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> et NaRu(dmvi)<sub>3</sub>  
 $\delta$  en ppm. Solvant: DMSO d<sub>6</sub>

	$\delta(\text{CH}_3) - 1$	$\delta(\text{CH}_3) - 3$	$\delta(\text{N}_1 - \text{H})$	$\delta(\text{N}_3 - \text{H})$
Nadmvi	3,28	3,06		
NaRu(dmvi) <sub>3</sub>	3,33	3,10		
NaH <sub>2</sub> vi			10,1 très large	
NaRu(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub>			11,9 large	10,7

Le spectre de Nadmvi présente deux résonnances distinctes d'égale intensité dues à la non équivalence des groupements méthyles portés par les azotes N<sub>1</sub> et N<sub>3</sub> de l'anion dmvi<sup>-</sup> non coordonné. Le spectre de NaH<sub>2</sub>vi ne montre au contraire qu'un seul signal très large pour un champ beaucoup plus faible. Ceci est probablement dû à un échange rapide des deux protons des deux sites non équivalents N<sub>1</sub> et N<sub>3</sub> dans l'anion H<sub>2</sub>vi<sup>-</sup> libre. Ce signal se divise en deux pics d'égale intensité pour des champs encore plus faibles sous l'influence de la coordination bidentée de H<sub>2</sub>vi<sup>-</sup> dans Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>.

Par analogie avec les spectres R.M.N. d'autres carbonyle oximes et de complexes dérivés (6, 8) il est possible d'attribuer le pic le plus large (champ le plus faible) au proton  $N_1 - H$  le plus déblindé dans le cycle chélate plan et le pic le plus étroit (champ le plus fort) au proton  $N_3 - H$ .

Dans le spectre de  $Ru(dmvi)_3^-$  les glissements vers les champs faibles des signaux  $N_1 - CH_3$  et  $N_3 - CH_3$  sous l'effet de la coordination bidentée de  $dmvi^-$  sont relativement plus faibles.

#### V. ETUDE R.M.N. DE L'ACIDE TRISVIOLANURATORUTHENIQUE

Le spectre r.m.n. de l'acide trisviolanuratoruthénique comparé à celui du ligand libre est répertorié dans le tableau 6.

Tableau 6: Paramètres  $^1H$  r.m.n. du composé  $HRu(dmho)_3$

	$\delta H(Ru(dmho)_3)$	$\delta(CH_2) - 4$	$\delta(CH_2) - 6$	$\delta(CH_3) - 5$	Solvant
$Ba_{0,5} dmho$		2,35 large		1,15	$DMSO d_6$
$HRu(dmho)_3$		2,85	2,40	1,15	$DMSO d_6$
$HRu(dmho)_3$	3,75 multiplet	2,80	2,40	1,15	$CHCl_3$

Le spectre de  $Ba_{0,5}(dmho)$  tracé dans le diméthylsulfoxyde deutéré présente deux résonances distinctes à 2,35 et 1,15 ppm dont les intensités varient dans le rapport 4 à 6 et qui correspondent respectivement aux groupements  $CH_2$  en position 4 et 6 et aux groupements  $CH_3$  en position 5.

Le signal unique assez large correspondant aux groupements  $CH_2$  se divise en deux pics d'égale intensité pour des champs plus faibles sous l'influence de la coordination dans  $Ru(dmho)_3^-$ . Il est possible d'attribuer le pic correspondant au champ le plus faible au groupement  $CH_2$  en position 4 plus proche du carbonyle engagé dans la coordination et par conséquent plus affecté.

Le signal correspondant au groupement  $CH_3$  ne subit pas quant à lui de modification sous l'influence de la coordination.

Il est à noter que si le spectre de  $HRu(dmho)_3$  est tracé dans un solvant non dissociant tel que le chloroforme on observe alors pour des champs plus faibles (3,75 ppm) un multiplet assez mal résolu qui n'apparaît pas dans le spectre tracé dans DMSO. Ce multiplet peut donc être raisonnablement attribué au proton de l'acide violanuratoruthénique situé statistiquement au voisinage des centres nucléophiles du coordinat.

PROTOLYSE DES TRISCHELATES

I. STOECHIOMETRIE ET EQUILIBRES CHIMIQUES

I.1. Titrages de  $\text{H Ru(dmvi)}_3$  et  $\text{H Ru(dmho)}_3$

Les résultats des titrages de  $\text{H Ru(dmvi)}_3$  et  $\text{H Ru(dmho)}_3$  suivis par potentiométrie à l'électrode de verre sont indiqués sur la figure 6.

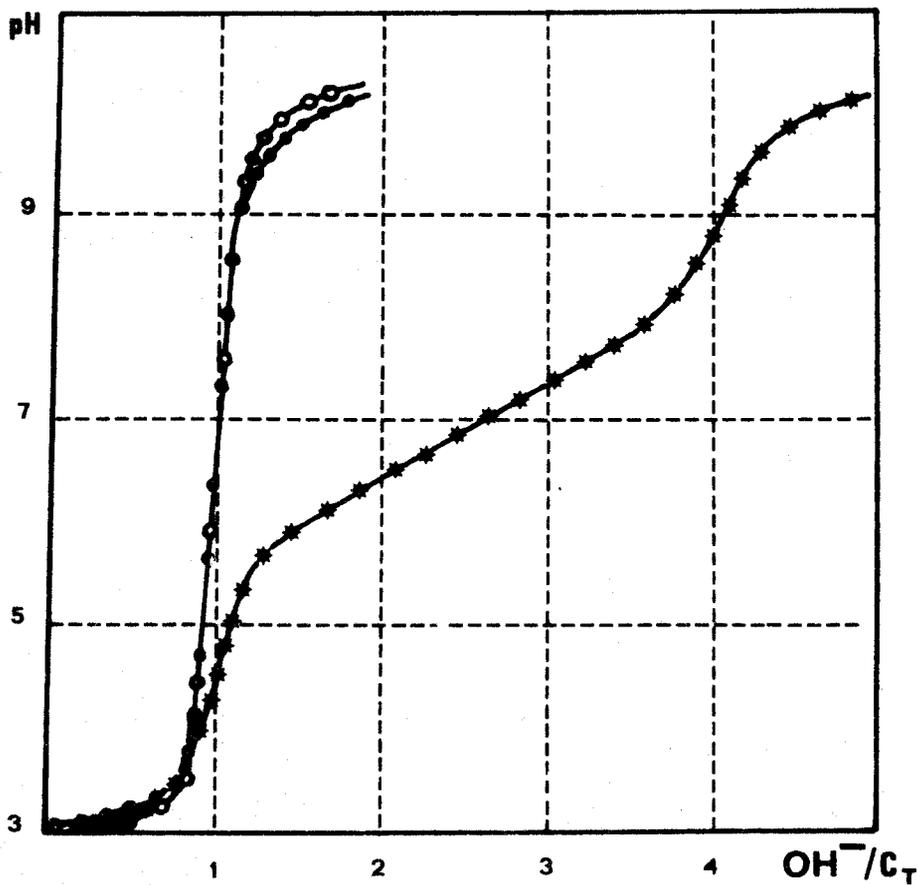
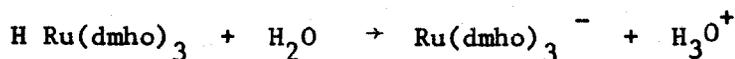


Figure 6: Titrages de  $\circ \text{H Ru(dmho)}_3$   $C_T = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \ell^{-1}$ , NaCl 0,5M par NaOH 0,1M  
 $\bullet \text{H Ru(dmvi)}_3$   $C_T = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mole} \ell^{-1}$ , NaCl 0,5M par NaOH 0,1M  
 $* \text{H Ru(H}_2\text{vi)}_3$   $C_T = 10^{-3} \text{ mole} \ell^{-1}$ , NaCl 0,5M par NaOH 0,1M

Les courbes se caractérisent essentiellement par la présence d'un point d'inflexion pour le rapport  $\text{OH}^-/\text{C}_T = 1$ . Les valeurs des pH initiaux indiquent que les composés  $\text{H Ru(dmvi)}_3$  et  $\text{H Ru(dmho)}_3$  se comportent comme des protolytes totalement dissociés en solution aqueuse.



L'addition de soude à des solutions aqueuses de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  et  $\text{Ru}(\text{dmho})_3^-$  n'affecte pas l'allure des spectres électroniques (Figure 7). On observe simplement une lente dégradation de la molécule organique en milieu très basique.

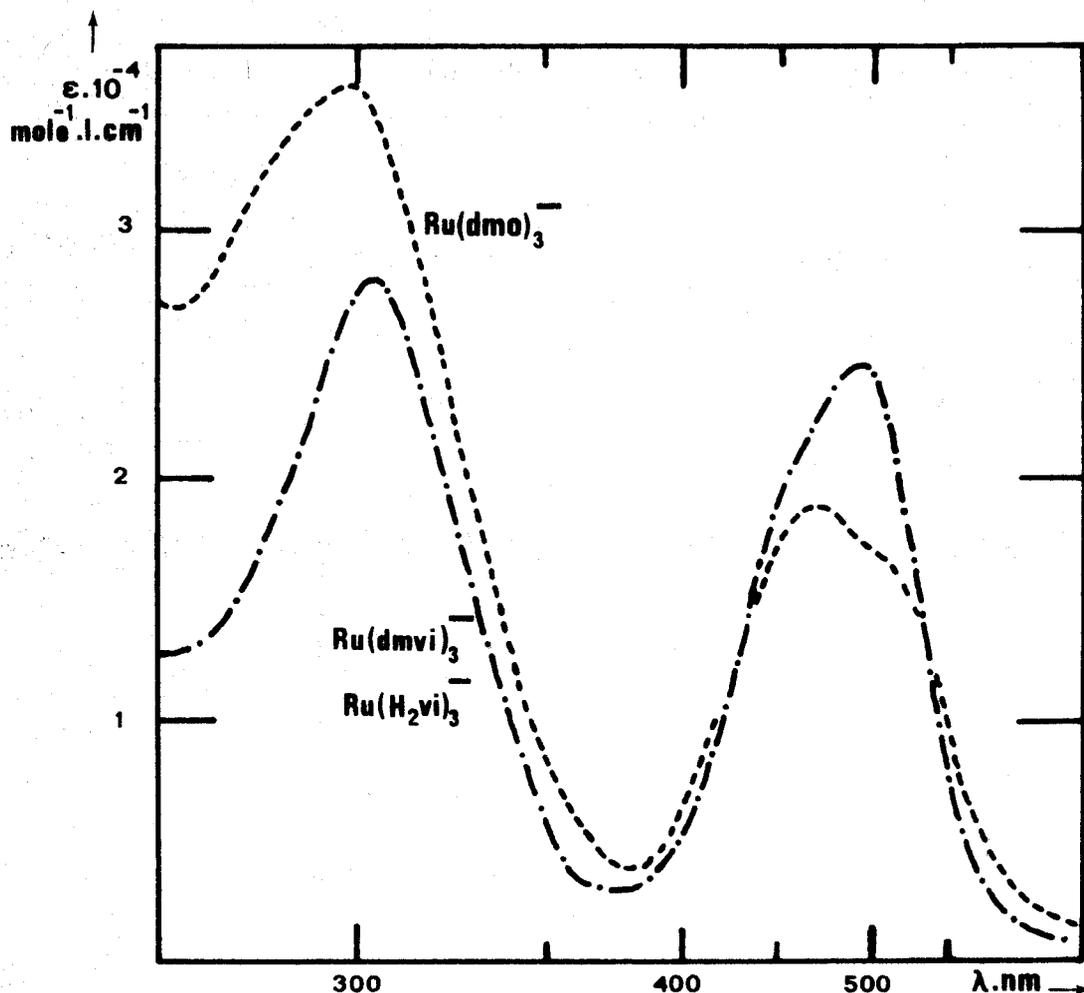
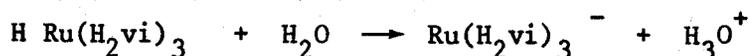


Figure 7: Spectres électroniques des espèces  $\text{Ru}(\text{dmho})_3^-$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

### I.2. Titrage de $\text{H Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$

La courbe de titrage de  $\text{H Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  (Fig. 6) est caractérisée par la présence de deux points d'inflexion. Le premier, pour le rapport  $\text{OH}/C_T = 1$  correspond à la consommation du proton libre du protolyte  $\text{H Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  totalement dissocié selon:



Le second, pour le rapport  $\text{OH}/C_T = 4$  correspond à la perte de trois protons de l'espèce  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  pour donner l'espèce tris(hydrogénoviourate)ruthénate (4-):

$\text{Ru}(\text{Hvi})_3^{4-}$  que l'on peut isoler facilement à l'état de sel de potassium  $\text{K}_4 \text{Ru}(\text{Hvi})_3$ . La courbe de titrage de ce composé par l'acide chlorhydrique (Fig. 8) fait également apparaître un point d'inflexion pour le rapport  $\text{H}^+/\text{C}_T = 3$  et confirme les résultats obtenus lors du dosage de  $\text{H Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$  par la soude.

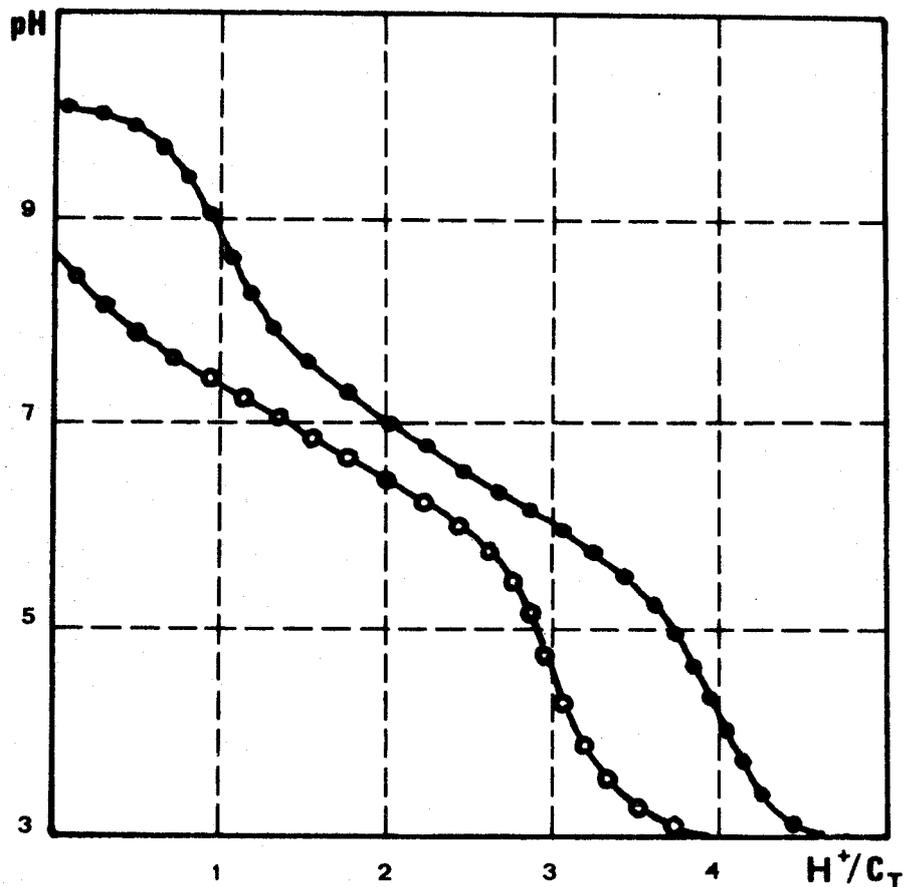
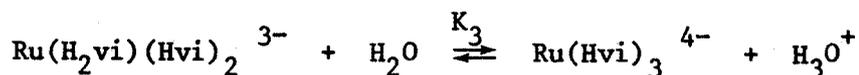
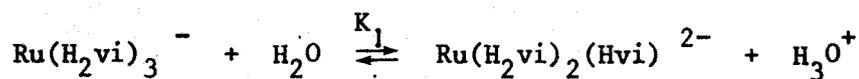


Figure 8: Titrage de  $\circ \text{K}_4 \text{Ru}(\text{Hvi})_3$   $\text{C}_T = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$ , NaCl 0,5M par HCl 0,1N  
 $\bullet \text{Ba}_{2,5} \text{Ru}(\text{Hvi})_2(\text{vi})$   $\text{C}_T = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$ , NaCl 0,5M par HCl 0,1N

La protolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  s'effectue donc en trois étapes auxquelles correspondent trois constantes d'acidité  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$



Une très nette déformation des spectres électroniques apparaît lorsqu'on fait varier le pH d'une solution de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  depuis des valeurs proches de pH 4,5 jusqu'à des valeurs proches de pH 10 (Fig. 9). La détermination des constantes est alors réalisée par l'intermédiaire des variations de la densité optique à diverses longueurs d'onde (440nm, 460nm, 480nm, 490nm, 500nm, 540nm, 560nm, 580nm) en fonction du pH.

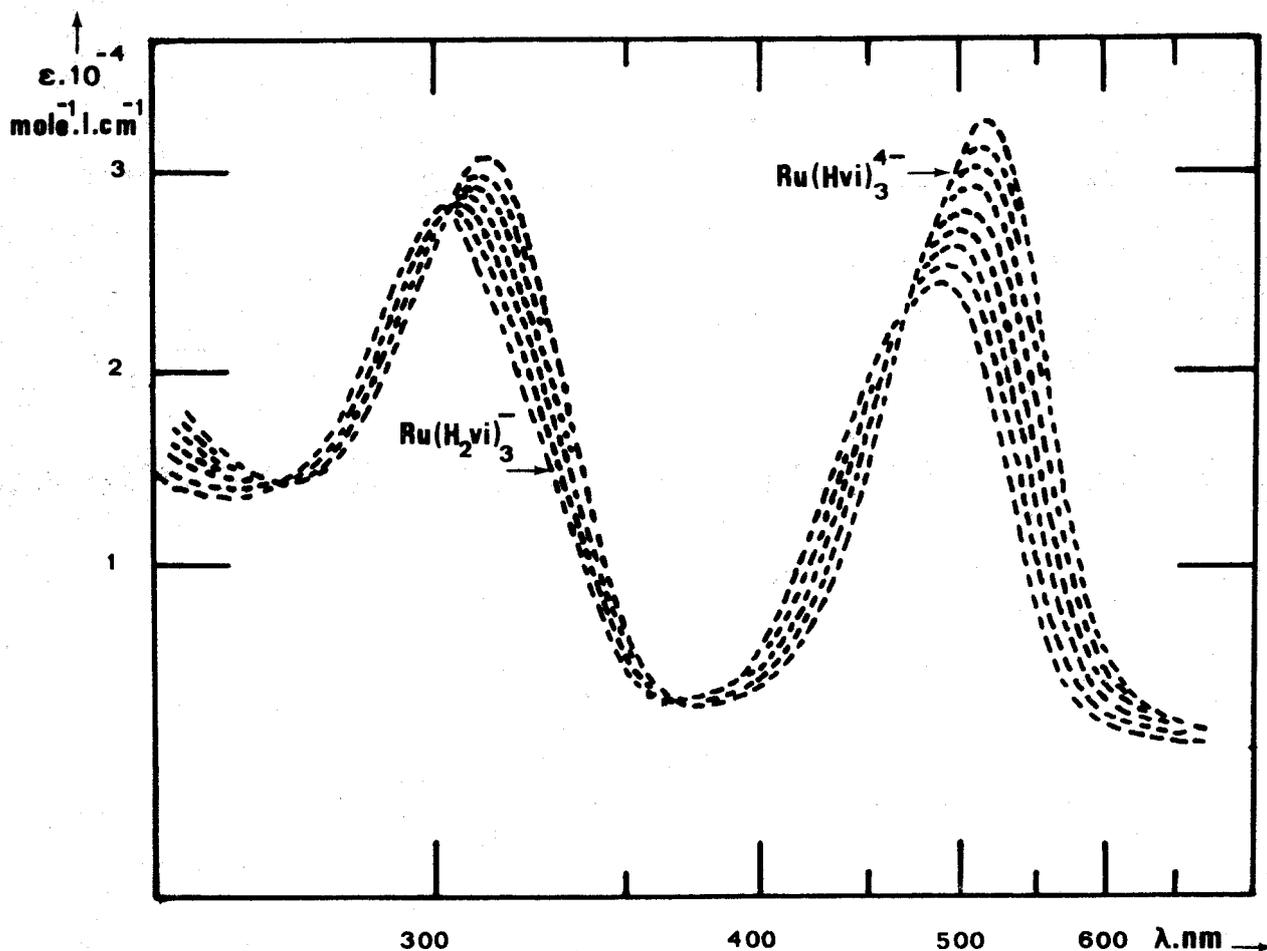


Figure 9: Evolution des spectres électroniques de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  en fonction du pH

La présence d'un point équivalent dans la courbe de titrage potentiométrique permet de considérer le cas des trois protolyses indépendamment des protolyses ultérieures.

L'exploitation numérique des données expérimentales (Tableau 7) permet de déterminer les valeurs des trois constantes relatives aux équilibres de protolyse qui sont répertoriées dans le tableau 8 et fait apparaître un très faible écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Pour des pH supérieurs à 12 et jusqu'à des valeurs proches de pH 14, on observe une nouvelle variation des spectres électroniques (Fig. 10). Cette variation indique donc une nouvelle protolyse de l'espèce  $\text{Ru}(\text{Hvi})_3^{4-}$ . Le composé correspondant



à cette protolyse peut être isolé à l'état de sel de baryum  $Ba_{2,5} Ru(Hvi)_2(vi)$ . Sa courbe de titrage par l'acide chlorhydrique (Fig. 8) fait apparaître deux points d'inflexion. Le premier pour le rapport  $H^+/C_T = 1$  montre qu'un seul des trois ligands violurate est capable de subir une deuxième protolyse, le second pour le rapport  $H^+/C_T = 4$  correspond au gain de trois protons de l'espèce  $Ru(Hvi)_3^{4-}$  pour redonner l'espèce  $Ru(H_2vi)_3^-$ .

La constante  $K_4$  relative à l'équilibre:



est déterminée à l'aide des valeurs des densités optiques mesurées en fonction du pH (Tableau 8).

Tableau 8: Valeurs des pK de protolyse de  $Ru(H_2vi)_3^-$ ; 0,5M NaCl, 25°C

Coordinat	Site de protolyse	pK
$(H_2vi)_1$	$N_1$	5,96(0,03)
$(H_2vi)_2$	$N_1$	7,05(0,02)
$(H_2vi)_3$	$N_1$	7,93(0,04)
$(Hvi)_1$	$N_3$	13,30(0,05)

La densité optique est linéarisée en fonction du pH par l'intermédiaire de la fonction:

$$pH = pK - \log \frac{\epsilon_2 - \bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon} - \epsilon_1}$$

où  $\bar{\epsilon}$  représente le coefficient d'absorption molaire moyen de la solution

$\epsilon_1$  représente le coefficient d'absorption molaire de  $Ru(Hvi)_3^{4-}$

$\epsilon_2$  représente le coefficient d'absorption molaire de  $Ru(Hvi)_2(vi)^{5-}$

Il est également vérifié à l'aide de cette fonction la mobilité d'un seul des hydrogènes des sites  $N_3$ .

Les mesures doivent être effectuées rapidement afin d'éviter la dégradation de la molécule coordonnée en milieu alcalin concentré (33): phénomène observé pour les ions violurates libres (ouverture du cycle pyrimidine avec formation d'urée et de nitrosomalonnate).

## II. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les principales données sur les spectres électroniques sont répertoriées sur les figures 9 et 10 et sur le tableau 9

Tableau 9: Spectres électroniques des espèces violuratoruthénate; I = 0,5M NaCl, t = 25°C. Les valeurs portées sont  $10^{-3} \times \epsilon \text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1} \ell$ . Les déviations standards sur toutes les valeurs sont voisines de  $100 \text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1} \ell$ .

$\lambda_{\text{nm}}$	$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$	$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(\text{Hvi})^{2-}$	$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{Hvi})_2^{3-}$	$\text{Ru}(\text{Hvi})_3^{4-}$
440	17,8	16,9	14,2	12,4
460	21,6	22,6	21,3	19,8
480	23,9	25,7	26,4	26,2
490	24,3	26,7	28,7	29
500	23,5	26,7	30,4	31,3
520	18,1	23	29,5	32,8
540	10,8	15,8	23,4	27,4
560	5,85	8,93	15,0	18,4
580	3,22	4,88	8,71	10,4

Les valeurs données dans ce tableau, relatives aux espèces  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(\text{Hvi})^{2-}$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{Hvi})_2^{3-}$ ,  $\text{Ru}(\text{Hvi})_3^{4-}$  sont obtenues par analyse numérique des données spectrophotométriques (Fig. 9) effectuées lors du titrage de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  par la soude. Le programme utilisé donne simultanément les  $\text{pK}_a$  de protolyse et les coefficients d'absorption molaire des espèces pour les diverses longueurs d'onde utilisées. Celles-ci sont en effet toujours présentes en solution et le coefficient d'absorption molaire mesuré  $\bar{\epsilon}$  n'est qu'une combinaison linéaire de leurs coefficients d'absorption molaire respectifs.

L'analogie entre les spectres des complexes étudiés est très remarquable. Ces spectres présentent tous deux absorptions intenses (Tableau 10), la première vers 500 nm ( $\epsilon \sim 2 \cdot 10^4$ ) responsable de la coloration rouge commune à tous les complexes et la seconde vers 300 nm ( $\epsilon \sim 3 \cdot 10^4$ ).

La bande d'absorption dans le visible est attribuée à un transfert de charge métal - ligand (M.L.C.T.). Le diamagnétisme des composés isolés permettant d'attribuer au ruthénium un degré formel d'oxydation +II et aux composés une configuration électronique  $d_6$  "bas spin" ce transfert de charge peut être considéré comme du type  $d_{\text{Ru}^{II}} \rightarrow \Pi^*$  (36, 37) en accord avec son intensité et sa sensibilité à l'environnement chimique.

Tableau 10: Transitions électroniques dans les trischélates du ruthénium II

Espèce	$\Pi \rightarrow \Pi^*$		$d \rightarrow \Pi^*$	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
$\text{dmho}^-$	318	20000		
$\text{Ru}(\text{dmho})_3^-$	297	36000	470	18600
$\text{dmvi}^-$	314	17000		
$\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$	303	27900	495	24500
$\text{H}_2\text{vi}^-$	310	14000		
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$	303	27900	495	24500
$\text{Ru}(\text{Hvi})_3^{4-}$	310	29300	520	32800

La position de la bande d'absorption U.V. et son intensité similaires à celles observées dans les ligands libres  $\text{dmvi}^-$ ,  $\text{H}_2\text{vi}^-$ ,  $\text{dmo}^-$  indiquent que la transition électronique est localisée exclusivement sur le ligand. Elle est probablement du type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  (34, 35).

Nous avons tracé le spectre de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  dans différents solvants tels que l'eau, le méthanol, l'acétonitrile ou le diméthylformamide. Il ne nous a pas été possible cependant d'établir une corrélation entre le déplacement du maximum d'absorption et les paramètres connus caractéristiques du solvant telle que la constante diélectrique (38) (Tableau 11).

Tableau 11: Effet du solvant sur le spectre de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

Solvant	Constante diélectrique	$\lambda_{\max}$ (nm)
Eau	78,5	495
Acétonitrile	37,5	460
Diméthylformamide	37	470
Méthanol	32,6	465

La protolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  sur les sites  $\text{N}_1$  entraîne un déplacement des bandes correspondant aux transitions  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  et  $d \rightarrow \Pi^*$  vers les basses énergies (respectivement de 303 nm à 310 nm pour la transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  et de 495 nm à 520 nm pour  $d \rightarrow \Pi^*$ ). Ces déplacements s'accompagnent d'une augmentation d'intensité (Fig.9)

(Tableau 9). L'ultime protolyse sur un site  $N_3$  entraîne également des déplacements similaires en énergie comme en intensité (de 510 nm à 540 nm pour  $d \rightarrow \Pi^*$ ) (Fig.10).

## DISCUSSION

Le mécanisme réactionnel donnant naissance aux trischélates  $Ru(H_2vi)_3^-$ ,  $Ru(dmvi)_3^-$  et  $Ru(dmho)_3^-$  à partir de  $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$  et d'acide barbiturique, diméthylbarbiturique et dimédon n'est pas évoqué dans ce paragraphe. Il sera étudié au chapitre IV.

Les études radiocristallographiques réalisées sur la molécule de  $H Ru(H_2vi)_3 \cdot 4H_2O$  indiquent qu'elle possède une structure octaédrique. Elles montrent également que le procédé de synthèse mis en oeuvre conduit sélectivement à l'isomère "cis"; chaque coordinat violurate est chélaté au ruthénium par les centres coordinateurs  $N_7$  de la fonction oxime et  $O_6$  de la fonction carbonyle. Ce mode de chélation est analogue à celui trouvé dans le cas du violurate de cuivre  $Cu(H_2vi)_2 \cdot 4H_2O$  (16).

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge montre des déplacements en fréquences des vibrations  $\nu(C=O_6)$  et  $\nu(C=N_7)$  compatibles avec la chélation. Ces résultats sont en accord avec ceux de la radiocristallographie. Ce mode de chélation par l'azote de la fonction oxime et l'oxygène de la fonction carbonyle en  $\alpha$  est d'ailleurs très commun à la plupart des oximes cétones (5, ..., 11). La structure "cis" de  $Ru(H_2vi)_3^-$  démontrée à l'état solide se conserve en solution, les trois coordinats  $H_2vi^-$  étant équivalents d'après la R.M.N. des protons portés par les atomes  $N_1$  et  $N_3$ . Il n'existe donc pas d'isomérie cis  $\rightleftharpoons$  trans en solution et  $Ru(H_2vi)_3^-$  peut être considéré comme un complexe inerte.

Il est donc fort probable que la structure "cis" observée en solution par R.M.N.  $^1H$  pour  $Ru(dmvi)_3^-$  et  $Ru(dmho)_3^-$  provient également d'une structure "cis" préexistante à l'état solide bien que la configuration absolue de ces composés n'ait pu être obtenue par radiocristallographie jusqu'à présent.

Les études structurales ont donc montré que la chélation intervenait par les atomes  $N_7$  et  $O_6$  de chaque hétérocycle avec formation d'un cycle chélate à 5 atomes. Le diamagnétisme observé dans tous les composés isolés démontre une configuration électronique  $d_6$  "bas spin". Les coordinats  $H_2vi^-$ ,  $dmvi^-$  et  $dmho^-$  sont donc des ligands à champ fort et le ruthénium au degré d'oxydation II.

La large bande d'absorption de forte intensité observée dans la région 500 nm est attribuée à un transfert de charge  $d_{Ru II} \rightarrow \Pi^*$  (ligand). Cette absorption a déjà été observée dans le cas de nombreux hétérocycles azotés (35). Le transfert électronique s'effectue du centre métallique à l'orbitale non occupée de plus basse

énergie du ligand, a priori l'orbitale  $\Pi^*$  de l'hétérocycle. On pourrait attribuer cette absorption à une transition d - d interne au ruthénium II mais la très forte intensité observée dans ces complexes octaédriques est en contradiction avec cette interprétation. De plus, le comportement de cette bande d'absorption dans différents solvants est une preuve supplémentaire de la validité de l'assignement  $d_{(Ru^{II})} \rightarrow \Pi^*$ . Un transfert électronique métal  $\rightarrow$  ligand conduit en effet à une séparation de charge dans l'état excité et l'énergie requise pour ce type de transition est très sensible à l'environnement de l'ion complexe. Une transition d - d dans un complexe inerte est au contraire très peu affectée par l'environnement externe (36).

La bande d'absorption intense observée pour  $Ru(H_2vi)_3^-$ ,  $Ru(dmvi)_3^-$  et  $Ru(dmho)_3^-$  vers 300 nm est relative à des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires essentiellement localisées dans les ligands  $H_2vi^-$ ,  $dmvi^-$ ,  $dmho^-$  (34). Ces transitions sont analogues à celles observées dans les ligands libres, aussi bien en énergie qu'en intensité. Le glissement hypsochrome d'environ 15 nm du maximum d'absorption observé dans les trischélates par rapport au ligand libre peut traduire une certaine interaction entre des orbitales - d - du ruthénium II et l'orbitale  $\Pi^*$  antiliante de plus basse énergie du ligand ou entre ces orbitales d et l'orbitale  $\Pi$  liante de plus haute énergie. Cette interaction entre les orbitales - d - du ruthénium II et les orbitales  $\Pi$  du cycle pyrimidine se manifeste dans le cas de  $Ru(H_2vi)_3^-$  par une élévation de l'acidité des protons des sites  $N_1$  de l'ordre de  $10^3$  par rapport au coordinat libre, l'acidité des protons des sites  $N_3$  étant très peu affectée. Les effets sur le cycle pyrimidine interviennent en effet avec des intensités variables suivant la position des sites de protolyse. Les sites  $N_1$ , plus proches de l'ion métallique sont évidemment plus affectés que les sites  $N_3$ .

L'élévation d'acidité s'accompagne d'ailleurs d'un déplacement du signal en R.M.N. des protons des sites  $N_1$  de 10,1 ppm pour le ligand libre à 11,9 ppm pour le trischélate, le glissement correspondant au signal des protons  $N_3$  étant beaucoup plus faible.

Cette élévation d'acidité peut être attribuée à l'effet électrostatique de la coordination de la pyrimidine au ruthénium II (36), cet effet étant compensé par la rétrocoordination des orbitales d du métal vers l'orbitale  $\Pi^*$  de plus basse énergie de l'hétérocycle. Les deux effets opposés s'annulent mutuellement dans le cas de l'acidité des protons des sites  $N_3$ .

La protolyse de  $Ru(H_2vi)_3^-$  sur les sites  $N_1$  est accompagnée d'un déplacement de 25 nm vers les basses énergies du maximum d'absorption de la bande de transfert de charge ainsi que d'une élévation notable de son intensité. La transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  intervient avec une énergie également plus faible. La protolyse augmente en effet la densité électronique dans les hétérocycles et entraîne une conjugaison

plus importante dans la pyrimidine coordonnée. Cet accroissement de la conjugaison est compatible avec l'abaissement de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires  $\Pi$  et  $\Pi^*$  d'une part et  $d$  et  $\Pi^*$  d'autre part.

La protolyse de  $\text{Ru}(\text{Hvi})_3^-$  sur le site  $\text{N}_3$  accentue encore la conjugaison et provoque donc un affaiblissement des différences énergétiques entre les niveaux  $\Pi - \Pi^*$  et  $d - \Pi^*$ .

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATIONS DES COMPOSES DIMETHYLVIOLURATORUTHENATES (II)

I.1.  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3, 4\text{H}_2\text{O}$

2g. de  $\text{Na}_2 \text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole) et 3,9g. d'acide diméthylbarbiturique ( $2,52 \cdot 10^{-2}$  mole) sont dissous dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau et le pH est ajusté à 3 par addition d'hydroxyde de sodium. La solution, maintenue à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 à 6 heures prend une intense coloration rouge sang et laisse déposer un précipité floconneux. Après refroidissement ce produit est séparé de la solution par filtration et lavé sur filtre par de l'eau glacée puis par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  afin d'éliminer complètement le diméthylviolurate formé par la réaction et l'acide diméthylbarbiturique en excès. Il est ensuite séché sous vide sur anhydride phosphorique.

Rendement: 3,5g. de  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3, 4\text{H}_2\text{O}$  (92%)

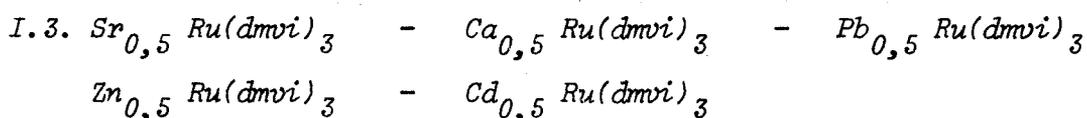
		Ru %	C %	N %	H %	Na %
$\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3, 4\text{H}_2\text{O}$	Cal	13,5	28,9	16,8	3,48	3,08
M = 748g.	Exp	13,3	28,7	16,7	3,51	3,02

I.2.  $\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$

200mg. de  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3, 4\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans  $500 \text{ cm}^3$  d'eau. L'addition d'une solution saturée de  $\text{BaCl}_2$  fait apparaître un précipité rouge floconneux qui est filtré, lavé à l'eau puis séché à l'étuve à  $150^\circ\text{C}$ .

		Ru %	C %	N %	H %	Ba %
$\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$	Cal	13,86	29,9	17,46	2,5	9,49
M = 721,5g.	Exp	13,8	29,8	17,2	2,1	9,51

Le dosage du baryum a été réalisé à la fois par gravimétrie des sulfates et par échange d'ions (les résultats concordent à 1 % près).



Les procédés de préparation de ces composés sont identiques à celui de  $\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ . Les précipitations sont réalisées respectivement par l'introduction de solutions saturées de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  dans la solution de  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3$ .

Tous les composés sont lavés à l'eau froide et les microanalyses effectuées sur des produits portés préalablement à l'étuve à 150°C.

Les dosages du strontium et du plomb ont été réalisés à la fois par gravimétrie des sulfates et par échange d'ions. Les dosages du calcium, du zinc et du cadmium ont été effectués uniquement par échange d'ions.

Complexe		Ru %	C %	N %	H %	Métaux autres que Ru
$\text{Sr}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ M = 697g.	Cal	14,49	30,99	18,08	2,6	6,29
	Exp	14,45	31,03	18,12	2,3	6,31
$\text{Ca}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ M = 673g.	Cal	15,00	32,09	18,72	2,7	2,98
	Exp	14,96	32,02	18,65	2,9	2,95
$\text{Pb}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ M = 757g.	Cal	13,34	28,53	16,64	2,4	13,68
	Exp	13,42	28,66	16,71	2,6	13,62
$\text{Zn}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ M = 686g.	Cal	14,73	31,50	18,37	2,6	4,77
	Exp	14,62	31,30	18,29	2,5	4,71
$\text{Cd}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_3$ M = 709g.	Cal	14,24	30,46	17,77	2,5	7,92
	Exp	14,13	30,38	17,82	2,7	7,96

I.4. Tous les composés "diméthylviolurato" synthétisés peuvent être échangés sur résine Dowex W 50 sous forme  $\text{H}^+$ . La solution obtenue, concentrée sous vide sur anhydride phosphorique laisse déposer une poudre rouge brique dont la composition correspond à  $\text{H Ru}(\text{dmvi})_3$ .

II. PREPARATIONS DES COMPOSES VIOLURATORUTHENATE (II)

II.1.  $Ba_{0,5} Ru(H_2vi)_3$

2g. de  $Na_2 RuNO(NO_2)_4 OH$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole) et 4,25g. d'acide barbiturique ( $2,52 \cdot 10^{-2}$  mole) sont dissous dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau et le pH réactionnel est ajusté à 3 par addition d'hydroxyde de sodium. La solution, maintenue à  $40^\circ C$  pendant 5 à 6 heures prend une intense coloration rouge sang. Après refroidissement est ajoutée une solution saturée de  $Ba(NO_3)_2$ . Il précipite alors un composé rouge brique qui est isolé par filtration. Le précipité, lavé avec un mélange  $H_2O - C_2H_5OH$  est ensuite séché à l'étuve à  $150^\circ C$ .

		Ru %	C %	N %	H %	Ba %
$Ba_{0,5} Ru(H_2vi)_3$ M = 637,5g	Cal	15,84	22,58	19,76	0,94	10,74
	Exp	15,7	22,1	19,4	1,5	10,8

Le baryum a été dosé à la fois par gravimétrie des sulfates et par échange d'ions.

II.2.  $Sr_{0,5} Ru(H_2vi)_3 - P\Phi_4 Ru(H_2vi)_3$

Les procédés de fabrication de ces composés sont identiques à celui de  $Ba_{0,5} Ru(H_2vi)_3$ . Les précipitations sont réalisées respectivement par l'addition de solutions saturées de  $Sr(NO_3)_2$  et  $P\Phi_4 Cl$  à la solution initiale d'acide barbiturique et de tétranitronitrosylruthénate de sodium et les produits sont séchés à l'étuve à  $150^\circ C$ .

Le dosage du strontium est réalisé à la fois par gravimétrie des sulfates et par échange d'ions.

		Ru %	C %	N %	H %	Sr %	P %
$Sr_{0,5} Ru(H_2vi)_3$ M = 613g.	Cal	16,48	23,5	20,55	0,98	7,15	
	Exp	16,3	23,2	20,1	1,2	7,2	
$P\Phi_4 Ru(H_2vi)_3$ M = 908g.	Cal	11,1	47,6	13,88	2,9		3,41
	Exp	11,2	47,2	13,7	3,2		3,3

II.3.  $Na Ru(H_2vi)_3 \cdot 4H_2O$

1g. de  $Ba_{0,5} Ru(H_2vi)_3$  est introduit dans une fiole contenant

100 cm<sup>3</sup> d'eau et 10g. de résine Dowex W 50 sous forme Na<sup>+</sup>. La fiole est alors placée sur une secoueuse électrique et l'agitation vigoureuse permet l'échange par la résine des ions Ba<sup>++</sup> contre les ions Na<sup>+</sup>. Après une heure d'agitation environ la suspension de Ba<sub>0,5</sub> Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> a totalement disparu et la solution est parfaitement limpide. La résine est séparée par filtration et la solution est concentrée sous vide sur anhydride phosphorique. Elle laisse déposer de petits cristaux rouges mordorés qui sont recueillis sur filtre puis lavés rapidement à l'eau glacée.

		Ru %	C %	N %	H %	Na %
Na Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Cal	15,21	21,68	18,97	2,1	3,46
M = 664g.	Exp	15,2	21,4	19,0	2,3	3,41

#### II.4. K Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>.

200mg. de Ba<sub>0,5</sub> Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> sont introduits dans une fiole contenant 50 cm<sup>3</sup> d'eau et 2g. de résine Dowex W 50 sous forme K<sup>+</sup>. L'agitation vigoureuse fait tout d'abord disparaître la suspension de Ba<sub>0,5</sub> Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> puis la solution limpide obtenue laisse déposer très rapidement un précipité rouge brique. La résine est tout d'abord séparée de la solution par filtration au travers d'un verre de forte porosité qui laisse passer le précipité. Celui-ci est ensuite recueilli sur un verre de porosité plus faible, lavé à l'eau froide puis séché à l'étuve à 150°C.

		Ru %	C %	N %	H %	K %
K Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub>	Cal	16,61	23,68	20,72	0,99	6,41
M = 608g.	Exp	16,4	23,2	20,4	1,3	6,35

#### II.5. H Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O

Une solution aqueuse (C = 5 · 10<sup>-2</sup> mole/litre) de Na Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> est échangée sur résine Dowex W 50 sous forme H<sup>+</sup> puis abandonnée en fiole bouchée à température ambiante. Elle laisse déposer au bout de plusieurs mois de gros cristaux rouge mordoré que l'on recueille sur filtre et lave à l'eau glacée.

		Ru %	C %	N %	H %
H Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Cal	15,73	22,42	19,62	2,33
M = 642g.	Exp	15,5	22,7	19,80	2,60

#### II.6. K<sub>4</sub> Ru(Hvi)<sub>3</sub>

200mg. (3,3 · 10<sup>-4</sup> mole) de K Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> sont mis en suspension dans le minimum d'eau. L'introduction de 0,99 cm<sup>3</sup> d'une solution molaire de potasse

aqueuse fait disparaître la suspension et la solution obtenue prend une intense coloration bleue. L'addition d'un excès de méthanol fait précipiter immédiatement un produit bleu marron que l'on recueille sur filtre, lave abondamment au méthanol et sèche à l'étuve à 150°C.

		Ru %	C %	N %	K %
$K_4 Ru(Hvi)_3$	Cal	13,99	19,94	17,45	21,61
M = 722g.	Exp	13,6	20,1	17,6	21,8

### II.7. $Ba_{2,5} Ru(Hvi)_2(vi)$

200mg. de  $Na Ru(H_2vi)_3$  sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et la solution obtenue est placée sous atmosphère inerte d'argon. 30 cm<sup>3</sup> de soude 10M sont alors additionnés rapidement. La solution passe du rouge sang au bleu violacé et l'introduction de chlorure de baryum provoque l'apparition immédiate d'un produit floconneux bleu, la solution surnageante étant complètement décolorée. Le précipité est recueilli sur filtre, lavé abondamment à l'eau froide puis séché à l'étuve à 150°C. Une fois sec et broyé très finement, il est remis en suspension dans l'eau afin d'éliminer la soude dont il pourrait être souillé, filtré à nouveau et séché à l'étuve.

		Ru %	C %	N %	Ba %
$Ba_{2,5} Ru(Hvi)_2(vi)$	Cal	10,8	15,41	13,49	36,67
M = 934g.	Exp	10,6	15,3	13,4	37,3

### III. PREPARATION DES COMPOSES DIMETHYLVIOLANURATORUTHENATE (II)

#### H $Ru(dmho)_3$

1g. de  $Na_2 RuNO(NO_2)_4OH$  ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  mole) et 2,1g. de 1,3 cyclohexanedione 5,5 diméthyl ou dimédon ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  mole) sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et le pH est ajusté à 3. La solution maintenue à 40°C pendant 5 à 6 heures prend une intense coloration rouge sang. Après refroidissement on acidifie par HCl jusqu'à pH 1. L'excès de dimédon et l'oxime formée par la réaction sont extraits par l'éther et la solution aqueuse est alors concentrée sous vide sur anhydride phosphorique. Elle laisse déposer lentement un précipité rouge que l'on recueille sur filtre, lave au méthanol froid et sèche à l'étuve à 150°C.

Rendement: 1,2g. de H  $Ru(dmho)_3$  (80%)

		Ru %	C %	N %	H %
H Ru(dmho) <sub>3</sub>	Cal	16,67	47,52	6,93	5,1
M = 606g.	Exp	16,4	46,8	7,02	5,19

IV. TITRAGES DE H Ru(dmvi)<sub>3</sub>, H Ru(dmho)<sub>3</sub>, H Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> Ru(Hvi)<sub>3</sub> et Ba<sub>2,5</sub> Ru(Hvi)<sub>2</sub>(vi).

Les titrages comme les synthèses sont effectués à l'abri de la lumière et sous courant d'argon.

IV.1. Mesures potentiométriques

Les solutions sont préparées par dissolution dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution dégazée de NaCl 0,5M contenue dans un vase réactionnel thermostaté à 25°C ± 0,1°C respectivement de 50mg. de H Ru(dmvi)<sub>3</sub>, 62mg. de H Ru(dmho)<sub>3</sub>, 50mg. de H Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> ou 67mg. de K<sub>4</sub> Ru(Hvi)<sub>3</sub>. Le titrage de Ba<sub>2,5</sub> Ru(Hvi)<sub>2</sub>(vi) est réalisé en ajoutant 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de Na<sub>5</sub> Ru(Hvi)<sub>2</sub>(vi) (1,07.10<sup>-2</sup> mole<sup>-1</sup>) obtenue par double décomposition de Ba<sub>2,5</sub> Ru(Hvi)<sub>2</sub>(vi) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 90 cm<sup>3</sup> d'une solution de NaCl 0,55 M dans les mêmes conditions que précédemment.

Les solutions titrantes NaOH 0,1N ou HCl 0,1N sont introduites à l'aide d'une burette micrométrique Gilmont. Les titrages sont suivis par potentiométrie à l'électrode de verre.

IV.2. Mesures spectrophotométriques

L'évolution des spectres U.V. Visible est suivie en fonction du pH. Des quantités calculées de H Ru(dmvi)<sub>3</sub>, H Ru(dmho)<sub>3</sub> ou H Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub> sont dissoutes dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M préalablement dégazée. La mesure du pH et l'introduction de soude s'effectuent selon un procédé et des conditions décrites précédemment. Une micropompe assure la circulation du vase réactionnel à la cellule de mesure spectrophotométrique.

Il est à noter que par suite des coefficients d'absorption molaire très élevés des composés étudiés, il n'a pas été possible d'effectuer les courbes de titrages potentiométriques et spectrophotométriques sur les mêmes solutions.

V. ANALYSE NUMERIQUE

L'analyse numérique des mesures spectrophotométriques a été réalisée au

Centre Interuniversitaire de traitement de l'Informatique de Lille I.

La détermination simultanée des constantes d'acidité et des coefficients d'absorption molaire de toutes les espèces présentes s'effectue par minimisation de la fonction  $U = \sum (d_{obs} - d_{cal})^2$ .

Le programme utilisé permet l'affinement des coefficients d'absorption à plusieurs longueurs d'onde et calcule les estimations des déviations standards sur les valeurs affinées.

31. D.M.ADAMS, "Metal-Ligand and related Vibrations", Edward Arnold, London, p.284, (1967)
32. J.DEHAND et J.JORDANOV, Inorg. Chim. Acta, 17, 37, (1976)
33. S.O.ERIKSSON, Scientiac Pharmaceuticae, 17, 253, (1965)
34. C.K.JORGENSEN, "Absorption Spectra and Chemical bonding in complexes" Pergamon Press; London, p.191, (1962)
35. P. KRUMHOLZ, Structure and Bonding, 9, 139, (1971)
36. P.FORD, De F.P.RUDD, R.GAUNDER et H.TAUBE, J. Amer. Chem. Soc., 90/5, 1187,(1968)
37. H.TAUBE, Surv. Prog. Chem., 6, 1, (1973)
38. E.M.KOSOWER, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3253, (1958)

CHAPITRE II

LES COMPOSES NITROSYLES

Les complexes du monoxyde d'azote (complexes nitrosyles) sont connus depuis fort longtemps et ressemblent par bien des aspects aux complexes carbonyles: ils n'ont pas, jusqu'à présent, fait l'objet d'autant de travaux que ces derniers mais l'étude de leurs préparations et de leurs propriétés est en plein développement. En particulier, l'utilisation des métaux nitrosyles en catalyse homogène ou dans la préparation de composés organiques par l'intermédiaire de l'oxyde d'azote coordonné semble promise à un brillant avenir.

Le ruthénium est renommé pour son affinité remarquable envers le groupement nitrosyle et la stabilité exceptionnelle des complexes formés: tout composé ou toute solution qui a été au cours de sa formation en contact avec l'acide nitrique doit être suspecté de contenir de l'oxyde d'azote coordonné au métal. Un nombre important de tels complexes ont été répertoriés, les travaux concernant ces études étant motivés essentiellement par la présence dans les effluents radioactifs des centrales nucléaires des isotopes  $^{103}\text{Ru}$  et  $^{106}\text{Ru}$  sous forme de complexes nitrosyles.

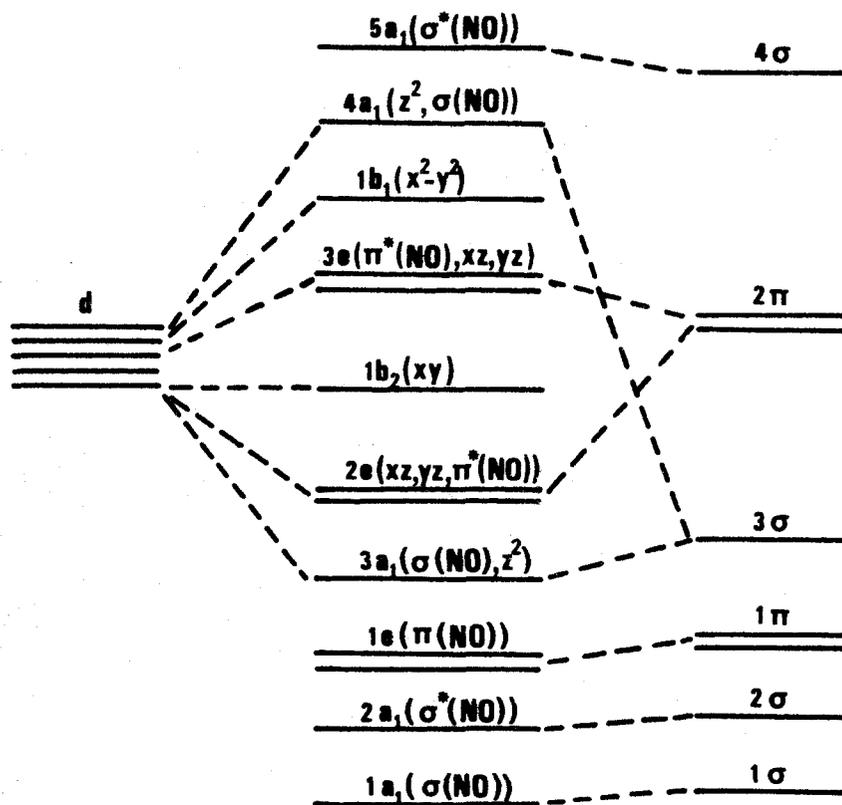
## STRUCTURE ET NATURE DE LA LIAISON METAL - NITROSYLE

Les résultats des principaux travaux sur les structures et les liaisons dans les complexes nitrosyles sont répertoriés et discutés dans un certain nombre de mises au point bibliographiques récentes (1, 2, 3, 4, 5, 6).

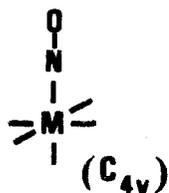
L'originalité du coordinat nitrosyle réside dans sa structure électronique à l'état fondamental  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^1$ . L'expulsion de l'électron de l'orbitale  $\pi_{2p}^*$  est relativement aisée puisque le potentiel d'ionisation est de 9,23 V (7). L'ion nitrosyle  $\text{NO}^+$  est isoélectronique de  $\text{N}_2$  et de  $\text{CO}$ . Inversement, l'acceptation d'un électron conduit à l'ion  $\text{NO}^-$  isoélectronique de  $\text{O}_2$ .

Les métaux nitrosyles ont été longtemps considérés comme des composés soit de  $\text{NO}^+$  soit de  $\text{NO}^-$  (8) (ou même de  $\text{NO}^0$ ) et cette conception de la liaison





METAL



NO

(l'axe z coincide avec la liaison M - N)

Un point important à noter est que les énergies des orbitales d du métal et  $\pi^*$  de NO sont très proches. La distribution relative des électrons dans les orbitales liantes du complexe peut donc varier très fortement à la suite d'une modification de la nature de l'un des autres coordonnés du métal: ceci entraîne évidemment des modifications de structure et de propriétés importantes.

Il est évident que ce diagramme ne peut pas s'appliquer au cas des M-N-O couvés: il y a en effet diminution de symétrie  $C_{4v} \rightarrow C_s$  et par suite perturbation des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et des longueurs de liaison. Dans  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^{2+}$  par exemple, la distance M - N est de 1,87 Å et l'angle  $\widehat{\text{MNO}}$  de

119° (15). Dans le cas des complexes nitrosyles de Ru<sup>II</sup>, il n'a jamais été signalé de M-N-O coudés; les seuls exemples connus pour cet élément se rapportent à des dinitrosyles pentacoordonnés du type RuCl(NO)<sub>2</sub>(PΦ<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> où l'un seulement des NO est "coudé".

Il est toutefois possible d'obtenir des renseignements sur la nature et la réactivité des complexes nitrosyles sans avoir à en effectuer ni la structure ni le calcul d'orbitales moléculaires. La fréquence de la vibration d'élongation du groupement NO (νNO) est un critère commode de classification des complexes nitrosyles. En exceptant les sels de nitrosyle (νNO vers 2200 - 2300 cm<sup>-1</sup>) LEWIS et WILKINSON (16, 17) ont situé la vibration du ligand NO<sup>-</sup> dans le domaine de fréquence 1580 - 1980 cm<sup>-1</sup>. L'existence de NO pontés et la comparaison sur de plus grandes séries ont amené GANS (18) à reclasser les complexes nitrosyles NO<sup>-</sup> dans le domaine de fréquence 1515 à 1700 cm<sup>-1</sup> et NO<sup>+</sup> dans le domaine de fréquence 1700 à 1980 cm<sup>-1</sup>. Cette classification fut adoptée jusqu'à ces dernières années.

Ce critère infrarouge a été sérieusement remis en question depuis par les études radiocristallographiques: il existe un net recouvrement des domaines de fréquences attribuables aux formes linéaires et coudées comme en témoignent les résultats suivants:

	ν <sub>NO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	M - N (Å)	M - N - O (degré)
V(CN) <sub>5</sub> NO <sup>3-</sup>	1530	1,79	176
Co(en) <sub>2</sub> NOCl <sup>+</sup>	1611	1,82	124

Il est donc illusoire de déduire la géométrie du groupement M - NO de la seule valeur de ν(NO). Néanmoins la spectroscopie IR peut rendre des services notables soit pour distinguer des isomères dans un mélange soit pour effectuer des comparaisons dans une même série. Réciproquement la connaissance de la géométrie (c'est à dire la distance M - N et l'angle  $\widehat{MNO}$ ) ne peut seule permettre de prévoir la distribution des charges dans le groupement M - NO.

En résumé, les propriétés physiques et chimiques sont dictées par:

- 1) le nombre total d'électrons d du métal et π\* NO
- 2) le nombre de coordination du métal
- 3) le groupe de symétrie
- 4) la nature de l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée
- 5) les perturbations importantes dans une classe donnée de complexes introduites par le changement de nature du métal ou des ligands autres que le nitrosyle.

## SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

Le vecteur le mieux adapté à l'introduction du groupement nitrosyle dans la sphère de coordination de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  ou  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  est le nitrite de sodium en milieu acide qui génère les ions nitrosyles  $\text{NO}^+$ .

### I. LES COMPOSES DIMETHYLVIOLURATONITROSYLRUTHENIUM

Les produits prenant naissance lors de la nitrosation de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  par le nitrite de sodium en milieu acide sont fonction de la nature même de l'acide utilisé. L'action de  $\text{NO}_2^-/\text{H}^+$  sur  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  provoque l'apparition d'un produit jaune paille dont la composition correspond à  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}$  (tris(diméthylviolurato)nitrosylruthénium) quel que soit l'acide utilisé ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ...). Toutefois si la nitrosation est effectuée en présence d'ions halogénures  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  l'évolution se poursuit et les produits isolés en définitive correspondent respectivement à  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  (bis(diméthylviolurato)chloronitrosylruthénium) et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOBr}$  (bis(diméthylviolurato)bromonitrosylruthénium).

Une fois secs et broyés, les produits "diméthylvioluratonitrosylruthénium" se présentent sous forme de poudres jaune paille pour  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  ou jaune ocre pour  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  ou  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOBr}$ . Ils sont tous stables à l'air à température ordinaire et non hygroscopiques.

Tous présentent des propriétés diamagnétiques et leurs diagrammes de poudre de rayons X ne montrent que des raies très floues. Leurs spectres IR et RMN seront étudiés par la suite.

L'étude thermique de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}$  fait apparaître tout d'abord une perte de masse entre  $50^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  correspondant aux deux molécules d'eau d'hydratation, suivie d'une décomposition entre  $220$  et  $260^\circ\text{C}$ .  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOBr}$  sont stables jusqu'à des températures proches de  $220^\circ\text{C}$ .

Les composés diméthylvioluratonitrosylruthénium sont insolubles dans l'eau,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et dans les solvants non polaires. Ils sont légèrement solubles dans l'acétonitrile, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Ces faibles solubilités ne permettent pas la détermination de masses molaires.

Les spectres électroniques de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOBr}$  sont très semblables (Fig. 1). Ils présentent une bande d'absorption intense ( $\epsilon \sim 3.10^4 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ ) à  $320 \text{ nm}$  que l'on peut attribuer à une transition interne au ligand du type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  (20, 21). La bande à  $495 \text{ nm}$  ( $\epsilon \sim 2,5.10^4 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ ) observée dans

le cas du trischélate  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  et attribuée à une transition  $d \rightarrow \pi^*$  (MLCT) (21,22) disparaît totalement dans les nitrosylcomplexes au profit d'un épaulement vers 360 nm dû à une transition  $d \rightarrow \pi^*$  NO (23, 24).

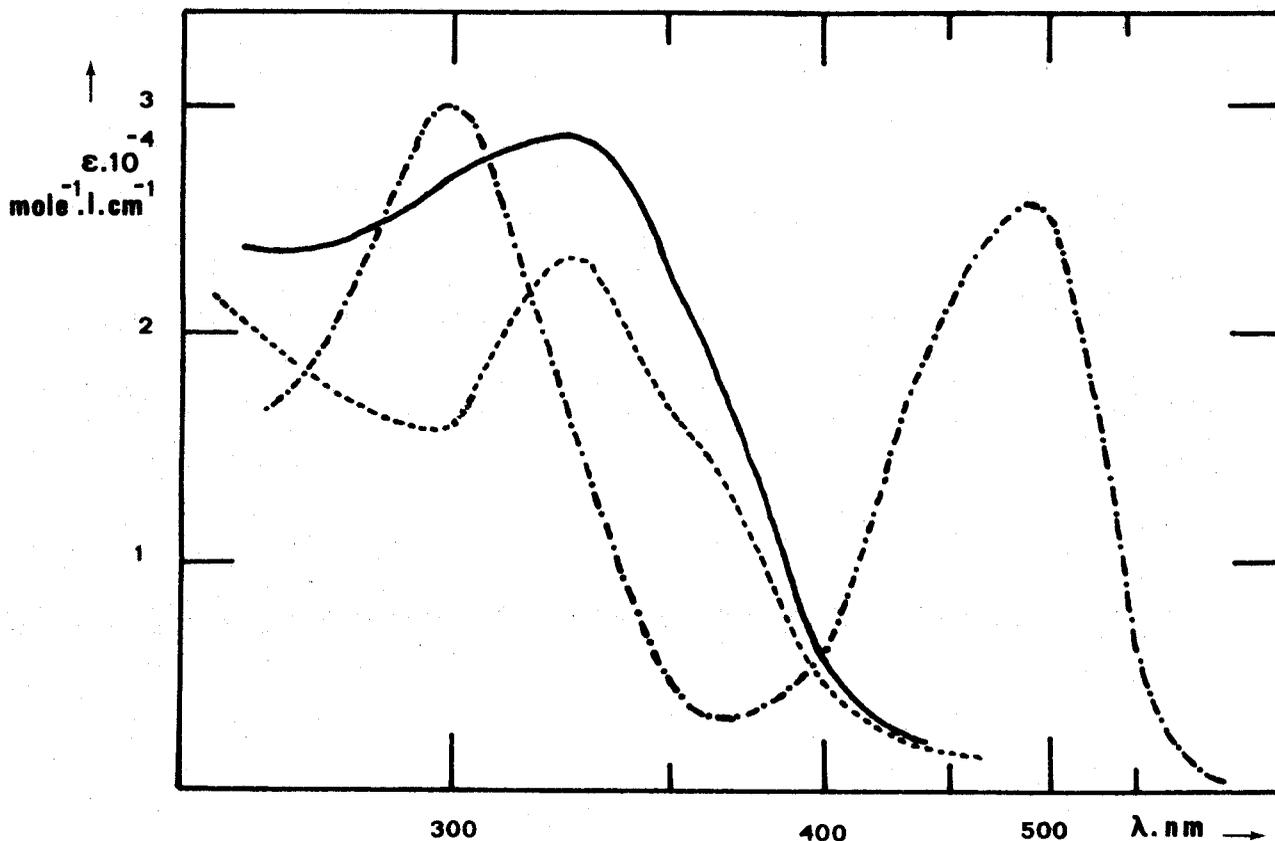
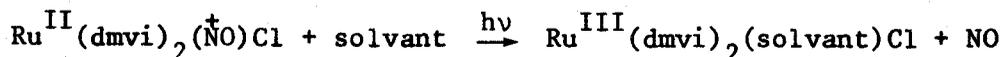
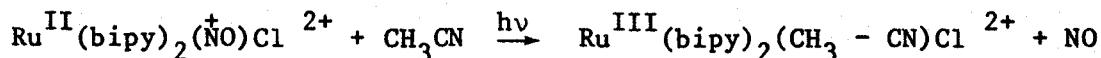


Figure 1: Spectres électroniques de solutions de ---  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$ ,  
 —  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  - - -  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  dans l'acétonitrile

En l'absence de radiations lumineuses les solutions de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  ou  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOBr}$  sont stables et le départ du groupement nitrosyle n'est pas observé. Par contre, la photolyse en lumière non filtrée (lumière solaire, lampe au xénon) provoque la libération du groupement NO probablement avec transfert électronique du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  au  $\text{NO}^+$  et apparition d'oxyde d'azote selon une réaction du type:



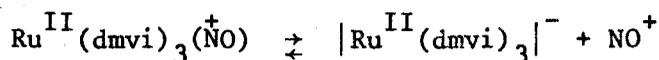
Le même type de réaction a déjà été observé dans le cas de  $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NOCl}^{2+}$  (24) en solution dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et de  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  (25) en solution dans l'eau.



Cette photolyse peut être expliquée par la transition électronique  $d \rightarrow \Pi^*NO$  observée pour des longueurs d'onde proches de 360 nm.

Le spectre électronique de  $Ru(dmvi)_3NO$  (Fig. 1), quant à lui, est très proche dans son allure générale de ceux de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  et  $Ru(dmvi)_2NOBr$ . On observe également une bande intense à 320 nm ( $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ) et un épaulement vers 360 nm ( $d \rightarrow \Pi^*NO$ ).

Les solutions de  $Ru(dmvi)_3NO$  sont instables même à l'abri de toute radiation lumineuse. Leur décomposition sera étudiée par la suite plus complètement mais il est déjà possible d'affirmer que cette décomposition s'effectuant à l'abri de la lumière, exclut un phénomène photochimique et intervient par perte de l'ion nitrosyle  $NO^+$  et régénération du trischélate sans transfert électronique selon une réaction du type:



## II. LES COMPOSES DIHYDROGENOVIOLURATONITROSYLRUTHENIUM

La synthèse des composés dihydrogénévioluratonitrosylruthénium requiert les mêmes conditions opératoires que celle des composés diméthylvioluratonitrosylruthénium. Selon la nature de l'acide utilisé la nitrosation conduit à  $Ru(H_2vi)_3NO$  (tris(dihydrogénéviolurato)nitrosylruthénium),  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  (bis(dihydrogénéviolurato)chloronitrosylruthénium) ou  $Ru(H_2vi)_2NOBr$  (bis(dihydrogénéviolurato)bromonitrosylruthénium). Les solubilités des composés "dihydrogénéviolurato" dans le milieu réactionnel (solutions aqueuses,  $pH < 2$ ) étant plus marquées que celles de leurs homologues "diméthylviolurato" il est possible de faire cristalliser les espèces correspondantes. Le maintien à faible température ( $\sim 5^\circ C$ ) des solutions réactionnelles de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  permet d'obtenir de petits cristaux jaune pâle dont la composition correspond à  $Ru(H_2vi)_2NOCl, xH_2O$ . Ceux-ci se déshydratent spontanément dès la température ordinaire pour évoluer vers une espèce d'aspect jaune orangé. Si la solution réactionnelle est maintenue à température plus élevée ( $30^\circ C$ ) elle laisse alors déposer directement des microcristaux jaune orangé similaires à ceux obtenus à partir de la déshydratation.

Les solutions réactionnelles de  $Ru(H_2vi)_2NOBr$  maintenues à température ambiante laissent déposer de petits cristaux jaune orangé correspondant à la composition  $Ru(H_2vi)_2NOBr, yH_2O$ .

Tous les composés violuratonitrosylruthénium peuvent être totalement déshydratés par passage sous vide sur anhydride phosphorique. Les produits résultants sont alors stables à température ordinaire, non hygroscopiques et peuvent être

caractérisés par leurs diagrammes de poudre de rayons X (Tableau 1) ainsi que par leurs spectres IR et RMN que nous étudierons par la suite.

Tableau 1: Diagrammes de poudre de rayons X des composés dihydrogénovioluratonitrosylruthénium

Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub> NO		Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOCl		Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOBr	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
9,31	F	9,05	F	9,07	F
8,84	f	7,33	F	7,37	F
6,86	tf	6,23	F	7,18	tf
5,41	tf	5,57	tf	6,44	f
5,07	tf	5,32	tf	6,14	f
4,93	tf	5,12	mF	5,76	tf
4,46	mF	4,97	mF	5,40	f
4,31	f	4,74	tf	5,14	F
4,15	tf	4,65	tf	5,07	f
3,78	tf	4,37	f	4,71	mF
3,56	tf	4,29	f	4,37	F
3,41	tf	4,22	f	4,28	mF
3,27	mF	3,91	tf	4,19	f
2,88	tf	3,63	tf	3,91	mF
2,75	tf	3,01	tf	3,67	f
2,56	f	2,95	tf	3,17	tf
2,44	f	2,88	mF	3,03	mF
2,31	tf	2,66	F	3,00	mF
2,20	tf	2,45	tf	2,93	f
		2,25	tf	2,74	F
		2,11	tf	2,50	tf
				2,41	tf
				2,25	f

Tout comme leurs homologues diméthylvioluratonitrosylruthénium les composés dihydrogénovioluratonitrosylruthénium présentent des propriétés diamagnétiques. Leur évolution thermique montre qu'ils sont stables jusqu'à des températures proches de 200°C et qu'ils se décomposent ensuite brutalement.

Leurs solubilités dans les solvants polaires tels que l'eau, le diméthylformamide, l'acétonitrile ou le diméthylsulfoxyde sont plus marquées que celles de leurs homologues "diméthyl"; elles restent cependant trop faibles pour permettre

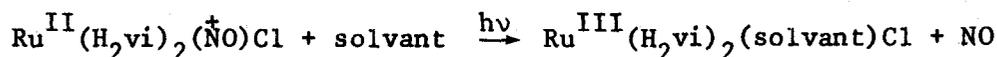


la détermination des masses molaires. Les solubilités sont également très faibles dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ou les solvants non polaires. La solvolysé de ces complexes nitrosyles en milieu alcoolique ne conduit pas à la formation des nitrites d'alkyles correspondants observés par REED et ROPER (26) sur des complexes nitrosyles de l'iridium:

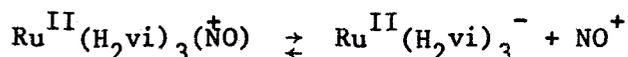


Les spectres électroniques de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOBr}$  sont tout à fait semblables à ceux de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOBr}$ . Ils présentent une bande d'absorption intense à 320 nm ( $\epsilon \sim 3 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) relative à une transition interne du ligand du type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  et un épaulement vers 360 nm dû à une transition  $d \rightarrow \Pi^* \text{ NO}$ .

Les solutions sont également stables en l'absence de radiations lumineuses mais leur photolyse en lumière non filtrée conduit à une réaction du type:



Le spectre électronique de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  est également très proche de celui de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$ . Les solutions de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  sont instables même à l'abri de la lumière et leur décomposition peut aussi être représentée par une réaction globale du type:



## ETUDE STRUCTURALE

### I. ETUDE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE DES COMPOSES VIOLURATO ET DIMETHYLVIOLURATO-NITROSYLRUTHENIUM

Les spectres infrarouges de tous les composés étudiés sont représentés sur les figures 2, 3 et 4. Nous indiquons dans les tableaux 2 et 3 les tentatives d'attribution des vibrations caractéristiques comparées à celles des ligands libres et des trischélates.

Elles vont être discutées en considérant les deux domaines spectraux suivants.

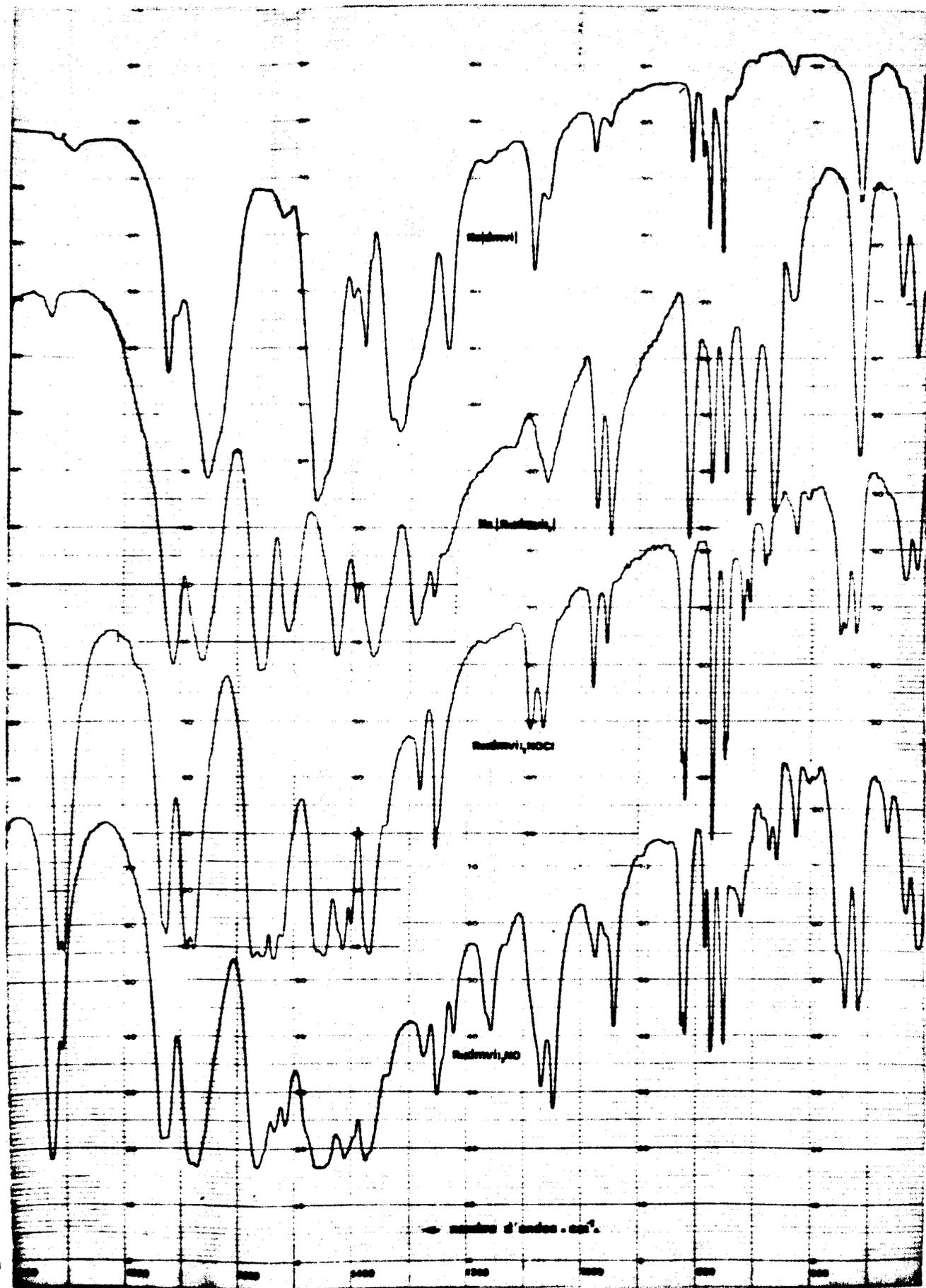


Figure 2: Spectres IR des composés diméthylvioloruthénium

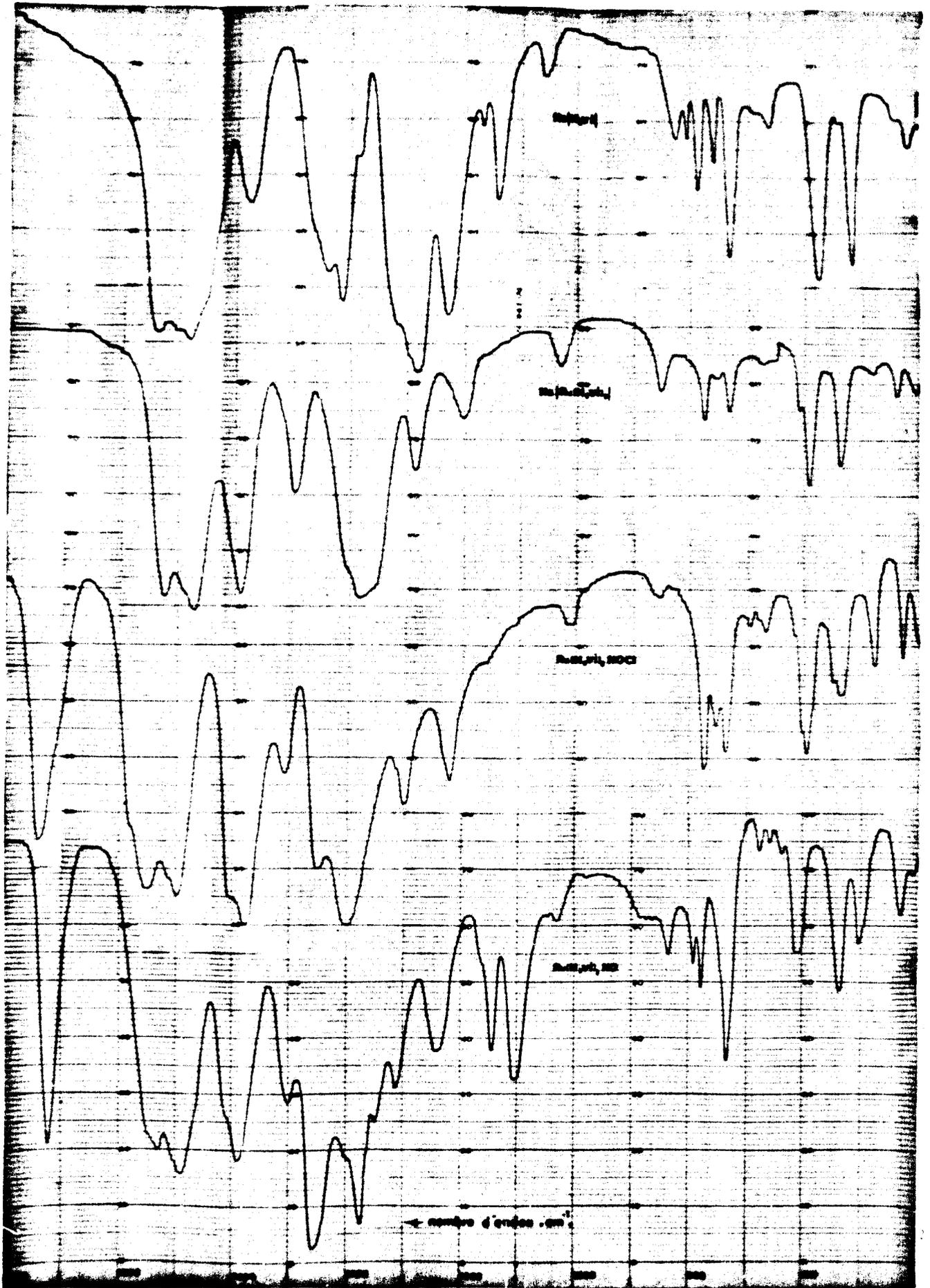
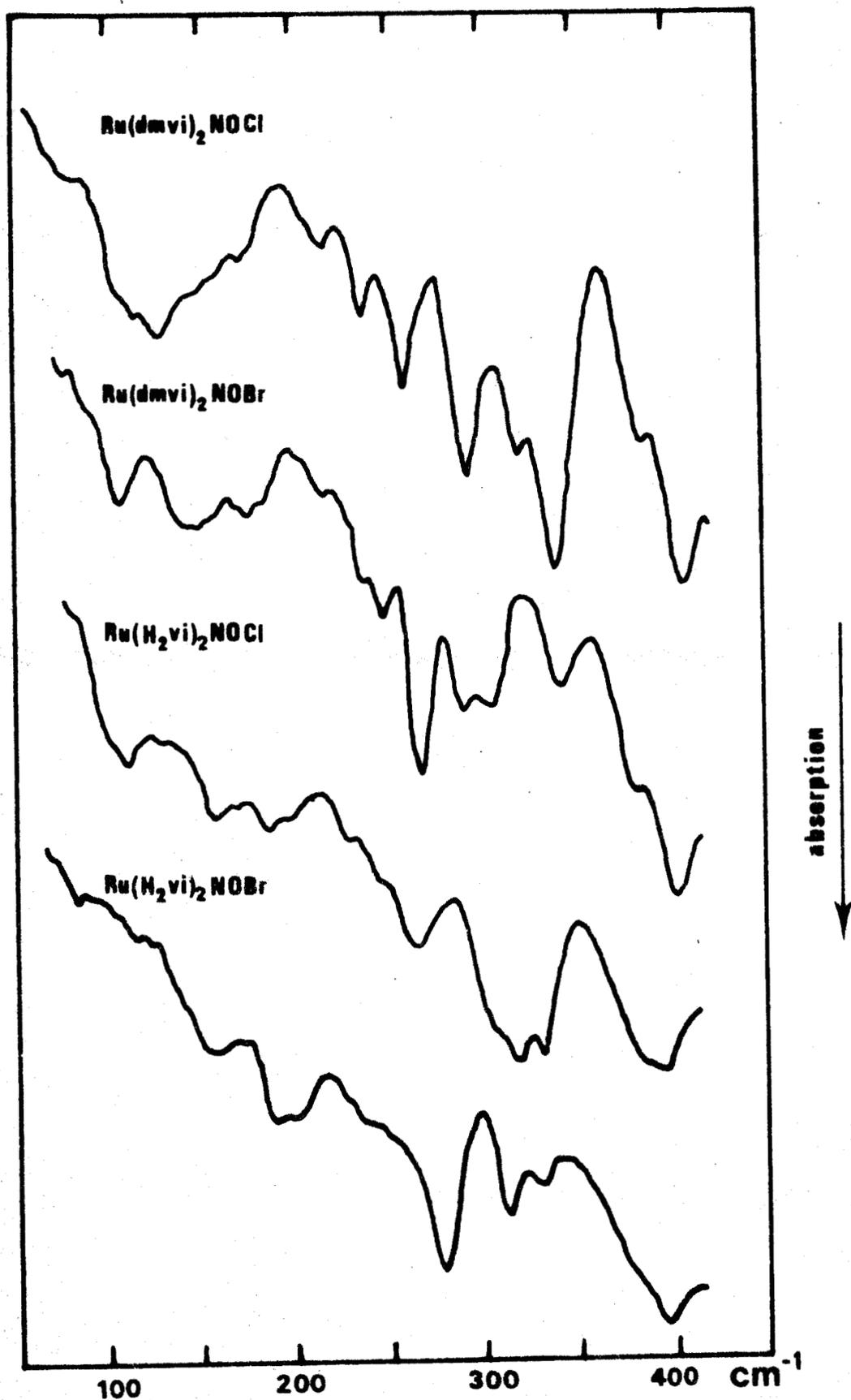


Figure 3: Spectres IR des composés violuratoruthénium





BUS  
LILLE

Figure 4: Spectres I.R. ( $100-400 \text{ cm}^{-1}$ ) des composés  $\text{Ru}(\text{AA})_2\text{NOX}$

Tableau 2: Tentatives d'attribution des vibrations caractéristiques des composés diméthylviolurato

Na <sup>+</sup> dmvi <sup>-</sup>	Na Ru(dmvi) <sub>3</sub>	cis Ru(dmvi) <sub>2</sub> ( <sup>14</sup> NO)Cl	cis Ru(dmvi) <sub>2</sub> ( <sup>14</sup> NO)Br	cis Ru(dmvi) <sub>3</sub> ( <sup>14</sup> NO)	Tentative d'attribution
2960 f	2960 f	2960 f	2960 f	2960 f	} ν(CH <sub>3</sub> )
2920 f	2920 f	2920 f	2920 f	2920 f	
1727 TF	1717 TF	{ 1912 TF 1904 TF	{ 1910 TF 1903 TF	{ 1930 TF 1910 ép	} ν(N ≡ O <sup>+</sup> )
		{ 1740 TF 1735 ép	1730 TF	{ 1740 TF 1730 TF	
1710 ép 1665 TF	1665 TF	{ 1685 TF 1682 TF	{ 1690 TF 1682 TF	{ 1688 ép 1678 TF	} ν(C <sub>4</sub> - O)
	1561 TF	{ 1575 TF 1555 TF	{ 1560 TF 1550 TF	{ 1567 TF 1550 ép	
1520 f	1514 TF	{ 1537 TF 1522 TF	{ 1538 TF 1523 ép	{ 1537 TF 1519 TF	} ν(C <sub>5</sub> = N <sub>7</sub> ) + ν(C - C)
1430 F	1432 TF	1450 TF	1454 TF	1470 TF	
1402 f	1398 f	{ 1421 TF 1400 TF	{ 1420 F 1404 F	{ 1460 TF 1419 TF 1400 ép	} monodentate ν(C <sub>5</sub> = C <sub>6</sub> ) + ν(N <sub>7</sub> = O <sub>8</sub> )
1320 F, 1	1368 TF	1345 ép	1345 ép	1340 ép	
1290 ép	1292 F	1284 F	1283 m	1279 F	} δ(CH <sub>3</sub> )
1235 F	1260 F	1254 F	1256 F	1254 F	
1087 m	1066 m, 1	1097 m	1095 m	1225 F 1164 F	} ν(N <sub>7</sub> - O <sub>8</sub> ) monodentate ν(C <sub>6</sub> - O <sub>6</sub> ) + ν(C <sub>5</sub> - N <sub>7</sub> )
1065 f		1074 m	1072 m	1075 F	
977 f	976 F	982 m	982 m	1052 F	} ν(C - NMe)
952 f	952 F	959 m	959 m	977 f	
813 m	821 F	{ 830 F 825 F	{ 830 F 825 F	{ 944 m 831 F 825 F	} ν(N - CH <sub>3</sub> ) + CH <sub>3</sub> rocking
{ 792 f 780 m	781 F	777 F	776 F	{ 790 m 779 F	
760 m	754 F	{ 754 F 750 F	{ 754 F 749 F	756 F	} ν(C - C) + δ(N <sub>7</sub> - O <sub>8</sub> ) + δ(C = O) + δ(N - CH <sub>3</sub> ) + ?
630 f	713 F	710 f	708 f	673 m	
	668 F	682 m	681 f	660 m	} δ(Ru - NO)
	635 f	675 m	675 f	627 m	
		629 m	626 f	604 f	} ν(Ru - NO)
		610 f	610 f	592 f	
		598 f	?	592 f	} δ(Ru - NO)
	543 f, 1	555 m	553 m	555 ép	
536 Tf		546 m	543 ép	545 F	} ν(Ru - O <sub>6</sub> ) δ(cycle chélate)?
516 m	523 F	528 m	525 m	523 F	
				473 m	} monodentate ν(Ru - O <sub>6</sub> ) ν(Ru - O <sub>6</sub> ) + ν(Ru - N <sub>7</sub> )
	449 m	443 m	440 m	448 F	
410 m	409 F	410 m	410 m	407 F	} δ(cycle pyrimidine)?
367 f	391 ép	385 f	387 ép	390 ép	
340 m	347 f	345 ép	344 m	345 m	} ν(Ru - Cl)
		339 F			
	321 f	321 f	310 f	300 m	} ν(Ru - N <sub>7</sub> ) + ν(Ru - O <sub>6</sub> )
295 f	290 f	294 m	292 m	293 ép	
	275 f	260 f	272 m	269 m	} δ(cycles)? ν(Ru - N <sub>7</sub> )
			250 f		
	?	239 f	237 f	245 ép	} ν(Ru - Br) δ(Ru - ligands)?
225 f	217 m	219 f	215 f	214 f	
185 Tf	183 f	174 ép	187 f	175 f	} δ(cycles)?
154 Tf	160 Tf	145 f	173 f	160 f	
144 Tf	120 Tf	130 f	159 f	150 f	}
137 Tf	110 Tf	120 Tf	144 Tf	115 Tf	
		113 f	138 Tf		
			99 f		



Tableau 3: Tentatives d'attribution des vibrations caractéristiques des composés dihydrogénoviolutato

$\text{Na}^+\text{H}_2\text{vi}^-$	$\text{Na Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$	$\text{cis Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(^{14}\text{NO})\text{Cl}$	$\text{cis Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(^{14}\text{NO})\text{Br}$	$\text{cis Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3(^{14}\text{NO})$	Tentative d'attribution
3200 m	3200 m	3240 m	3238 m	3230 m	} $\nu(\text{N}_1 - \text{H}) + (\text{N}_3 - \text{H})$
3060 m	3060 m	3100 m	3100 m	3080 m	
		1950 TF	{ 1949 TF 1940 ép	1924 TF	} $\nu(\text{N} \equiv \text{O}^+)$
1743 TF	1735 TF	{ 1790 ép 1760 TF	{ 1755 TF 1738 TF	{ 1755 ép 1739 TF	} $\nu(\text{C}_2 = \text{O})$
1710 TF	1681 TF	{ 1725 ép 1706 TF	{ 1726 TF 1702 TF	{ 1705 ép 1697 TF	} $\nu(\text{C}_4 = \text{O})$
1683 TF					
1572 TF	1595 TF	{ 1615 f 1583 TF	{ 1608 f 1578 TF	{ 1610 ép 1594 TF	} $\nu(\text{C}_5 - \text{N}_7) + \nu(\text{C} - \text{C})$
	1505 F	1514 F	1514 F	1507 F	} $\nu(\text{C}_6 = \text{O}_6)$
1443 TF 1	1395 TF 1	1462 TF	1460 TF	1468 TF	} $\delta(\text{N}_1 - \text{H}) + \delta(\text{N}_3 - \text{H})$
1419 TF		1415 TF	1410 TF	1400 TF	
				1381 TF	} monodentate $\nu(\text{C}_5 - \text{C}_6) + \nu(\text{N}_7 = \text{O}_8)$
				1355 f	
1280 TF	1292 m	1308 m	1302 F	1317 f	} $\nu(\text{C} - \text{C})$
1230 TF		1240 f	1241 m	1255 ép	
1145 F	1210 m 1	1227 m	1225 F	1245 m	} $\nu(\text{N}_7 - \text{O}_8)$
				1152 m	} monodentate $\nu(\text{C}_6 - \text{O}_6) + \nu(\text{C}_5 - \text{N}_7)$
				1115 F	
1060 f	1040 f	{ 1024 Tf 1010 Tf	{ 1018 f 1004 f	{ 1050 Tf 1028 Tf	} $\nu(\text{C} - \text{NH})$
830 f	863 m	850 Tf	859 f	844 f	} $\nu(\text{C} - \text{C})$ +
{ 808 f 789 m	784 m	785 F	784 F	798 f	
759 m	760 f	{ 778 F 762 m	{ 775 F 758 F	784 m	} $\delta(\text{N}_7 - \text{O}_8)$ +
731 F	740 m	747 F	743 F	739 F	} $\delta(\text{C} = \text{O})$ +
680 ép	680 ép	702 f	697 f	680 f	} ?
660 f	660 f	672 f	669 f	660 f	
		?	620 ép	641 f	} $\nu(\text{Ru} - \text{NO})$
	612 f	608 m	605 F	610 m	} $\nu(\text{Ru} - \text{O}_6) + \delta(\text{Ru} - \text{NO})$
574 F	594 F	600 m	596 F	605 ép	} ? + $\delta(\text{Ru} - \text{NO})$
519 F	544 F	{ 557 f 547 f	{ 554 f 545 f	544 m	} $\delta(\text{cycle chélate})?$
				512 m	} monodentate $\nu(\text{Ru} - \text{O}_6)$ $\nu(\text{Ru} - \text{O}_6) + \nu(\text{Ru} - \text{N}_7)$
	480 f	490 f	484 F	495 f	
445 f	448 m	438 f	433 F	439 m	} $\delta(\text{cycle pyrimidine})?$
410 m	406 m	400 m	395 m	406 m	
390 f	385 Tf	383 ép	380 ép	385 ép	
	335 m	334 m	330 m	335 ép	} $\nu(\text{Ru} - \text{N}_7) + \nu(\text{Ru} - \text{O}_6)$
		320 F			} $\nu(\text{Ru} - \text{Cl})$
308 m	293 f	309 ép	312 m	300 f	} $\delta(\text{cycles})?$
	?	255 m	277 F	280 F	} $\nu(\text{Ru} - \text{N}_7)$ +
	240 ép	249 ép	250 ép	240 ép	
			240 f		} $\delta(\text{Ru} - \text{ligands})?$
233 ép	?	235 f	230 f	?	} $\nu(\text{Ru} - \text{Br})$
200 f	200 f	204 f	202 f	200 ép	} $\delta(\text{cycles})?$
190 ép	190 ép	189 m	188 m	185 m	
	170 ép	160 m	157 f	165 Tf	} $\delta(\text{Ru} - \text{ligands})?$
102 ép	100 f	115 f	118 ép	120 ép	} ?



### I.1. Zone haute (4000 - 650 $\text{cm}^{-1}$ )

Nous avons vu au chapitre I (Etude structurale) que les spectres des composés trischélates ne présentaient pas plus de bandes d'absorption que ceux des ligands libres correspondants, cette constatation étant en accord avec la complète équivalence des trois cycles chélatés démontrée par diffraction X.

Dans les spectres des composés  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOX}$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) au contraire, la plupart des bandes caractéristiques des ligands bidentés se divisent en deux pics. Ce phénomène est indicatif de la non équivalence des deux cycles chélates dans ces complexes nitrosyles. Cette non équivalence résulte de la configuration "cis" de  $\text{Ru} \begin{matrix} \text{NO} \\ \swarrow \\ \text{X} \end{matrix}$  qui sera démontrée plus loin.

La comparaison des spectres de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOX}$  avec celui de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  fait apparaître la présence de quatre bandes caractéristiques d'un  $\text{H}_2\text{vi}$  monodenté (27) à 1115, 1152, 1355 et 1381  $\text{cm}^{-1}$ . La comparaison des spectres de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOX}$  avec celui de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  révèle quant à elle la présence de trois bandes supplémentaires à 1164, 1225 et 1470  $\text{cm}^{-1}$  également caractéristiques d'un dmvi monodenté. Il n'est pas encore possible à ce stade de l'étude de savoir si les ligands monodentés sont coordonnés par l'intermédiaire des centres  $\text{N}_7$  ou  $\text{O}_6$ . Ce point sera étudié plus loin.

### I.2. Zone basse (650 - 100 $\text{cm}^{-1}$ )

Les bandes d'intensité moyenne à 512  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  et 473  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  et qui ne sont pas déplacées par substitution par  $^{15}\text{N}$  peuvent être raisonnablement attribuées aux vibrations d'élongation  $\text{Ru} - \text{O}_6$  des ligands monodentés en accord avec les valeurs similaires attribuées généralement aux  $\nu \text{M} - \text{OR}$  des alkoxydes métalliques (28).

Les bandes de forte intensité à 320  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  et à 339  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  insensibles à la substitution par  $^{15}\text{N}$  sont attribuées à  $\nu \text{Ru} - \text{Cl}$ . Elles sont abaissées respectivement à 240  $\text{cm}^{-1}$  et 250  $\text{cm}^{-1}$  par substitution du chlore par le brome dans la sphère de coordination du ruthénium.

### I.3. Attributions des fréquences $\text{Ru} - \text{N} - \text{O}$

Les attributions des différents modes de vibration du groupement  $\text{RuNO}$  de tous les complexes nitrosyles étudiés sont regroupés dans le tableau 4. Elles ont été déterminées par substitution par  $^{15}\text{N}$  sur  $\text{NO}$ . Cette substitution entraîne un glissement de la très forte bande dans la région 1910 - 1950  $\text{cm}^{-1}$  de 37  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois bandes de faible ou moyenne intensité dans la région 590 - 640  $\text{cm}^{-1}$  subissent un glissement de 5  $\text{cm}^{-1}$  pour la première et de 12  $\text{cm}^{-1}$  pour les

deux autres. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de composés  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  de  $|\text{RuNOX}_5|^{2-}$  (29) et  $\text{trans RuNO}(\text{das})_2\text{X}^{2+}$  (30). Au regard de sa position, de son intensité et de son glissement de fréquence, la bande située dans la région 1910 - 1950  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à  $\nu\text{NO}$ . Son dédoublement dans la plupart des composés  $^{14}\text{N}$  (en dispersion dans KBr ou dans le Nujol) peut être dû à un effet de réseau (31, 32) (ce dernier disparaît d'ailleurs dans presque tous les composés  $^{15}\text{N}$ ).

Tableau 4: Attribution des fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) de Ru - N - O ( $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ )

Complexes	$\nu\text{NO}$		$\nu\text{RuN}$		$\delta\text{RuNO}$	
	$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$
cis- $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(\text{NO})\text{Cl}$	1950.....	1914		a		a
cis- $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(\text{NO})\text{Br}$	1949.....	1913	620	615	b	581
	1940					
cis- $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3(\text{NO})$	1924.....	1889	641	637		a
cis- $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO})\text{Cl}$	1912.....	1875	610	605	629	617
	1904.....	1864			598	585
cis- $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO})\text{Br}$	1910	.....1868	610	605	626	615
	1903				b	580
cis- $\text{Ru}(\text{dmvi})_3(\text{NO})$	1930.....	1890	604	599	627	616
	1910				592	580

a: masqué entre 585 et 630  $\text{cm}^{-1}$

b: masqué entre 585 et 610  $\text{cm}^{-1}$

Dans les complexes diméthylviolurato, les deux bandes situées dans la région 590 - 630  $\text{cm}^{-1}$  et dont les glissements sont de 12  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation  $\delta\text{Ru} - \text{NO}$  et la bande située dans la région 604 - 610  $\text{cm}^{-1}$  dont le glissement est seulement de 5  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration  $\nu\text{Ru} - \text{N}$  (29, 30).

Dans les complexes violurato la présence de deux absorptions intenses vers 600  $\text{cm}^{-1}$  empêche l'identification des bandes  $\delta\text{Ru} - \text{NO}$ ; les faibles bandes à 641  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ ) et 620  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOBr}$ ) dont les glissements sont de 4  $\text{cm}^{-1}$  sous l'effet de la substitution par  $^{15}\text{N}$  sont attribuées à  $\nu\text{Ru} - \text{N}$ .

Les fréquences de vibration du groupement nitrosyle présent dans tous ces

composés figurent parmi les fréquences les plus élevées pour des complexes nitrosyles du ruthénium (17, 28). Elles témoignent donc d'un caractère électrophile très fort (2, 33) du groupement  $\text{NO}^+$  coordonné linéairement au ruthénium (II). Nous étudierons au chapitre III l'attaque nucléophile du groupement NO de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  par les ions barbiturates.

Lorsque l'on passe de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOX}$  à  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )  $\nu\text{NO}$  décroît notablement de  $1950 \text{ cm}^{-1}$  à  $1910 \text{ cm}^{-1}$ . La substitution des protons portés par les atomes  $\text{N}_1$  et  $\text{N}_3$  par des groupements méthyles "refouleurs d'électrons" conduit en effet à une diminution du caractère  $\Pi$  accepteur des ligands violurates bidentés et donc à un transfert de la densité de charge électronique depuis le ruthénium vers l'orbitale  $\Pi^*$  antiliante de  $\text{NO}^+$  avec pour conséquence un affaiblissement de la liaison  $\text{N} - \text{O}$ .

En revanche la substitution d'un chlore par un brome n'effecte ni la position de  $\nu\text{NO}$  dans  $\text{Ru}(\text{AA})_2\text{NOX}$  ( $\text{AA} = \text{H}_2\text{vi}$  ou  $\text{dmvi}$ ) ni celle de  $\nu\text{RuN}$  dans  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOX}$ . Ce fait est en relation avec la configuration  $\text{cis-Ru} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix}$  dans ces complexes. Il a, en effet, déjà été montré que la fréquence  $\nu\text{NO}$  dans les composés  $\text{cis-Ru}(\text{AA})_2\text{NOX}^{2+}$  ( $\text{AA} = \text{bipy}, \text{o-phen}$ ) (34) et  $\text{cis-Mo}(\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3)\text{NOX}_2$  (32) est insensible au remplacement de Cl par Br ou I alors que celui-ci conduit dans le  $\text{trans-Ru}(\text{das})_2(\text{NO})\text{Cl}^{2+}$  (30) à un affaiblissement faible mais significatif des fréquences  $\nu\text{NO}$  et  $\nu\text{Ru} - \text{N}$ , affaiblissement dû à l'influence trans de l'halogène ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ). Cependant, même dans une configuration  $\text{cis-Ru} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ , le remplacement d'un Cl par un Br moins électronégatif devrait accroître la densité de charge sur le ruthénium et par conséquent augmenter  $\nu\text{NO}$  et diminuer légèrement  $\nu\text{Ru} - \text{N}$  comme c'est le cas lorsque l'on passe de  $\text{RuNO}(\text{Cl})_5^{2-}$  à  $\text{RuNO}(\text{Br})_5^{2-}$  (29, 36). Le fait que  $\nu\text{NO}$  et  $\nu\text{Ru} - \text{N}$  ne sont pas modifiés dans notre cas est dû à l'effet stérique compensateur de Br (32) sur les ligands bidentés ( $\text{H}_2\text{vi}$  ou  $\text{dmvi}$ ) qui tend à réduire leur basicité par allongement des liaisons  $\text{Ru} - \text{N}_7$  et (ou)  $\text{Ru} - \text{O}_6$ .

Dans le  $\text{cis-Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  les interactions stériques entre les ligands diméthylviolurates mono et bidentés sont probablement suffisamment fortes pour réduire leur basicité de telle sorte que  $\nu\text{NO}$  augmente de  $1910$  à  $1930 \text{ cm}^{-1}$  et que  $\nu\text{Ru} - \text{N}$  décroisse de  $610$  à  $604 \text{ cm}^{-1}$  par substitution de Cl ou Br par un  $\text{dmvi}$  monodenté. Au contraire, le remplacement de X dans  $\text{cis-Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) par un  $\text{H}_2\text{vi}$  monodenté conduit à un affaiblissement de  $\nu\text{NO}$  ( $1950 \rightarrow 1924 \text{ cm}^{-1}$ ) et à un accroissement de  $\nu\text{Ru} - \text{N}$  ( $620 \rightarrow 641 \text{ cm}^{-1}$ )

Ces déplacements peuvent être interprétés par une augmentation de la densité électronique sur le ruthénium due à la coordination par le centre coordinateur  $\text{O}_6$  du  $\text{H}_2\text{vi}$  monodenté, cette augmentation dépassant largement l'effet stérique. Il est intéressant de constater à cet égard que la fréquence d'élongation du

groupement nitrosyle décroît également de  $40 \text{ cm}^{-1}$  si l'on passe de  $\text{Mo}(\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3)\text{NOX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) à  $\text{Mo}(\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3)\text{NO}(\text{X})(\text{OR})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ ) (32).

## II. ETUDE R.M.N. DES COMPOSES VIOLURATO ET DIMETHYLVIOLURATONITROSYLRUTHENIUM

Les spectres RMN de tous les composés étudiés ont été tracés dans le diméthylsulfoxyde deutéré  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Ils sont répertoriés et comparés entre eux dans le tableau 5.

Tableau 5: Paramètres  $^1\text{H}$ . R.M.N. des composés nitrosylruthénium;  $\delta$  en ppm, solvant:  $\text{DMSO-d}_6$

	$\delta(\text{CH}_3) - 1$	$\delta(\text{CH}_3) - 3$	$\delta(\text{N}_1 - \text{H})$	$\delta(\text{N}_3 - \text{H})$	Observations
Nadmvi	3,28	3,06			
NaRu(dmvi) <sub>3</sub>	3,33	3,10			
Ru(dmvi) <sub>2</sub> NOCl	3,35	3,12			
	3,50	3,18			
Ru(dmvi) <sub>2</sub> NOBr	3,34	3,14			
	3,49	3,18			
NaH <sub>2</sub> vi			10,1		pic large $\delta(\text{N}_1 - \text{H}) + (\text{N}_3 - \text{H})$
NaRu(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub>			11,9	10,7	$\delta(\text{N}_1 - \text{H})$ large $\delta(\text{N}_3 - \text{H})$ plus aigu
Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOCl				11,55	pics aigus
				11,68	
Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOBr				11,57	pics aigus
				11,70	

Lorsque l'on passe de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3$  à  $\text{cis-Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) les signaux  $\text{N}_1 - \text{CH}_3$  et  $\text{N}_3 - \text{CH}_3$  sont tous deux déplacés vers les champs plus faibles et divisés chacun en deux pics, chacun des pics correspondant alors à trois protons. Ceci implique que ces derniers composés possèdent une configuration cis de l'halogène et du nitrosyle autour du ruthénium puisque seul cet arrangement peut rendre non équivalents les quatre groupes méthyles situés dans le plan des cycles chélates. Dans les complexes  $\text{cis-Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOX}$  l'effet labilisant de NO et de X sur les deux protons  $\text{N}_1 - \text{H}$  est si fort qu'ils s'échangent avec le deutérium trop rapidement pour pouvoir être détectés dans l'échelle de temps de la mesure R.M.N. Le déblindage

plus faible des deux protons  $N_3 - H$  non équivalents autorise l'observation de deux pics de résonance correspondants à des glissements chimiques distincts.

Le déblindage continu des protons, lorsque l'on passe de  $AA^-$  ( $AA^- = H_2vi^-$ ,  $dmvi^-$ ) non coordonné à  $Ru(AA)_3^-$  puis à  $cis-Ru(AA)_2NOX$  (Fig. 5 et 6) est d'ailleurs en relation avec l'augmentation de leur acidité dans les trischélates (chapitre I) puis dans les composés nitrosyles (chapitre III).

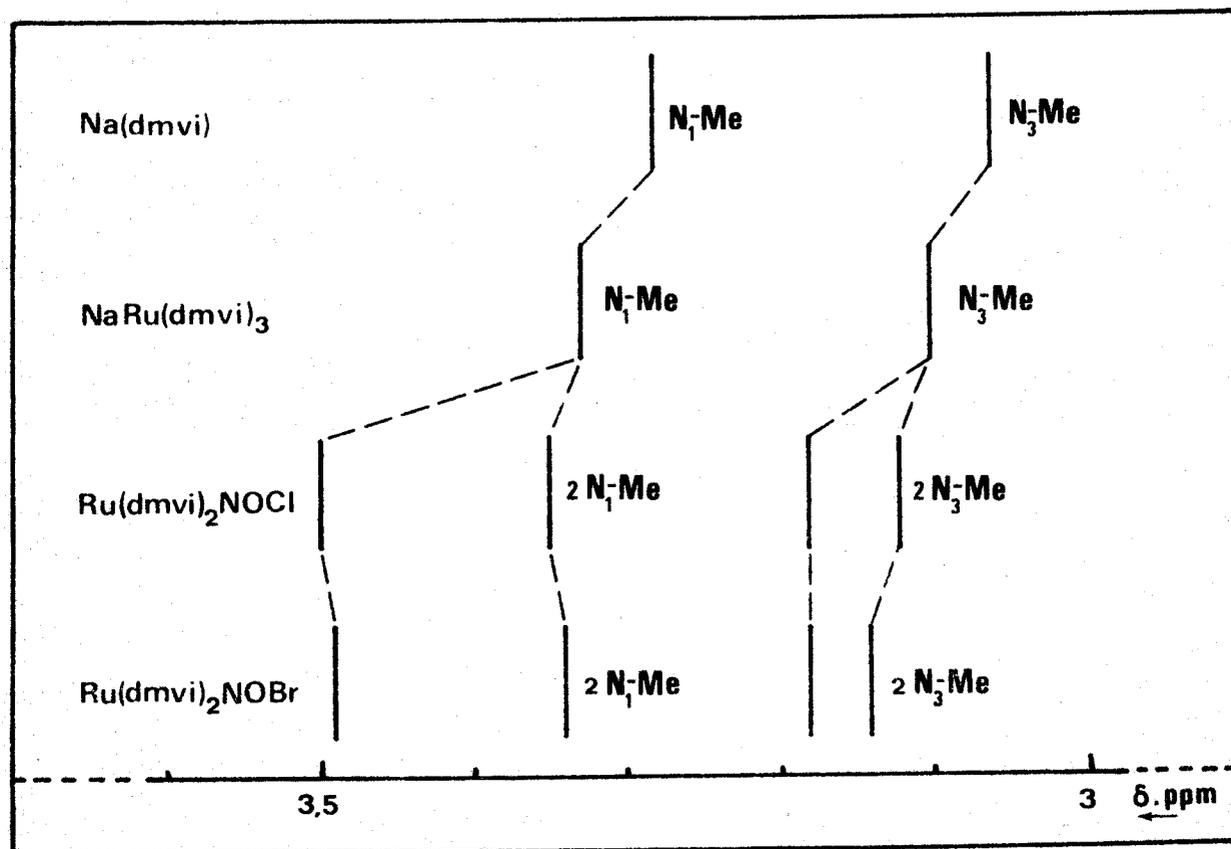


Figure 5: Evolution des  $\delta_{N - CH_3}$  dans les composés diméthylvioluroruthénium

L'introduction du groupement nitrosyle dans la sphère de coordination du ruthénium conduit en effet à un transfert électronique  $d_{\parallel}(Ru) \rightarrow \Pi^*(NO^+)$  qui réduit la rétrodonation de la densité électronique  $d_{\parallel}$  depuis les orbitales occupées  $t_{2g}$  du ruthénium II vers les orbitales antiliantes  $\Pi^*$  non occupées des ligands violurates (effet  $\Pi$  mésomérique). D'autre part, la charge positive sur le ruthénium est augmentée par effet électrostatique.

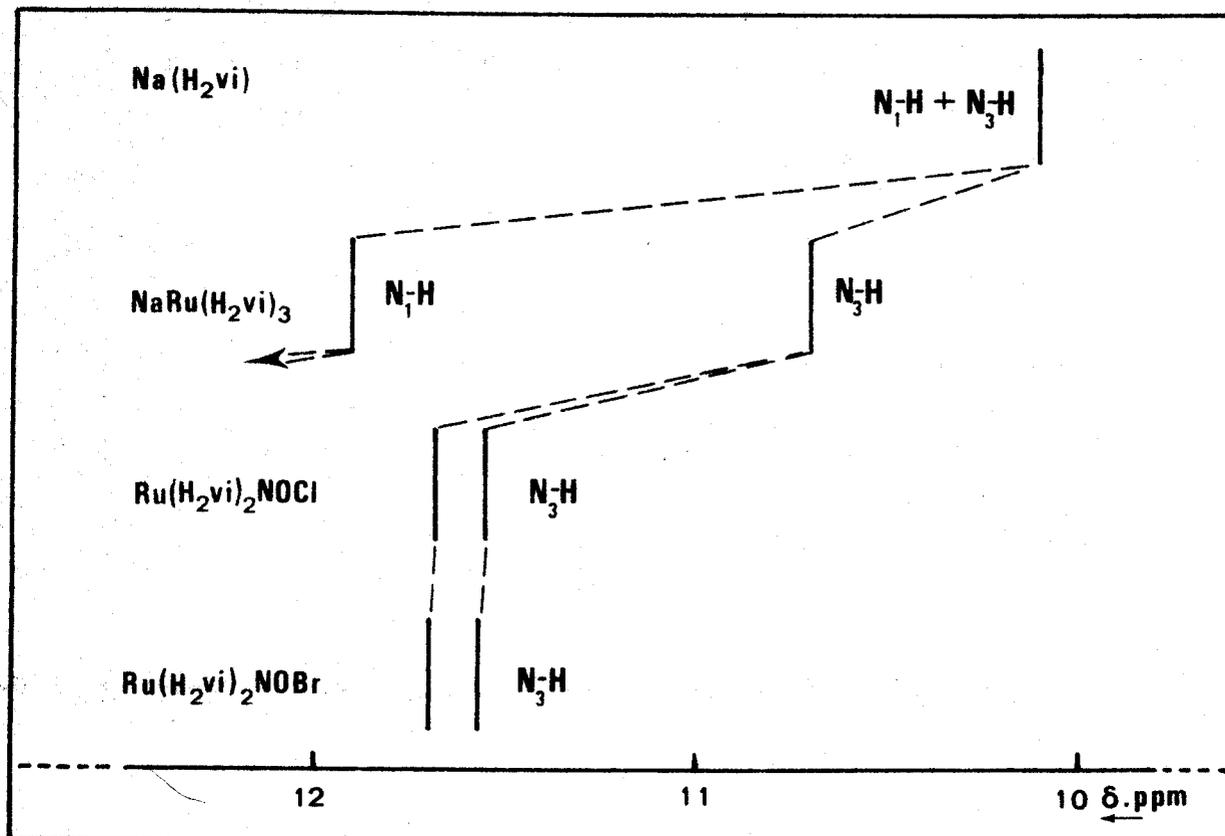


Figure 6: Evolution des  $\delta_{N-H}$  dans les composés violuroruthénium

Ces constatations confirment les influences réciproques des ligands  $NO^+$  et  $AA^-$  mises en évidence et discutées plus haut sur la base des variations de fréquences  $\nu_{NO}$  et  $\nu_{RuN}$  dans les spectres IR. Nous étudierons au chapitre III l'attaque du groupement nitrosyle coordonné au ruthénium par des bases mais il est dès maintenant possible de prévoir la réactivité d'un nitrosyle activé par des ligands susceptibles de permettre une forte rétrodonation  $\pi$  (34). De tels ligands réduisent en effet le transfert électronique  $d_{\pi}(Ru) \rightarrow \pi^*(NO^+)$  et renforcent par conséquent le caractère électrophile de  $NO^+$  coordonné. Il est d'ailleurs intéressant de constater à ce sujet que la fréquence de la vibration  $\nu_{NO}$  (critère du caractère électrophile de  $NO^+$  (16)) augmente toujours lorsque l'on passe d'un complexe du type  $RuNO(AA)Cl_3$  (37) au complexe correspondant  $RuNO(AA)_2Cl$  si AA est un ligand bidentate possédant un fort caractère  $\pi$  accepteur ( $\nu_{NO} = 1888 \text{ cm}^{-1}$  dans  $RuNO(o\text{-phen})Cl_3$  (16) et  $\nu_{NO} = 1932 \text{ cm}^{-1}$  dans  $RuNO(o\text{-phen})_2Cl^{2+}$  (34)).

### III. ETUDE R.M.N. DES COMPOSES $\text{Ru}(\text{AA})_3\text{NO}$

Le spectre de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  tracé à  $20^\circ\text{C}$  dans le diméthylsulfoxyde deutéré présente six signaux d'égale intensité. La comparaison avec les spectres des composés  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOX}$  permet d'attribuer les signaux à 3,13 ppm et 3,20 ppm aux groupements  $\text{CH}_3$  portés par les atomes  $\text{N}_3$  des deux dmvi bidentés, les signaux observés à 3,36 ppm et 3,51 ppm correspondant aux groupements  $\text{CH}_3$  portés par les atomes  $\text{N}_1$  de ces deuxcoordinats. Ce dédoublement des signaux  $\text{N}_1 - \text{CH}_3$  et  $\text{N}_3 - \text{CH}_3$  des coordinats bidentés implique une configuration cis du nitrosyle et du coordinat monodenté autour du ruthénium.

Les signaux observés à 3,10 ppm et 3,42 ppm sont attribués respectivement aux groupements  $\text{N}_3 - \text{CH}_3$  et  $\text{N}_1 - \text{CH}_3$  du coordinat monodenté.

Le spectre de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  tracé dans les mêmes conditions présente quatre signaux distincts. La comparaison avec les spectres de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOX}$  autorise l'attribution des pics à 11,45 ppm et 11,65 ppm aux protons  $\text{N}_3 - \text{H}$  non équivalents des coordinats bidentés. Les deux signaux observés à 10,92 ppm et 11 ppm peuvent être attribués aux protons  $\text{N}_3 - \text{H}$  et  $\text{N}_1 - \text{H}$  du coordinat monodenté. Toutes ces observations confirment donc la configuration cis de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ .

Toutefois les solutions de ces composés sont instables même à l'abri de toute radiation lumineuse et l'étude R.M.N. doit être réalisée en évitant toute élévation de température afin de limiter la décomposition. Même ainsi, il n'est pas possible d'obtenir les spectres "purs" des composés: l'examen de l'évolution des solutions de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  (Fig. 7) abandonnées à température ambiante après une demi-heure (I) et une heure et demie (II) montre une diminution de l'intensité des signaux caractéristiques décrits précédemment et un accroissement très net des signaux à 10,7 ppm et 11,9 ppm caractéristiques de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})^+$  (chapitre I). Cette observation est en bon accord avec l'apparition dans la solution de la coloration rouge caractéristique des trischélates. La décomposition en solution aqueuse de ces composés sera étudiée de manière quantitative dans le paragraphe suivant.

## NITROSATION DU TRIS(DIHYDROGENOVIOLURATO)RUTHENATE (-)

### I. STOECHIOMETRIE

Contrairement aux dérivés homologues diméthyl 1,3, les complexes tris (dihydrogénoviolutato)nitrosylruthénium et bis(dihydrogénoviolutato)chloronitrosyl-

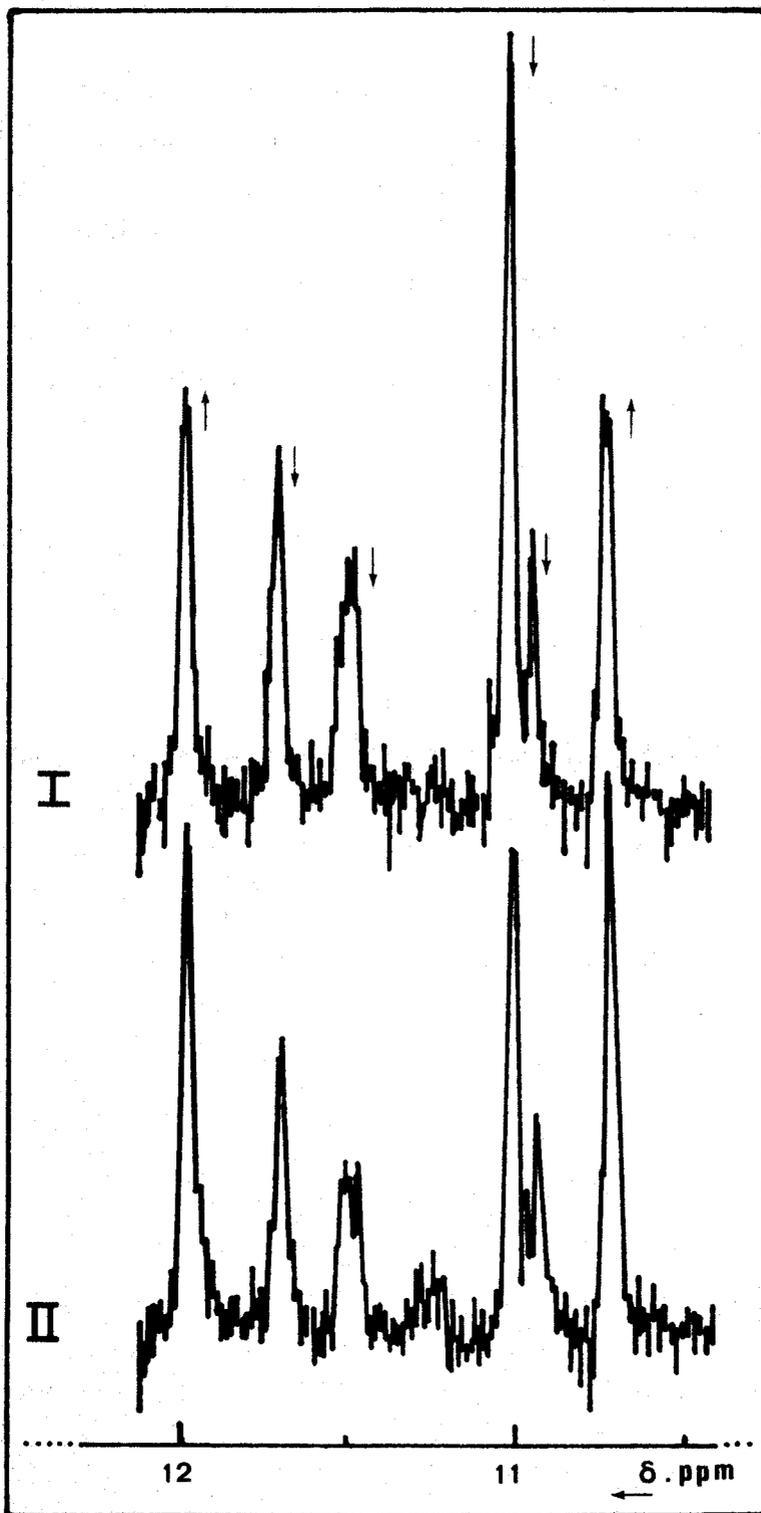


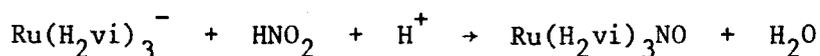
Figure 7: Evolution du spectre R.M.N. de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>NO

I: une demi-heure après dissolution dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

II: une heure et demie après dissolution dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

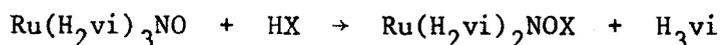


ruthénium sont solubles dans l'eau. Si l'addition de  $\text{NO}_2^-$  à une solution acide de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  est effectuée avec une concentration en ruthénium suffisamment faible le milieu reste homogène et la réaction peut être alors suivie par spectrophotométrie. Les résultats obtenus, que ce soit en milieu  $\text{HClO}_4$  0,1 mole $\ell^{-1}$  ou en milieu  $\text{HCl}$  (0,1 - 0,5 mole $\ell^{-1}$ ) démontrent la consommation d'une mole de nitrite par mole de  $\text{NaRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$  initialement introduite. La réaction de nitrosation est donc:



Toutefois la réaction n'apparaît pas comme totale pour  $\text{HClO}_4$  et les faibles concentrations en  $\text{HCl}$ : ce phénomène sera étudié lors de la cinétique d'hydrolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ .

La réaction de nitrosation est suivie d'une réaction de substitution:



X peut représenter un ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  mais aussi le solvant  $\text{H}_2\text{O}$ .

## II. CINÉTIQUE DE NITROSATION

Les paramètres  $I_i$  et  $\gamma_i$  de la cinétique de nitrosation de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  par  $\text{NO}_2^-/\text{H}^+$  résultent de l'analyse numérique (voir partie expérimentale) des mesures spectrophotométriques à 495 nm (Tableau 6). A cette longueur d'onde, les complexes nitrosyles n'absorbent pas (Fig. 1) et la densité optique est donc une mesure directe de la concentration en  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ . Les valeurs de  $|\text{H}^+|$  sont données directement par les variations du pH correspondant, après étalonnage préalable de l'électrode de verre en concentration  $|\text{H}^+|$  dans le milieu réactionnel.

Pour les divers essais, toutes les mesures spectrophotométriques sont exploitées par l'expression:

$$\bar{\epsilon} = I_1 \exp|-\gamma_1 t| + I_2 \exp|-\gamma_2 t|$$

et ce à 0,5% près et pour 90% de la réaction (Tableau 7)

La présence de deux étapes observables dans la cinétique de nitrosation alors que seul  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  est susceptible d'absorber à 495 nm est incompatible avec l'hypothèse de deux étapes successives non équilibrées  $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3$ . L'hypothèse de travail la plus probable est du type:



Tableau 7: Vitesse de nitrosation de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

$$C_T = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mole l}^{-1}, t = 25^\circ\text{C}, 0,5\text{NaCl mole l}^{-1}$$

$ \text{H}^+  \cdot 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$ \text{NO}_2^-  \cdot 10^3$ (mole l <sup>-1</sup> )	$\gamma_2 \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$	$I_2/I_1+I_2$	$\gamma_1 \cdot 10^3 (\text{s}^{-1})$	$I_1/I_1+I_2$
3,2	2,93	4,03	0,587	3,0	0,413
3,0	2,93	4,34	0,621	2,78	0,379
2,95	2,93	3,57	0,597	3,33	0,403
2,6	2,93	3,10	0,521	2,67	0,479
2,45	2,93	3,31	0,620	3,12	0,380
2,24	2,93	2,94	0,646	2,74	0,354
2,09	2,93	2,67	0,665	2,64	0,335
1,64	2,93	2,15	0,707	2,18	0,293
1,17	2,93	1,62	0,744	1,67	0,256
0,77	2,93	1,1	0,860	1,81	0,140
1,44	1,46	1,30	0,813	1,16	0,187
1,46	1,99	1,57	0,776	1,48	0,224
1,62	2,34	2,03	0,749	2,07	0,251

$\text{H}^+ \cdot 10^2 (\text{mole l}^{-1})$	$k_1^{\text{obs}} / \text{NO}_2^-$ ( $\text{s}^{-1} \text{mole l}^{-1}$ )	$k_{-1}^{\text{obs}} \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$	$k_2^{\text{obs}} \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$
3,2	0,503	11,6	19,3
3,0	0,451	9,8	19,0
2,95	0,529	13,7	21,4
2,6	0,491	9,7	15,4
2,45	0,474	13,2	20,6
2,24	0,396	11,8	18,7
2,09	0,362	11,8	18,5
1,64	0,270	10,1	16,0
1,17	0,187	8	12,8
0,77	0,137	—	—
1,44	0,221	—	9,7
1,46	0,228	7	11,8
1,62	0,287	10	16





avec

$$C_1 = Ru(H_2vi)_3^- \quad \epsilon_1 \approx 25000$$

$$C_2 = Ru(H_2vi)_3NO \quad \epsilon_2 \neq 0$$

$$C_3 = Ru(H_2vi)_2NOCl \quad \epsilon_3 \neq 0$$

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  sont les coefficients d'absorption molaire à 495 nm,  $k_1^{obs}, k_{-1}^{obs}, k_2^{obs}$  les constantes de vitesse observées des étapes réactionnelles.

La résolution des équations différentielles correspondant au processus (II) permet d'accéder aux expressions  $|C_1| = f(t), |C_2| = g(t), |C_3| = h(t)$  avec comme conditions initiales  $|C_1|_0 = C_T, |C_2|_0 = 0, |C_3|_0 = 0$ . Seule l'expression  $|C_1| = f(t)$  est nécessaire pour la suite des calculs puisque  $C_2$  et  $C_3$  n'absorbent pas à la longueur d'onde de travail:

$$C_1 / C_T = \frac{k_1^{obs} - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \exp|-\gamma_1 t| + \frac{\gamma_1 - k_1^{obs}}{\gamma_1 - \gamma_2} \exp|-\gamma_2 t| \quad (III)$$

avec

$$\gamma_1 = 1/2(k_1^{obs} + k_2^{obs} + \sqrt{\Delta})$$

$$\gamma_2 = 1/2(k_1^{obs} + k_2^{obs} - \sqrt{\Delta})$$

$$\Delta = (k_2^{obs} - k_1^{obs})^2 + 4k_1^{obs} k_{-1}^{obs}$$

L'expression (III) jointe à la loi de Lambert-Beer donne:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 |C_1| / C_T = \epsilon_1 \left( \frac{k_1^{obs} - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right) \exp|-\gamma_1 t| + \epsilon_1 \left( \frac{\gamma_1 - k_1^{obs}}{\gamma_1 - \gamma_2} \right) \exp|-\gamma_2 t|$$

et si l'on pose

$$I_1 = \epsilon_1 \frac{k_1^{obs} - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \quad \text{et} \quad I_2 = \epsilon_1 \frac{\gamma_1 - k_1^{obs}}{\gamma_1 - \gamma_2}$$

$$\bar{\epsilon} = I_1 \exp|-\gamma_1 t| + I_2 \exp|-\gamma_2 t|$$

c'est à dire une expression semblable à celle obtenue expérimentalement (I). Il est possible à partir des termes  $I_1, \gamma_1, I_2, \gamma_2$  obtenus par l'analyse numérique d'atteindre les valeurs de  $k_1^{obs}, k_{-1}^{obs}$  et  $k_2^{obs}$  plus directement reliées aux phénomènes chimiques.

$$k_1^{\text{obs}} = \frac{I_1 \gamma_1 + I_2 \gamma_2}{I_1 + I_2}$$

$$k_2^{\text{obs}} = \frac{I_1 \gamma_2 + I_2 \gamma_1}{I_1 + I_2}$$

$$k_{-1}^{\text{obs}} = \frac{I_1 I_2 (\gamma_1 - \gamma_2)^2}{(I_1 + I_2)(I_1 \gamma_1 + I_2 \gamma_2)}$$

Les résultats de ces opérations sont donnés au tableau 7 et sur les figures 8 et 9. La dispersion des points expérimentaux surtout pour les fortes concentrations en  $H^+$  est imputable d'une part à la faible précision de la lecture du pH et d'autre part à l'accumulation des erreurs expérimentales lors des nombreuses opérations mathématiques. Néanmoins il est possible d'affirmer que  $k_1^{\text{obs}}$  est une fonction linéaire de  $|H^+|$  et  $|NO_2|_T$ ,  $k_{-1}^{\text{obs}}$  peut être considéré comme indépendant de ces paramètres et  $k_2^{\text{obs}}$  est fonction linéaire de  $|H^+|$ .

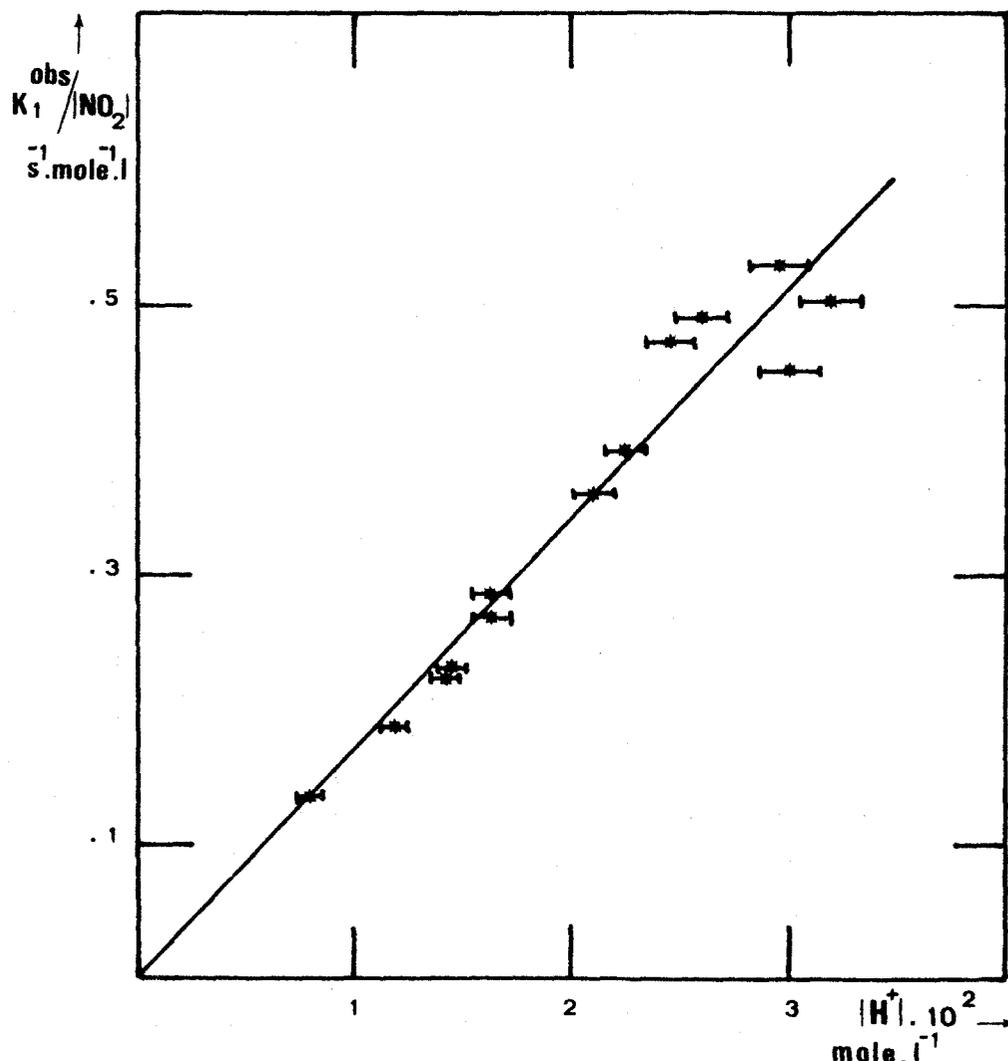


Figure 8: Variations de  $k_1^{\text{obs}} / |NO_2|_T$  en fonction de  $|H^+|$  lors de la nitrosation de  $Ru(H_2vi)_3^-$

Pour interpréter quantitativement les variations de  $k_1^{\text{obs}}$ ,  $k_{-1}^{\text{obs}}$  et  $k_2^{\text{obs}}$  avec  $|\text{H}^+|$  et  $|\text{NO}_2^-|_T$ , il est indispensable d'établir un mécanisme réactionnel plus détaillé que (II) qui tienne compte des rôles respectifs de  $|\text{H}^+|$ , de  $|\text{NO}_2^-|_T$  et de toutes les espèces présentes en solution.

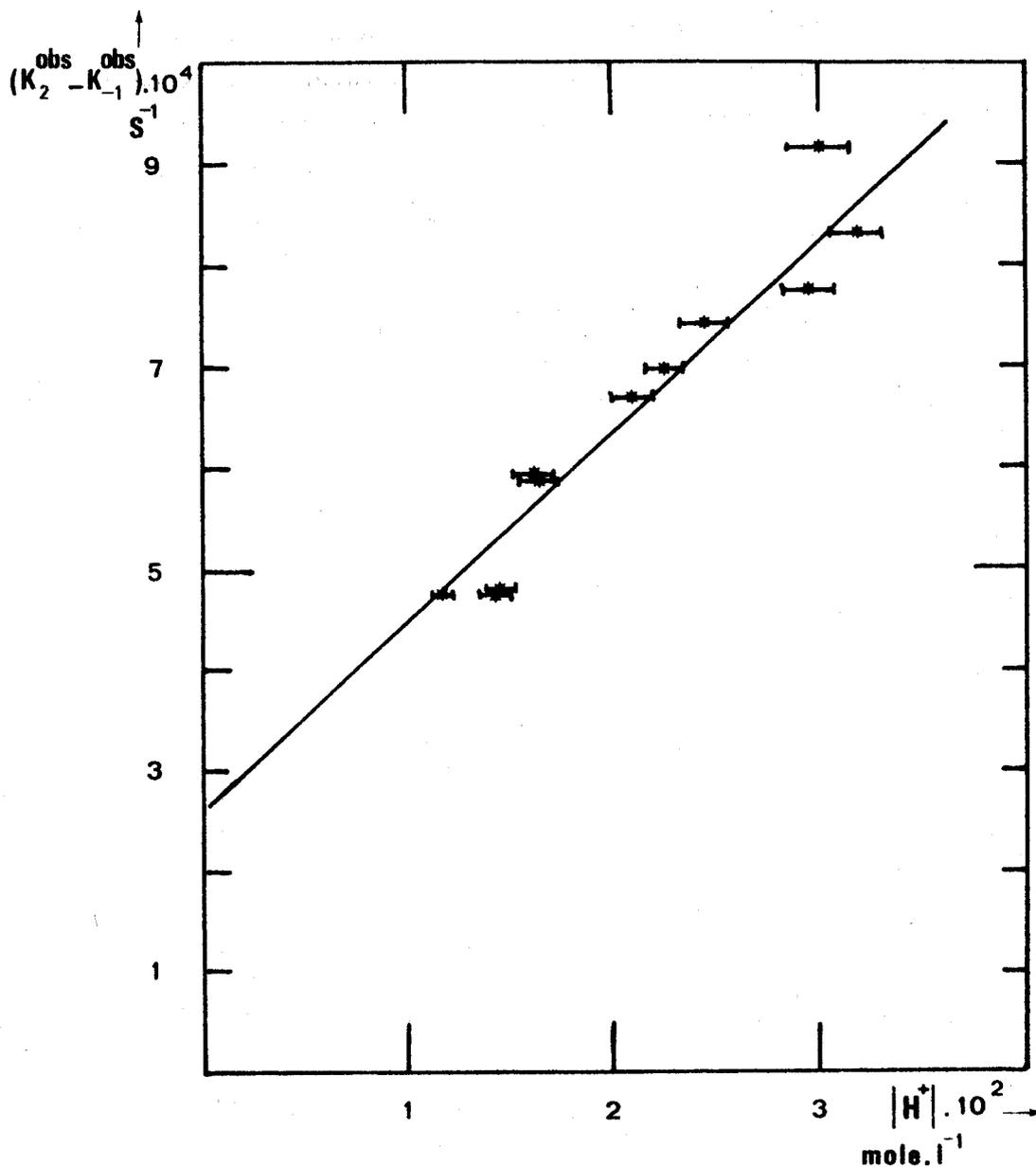
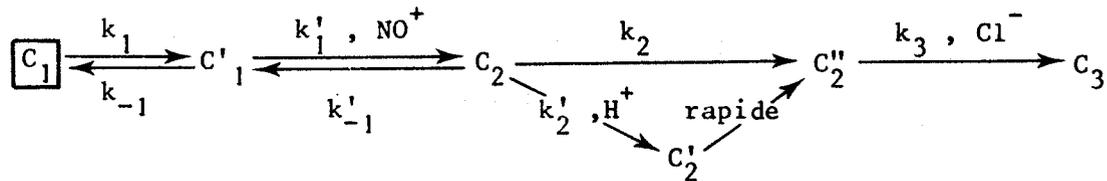


Figure 9: Variation de  $k_2^{\text{obs}} - k_{-1}^{\text{obs}}$  en fonction de  $|\text{H}^+|$  à 25°C lors de la nitrosation de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3$

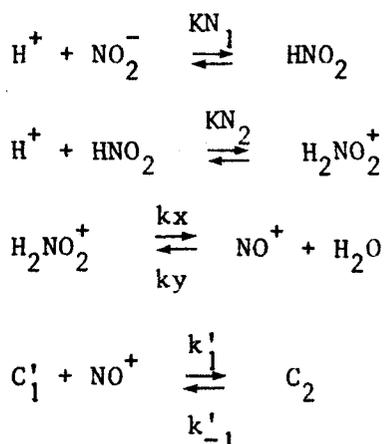
Il nous est apparu logique de faire intervenir trois intermédiaires  $C'_1$ ,  $C'_2$ ,  $C'_3$ . En appliquant l'état stationnaire pour  $C'_1$  et  $C'_2$  le système d'équations différentielles est identique à celui donné pour le schéma (II) avec

$$k_1^{obs} = \frac{k_1 k'_1 (NO^+)}{k_{-1} + k'_1 (NO^+)} \quad k_{-1}^{obs} = \frac{k_{-1} k'_{-1}}{k_{-1} + k'_1 (NO^+)}$$

$$k_2^{obs} = \frac{k_{-1} k'_{-1}}{k_{-1} + k'_1 (NO^+)} + k_2 + k'_2 (H^+)$$

A la longueur d'onde utilisée  $C_2$  et  $C_3$  n'absorbent pas et  $k_3$  disparaît donc dans l'expression de  $\bar{\epsilon} = f(t)$ . La similitude des spectres électroniques de  $C_2$  et  $C_3$  est trop grande pour espérer une étude suffisamment précise de cette étape.

L'espèce active dans la nitrosation est l'ion nitrosyle qui est généré par les équilibres suivants (38, 39):



$$\frac{d|NO^+|}{dt} = kx |H_2NO_2^+| + k'_{-1} C_2 - |ky + k'_1 C'_1| |NO^+|$$

En appliquant l'état stationnaire pour  $NO^+$ , il vient

$$|NO^+| = \left[ \frac{kx |NO_2^-|_T}{\left(1 + \frac{KN_2}{|H^+|} + \frac{KN_1 KN_2}{|H^+|^2}\right)} + k'_{-1} C_2 \right] \cdot \frac{1}{ky + k'_1 C'_1}$$

Des approximations légitimes permettent d'obtenir une expression réduite:  $k'_1 C'_1$  est négligeable devant  $ky$  (40)

$$k'_{-1} C_2 \ll \frac{kx |NO_2|_T}{\left(1 + \frac{KN_2}{|H^+|} + \frac{KN_1 KN_2}{|H^+|^2}\right)}$$

$$1 + \frac{KN_2}{|H^+|} + \frac{KN_1 KN_2}{|H^+|^2} \# \frac{KN_2}{|H^+|}$$

dans la gamme de pH utilisé et par suite:

$$|NO^+| \# \frac{kx}{kyKN_2} |NO_2|_T |H^+|$$

Si  $k'_{-1}(NO)/k_{-1} \ll 1$

$$k_1^{obs} / |NO_2|_T = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k'_1}{KN_2} \frac{kx}{ky} |H^+|$$

c'est à dire une expression concordant avec les résultats expérimentaux (Fig. 8).

Compte tenu de la valeur de  $\frac{kx}{kyKN_2} = 3.10^{-7} \text{ mole}^{-1} \ell$  (39, 40, 41)

$$\frac{k_1 k'_1}{k_{-1}} = 5.10^8 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{-1}^{obs} \# k'_{-1} \text{ (tableau 7) , } k'_{-1} \# 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2^{obs} - k_{-1}^{obs} = k_2 + k'_2 |H^+| \text{ (Fig. 9)}$$

$$k_2 \# 2,7.10^{-4} \text{ sec}^{-1} \quad k'_2 \# 2.10^{-2} \text{ sec}^{-1} \ell \text{mole}^{-1}$$

Les expressions théoriques sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Cette concordance valide a posteriori le mécanisme pris au préalable comme hypothèse, elle valide également les nombreuses approximations effectuées

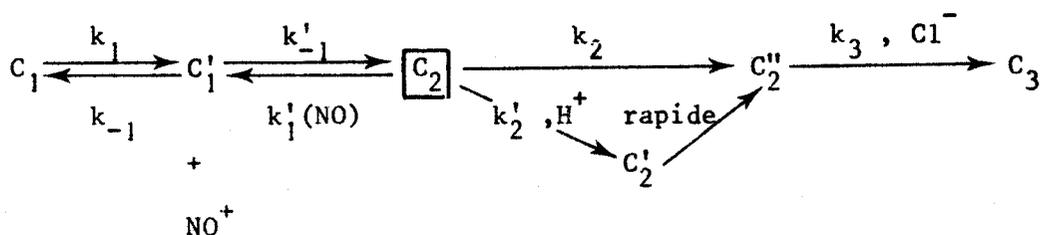
$$k'_1 C_1 \ll ky \quad ky \sim 7.10^9 \text{ sec}^{-1} \quad (41)$$

$$k'_{-1} C_2 \ll \frac{kx}{k_2} |NO_2|_T |H^+| \quad \frac{kx}{k_2} \sim 2,2.10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mole}^{-1} \ell \quad (41)$$

### III. HYDROLYSE DE $Ru(H_2vi)_3NO$

Lors de la mise en solution de  $Ru(H_2vi)_3NO$  il apparaît une forte coloration rouge sang même en l'absence de radiations lumineuses. Le spectre U.V.-visible

correspond à celui de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  et la réaction est d'autant plus rapide que le pH est faible. La libération de l'ion nitrosyle n'est pas imputable à une réaction photochimique mais bien à une décomposition spontanée sans transfert électronique, l'ion  $\text{NO}^+$  se combine à la base associée, ici  $\text{H}_2\text{O}$ , comme dans tout autre solvant échangeur de proton (par exemple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (42)). Cette étude est en fait une nouvelle détermination des constantes de vitesse en partant cette fois du terme  $\text{C}_2$ .



Le problème peut être simplifié par rapport au cas général en considérant  $k'_1(\text{NO})$  comme négligeable

$$\text{C}_1/\text{C}_T = \frac{k_{-1}^{\text{obs}}}{k_{-1}^{\text{obs}} + k_2^{\text{obs}}} \left| 1 - \exp\{-(k_{-1}^{\text{obs}} + k_2^{\text{obs}})t\} \right|$$

avec

$$k_{-1}^{\text{obs}} \neq k'_{-1} \quad \text{et} \quad k_2^{\text{obs}} \neq k_{-1} + k_2 + k'_2[\text{H}^+]$$

La proportion  $\text{C}_1/\text{C}_T$  pour  $t \rightarrow \infty$  est donnée par la mesure de  $(\bar{\epsilon}_\infty/\epsilon_1)_{495\text{nm}}$

$$\text{C}_1^\infty/\text{C}_T = \frac{k'_{-1}}{2k'_{-1} + k_2 + k'_2 \text{H}^+} = \frac{k_{-1}^{\text{obs}}}{k_{-1}^{\text{obs}} + k_2^{\text{obs}}}$$

Les résultats des mesures cinétiques à 495 nm de l'hydrolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  sont donnés au tableau 8.

Tableau 8: Vitesses d'hydrolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $0,5 \text{ NaCl molel}^{-1}$

$[\text{H}^+] \text{ molel}^{-1}$	$\gamma_1 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$	$\text{C}_1^\infty / \text{C}_T$
0,0054	1,8	0,5
0,1	2,4	0,375
0,11	2,5	0,36
0,22	3,2	0,28
0,337	3,84	0,26

L'analyse numérique des mesures spectrophotométriques montre que toutes les mesures expérimentales sont exploitées à moins de 1% pour 70% de la réaction par la formule:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{\infty} - I_1 \exp[-\gamma_1 t]$$

Ceci est bien en accord avec l'expression théorique:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_1 k_{-1}^{obs}}{k_{-1}^{obs} + k_2^{obs}} - \epsilon_1 \frac{k_{-1}^{obs}}{k_{-1}^{obs} + k_2^{obs}} \exp[-(k_{-1}^{obs} + k_2^{obs})t]$$

Si l'on pose

$$\epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_1 k_{-1}^{obs}}{k_{-1}^{obs} + k_2^{obs}} \quad I_1 = \frac{\epsilon_1 k_{-1}^{obs}}{k_{-1}^{obs} + k_2^{obs}} \quad \gamma_1 = k_{-1}^{obs} + k_2^{obs}$$

Les variations de  $k_{-1}^{obs} + k_2^{obs}$  sont linéaires avec  $H^+$ , ce qui confirme la validité du mécanisme réactionnel.

$$k_{-1}^{obs} + k_2^{obs} \neq 2k_{-1}' + k_2 + k_2' |H^+|$$

$$2k_{-1}' + k_2 = 18.10^{-4} s^{-1} \quad k_2' \neq 10^{-2} s^{-1} mole^{-1} l$$

c'est à dire des valeurs voisines de celles trouvées lors de la nitrosation.

## DISCUSSION

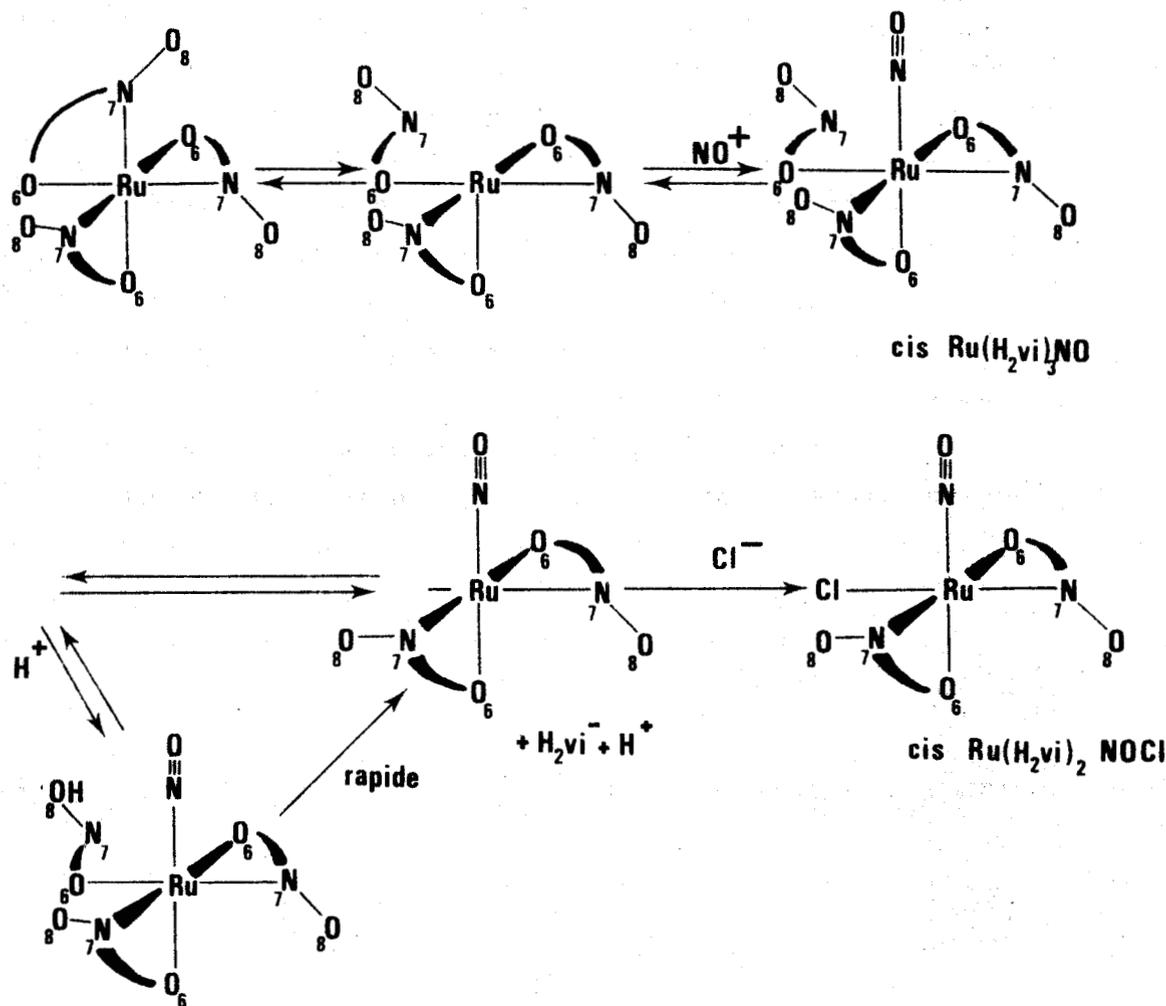
L'introduction de l'ion nitrosyle  $NO^+$  dans la sphère de coordination de  $Ru(H_2vi)_3^-$  est conditionnée principalement par les vitesses relatives d'ouverture et de fermeture du cycle chélate  $k_1/k_{-1}$ . La réaction relève d'un mécanisme dissociatif type  $SN_1$ , bien que la réaction soit du premier ordre en  $NO^+$ . La considération de réactions analogues (43, 44) et l'étude structurale du produit isolé  $Ru(H_2vi)_3NO$  (20) indique que celui-ci ne présente pas l'heptacoordination et qu'un coordinat  $H_2vi^-$  se comporte comme un monodentate (20) en position cis par rapport au nitrosyle (27). L'espèce intermédiaire  $C_1'$  se présenterait donc comme un complexe pentacoordonné  $Ru(H_2vi)_2 \curvearrowright (H_2vi)^-$  (44). Cette espèce est très réactive et le site vacant est très vite comblé par l'électrophile  $NO^+$  pour donner l'espèce hexacoordonnée  $Ru(H_2vi)_2 \curvearrowright (H_2vi)NO$ . Cette dernière réaction est réversible comme en témoignent les études cinétiques de la nitrosation de  $Ru(H_2vi)_3^-$  et de l'hydrolyse

de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ ; en effet, si la concentration en  $|\text{NO}_2|_{\text{T}}$  n'est pas excédentaire il peut y avoir libération de  $\text{NO}^+$  et reformation du trischélate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  très caractéristique par sa coloration rouge sang due à une bande intense à 495 nm ( $\epsilon \approx 25000$ ). L'instabilité thermodynamique de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  se manifeste également par la perte du coordinat  $\text{H}_2\text{vi}^-$  monodenté; la coupure de la liaison  $\text{H}_2\text{vi}^-$  - métal est fortement accélérée par la présence de réactifs électrophiles.  $\text{H}^+$  en particulier peut se fixer sur l'extrémité libre du chélate pour donner  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2 - (\text{H}_3\text{vi})(\text{NO}^+)$  qui se décompose très rapidement en  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NO}$  et  $\text{H}_3\text{vi}$ : ce mécanisme est identique à celui obtenu dans l'aquation acide de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  (45, 46). L'analogie dans le mécanisme de rupture entre la liaison métal -  $\text{H}_2\text{vi}$  et métal - bipy est assez surprenante. En effet, la vitesse de dissociation de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  est presque indépendante de l'acidité, ce comportement a été expliqué par la structure rigide du ligand qui ne peut permettre la formation d'un intermédiaire monodenté capable de capter un proton (44, 47).  $\text{H}_2\text{vi}^-$  est plus proche de la phénantroline que de la bipyridine quant à la rigidité de la structure.

Si la solvolysé de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  est effectuée dans des solvants aprotiques, acétonitrile, diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde, l'élimination de  $\text{NO}^+$  de la sphère de coordination est très favorisée par rapport à l'expulsion du  $\text{H}_2\text{vi}^-$  monodenté qui n'est plus accélérée par un mécanisme de catalyse acide.

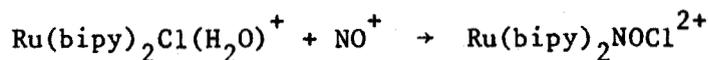
En résumé, les coordinats  $\text{H}_2\text{vi}^-$  et  $\text{NO}^+$  exercent des influences labilisantes réciproques. La labilisation de  $\text{NO}^+$  est particulièrement remarquable car la liaison  $\text{Ru} - \text{NO}$  est réputée pour son inertie aux réactions de déplacement. La labilisation de  $\text{H}_2\text{vi}^-$  est très accrue par la présence du nitrosyle dans la sphère de coordination, car aucune aquation de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  n'est observée même pour  $\text{pH} = 0,5$ .

Les résultats des études cinétiques de la nitrosation de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})^-$  et de l'hydrolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  joints à l'étude structurale préliminaire sont parfaitement compatibles avec le mécanisme suivant:



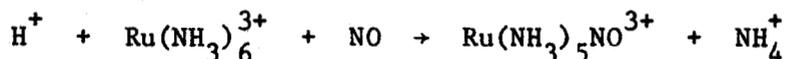
Les nucléophiles Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O entrent en compétition pour réagir avec l'intermédiaire pentacoordonné Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NO pour donner Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl ou Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NO(H<sub>2</sub>O). Si Cl<sup>-</sup> est en gros excès Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl est obtenu exclusivement. La position cis ou trans du Cl par rapport au NO ne peut être prévue à partir de l'étude cinétique. Seule l'étude structurale permet de résoudre ce problème et par conséquent d'attribuer à l'espèce pentacoordonnée une structure pyramidale à base carrée.

La préparation de composés analogues Ru(bipy)<sub>2</sub>NOCl<sup>2+</sup> et Ru(phen)<sub>2</sub>NOCl<sup>2+</sup> (34) utilise le même procédé de synthèse, NO<sup>+</sup> généré par le mélange NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/H<sup>+</sup>:

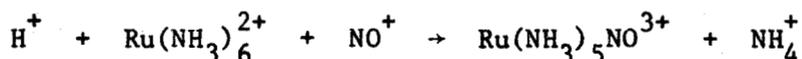


Dans ce cas, aucune anation par le nitrite n'est observée en l'absence d'H<sup>+</sup>, la nitrosation est instantanée en milieu H<sup>+</sup>. Ces complexes nitrosyles sont très stables et aucune aquation du groupement NO n'est observée sauf par photolyse (25). La nitrosation s'effectue donc par action directe de NO<sup>+</sup> sur le ruthénium II. Il

n'en est pas toujours ainsi: en effet, dans la nitrosation de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  (48), il y a oxydation préalable de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  en  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  par  $\text{HNO}_2$  qui se réduit en  $\text{NO}$ , puis nitrosylation réductrice selon:



Toutefois 20% du Ru II hexammine est converti directement en  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^{3+}$  dans la phase initiale de la réaction:



La différence de comportement vis à vis de  $\text{NO}^+$  entre  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  d'une part et  $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  d'autre part est vraisemblablement liée à une vitesse de transfert électronique complexe  $\xrightarrow{e^-} \text{NO}^+$  beaucoup plus rapide pour  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  que pour les autres complexes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les synthèses sont réalisées à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte d'argon.

Les composés nitrosylruthénium  $-^{15}\text{NO}-$  sont préparés à partir de nitrite de sodium  $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$  à 96,3% provenant des Etablissements MERCK SHARP and DOHME (Canada).

I. PREPARATION DES COMPOSES DIMETHYLVIOLURATONITROSYLRUTHENIUM

I.1.  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

400mg. de  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $5,35 \cdot 10^{-4}$  mole) et 50mg. ( $7,25 \cdot 10^{-4}$  mole) de  $\text{NaNO}_2$  sont dissous dans  $1000 \text{ cm}^3$  d'eau;  $\text{HClO}_4$  est ajouté jusqu'à pH 1,5. L'abandon de la solution à la température ambiante entraîne la précipitation, totale en 24 heures d'un produit jaune paille. Le produit est isolé par filtration, lavé à l'eau froide abondamment puis séché sous vide sur anhydride phosphorique.

Rendement: 380mg. de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99 %)

		Ru %	C %	N %	H %	Na %	Cl %
$\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cal	14,05	30,04	19,47	3,06	0	0
M = 719g.	Exp	13,90	30,0	19,6	3,3	0	0

Le même mode de synthèse est utilisé pour préparer  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^{15}\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

I.2.  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$

200mg. de  $\text{Na Ru}(\text{dmvi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $2,74 \cdot 10^{-4}$  mole) sont mis en suspension dans  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution dégazée d'acide chlorhydrique 4M; 24mg. de  $\text{NaNO}_2$  ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  mole) sont additionnés rapidement et le tube est agité vigoureusement jusqu'à obtention d'une solution limpide jaune orangé. Elle laisse alors déposer rapidement un produit jaune orangé qui est recueilli sur filtre, lavé à l'eau froide puis remis en suspension dans l'alcool éthylique afin d'éliminer l'acide chlorhydrique.

Rendement: 128mg. de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  (90 %)

		Ru %	C %	N %	H %	Cl %	Na %
$Ru(dmvi)_2NOCl$	Cal	18,90	26,94	18,33	2,24	6,64	0
M = 534,5g.	Exp	18,75	27,03	18,43	2,25	6,84	0

Le même mode de synthèse est utilisé pour préparer  $Ru(dmvi)_2^{15}NOCl$

### I.3. $Ru(dmvi)_2NOBr$

Un processus tout à fait analogue à celui utilisé dans la préparation de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  est mis en oeuvre, HCl 4M étant remplacé par HBr 4M. Une poudre jaune orangé de  $Ru(dmvi)_2NOBr$  apparaît dans les mêmes conditions.

Rendement: 139mg. de  $Ru(dmvi)_2NOBr$  (90 %)

		Ru %	C %	N %	H %	Br %	Na %
$Ru(dmvi)_2NOBr$	Cal	17,45	24,87	16,93	2,07	13,81	0
M = 579g.	Exp	17,2	24,86	16,77	2,09	14,1	0

Le même mode de synthèse est utilisé pour préparer  $Ru(dmvi)_2^{15}NOBr$

## II. PREPARATION DES COMPOSES VIOLURATONITROSYLRUTHENIUM

### II.1. $Ru(H_2vi)_3NO$

500mg. de  $Na Ru(H_2vi)_3 \cdot 4H_2O$  ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  mole) sont dissous dans  $200 \text{ cm}^3$  d'eau et le pH de la solution est amené vers 1,5 par addition d'acide perchlorique. On introduit alors 120mg. de  $NaNO_2$  ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  mole) et abandonne la solution à température ambiante. Celle-ci pâlit rapidement et laisse déposer un précipité microcristallin jaune paille qui est isolé sur filtre, lavé à l'eau froide puis séché sous vide sur anhydride phosphorique.

Rendement: 360mg. de  $Ru(H_2vi)_3NO$  (80 %)

		Ru %	C %	N %	H %	Na %	Cl %
$Ru(H_2vi)_3NO$	Cal	16,8	24	23,3	1,0	0	0
M = 599g.	Exp.	16,3	23,5	22,8	1,3	0	0

Le même mode de synthèse est utilisé pour préparer  $Ru(H_2vi)_3^{15}NO$

### II.2. $Ru(H_2vi)_2NOCl$

500mg. de  $Na Ru(H_2vi)_3 \cdot 4H_2O$  ( $7,50 \cdot 10^{-4}$  mole) sont dissous dans

100 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique 3M. Après addition de 120mg. de NaNO<sub>2</sub> la solution prend une coloration jaune. Maintenu vers 5°C pendant plusieurs jours, elle laisse alors déposer de petits cristaux jaune pâle de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl, xH<sub>2</sub>O que l'on recueille sur filtre et lave à l'eau froide.

Ces cristaux, qui perdent leur eau d'hydratation dès la température ambiante, sont totalement déshydratés par séchage sous vide sur anhydride phosphorique.

Si la solution jaune est maintenue à 30°C pendant plusieurs jours, elle laisse alors déposer des microcristaux orange de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl, (x-n)H<sub>2</sub>O. Ceux-ci, recueillis sur filtre, sont stables à température ambiante. Ils sont également totalement déshydratés par séchage sous vide sur anhydride phosphorique.

Rendement: 235mg. de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl (65 %)

		Ru %	C %	N %	H %	Cl %	Na %
Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOCl	Cal	21,1	20,1	20,5	0,84	7,42	0
M = 478,5g.	Exp	20,7	19,9	20,5	1,1	7,42	0

Le même mode de synthèse est utilisé pour préparer Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub><sup>15</sup>NOCl

### II.3. Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOBr

Un procédé analogue à celui mis en oeuvre pour la préparation de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl est utilisé. HBr 3M remplace HCl 3M.

A température ambiante des cristaux jaune orangé de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOBr, yH<sub>2</sub>O apparaissent. On obtient Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOBr anhydre par déshydratation sous vide sur anhydride phosphorique.

Rendement: 60 %

		Ru %	C %	N %	H %	Br %	Na %
Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOBr	Cal	19,3	18,3	18,7	0,76	15,2	0
M = 523g.	Exp	18,9	17,8	18,2	1	14,8	0

Le même mode de synthèse est utilisé pour préparer Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub><sup>15</sup>NOBr.

### III. PREPARATION DES SOLUTIONS ET MESURE DES VITESSES DE REACTION

#### III.1. Nitrosation de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

Une solution aqueuse de  $\text{NaNO}_2$  est mélangée rapidement à une solution fraîchement préparée contenant un électrolyte support  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mole l}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{vi}$  en excès et  $\text{NaRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$ . Une micropompe assure la circulation de la solution du vase réactionnel à la cellule de mesure spectrophotométrique où la densité optique est mesurée à  $495 \text{ nm}$ . Un thermostat à régulation maintient constante à  $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  la température du mélange réactionnel; une atmosphère d'argon évite les réactions parasites. Le pH est contrôlé tout au long de la réaction, sa valeur reste constante à  $0,02$  unité pH près. Dans tous les cas les mesures ont été réalisées jusqu'à un taux de réaction supérieur à  $95 \%$ . Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le tableau 7.

#### III.2. Hydrolyse de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$

Une quantité calculée de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  solide est introduite et mélangée rapidement à une solution dégazée et thermostatée à  $25^\circ\text{C}$  contenant  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mole l}^{-1}$  et la quantité requise de  $\text{H}^+$ . La vitesse de réaction est mesurée par la même technique que précédemment; les conditions expérimentales sont répertoriées au tableau 8.

### IV. TRAITEMENT DES COURBES CINÉTIQUES ET ANALYSE NUMÉRIQUE

Dans toutes les expériences de nitrosation, la concentration en  $\text{NO}_2^-$  (concentration analytique en nitrite) est très excédentaire par rapport à celle en ruthénium et peut donc être considérée comme constante pendant toute la durée des réactions. Ceci entraîne une dégénérescence de l'ordre de réaction par rapport à ce réactif.

Si l'ensemble des réactions peut être représenté par une série de réactions successives (équilibrées ou non) de pseudo ordre 1 le coefficient d'absorption molaire moyen se met sous la forme

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n I_i \exp -\gamma_i t$$

en définissant:

$C_T$ : concentration analytique en ruthénium

$d$ : densité optique mesurée dans une cellule d'épaisseur  $l$

$$\bar{\epsilon} = \frac{d}{C_T}$$

$\epsilon_\infty$ : valeur prise par  $\bar{\epsilon}$  après un temps "infini"

$\gamma_i$ : constante de vitesse apparente de l'étape  $i$

$I_i$ : constante fonction des coefficients d'absorption

Une première approximation des constantes est déterminée graphiquement en portant  $\text{Log}(\epsilon_\infty - \bar{\epsilon})$  en fonction de  $t$  pour des temps élevés

$$\text{Log}(\epsilon_\infty - \bar{\epsilon}) = -\gamma_n t + \text{Log}|-I_n|$$

puis

$$\text{Log}(\epsilon_\infty - \bar{\epsilon} + I_n \exp|-\gamma_n t|) = -\gamma_{n-1} t + \text{Log}|-I_{n-1}| \text{ etc...}$$

et ce jusqu'à ce que tous les points expérimentaux aient été utilisés. Ces valeurs de  $\gamma_i$  et  $I_i$  sont alors introduites dans un programme d'affinement par moindres carrés qui minimise la fonction  $\sum (\bar{\epsilon}_{\text{obs}} - \bar{\epsilon}_{\text{cal}})^2$ ; Pour tenir compte des imprécisions expérimentales, il est procédé simultanément à l'affinement  $\Delta t$  (décalage de l'origine des temps et de  $\epsilon_\infty$ ). En fin de traitement le programme fournit la liste des écarts sur chaque mesure (ce qui permet de vérifier qu'il ne subsiste pas d'erreur systématique sur les mesures affinées et leur déviation standard).

33. F.BOTTOMLEY, W.V.BROOKS, S.G.CLARKSON et S.B.TONG, J.C.S. Chem. Comm., 919, 1973
34. J.B.GODWIN et T.J.MEYER, Inorg. Chem., 10, 471, 2150, 1971
35. E.E.MERCER, W.A.Mc ALLISTER et J.R.DURIG, Inorg. Chem. 5, 1881, 1966
36. P.GANS, A.SABATINI et L.SACCONI, Inorg. Chem., 5, 1877, 1966  
A.B.NIKOLSKII, N.V.IVANOVA, I.V.VASILEVSKII et S.M.NIKIFOROV,  
Russ. J. Inorg. Chem., 19, 1370, 1974
37. M.B.FAIREY et R.J.IRVING, J. Chem. Soc., A 475, 1966
38. A.HAIM et H.TAUBE, Inorg. Chem., 2, 1199, 1963
39. T.A.TURNEY et G.A.WRIGHT, J. Chem. Soc., 2415, 1958
40. D.A.BUCKINGHAM, D.J.FRANCIS et A.M.SARGESON, Inorg. Chem., 13, 2630, 1974
41. M.ANBAR et H.TAUBE, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6243, 1954
42. D.GWOST et K.G.CAULTON, Inorg. Chem., 12, 2095, 1973
43. K.OHKUBO, H.SAKAMOTO et A.OHYOSHI, Chem. Lett., 969, 1973
44. F.BASOLO et R.G.PEARSON, "Mechanisms of Inorganic reactions" John Wiley INC  
New York, 193, 1967
45. J.H.BAXENDALE et P.GEORGE, Trans. Faraday, Soc., 46, 736, 1950
46. F.BASOLO, J.C.HAYES et H.M.NEUMANN, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5102, 1953
47. R.K.MURMANN et E.A.HEALY, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2092, 1961
48. J.N.ARMOR, H.A.SCHEIDEGGER et H.TAUBE, J. Amer. Chem. Soc., 90, 5298, 1968

CHAPITRE III

LES REACTIONS DU NITROSYLE COORDONNE

La réactivité du nitrosyle coordonné a fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années dans le but essentiel de fixer l'azote sur des substances organiques (1). Si le développement des recherches n'a pas encore atteint celui connu pour les métaux carbonyles, des réactions importantes entre des complexes et des nucléophiles: ammoniacque, hydrazine, hydroxylamine, azide, hydroxyde... ont été étudiées (2 à 10). D'une façon générale, les propriétés chimiques des complexes nitrosyles sont dictées par le nombre total d'électrons, (qu'ils proviennent des orbitales d du métal ou de l'orbitale  $\Pi^*$  de NO) la coordination du métal, la symétrie du complexe et la nature de l'orbitale moléculaire contenant un seul électron. Pour une série isostructurale de complexes des perturbations importantes sont introduites par la nature du métal et par le pouvoir donneur des atomes du ligand (11).

Néanmoins tous les complexes nitrosyles ne sont pas actifs. L'activité du nitrosyle coordonné est régie principalement par le degré d'occupation de l'orbitale  $\Pi^*$  NO: le caractère électrophile de NO est d'autant plus marqué que la population de ce niveau est plus faible. A la limite le nitrosyle peut alors être considéré comme  $\text{NO}^+$ .

La réactivité des complexes octaédriques dont la synthèse et la structure sont décrites dans le chapitre précédent, a été testée avec les nucléophiles  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Une réaction inédite avec des  $\beta$  dicétones a été également étudiée.

### A. REACTIONS AVEC OH<sup>-</sup>

INFLUENCE RECIPROQUE DES COORDINATS VIOLURATE ET NITROSYLE, INTERCONVERSION NITROSYLE-NITRITE, DANS Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl, Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>NO, Ru(dmvi)<sub>2</sub>NOCl, Ru(dmvi)<sub>3</sub>NO.

Dans un environnement de coordination approprié, le groupement nitrosyle se comporte chimiquement comme l'ion nitrosyle NO<sup>+</sup> (3,12,13,14). En particulier, il réagit sur le réactif nucléophile OH<sup>-</sup> pour donner le nitrocomplexe correspondant (2,6,7,8,15). Cette interconversion nitrosyle-nitrite est une réaction réversible du nitrosyle coordonné et peut être symbolisée par NO<sup>+</sup> + O<sup>2-</sup> ⇌ NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; elle a été observée avec des complexes du fer (2,15), du ruthénium (2,6,7,8,16), de l'iridium et de l'osmium (17). La protolyse de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl et de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>NO permet de caractériser l'influence du nitrosyle sur H<sub>2</sub>vi<sup>-</sup> dans la sphère de coordination du ruthénium. Réciproquement, les espèces protolysées constituent des environnements de coordination différents pour le groupement nitrosyle et vont modifier son affinité pour les réactifs nucléophiles en général et pour les OH<sup>-</sup> en particulier.

#### I. SYNTHESSES

L'inertie aux substitutions des complexes du ruthénium d<sub>6</sub> "bas spin" (18) en facilite la synthèse et l'étude systématique.

La séparation des espèces anioniques prenant naissance en solution aqueuse ou alcoolique lors des réactions de conversion nitrosyle-nitrite ou de protolyse est obtenue par la précipitation au moyen des cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, PΦ<sub>4</sub><sup>+</sup> dont le choix est fonction de la solubilité de l'espèce à isoler et de la nature du milieu réactionnel. Ainsi le bis(diméthylviolurato)chloronitroruthénate (2-), Ru(dmvi)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sup>2-</sup> est facilement isolé en solution alcoolique à l'aide du cation K<sup>+</sup> et le bis(hydrogénéviolurato)chloronitrosylruthénate (2-) Ru(Hvi)<sub>2</sub>NOCl<sup>2-</sup> par les cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, PΦ<sub>4</sub><sup>+</sup> tant en solution aqueuse qu'alcoolique, les espèces bis(violurato)chloronitrosylruthénate (4-) Ru(vi)<sub>2</sub>NOCl<sup>4-</sup> et bis(violurato)chloronitroruthénate (6-) Ru(vi)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sup>6-</sup> par Ba<sup>2+</sup> en milieu aqueux. Il est à noter que l'emploi de Ba<sup>2+</sup> en milieu basique nécessite des manipulations à l'abri de CO<sub>2</sub> pour éviter des erreurs grossières lors des analyses des éléments Ba et C. En l'absence d'excès d'ions chlorure, il se produit une aquation lente du coordinaat Cl<sup>-</sup> lors de la dissolution de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl dans l'eau qui conduit par conséquent aux complexes aquo correspondants. Ces complexes sont en général plus solubles que leurs homologues chloro. A l'abri de la lumière l'aquation des groupements nitrosyle et nitro n'a pas été observée dans la série des composés bis(violurato). Par contre

la photolyse (lumière solaire, lampe au xénon) entraîne la libération des groupements NO et  $\text{NO}_2^-$  (19). Dans le cas des complexes tris(violurato)nitrosyl ou tris(diméthylviolurato)nitrosylruthénium il n'est pas possible d'isoler des composés purs correspondant aux espèces générées par la protolyse et la conversion nitrosyle-nitrite quels que soient les solvants utilisés ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ...). En effet, la décomposition par aquation de NO ou  $\text{NO}_2^-$  sans transfert électronique ou par perte du ligand  $\text{H}_2\text{vi}^-$  ou  $\text{dmvi}^-$  est très rapide (voir hydrolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ , Chapitre II).

## II. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE

L'étude des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations actives en IR permet d'obtenir des informations structurales sur les composés isolés (Tableau I). L'étude structurale des complexes  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  a déjà été effectuée. Les espèces chélatantes sont respectivement  $\text{H}_2\text{vi}^-$  et  $\text{dmvi}^-$  avec pour centres coordonnateurs  $\text{O}_6$  et  $\text{N}_7$ . La complexité des spectres IR des ligands  $\text{H}_2\text{vi}^-$  et  $\text{dmvi}^-$  ne permet pas l'attribution systématique de toutes les fréquences d'absorption, elle permet néanmoins la distinction des vibrations les plus caractéristiques (voir chapitre II: étude structurale).

Dans les spectres des composés  $\text{Na}_2 \text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}$ ,  $(\text{P}\Phi_4)_2 \text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{K Ru}(\text{Hvi})_2\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$  les vibrations N - H sont toujours présentes. Toutefois les bandes intenses observables dans  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  et attribuées à des groupes carbonyles ont complètement disparu, tandis que de nouveaux pics apparaissent à 1680 et  $1400 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des groupements C = O et C - O d'une forme énolate (20). Le caractère C - O des liaisons carbone oxygène se renforce dans les composés  $\text{Ba}_2 \text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ba}_3 \text{Ru}(\text{vi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}$  avec évidemment disparition des vibrations N - H.

Les vibrations du ligand nitrosyle se manifestent essentiellement pour les composés étudiés par une absorption intense entre  $1950$  et  $1880 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation  $\nu\text{NO}$ . La valeur de  $\nu\text{NO}$  ne constitue pas un critère absolu pour la structure de la liaison Ru - N - O. Toutefois il est raisonnable de concevoir une structure linéaire pour tous les complexes nitrosyles étudiés (11).

Il est à noter que les mesures ont été réalisées sur des composés solides dispersés dans KBr. La mesure dans le milieu réactionnel permet, quand elle est possible, une meilleure estimation de la constante de force N - O (17) qui caractérise mieux la charge formelle portée par le groupement nitrosyle et donc le caractère électrophile du NO coordonné.

Dans une série isostructurale comme  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Na}_2 \text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Ba}_2 \text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}$  la fréquence  $\nu\text{NO}$  baisse au fur et à mesure de la protolyse (tableau I).

Tableau I: Bandes d'absorption caractéristiques (cm<sup>-1</sup>) des spectres I.R. de:

- 1: Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl; 2: Na<sub>2</sub> Ru(Hvi)<sub>2</sub>NOCl ; 3: K Ru(Hvi)<sub>2</sub>NO(H<sub>2</sub>O) ;  
 4: (Pφ<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ru(Hvi)<sub>2</sub>NOCl ; 5: Ba<sub>2</sub> Ru(vi)<sub>2</sub>NOCl ; 6: Ba<sub>3</sub> Ru(vi)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl  
 7: K<sub>2</sub> Ru(dmvi)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Cl .

1	2	3	4	5	6	7	Tentative d'attribution
3240 f	3170 tf	3180 f	3180 tf				N - H (1) (3)
3100 f	3030 tf	3040 f	3040 tf				
	2840 tf	2840 f	3830 tf				
1945 tF	1910 tF	1910 tF	1870 tF	1885 F			v(N - O) nitrosyle
1760 F						1710 F	v(C = O) (2)
1705 F						1660 F	v(C = O) (4)
	1680 F	1680 F	1680 F	1650 F	1640 F		v(C = O → Ru) (6)
1585 F	1550 F	1550 F	1550 F	1540 F		1560 F	
1525 m	1510 F	1510 F	1510 F		1500 F	1520 m	
1460 F	1460 F	1460 F	1460 F	1450 F	1450 F	1440 m	
1400 F	1400 F	1400 F	1400 F				
1304 m	1310 m	1320 f	1320 m	1300 m	1300 massif	1280 massif	
1230 m	1230 tf	1230 f	1220 f	1210 tf			
	1160 m	1160 m	1160 m	1160 m	1160 f		v(N - O) oxime (7)
			1100 m				v(P - C)
					870 F	840 m	δ(O - N - O) nitro



tf: très faible    f: faible    m: moyenne    F: forte    tF: très forte  
 v: vibration d'élongation  
 δ: vibration de déformation symétrique

Pour les composés  $K_2Ru(dmvi)_2NO_2Cl$  et  $Ba_3Ru(vi)_2NO_2Cl$  l'absorption intense vers  $1950-1880\text{ cm}^{-1}$  a totalement disparu ; conjointement apparaissent les absorptions caractéristiques d'un ion nitrite coordonné par l'azote. Les glissements des fréquences des  $\nu NO$  entre les  $NO_2^-$  libres et coordonnés ont été utilisés pour distinguer entre les isomères nitro et nitrito (21, 22).

A partir des critères de NAKAMOTO, GOODGAME et Collaborateurs (21, 22), l'apparition d'un massif mal résolu vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres I.R. des composés  $K_2Ru(dmvi)_2NO_2Cl$  et  $Ba_3Ru(vi)_2NO_2Cl$  peut être attribuée à la superposition des  $\nu NO$  symétriques et antisymétriques d'un nitrite lié par l'azote aux absorptions caractéristiques des ligands  $dmvi^-$  et  $vi^{3-}$ . La vibration de déformation  $\delta(O-N-O)$  d'un groupement nitro est également observable à  $840\text{ cm}^{-1}$  et  $870\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour  $K_2Ru(dmvi)_2NO_2Cl$  et  $Ba_3Ru(vi)_2(NO_2)Cl$  (Tableau I, Figure 1) bien que la distinction des bandes, très nombreuses dans cette zone des spectres d'absorption soit délicate.

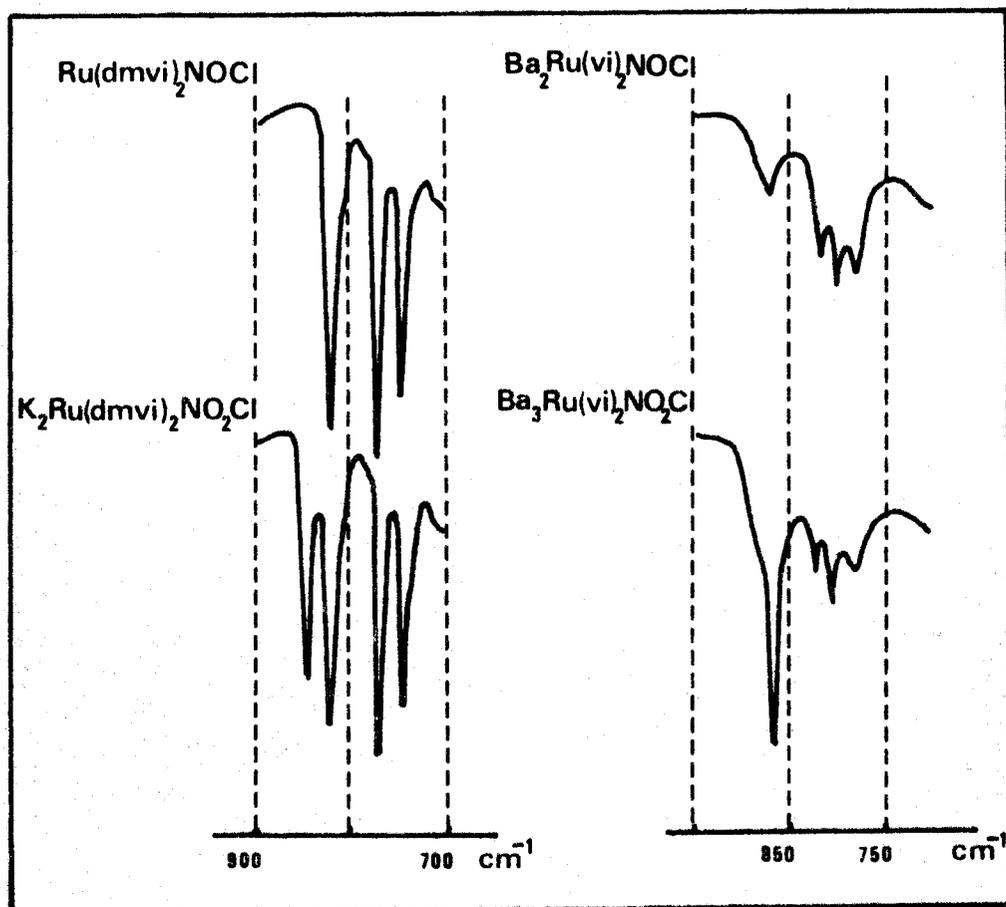
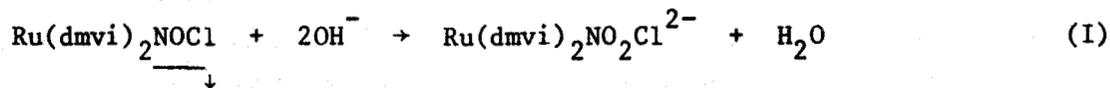


Figure 1: Spectres I.R. des composés violurato et diméthylvioluratonitroruthénates dans la région  $900-700\text{ cm}^{-1}$

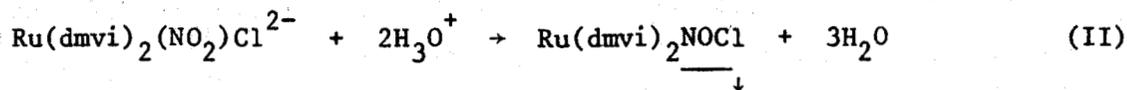
### III. STOECHIOMETRIES ET EQUILIBRES CHIMIQUES

#### III.1. Titrage de $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$

Le complexe bis(diméthylviolurato)chloronitrosylruthénium est converti en bis(diméthylviolurato)chloronitroruthénate ( $2^-$ ) par addition d'ion hydroxyde



Le nitrocomplexe est reconverti en nitrosylcomplexe par action de l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$



Cette interconversion est facilement décelée par spectrophotométrie (Figure 2). La phase soluble  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{2-}$  possède un spectre U.V. Visible caractérisé surtout par une bande intense à 510 nm.

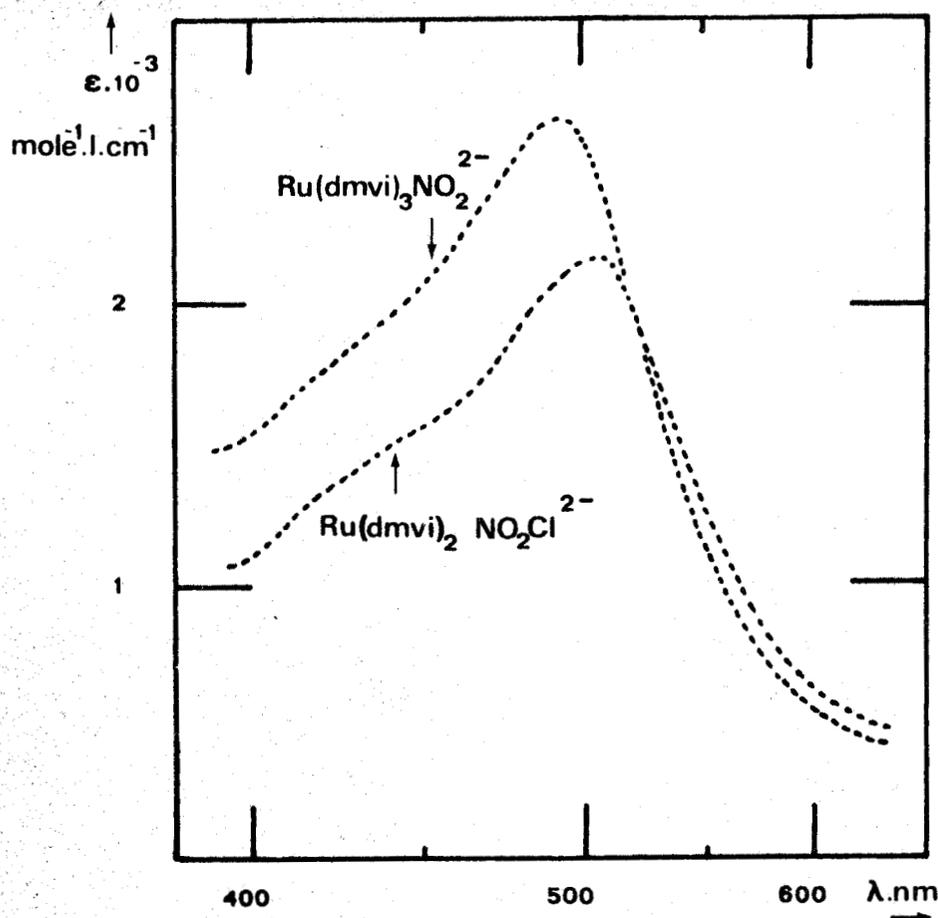
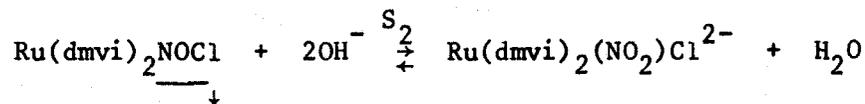


Figure 2: Spectres électroniques de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NO}_2\text{Cl}^{2-}$  et de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}_2^{2-}$

La stoechiométrie des réactions I et II est vérifiée par des titrations suivies par spectrophotométrie à 510 nm. La densité optique augmente régulièrement avec l'addition de soude, une discontinuité apparaît pour 2 moles de soude ajoutées par mole de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  initialement introduite. Cette discontinuité coïncide avec la dissolution totale de la phase solide. L'addition ultérieure de soude n'entraîne aucune modification du spectre d'absorption U.V. Visible. L'analyse numérique des mesures spectrophotométriques (23) démontre la présence d'une seule espèce absorbante en concentration mesurable qui exclut la présence d'un intermédiaire soluble stable. La réaction est complète après quelques minutes bien que les concentrations utilisées soient faibles et que la réaction soit hétérogène.

La stoechiométrie de la réaction inverse est plus délicate à mettre en évidence: en effet, la précipitation de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}, \text{nH}_2\text{O}$  au cours de l'addition d'acide gêne considérablement les mesures spectrophotométriques. D'autre part, la réaction est particulièrement lente (2 à 3 heures) et les risques de décomposition (8) non négligeables. Aux erreurs expérimentales près, le schéma II est bien vérifié.

La conversion nitrosyle-nitrite est donc chimiquement réversible et la constante d'équilibre  $S_2$  pour la réaction:



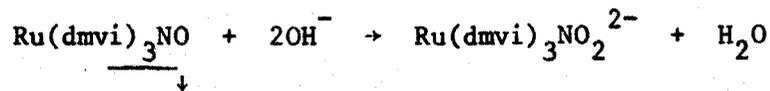
a été déterminée par spectrophotométrie à  $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  et en milieu  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mole } \ell^{-1}$

Connaissant les concentrations respectives en  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  et la stoechiométrie de la réaction,  $S_2$  peut être calculé (voir partie expérimentale) (Tableau 3)

$$S_2 = \frac{|\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{2-}|}{|\text{OH}^-|^2}$$

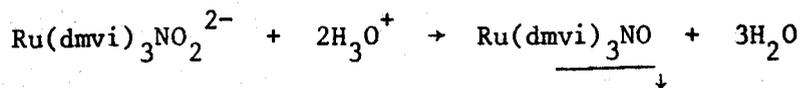
### III.2. Titrage de $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$

La décomposition facile du tris(diméthylviolurato)nitrosylruthénium (voir étude de l'hydrolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ ) exclut l'isolement de l'espèce obtenue après addition d'alcali. La stoechiométrie de la conversion nitrosyle-nitrite a pu être déterminée par spectrophotométrie à 497 nm (Figure 2), longueur d'onde où  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}_2^{2-}$  présente une absorption caractéristique (Tableau 4).



Il est illusoire d'espérer des mesures précises pour la réaction inverse: néanmoins, la réacidification rapide d'une solution fraîchement alcalinisée de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$

provoque une décoloration de la solution et la précipitation d'un composé caractérisé comme  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$



Le passage nitrosyle-nitrite dans  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  est donc un phénomène réversible comme pour  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$ .

### III.3. Titrage de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$

Contrairement aux cas précédents, la consommation d'ions  $\text{OH}^-$  peut être imputable aussi bien à une conversion nitrosyle-nitrite qu'à la protolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  par l'intermédiaire des H portés par les atomes  $\text{N}_1$  et  $\text{N}_3$  du ligand dihydrogénoviourato.

Les résultats du titrage du nitrosylcomplexe suivis par potentiométrie à l'électrode de verre sont donnés sur la figure 3.

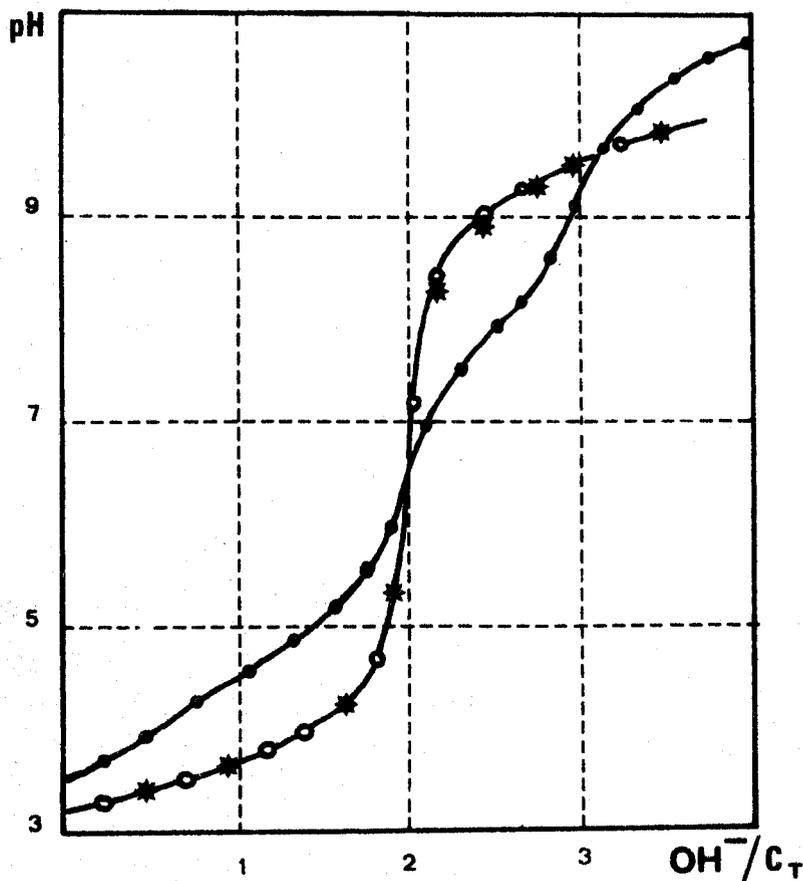
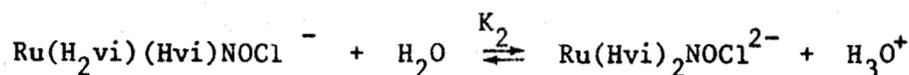


Figure 3: Titration of ●  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$   $C_T = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mole } \ell^{-1}$  NaCl 0,5 M  
 ○  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$   $C_T = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mole } \ell^{-1}$  NaCl 0,5 M par NaOH 0,1 mole  $\ell^{-1}$   
 \*  $\text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}^{2-}$   $C_T = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mole } \ell^{-1}$  NaCl 0,5 M par HCl 0,1 mole  $\ell^{-1}$

La courbe se caractérise essentiellement par la présence d'un point d'inflexion pour le rapport  $\text{OH}^-/\text{C}_T = 2$  qui correspond à la perte de deux protons de la molécule  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  pour donner l'espèce bis(hydrogénoviourato)chloro-nitrosylruthénate (2-).

Cette protolyse s'opère en deux étapes auxquelles correspondent deux constantes d'acidité  $K_1$  et  $K_2$



La détermination des constantes s'effectue par l'intermédiaire des variations de la densité optique à diverses longueurs d'onde en fonction du pH (Figure 4).

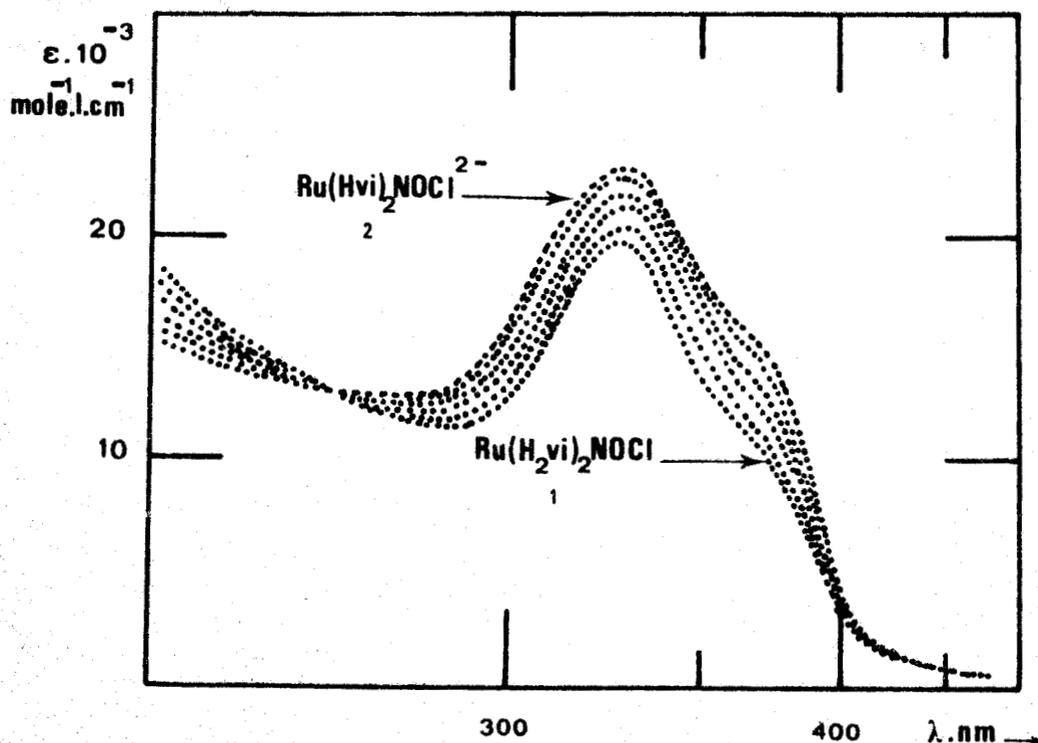
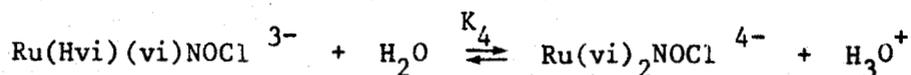
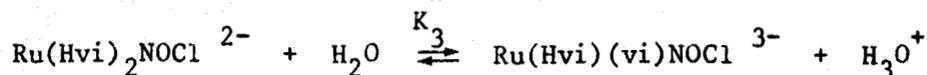


Figure 4: Déformation des spectres d'absorption U.V. de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  en fonction du pH 1: pH 1,81 2: pH 7,49 NaCl 0,5 M

La présence d'un point équivalent dans la courbe de titrage potentiométrique permet de considérer le cas de ces deux protolyses indépendamment des réactions ultérieures.

Les tableaux 3 et 4 donnent les résultats de l'exploitation numérique des données expérimentales de la figure 4 et du tableau 2. Il est à signaler que les incertitudes assez élevées sur les pK sont dues aux allures très voisines des spectres d'absorption des espèces concernées.

La protolyse se poursuit à des pH plus élevés pour donner naissance aux deux espèces  $\text{Ru(Hvi)(vi)NOCl}^{3-}$  et  $\text{Ru(vi)}_2\text{NOCl}^{4-}$ . Les constantes relatives aux équilibres:



sont déterminées par spectrophotométrie (Figure 5) (Tableau 2) au moyen de la méthode analytique déjà appliquée au cas précédent. Les résultats sont répertoriés dans les tableaux 3 et 4.

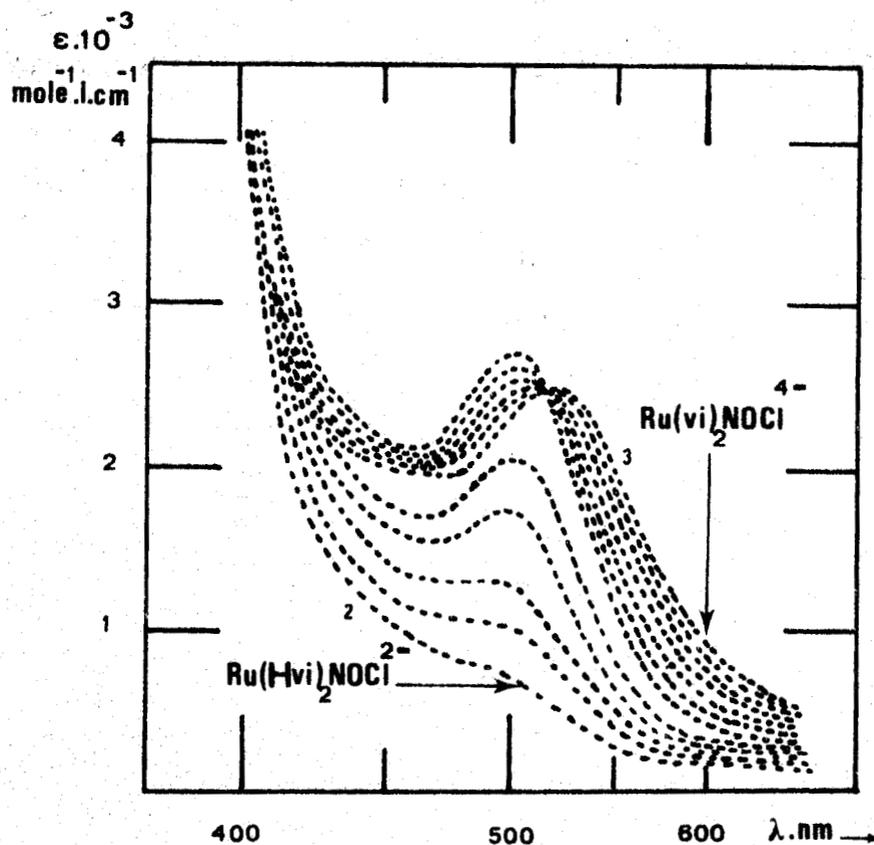


Figure 5: Déformation des spectres d'absorption U.V. de  $\text{Ru(Hvi)}_2\text{NOCl}^{2-}$  en fonction du pH 2: pH 7,8 3: pH 12,00

En solution alcaline plus concentrée, les spectres d'absorption U.V. Visible se déforment encore avec apparition d'une absorption intense à 530 nm (Figure 6) La consommation de deux ions hydroxyde est imputable à une interconversion nitrosyle-

nitrite dans le complexe  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$ .

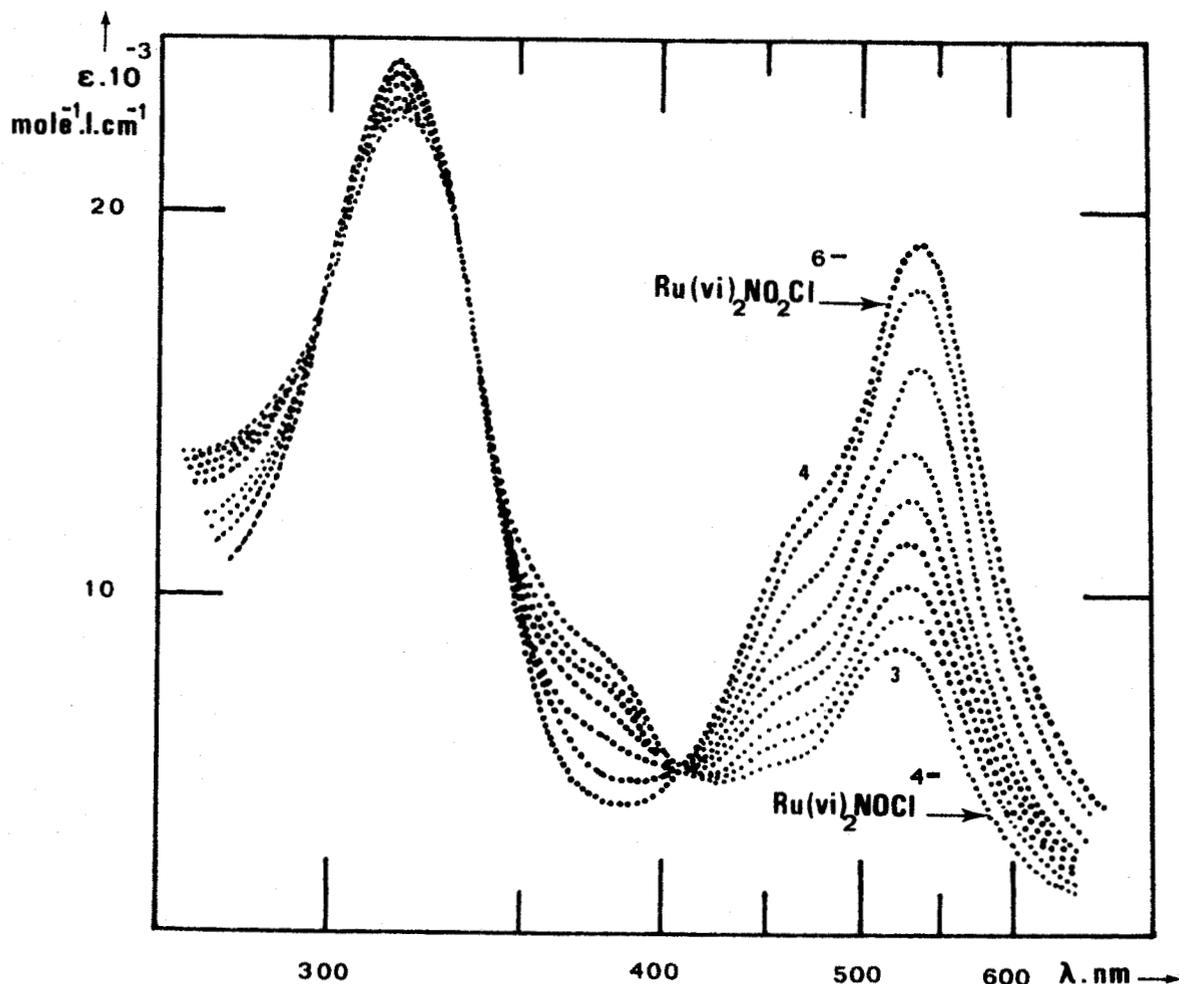


Figure 6: Déformation des spectres d'absorption U.V. de  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$  en fonction du pH 3: pH 12,00 4: pH 14,38

Le bis(violurato)chloronitrosylruthénate ( $4^-$ ) est converti en bis(violurato)chloronitroruthénate ( $6^-$ ) par l'action des ions  $\text{OH}^-$  suivant



Toutefois la réaction entre  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$  et  $\text{OH}^-$  n'est pas immédiate; elle peut cependant être considérée comme terminée après 30 mn aux concentrations expérimentales utilisées.

Le nitrocomplexe est reconverti en nitrosylcomplexe par l'intermédiaire d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$



Tableau 2: D.O. expérimentale et D.O. calculée à partir des équations théoriques

Exp. D.O.	Théor. D.O.					
2.814	.714	.710	.714	7.2	1.022	.714
	.722	.710	.718		1.030	.716
	.727	.710	.718		1.038	.718
	.730	.710	.720		1.045	.720
	.731	.712	.720		1.052	.722
2.104	.322	.321	.321	6.2	1.060	.321
	.321	.320	.320		1.068	.320
	.320	.320	.320		1.075	.320
	.320	.320	.320		1.082	.320
2.122	.321	.320	.320	7.2	1.090	.320
	.320	.320	.320		1.098	.320
	.320	.320	.320		1.105	.320
	.320	.320	.320		1.112	.320
2.710	.320	.320	.320	8.2	1.120	.320
	.320	.320	.320		1.128	.320
	.320	.320	.320		1.135	.320
	.320	.320	.320		1.142	.320
2.004	.320	.320	.320	9.2	1.150	.320
	.320	.320	.320		1.158	.320
	.320	.320	.320		1.165	.320
	.320	.320	.320		1.172	.320
3.220	.320	.320	.320	10.2	1.180	.320
	.320	.320	.320		1.188	.320
	.320	.320	.320		1.195	.320
	.320	.320	.320		1.202	.320
3.720	.320	.320	.320	11.2	1.210	.320
	.320	.320	.320		1.218	.320
	.320	.320	.320		1.225	.320
	.320	.320	.320		1.232	.320
3.820	.320	.320	.320	12.2	1.240	.320
	.320	.320	.320		1.248	.320
	.320	.320	.320		1.255	.320
	.320	.320	.320		1.262	.320
4.120	.320	.320	.320	13.2	1.270	.320
	.320	.320	.320		1.278	.320
	.320	.320	.320		1.285	.320
	.320	.320	.320		1.292	.320
4.570	.320	.320	.320	14.2	1.300	.320
	.320	.320	.320		1.308	.320
	.320	.320	.320		1.315	.320
	.320	.320	.320		1.322	.320
4.760	.320	.320	.320	15.2	1.330	.320
	.320	.320	.320		1.338	.320
	.320	.320	.320		1.345	.320
	.320	.320	.320		1.352	.320



La reconversion complète nitrite-nitrosyle nécessite, quant à elle, plusieurs heures sans excès d'ion  $H_3O^+$ . Si la solution est gardée à l'abri de la lumière il existe peu de décomposition par perte du groupement NO ou  $NO_2$ . Par contre, un séjour prolongé en milieu alcalin concentré entraîne la dégradation de la molécule organique coordonnée, phénomène observé pour les ions violurates libres: ouverture du cycle pyrimidine avec formation d'urée et nitrosomalonnate. La conversion nitrosyle-nitrite est, là encore, un phénomène réversible.

Toutefois, les précautions expérimentales concernant la cinétique et la décomposition étant prises, la constante d'équilibre  $K_I$  relative à l'interconversion nitrosyle-nitrite peut être déterminée par l'intermédiaire des valeurs des densités optiques mesurées en fonction du pH. Le pH, à partir de la valeur 12, est obtenu par la relation  $pH = 14 + \log_{10} |OH^-|_{ajouté}$ .

$$K_I = \frac{|Ru(vi)_2NO_2Cl^{6-}|}{|Ru(vi)_2NOCl^{4-}| |OH^-|^2}$$

Le résultat de l'exploitation numérique des mesures est donné aux tableaux 3 et 4.

#### III.4. Titrage de $Ru(H_2vi)_3NO$ par la soude

La facilité du tris(dihydrogénéviolurato)nitrosylruthénium à perdre son groupement nitrosyle exclut l'isolement des espèces mises en jeu lors de l'addition d'alcali. Toutefois, les vitesses d'acidification et de protolyse étant rapides devant la vitesse de dénitrosation, il est possible d'obtenir une courbe de titrage en suivant par potentiométrie à l'électrode de verre à réponse rapide l'addition de soude à une solution fraîchement préparée de  $Ru(H_2vi)_3NO$  (Figure 3). La détermination des constantes d'acidité correspondant aux échanges protoniques peut s'effectuer par potentiométrie; l'analyse numérique des résultats expérimentaux est effectuée graphiquement au moyen de la fonction de ROSSOTTI (25). Les valeurs des trois constantes correspondant aux équilibres chimiques suivants sont données dans le tableau 3.

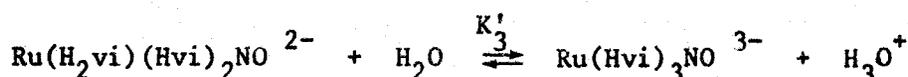
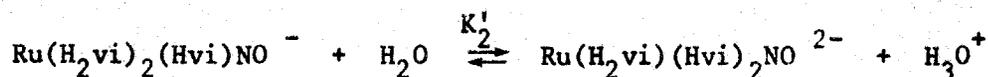
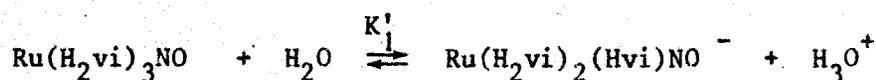


Tableau 3: Valeurs des pK des protolyses et des constantes d'interconversion nitrosyle-nitrite. 0,5 M NaCl 25°C

Ru(dmvi)<sub>2</sub>NOCl

Coordinat	Site de transfert d'O <sup>2-</sup>	Constante d'interconversion NO <sup>+</sup> ⇌ NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
NO	NO	1,5.10 <sup>7</sup> mole <sup>-1</sup> ℓ

Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl

Coordinat	Site de protolyse	pK
(H <sub>2</sub> vi) <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	2,3(0,1)
(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	3,5(0,1)
(Hvi) <sub>1</sub>	N <sub>3</sub>	8,9(0,1)
(Hvi) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	10,2(0,2)
	Site de transfert d'O <sup>2-</sup>	Constante d'interconversion NO <sup>+</sup> ⇌ NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
NO	NO	1,3(0,3) <sup>2</sup>

Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>NO

Coordinat	Site de protolyse	pK
(H <sub>2</sub> vi) <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	3,9(0,2)
(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	4,9(0,1)
(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub>	N <sub>1</sub>	7,9(0,1)

Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub><sup>-</sup>

Coordinat	Site de protolyse	pK
(H <sub>2</sub> vi) <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	5,96(0,03)
(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	7,05(0,02)
(H <sub>2</sub> vi) <sub>3</sub>	N <sub>1</sub>	7,93(0,04)
(Hvi) <sub>1</sub>	N <sub>3</sub>	13,30(0,05)



Tableau 4: Spectres électroniques des complexes violurato

I = 0,5 NaCl      t = 25°C

Composé	$\lambda$ (nm)	$\epsilon(\Delta\epsilon) \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell$
Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOCl <sup>0</sup>	300	12,5 (0,1)
	320 max	18,9 (0,1)
	340	15,4 (0,2)
	360 ep	11,2 (0,1)
	380	8,1 (0,1)
Ru(H <sub>2</sub> vi)(Hvi)NOCl	300	14,0 (0,2)
	320	20,5 (0,2)
	340	19,1 (0,2)
	360 ep	13,6 (0,2)
	380	9,8 (0,2)
Ru(Hvi) <sub>2</sub> NOCl <sup>2-</sup>	300	16,17(0,05)
	320	22,61(0,05)
	340	20,66(0,05)
	360 ep	16,35(0,05)
	380	13,15(0,06)
Ru(Hvi)(vi)NOCl <sup>3-</sup>	320	21,0 (0,2)
	360 ep	12,3 (0,2)
	460	2,30(0,05)
	480	2,60(0,05)
	500 max	3,11(0,05)
	510	3,10(0,06)
	550	1,13(0,05)
Ru(vi) <sub>2</sub> NOCl <sup>4-</sup>	320	21,0 (0,2)
	360 ep	12,3 (0,2)
	460	2,00(0,03)
	480	2,00(0,03)
	500	2,31(0,04)
	510 max	2,38(0,03)
	550	1,79(0,04)
Ru(vi) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sup>6-</sup>	320	21,0 (0,2)
	480 ep	13,3 (0,2)
	530 max	19,0 (0,2)
	600	9,0 (0,2)
Ru(dmvi) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sup>2-</sup>	420	1,44(0,05)
	460	1,72(0,05)
	510 max	2,30(0,05)
	550	1,38(0,05)
Ru(dmvi) <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	420	1,89(0,05)
	460	2,34(0,05)
	497 max	2,80(0,05)
	550	1,20(0,05)

max: maximum d'absorption  
ep: épaulement



Il n'a évidemment pas été possible, dans ce cas, de mettre en évidence les réactions d'interconversion nitrosyle-nitrite.

#### IV. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les principaux résultats sur les spectres électroniques des bis(violurato) nitrosyl et nitroruthénium sont répertoriés dans le tableau 4. Ils résultent pour la plupart de l'analyse numérique des mesures spectrophotométriques effectuées lors des titrages par la soude (Figures 4 et 5). Le spectre de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  présente une seule bande d'absorption à 320 nm attribuée à une transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  interne au ligand (26) et un épaulement vers 360 nm attribué à une transition  $d \rightarrow \Pi^*\text{NO}$  (27). La perte par la molécule  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  d'un puis de deux protons des sites  $\text{N}_1$  de l'hétérocycle coordonné n'apporte que peu de modifications en énergie des bandes d'absorption mais augmente leur intensité. Néanmoins les protolyses ultérieures des sites  $\text{N}_3$  font apparaître respectivement dans l'ordre des protolyses des absorptions à 500 nm et 510 nm dans les spectres des espèces  $\text{Ru}(\text{Hvi})(\text{vi})\text{NOCl}^{3-}$  et  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$ . L'apparition de ces nouvelles bandes s'accompagne d'un affaiblissement de l'intensité de l'épaulement à 360 nm, la bande intense à 320 nm étant très peu affectée en intensité. La conversion du coordinat nitrosyle en nitro provoque dans le spectre de  $\text{Ru}(\text{vi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{6-}$  l'apparition d'une bande intense à 530 nm et d'un épaulement à 480 nm, la forte absorption à 320 nm due à une transition interne au ligand est toujours présente mais l'épaulement à 360 nm a totalement disparu. Dans le spectre de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{2-}$  la forte absorption à 510 nm, analogue à celle observée pour  $\text{Ru}(\text{vi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{6-}$  est attribuée à une bande de transfert de charge  $d \rightarrow \Pi^*$  (26). L'absorption à 310 nm est, quant à elle, attribuée à une transition du type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ .

#### DISCUSSION

L'influence du coordinat nitrosyle sur le ligand violurato dans la sphère de coordination d'un ruthénium II est mise en évidence principalement lors de la protolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  et de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  par l'intermédiaire des hydrogènes portés par les atomes d'azote du cycle pyrimidine. Réciproquement dans la série isostructurale des espèces générées dans la protolyse  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{Hvi})\text{NOCl}^-$ ,  $\text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}^{2-}$ ,  $\text{Ru}(\text{Hvi})(\text{vi})\text{NOCl}^{3-}$ ,  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$ , la fréquence de la vibration  $\nu\text{NO}$  permet de caractériser l'influence de la sphère de coordination sur le nitrosyle coordonné, ainsi que de prévoir son affinité pour les nucléophiles. L'étude des spectres électroniques permet, quant à elle, de donner des informations sur les énergies des orbitales moléculaires.

- . Influence réciproque des coordinats nitrosyle et ( $H_2vi^-$ ). Constantes d'acidité et spectroscopie électronique.

L'interaction entre les orbitales d du ruthénium II et les orbitales  $\Pi$  du cycle pyrimidine a été étudiée au chapitre I. Nous rappelons qu'elle se manifeste par une élévation de la constante d'acidité de l'hydrogène sur les sites  $N_1$  de l'ordre de  $10^3$  par rapport au coordnat libre, l'acidité des hydrogènes sur les sites  $N_3$  étant très peu affectée. La coordination se manifeste également par un glissement chimique important (chapitre I, Tableau 5) des signaux de R.M.N. du proton surtout pour les sites  $N_1$ .

La protolyse est accompagnée d'un glissement vers les basses énergies de la transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  interne au ligand ainsi que de la bande de transfert de charge ( $d \rightarrow \Pi^*$ ). L'effet électrostatique de la coordination de la pyrimidine au ruthénium II entraîne une élévation de l'acidité des hydrogènes des sites  $N_1$  plus proches de l'atome métallique (28). Cet effet est compensé par la rétrocoordination par l'intermédiaire des orbitales d occupées du métal vers les orbitales  $\Pi^*$  antilicantes vacantes du ligand. Les effets électrostatiques et de rétrocoordination s'annulent pour les hydrogènes des sites  $N_3$ .

La présence du nitrosyle dans la sphère de coordination du ruthénium affecte profondément l'acidité des hydrogènes des ligands  $H_2vi^-$ . Dans  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  l'acidité des deux sites de protolyse  $N_1$  mesurée par leurs constantes  $K_1$  et  $K_2$  augmente d'un facteur d'environ  $10^4$  par rapport à  $Ru(H_2vi)_3^-$  (Tableau 3). Le groupement nitrosyle exerce des influences similaires sur les sites de protolyse  $N_3$ , les constantes  $K_3$  et  $K_4$  augmentent respectivement dans des proportions de  $10^4$  et  $10^3$  par rapport à  $Ru(H_2vi)_3^-$ . L'étude structurale de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  a démontré l'inéquivalence des 2 ligands  $H_2vi^-$ , un déplacement chimique important en R.M.N. confirme l'accroissement d'acidité des protons portés par les azotes  $N_3$ . Les signaux des  $H^1$  sur les sites  $N_1$  sont absents car dans le solvant DMSO  $D_6$  la protolyse suivant  $Ru(H_2vi)_2NOCl \rightarrow Ru(Hvi)_2NOCl^{2-} + 2H^+$  est totale.

Dans  $Ru(H_2vi)_3NO$  l'influence du groupement nitrosyle sur l'acidité des protons des sites  $N_1$  des coordinats  $H_2vi$  est fonction du mode de coordination. L'acidité des protons des sites  $N_1$  ( $K'_1$ ,  $K'_2$ ) des deux coordinats  $H_2vi$  bidentés, est comparable à celle observée dans le cas de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$ . Par contre l'acidité du ( $H_2vi^-$ ) monodenté est très peu affectée.

La très forte augmentation de l'acidité des sites de protolyse  $N_1$  et  $N_3$  entre les coordinats libre  $H_2vi^-$  et les complexes nitrosyles indique clairement qu'il existe dans l'état fondamental de très fortes interactions d'une part entre les orbitales moléculaires  $\Pi$  de l'hétérocycle et les orbitales d du ruthénium, d'autre part entre les orbitales d du ruthénium et l'orbitale  $\Pi^*$  du nitrosyle.

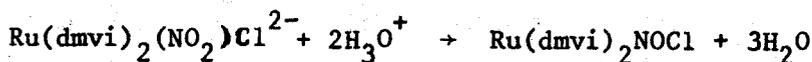
Dans les métaux nitrosyles, la rétrocoordination du métal vers le nitrosyle est un phénomène bien connu; MANOHARAN et GRAY (27) en donnent une description en termes d'orbitales moléculaires dans le cas de  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ . Pour  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  la rétrodonation  $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}$  se conjugue à l'effet électrostatique pour exacerber les acidités des sites  $\text{N}_1$  et  $\text{N}_3$  dans les hétérocycles bidentés.

Les interactions entre les orbitales d du ruthénium, les orbitales  $\Pi$  et  $\Pi^*$  du cycle et  $\Pi^*$  de NO se manifestent également par des déplacements en énergie et en intensité des bandes de transfert de charge dans les spectres électroniques des différentes espèces étudiées. Un transfert d'électron métal ligand conduit à une séparation des charges dans l'état excité et l'énergie requise pour ce type de transition est particulièrement sensible à l'environnement de l'ion complexe; au contraire, une transition d - d d'un complexe inerte est très peu affectée par la sphère de coordination. Les absorptions respectives de  $\text{Ru}(\text{Hvi})(\text{vi})\text{NOCl}^{3-}$ ,  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$ ,  $\text{Ru}(\text{vi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{6-}$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{2-}$  à 500, 510, 530 nm correspondent à des transferts de charges  $d(\text{Ru II}) \rightarrow \Pi^*$  pyrimidine (26). Les protolyses successives s'accompagnent donc d'un glissement vers des énergies plus faibles de ces transitions électroniques.

#### . Interconversion nitrosyle-nitrite

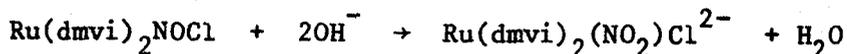
Si la présence du nitrosyle dans la sphère de coordination du ruthénium affecte profondément l'acidité des protons des sites  $\text{N}_1$  et  $\text{N}_3$  des ligands dihydrogénoviolurate, réciproquement les espèces protolysées constituent autant d'environnements de coordination différents pour le groupement nitrosyle et en conditionnent la réactivité. FENSKE et DE KOCK (29) ont établi une corrélation linéaire entre le carré de la fréquence de la vibration  $\nu\text{NO}$  et l'occupation électronique du niveau ( $\Pi^*\text{NO}$ ) de la forme  $\nu^2 = a - b(\Pi^*\text{NO})$  pour une série isostructurale de complexes. La fréquence de vibration  $\nu\text{NO}$  peut donc constituer un critère du caractère électrophile du nitrosyle coordonné (17) et de sa réactivité potentielle. La fréquence de la  $\nu\text{NO}$  dans la série isostructurale "cis"  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}$  passe respectivement de  $1945\text{ cm}^{-1}$  à  $1910\text{ cm}^{-1}$  puis à  $1880\text{ cm}^{-1}$ . Le groupement NO voit donc son rôle  $\Pi$  accepteur s'accroître, ceci n'est rendu possible que par un renforcement du pouvoir  $\sigma$  donneur des ligands  $\text{Hvi}^{2-}$  et  $\text{vi}^{3-}$  après protolyse de  $\text{H}_2\text{vi}^-$  coordonné. Le caractère électrophile va donc en décroissant au fur et à mesure de la protolyse.

$\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  est converti par les ions  $\text{OH}^-$  en nitrocomplexe  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^{2-}$ , ce dernier est reconverti par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en nitrosyle complexe. La conversion entre ces deux formes est réversible. Il en est de même pour  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$ . Formellement, une réaction comme



implique un transfert d'ion  $\text{O}^{2-}$  du nitrite coordonné à l'acide pouvant être un acide de Lewis comme  $\text{BF}_3$  et  $\text{SnCl}_4$ . La réaction avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  est analogue à la conversion du nitrite libre en  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ :  $\text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_2^+ (\text{NO}^+, \text{H}_2\text{O})$  (30, 31).

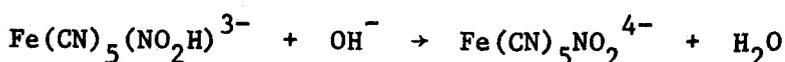
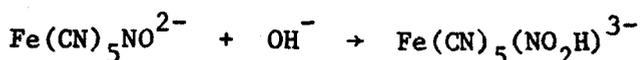
Par le même formalisme, la conversion du nitrosyle en nitrite



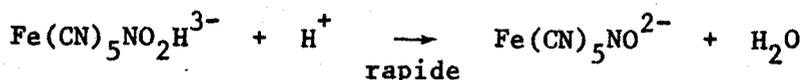
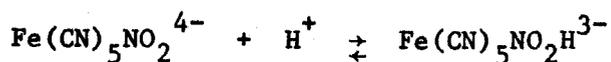
procède par gain d'un ion  $\text{O}^{2-}$  de  $\text{NO}^+$  par l'intermédiaire de la base  $\text{OH}^-$ .

Dans tous les complexes où l'interconversion nitrosyle nitrite a été observée (2, 6, 7, 8, 15, 16, 17) la fréquence de la vibration d'élongation  $\nu\text{NO}$  est toujours supérieure ou égale à  $1886 \text{ cm}^{-1}$ .

Une étude cinétique des réactions entre  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  a mis en évidence deux étapes (32, 33, 34).



La disparition du complexe nitro suit une loi cinétique du premier ordre par rapport à  $\text{H}^+$  et du premier ordre par rapport au complexe. L'étape déterminante pour la cinétique est la perte d'une molécule d'eau de l'intermédiaire protonné  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2\text{H}^{3-}$  qui nécessite un proton supplémentaire. Le mécanisme proposé est le suivant:



La spectrophotométrie ne fournit aucune preuve de la présence d'un intermédiaire du type  $\text{Ru}(\text{vi})_2(\text{NO}_2\text{H})\text{Cl}^{5-}$  ou  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{NO}_2\text{HCl})^-$ , que ce soit par acidification des nitrocomplexes ou par addition d'ions  $\text{OH}^-$  aux complexes nitrosyles: ceci n'exclut pas pour autant leur existence en tant qu'intermédiaires réactionnels.

La valeur de la constante d'interconversion permet de quantifier les affinités respectives des complexes vis à vis du nucléophile  $\text{OH}^-$ . Il est difficile de comparer la valeur  $S_2$  attachée à l'interconversion de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$ , l'équilibre étant hétérogène.

Complexes	Constantes d'interconversion	$\nu\text{NO}(\text{cm}^{-1})$
$\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$	$S_2 = \frac{ \text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NO}_2\text{Cl}^{2-} }{ \text{OH}^- ^2} = 1,5 \cdot 10^7 \text{ mole}^{-1} \ell$	1945
$\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NOCl}$	$K_I = \frac{ \text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NO}_2\text{Cl}^{2-} }{ \text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NOCl}   \text{OH}^- ^2} = 1,6 \cdot 10^9$	1931 (5)
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$	$K_I = \frac{ \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-} }{ \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}   \text{OH}^- ^2} = 1,5 \cdot 10^6$	1935 (9)
$\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$	$K_I = \frac{ \text{Ru}(\text{vi})_2\text{NO}_2\text{Cl}^{6-} }{ \text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}   \text{OH}^- ^2} = 20$	1880

La faible valeur de la constante d'interconversion pour  $\text{Ru}(\text{vi})_2\text{NOCl}^{4-}$  était prévisible étant donné la fréquence de  $\nu\text{NO}$ : elle démontre le faible caractère électrophile du nitrosyle et en particulier sa faible affinité pour les ions  $\text{OH}^-$ . Il est difficile toutefois d'établir une corrélation entre la constante  $K_I$  et la fréquence  $\nu\text{NO}$  car divers paramètres (nature des contre anions ou contre cations, milieu...) viennent perturber la mesure de la fréquence  $\nu\text{NO}$  (17).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les synthèses et les titrages sont effectués à l'abri de la lumière et sous courant d'argon.

I. SYNTHÈSES

Les préparations des "cis"  $Ru(dmvi)_2NOCl$  et "cis"  $Ru(dmvi)_3NO$  ont été décrites au chapitre II.

Les analyses élémentaires concernent des produits portés à 120°C.

I.1.  $K_2Ru(dmvi)_2NO_2Cl$  -  $BaRu(dmvi)_2NO_2Cl$

200mg. ( $3,74 \cdot 10^{-4}$  mole) de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  sont mis en suspension dans 10 cm<sup>3</sup> de méthanol. L'introduction de 0,75 cm<sup>3</sup> d'une solution de potasse alcoolique 1M fait disparaître, après agitation, la phase solide. L'addition d'un large excès d'éther à la solution marron rouge obtenue provoque l'apparition immédiate d'un précipité floconneux qui est recueilli sur filtre, lavé avec le minimum de méthanol froid, puis avec de l'éther. Il est ensuite séché sous vide sur anhydride phosphorique (rendement = 99 %).

Cette préparation peut également être réalisée en solution aqueuse. L'introduction de  $BaCl_2$  provoque la précipitation du sel de baryum  $BaRu(dmvi)_2NO_2Cl$  (le rendement étant dans ce cas beaucoup plus faible, ~ 10 %).

		Ru %	C %	N %	Cl %	K %
$K_2Ru(dmvi)_2NO_2Cl$	Cal	16,1	22,9	15,5	5,64	12
M = 629g.	Exp	15,75	23,2	15,4	5,72	12,2

La préparation des "cis"  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  et  $Ru(H_2vi)_3NO$  ont été décrites au chapitre II.

I.2.  $Na_2Ru(Hvi)_2NOCl$  -  $K_2Ru(Hvi)_2NOCl$

200mg. ( $4 \cdot 10^{-4}$  mole) de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  sont mis en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de NaCl 0,5M. L'addition de 8 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude 0,1M fait disparaître après agitation la phase solide. La solution limpide obtenue dépose en quelques minutes des microcristaux ocre jaune. Ceux-ci sont recueillis sur filtre, lavés à l'eau glacée puis à l'alcool éthylique. Ils sont ensuite séchés sous vide sur anhydride phosphorique.

Cette préparation peut également être réalisée en solution dans l'alcool éthylique. L'introduction de potasse alcoolique provoque alors la précipitation du sel de potassium  $K_2 Ru(Hvi)_2NOCl$ .

		Ru %	C %	N %	Cl %	Na %
$Na_2 Ru(Hvi)_2NOCl$	Cal	19,3	18,4	18,7	6,8	8,8
M = 522,5g.	Exp	19,1	18,5	19,1	6,9	8,9

### I.3. $(P\Phi_4)_2 Ru(Hvi)_2NOCl$

100mg. de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  sont mis en suspension dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution 0,5M de NaCl et dissous par l'addition de 4 cm<sup>3</sup> d'une solution de NaOH 0,1M. L'introduction de chlorure de tétraphénylphosphonium ( $P\Phi_4Cl$ ) en solution saturée fait précipiter une phase solide floconneuse jaune paille que l'on recueille sur filtre, lave à l'eau froide et sèche sous vide.

		Ru %	C %	N %	Cl %	P %	H %
$(P\Phi_4)_2 Ru(Hvi)_2NOCl$	Cal	8,7	58,2	8,5	3,1	3,6	3,6
M = 1154,5g.	Exp	8,4	55	8,2	2,9	3,7	3,7

### I.4. $K Ru(Hvi)_2NO(OH_2)$

100mg. de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  sont introduits dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. L'addition de 4 cm<sup>3</sup> d'une solution de KOH 0,1M homogénéise la phase aqueuse. Celle-ci est concentrée sous vide jusqu'à siccité. Le résidu est lavé avec un minimum d'eau glacée, puis redissous dans l'eau. Cette solution est concentrée sous vide jusqu'à l'apparition de cristaux jaune orangé.

		Ru %	C %	N %	K %
$K Ru(Hvi)_2NO(OH_2)$	Cal	20,3	19,3	19,7	7,8
M = 498,1g.	Exp	20,0	19,1	19,6	7,6

### I.5. $Ba_2 Ru(vi)_2NOCl$

100mg. de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  sont introduits dans 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de NaCl 0,5M puis additionnés de 8 cm<sup>3</sup> d'une solution de NaOH 0,1M. Une coloration rouge se développe alors et l'introduction d'une solution saturée de  $BaCl_2$  provoque l'apparition immédiate d'un précipité rouge qui est isolé, lavé à l'eau et séché.

		Ru %	C %	N %	Cl %	Ba %
$Ba_2 Ru(vi)_2 NOCl$	Cal	13,5	12,8	13,1	4,7	36,6
$M = 748,5g.$	Exp	13,3	12,7	13,2	4,8	37,0

I.6.  $Ba_3 Ru(vi)_2 NO_2 Cl$

100mg. de  $Ru(H_2vi)_2 NOCl$  sont introduits dans  $50\text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de  $NaCl$  0,5M.  $50\text{ cm}^3$  d'une solution de soude 12M sont additionnés rapidement. Une coloration intense rouge violacé se développe et l'addition d'une solution saturée de  $BaCl_2$  provoque la précipitation immédiate d'un composé floconneux violet très sombre. Celui-ci est filtré, lavé abondamment à l'eau puis séché sous vide.

		Ru %	C %	N %	Cl %	Ba %
$Ba_3 Ru(vi)_2 NO_2 Cl$	Cal	11,2	10,6	10,9	3,9	45,6
$M = 901,5g.$	Exp.	11,1	10,7	10,7	3,7	46,2

II. TITRAGES DE  $Ru(dmvi)_2 NOCl$  ET  $Ru(dmvi)_3 NO$

20mg. de  $Ru(dmvi)_2 NOCl$  sont mis en suspension dans  $100\text{ cm}^3$  d'une solution dégazée de  $NaCl$  0,5M contenue dans le vase réactionnel thermostaté à  $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$ . La solution titrante  $NaOH$  0,1M est introduite par l'intermédiaire d'une burette micrométrique Gilmont. Le titrage est suivi par potentiométrie au moyen de la chaîne de mesure: Electrode de verre / Solution / Solution de  $KCl$  saturée /  $Hg, Hg_2Cl_2$ . Le prélèvement d'une goutte de solution après décantation permet de suivre l'évolution des spectres d'absorption U.V Visible en fonction du pH avec des cellules de trajet optique 0,1 cm. Le spectre U.V. de  $Ru(dmvi)_3 NO_2^{2-}$  est tracé immédiatement après une addition excédentaire de soude afin de s'affranchir le plus possible de l'hydrolyse du groupement  $NO_2$ .

Si  $C_T$  est la concentration totale introduite en ruthénium

$$x = OH^- \text{ ajouté} / C_T$$

$$d \text{ densité optique} = \sum_i \epsilon_i^\lambda C_i l$$

$l$  épaisseur de la cuve spectrophotométrique

$\epsilon_i^\lambda$  coefficient molaire d'absorption de l'espèce considérée

$C_i$  concentration de l'espèce considérée

$S_2$  constante d'interconversion nitrosyle nitrite pour  $Ru(dmvi)_2 NOCl$

$$S_2 = \frac{d}{\epsilon_1 l} 10^{-2pH}$$

### III. TITRAGES DE $Ru(H_2vi)_2NOCl$ ET $Ru(H_2vi)_3NO$

Les titrages, comme les synthèses, sont effectués à l'abri de la lumière et sous courant d'argon.

#### III.1. Mesures potentiométriques

Des solutions proches de la saturation sont préparées par dissolution de 19,6mg. de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  ou 24mg. de  $Ru(H_2vi)_3NO$  dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution dégazée de NaCl 0,5M contenue dans le vase réactionnel thermostaté à  $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$ . La solution titrante NaOH 0,1M est introduite par l'intermédiaire d'une burette micrométrique Gilmont. Le titrage est suivi par potentiométrie au moyen de la chaîne de mesure: Electrode de verre / Solution / Solution de KCl saturée / Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### III.2. Mesures spectrophotométriques

L'évolution des spectres d'absorption U.V. Visible est suivie en fonction du pH.

Des quantités calculées de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  ou  $Ru(H_2vi)_3NO$  sont dissoutes dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M préalablement dégazée. La mesure du pH et l'introduction de soude s'effectuent selon un procédé et des conditions expérimentales décrites au paragraphe précédent. Une micropompe assure la circulation de la solution du vase de réaction à la cellule de mesure spectrophotométrique.

Il est à noter que, par suite des coefficients d'absorption molaire très élevés des complexes étudiés, il n'a pas été possible d'effectuer les courbes de titrages potentiométriques et spectrophotométriques sur les mêmes solutions.

### IV. ANALYSE NUMERIQUE

La détermination du nombre d'espèces absorbantes est effectuée à partir d'une matrice  $A_{i,j}$  où chaque élément de la matrice représente la densité optique mesurée pour une solution  $i$  et à une longueur d'onde  $j$ . Le programme de calcul utilisé dérive de celui proposé par WALLACE et KATZ (23).

La détermination simultanée des constantes d'acidité et des coefficients d'absorption molaire de toutes les espèces présentes est analogue à celle indiquée au chapitre I.

B. REACTIONS AVEC L'HYDROXYLAMINE ET L'ION AZIDE.  
APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE COMPLEXES MIXTES.

Les réactions entre les bases  $B^{n-}$  et un nitrosyle coordonné peuvent être symbolisées par l'équation générale (17):



où L représente un ligand monodenté.

Il est actuellement bien établi(35) que dans les produits résultants, la base se fixe à l'azote du groupement nitrosyle. Les bases hydroxylamine ( $NH_2OH$ ) et azide ( $N_3^-$ ) présentent, pour ce type de réaction, un intérêt particulier: après attaque sur le nitrosyle, il y a en effet libération d'un site de coordination par élimination de  $N_2O$  (ou  $N_2O + N_2$ ). Ce site peut alors être occupé par une molécule de solvant ou tout autre ligand présent en solution.

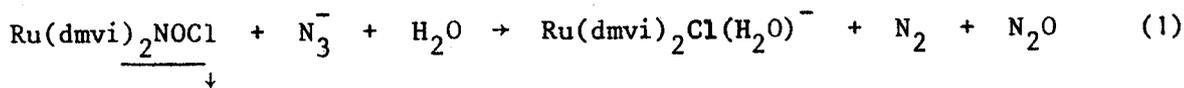
I. STOECHIOMETRIE DES REACTIONS DE  $N_3^-$  ET  $NH_2OH$  AVEC  $Ru(dmvi)_2NOCl$  ET  $Ru(dmvi)_3NO$

L'addition d'une solution titrée de  $NaN_3$  à une suspension de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  fait apparaître une intense coloration rouge sang. L'étude spectrophotométrique montre que la réaction est totale pour le rapport  $N_3^-$  ajouté sur  $Ru(dmvi)_2NOCl$  égal à 1 (Tableau 5a).

Tableau 5a: Stoechiométrie des réactions de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  et  $Ru(dmvi)_3NO$  avec  $N_3^-$  -

$C_T = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$			$x = \text{nb. moles } N_3^- / \text{nm. moles Ru}$		
Ru(dmvi) <sub>2</sub> NOCl			Ru(dmvi) <sub>3</sub> NO		
x	$\bar{\epsilon}_{495nm}$	$\bar{\epsilon}_{460nm}$	x	$\bar{\epsilon}_{495nm}$	$\bar{\epsilon}_{460nm}$
0,2	2925	1860	0,2	4912	3018
0,4	6030	3695	0,4	9801	6032
0,6	8927	5543	0,6	14720	9045
0,8	12015	7400	0,8	19615	12064
0,9	13510	8329	0,9	22060	13588
1,0	15060	9727	1,0	24501	15830
1,1	15041	9718	1,1	24490	15812
1,2	15050	9720	1,2	24520	15840

L'identification du complexe formé permet d'écrire: (Fig. 7)



L'addition de  $\text{N}_3^-$  en gros excès cause une déformation du spectre U.V. Visible imputable à: (Fig. 7)

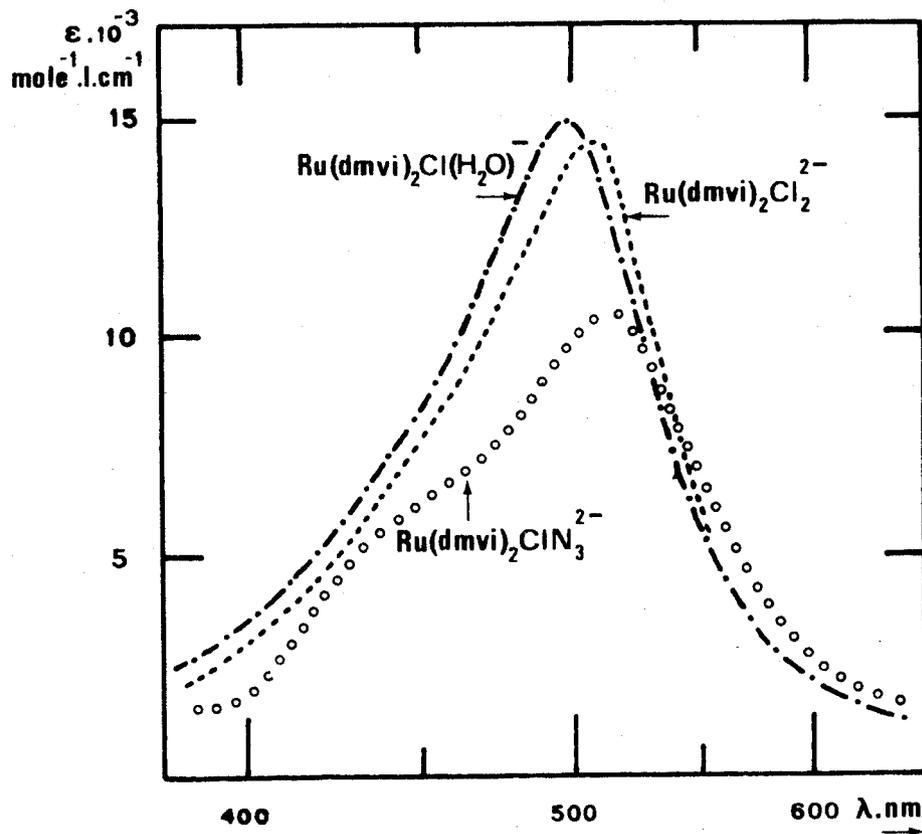
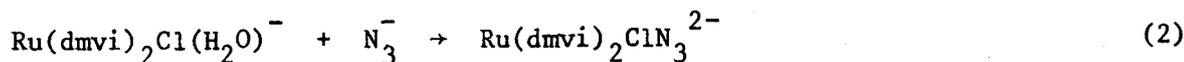
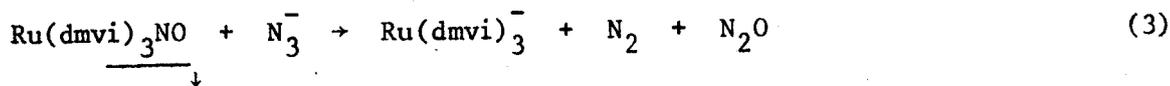
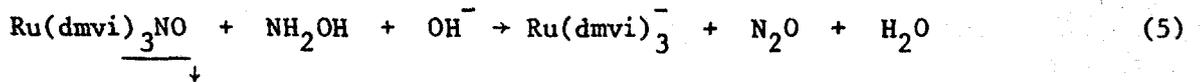
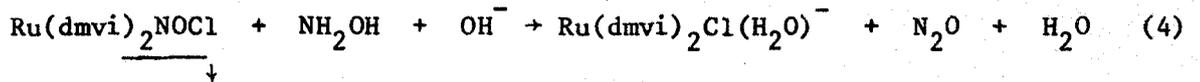


Figure 7: Spectres électroniques de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^-$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{Cl}_2^{2-}$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{ClN}_3^{2-}$

La réaction de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  avec  $\text{NaN}_3$  peut, elle aussi, être contrôlée par spectrophotométrie (Tableau 5a) et conduit au trischélate:



L'action de l'hydroxylamine (introduite sous forme de chlorhydrate) est suivie de manière identique (Tableau 5b) mais peut, de plus, être vérifiée par potentiométrie car elle s'accompagne d'une consommation d'ions  $\text{OH}^-$ :



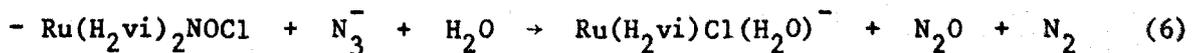
En raison de l'hétérogénéité des réactions, il n'a pas été possible d'envisager d'étude cinétique.

Tableau 5b: Stoechiométrie des réactions de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  avec  $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$

$C_T = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}$			$x = \text{nb. moles NH}_2\text{OH, HCl} / \text{nb. moles Ru}$		
$\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$			$\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$		
x	$\bar{\epsilon}_{495\text{nm}}$	$\bar{\epsilon}_{460\text{nm}}$	x	$\bar{\epsilon}_{495\text{nm}}$	$\bar{\epsilon}_{460\text{nm}}$
0,2	2918	1850	0,2	4909	3011
0,4	6018	3703	0,4	9810	6040
0,6	8935	5555	0,6	14700	9053
0,8	12036	7407	0,8	19600	12060
0,9	13520	8333	0,9	22050	13572
1,0	15046	9722	1,0	24502	15830
1,1	15060	9730	1,1	24480	15810
1,2	15020	9715	1,2	24510	15838

## II. STOECHIMETRIE DES REACTIONS DE $\text{N}_3^-$ ET $\text{NH}_2\text{OH}$ AVEC $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ ET $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$

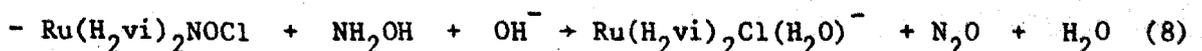
Les méthodes d'étude sont analogues à celles du paragraphe précédent et permettent de formuler les équations:



Cette réaction est totale et rapide à bas pH (environ 3); elle devient très lente vers pH 5 et pratiquement nulle pour pH > 6



Pour observer cette réaction, il est nécessaire d'ajouter rapidement  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  à une solution de  $\text{NaN}_3$  en excès; en effet, l'hydrolyse du nitrosylcomplexe est rapide (chapitre II) et peut conduire à la libération en solution de  $\text{H}_2\text{vi}^-$  et  $\text{HNO}_2$ .



L'évolution des spectres d'absorption au cours de l'addition d'hydroxylamine est représentée sur la figure 8. L'influence du pH est semblable à celle notée dans la réaction avec l'azide

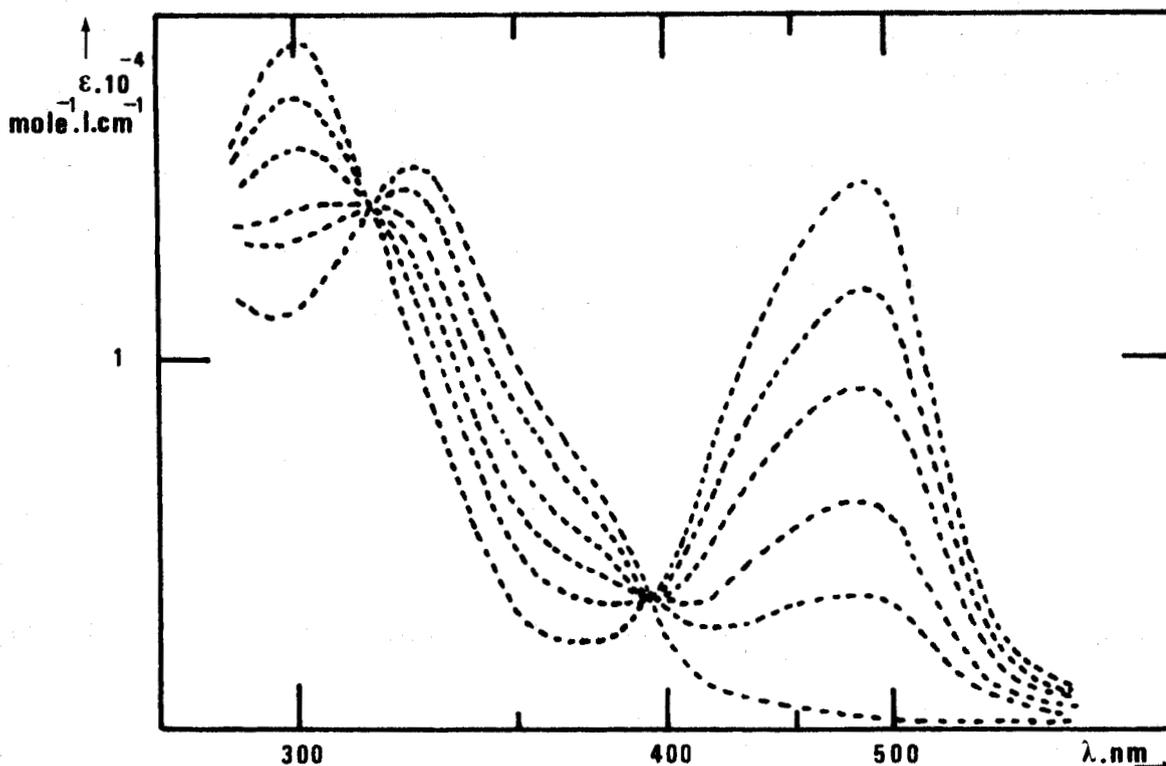


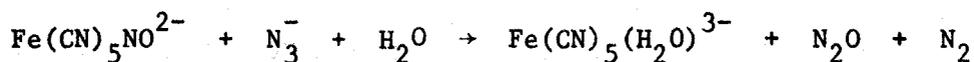
Figure 8: Evolution des spectres U.V. Visible lors de l'addition de  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  à une solution de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$

#### DISCUSSION

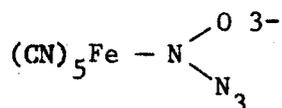
La réactivité des complexes nitrosyles  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$  vis à vis des bases  $\text{N}_3^-$  et  $\text{NH}_2\text{OH}$  était prévisible par l'examen des fréquences de vibration  $\nu\text{NO}$ , très supérieures au seuil proposé par BOTTOMLEY et Collaborateurs (17). La diminution de la réactivité des complexes violurato avec l'élévation du pH est explicable par l'abaissement du caractère électrophile du nitrosyle dans les espèces protolysées (partie A de ce chapitre).

Dans aucun des exemples étudiés ici, l'étude volumétrique des gaz libérés n'a été entreprise: pour être significatif un tel travail aurait nécessité l'utilisation de molécules marquées et donc un matériel dont nous ne disposons pas. Toutefois, une étude récente (36) des réactions de l'azide et de l'hydroxylamine sur le pentacyanonitrosylferrate (-2) présente des résultats qui permettent d'expliquer raisonnablement nos observations.

Dans la réaction:



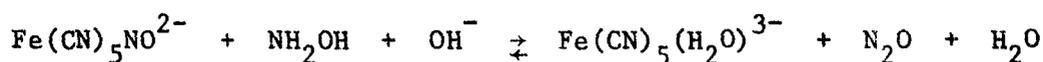
les expériences par échange isotopique ont prouvé que l'azote moléculaire provient exclusivement de l'ion azide, que l'oxygène de  $\text{N}_2\text{O}$  est celui du nitrosyle et que l'azote terminal est issu de l'ion  $\text{N}_3^-$ . Le mécanisme suggéré par les lois cinétiques consiste en deux étapes: d'abord fixation de l'azide sur l'azote du nitrosyle pour former



puis décomposition de cet intermédiaire en présence d'eau avec libération de  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  et formation de  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})^{3-}$ . Il est à noter que dans la réaction de  $\text{N}_3^-$  avec  $\text{RuCl}(\text{das})_2\text{NO}^{2+}$  (das = diarsine = orthophenylène bis(diméthylarsine)), les auteurs (4) ont proposé l'existence d'un intermédiaire cyclique.

Dans nos expériences, il est très vraisemblable que le mécanisme réactionnel est du même type: ceci est confirmé par des essais préliminaires de cinétique qui mettent en évidence l'existence de deux étapes successives, probablement formation d'un intermédiaire peu stable et décomposition ultérieure.

Le mécanisme de la réaction



a été élucidé par échange isotopique et étude cinétique (36). L'oxygène et l'azote central de  $\text{N}_2\text{O}$  proviennent de  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Après avoir éliminé la possibilité d'une interaction initiale entre  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  ou entre  $\text{NH}_2\text{OH}$  et  $\text{OH}^-$  (15), il a été établi que  $\text{NH}_2\text{OH}$  s'additionne au groupement nitrosyle et que c'est cet intermédiaire qui subit l'attaque d'un ion  $\text{OH}^-$ . Les produits correspondant à cette étape ont d'ailleurs été isolés dans les réactions de  $\text{NH}_2\text{OH}$  avec  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^{3+}$  (10) et  $\text{Ru}(\text{das})_2\text{NO}^{2+}$  (4) et possèdent les formules  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})^{2+}$  et  $\text{RuCl}(\text{das})_2(\text{N}_2\text{O})^+$ . La décomposition ultérieure avec élimination de  $\text{N}_2\text{O}$  permet l'entrée d'une molécule de solvant dans la sphère de coordination. Dans notre cas, l'étude stoechiométrique et les essais cinétiques sont compatibles avec un mécanisme réactionnel analogue bien qu'aucun intermédiaire stable n'ait pu être mis en évidence.

Le type de réactions étudié dans ce chapitre est particulièrement intéressant pour la synthèse des complexes difficilement accessibles par des méthodes directes: en effet, lors du départ de  $\text{N}_2\text{O}$  (ou  $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ ), l'intermédiaire pentacoordonné formé est très peu stable et le métal complète son environnement octaédrique très rapidement. Ainsi dans les réactions de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ , c'est

l'extrémité libre de  $\text{dmvi}^-$  ou  $\text{H}_2\text{vi}^-$  monodenté qui vient combler le site vacant en formant les trischélates correspondants.

Les réactions de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  conduisent normalement à  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  mais en présence d'un excès d'ion  $\text{Cl}^-$ , les produits obtenus sont  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{Cl}_2^{2-}$  (Fig. 7) et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{Cl}_2^{2-}$ . Les complexes mixtes  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{ClBr}^{2-}$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{ClBr}^{2-}$  peuvent se former en présence de  $\text{Br}^-$ .

Qui plus est, ces réactions sont possibles en milieu non aqueux: acétonitrile, diméthylformamide, acétone... et engendrent alors des complexes où la molécule de solvant coordonné est très labile: par exemple, dans  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)^-$ , la molécule d'acétone peut facilement être remplacée par la pyridine.

PARTIE EXPERIMENTALE

STOECHIMETRIE DES REACTIONS ENTRE  $Ru(dmvi)_2NOCl$ ,  $Ru(dmvi)_3NO$ ,  $NaN_3$  ET  $NH_2OH, HCl$

La non solubilité dans l'eau de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  et  $Ru(dmvi)_3NO$  impose l'introduction des produits en microquantité solide dans les flacons réactionnels; ceci nuit à la précision des mesures spectrophotométriques et potentiométriques. A des quantités identiques de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  (3,9mg.) et  $Ru(dmvi)_3NO$  (5mg.), sont ajoutées sous atmosphère d'argon, des quantités croissantes d'une solution "stock" de  $NaN_3$  ou  $NH_2OH, HCl$ . Après 24 heures de réaction à 30°C à l'abri des radiations lumineuses, la solution est introduite dans une cuve spectrophotométrique et le spectre U.V. Visible tracé.

Pour les expériences non tamponnées, il est possible de suivre l'évolution du pH par l'intermédiaire d'une microélectrode combinée (verre, Ag/AgCl).

STOECHIMETRIE DES REACTIONS ENTRE  $Ru(H_2vi)_2NOCl$ ,  $Ru(H_2vi)_3NO$ ,  $NaN_3$  et  $NH_2OH, HCl$ .

L'instabilité de  $Ru(H_2vi)_3NO$  en solution implique son introduction dans le milieu réactionnel dans les 5 minutes qui suivent sa dissolution. Les réactions s'effectuant en phase homogène l'introduction des réactants s'effectue à partir de solutions "stock" fraîchement préparées de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$ ,  $Ru(H_2vi)_3NO$ ,  $NaN_3$  et  $NH_2OH, HCl$ . Le processus opératoire est ensuite identique à celui décrit ci-dessus. La stoechiométrie des réactions s'obtient par traitement graphique des mesures spectrophotométriques par l'intermédiaire de la fonction  $d = f(x)$ :

$d$ : densité optique

$x = N_3^-$  ajouté / Ru introduit

Les mesures potentiométriques sont également traitées graphiquement,  $pH = f(x)$ .

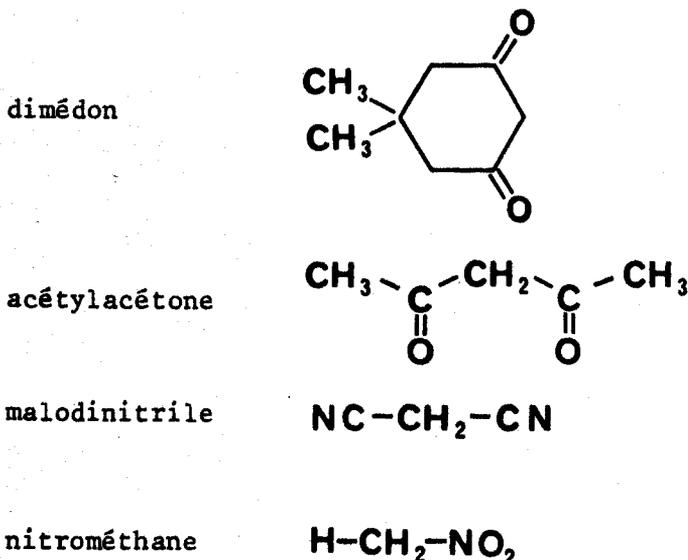
C. INFLUENCE DE LA SPHERE DE COORDINATION SUR LA REACTIVITE  
DU NITROSYLE VIS A VIS DE  $\beta$  DICETONES: CINETIQUE DE LA  
REACTION ENTRE LES BIS(DIHYDROGENOVIOLURATO)CHLORONITROSYL-  
RUTHENATE ET L'ACIDE BARBITURIQUE.  
SYNTHESES DE COMPOSES MIXTES D'OXIMES.

L'environnement de coordination d'un ligand détermine sa réactivité et ses possibilités de réaction. Dans certains cas le nitrosyle coordonné peut se comporter comme un modèle de l'ion nitrosyle  $\text{NO}^+$ : il diazote les amines primaires aromatiques (13) et réagit comme un électrophile dans les substitutions aromatiques (37, 38). Cette analogie des propriétés chimiques de l'ion  $\text{NO}^+$  libre et de  $\text{NO}$  coordonné peut être mise en évidence sur d'autres classes de réaction: par exemple, la synthèse des cétoximes à partir des cétones et  $\beta$  dicétones peut s'effectuer par  $\text{NO}^+$  libre (39, 40), mais aussi dans la sphère de coordination d'un ion métallique (41, 42). Dans la partie A de ce chapitre, les influences réciproques des coordinats nitrosyle et violurato dans le bis(dihydrogénéviolurato)chloronitrosylruthénium ont été caractérisées.

Dans les espèces protolysées, les environnements de coordination du nitrosyle sont différents et entraînent une modification de sa réactivité: cet effet a pu être vérifié par l'étude de la réaction avec le "méthylène acide" de l'acide barbiturique (noté  $\text{H}_2\text{ba}$ ).

La connaissance des paramètres influant sur l'équation cinétique a permis ensuite l'extension des résultats aux réactions du nitrosyle coordonné sur les corps à "méthylène acide" en général.

La réactivité de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{NO}$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  et  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3\text{NO}$  a été testée sur les composés suivants:



Les constantes de protolyse des différents composés sont répertoriées au tableau 6

Tableau 6: Constantes de protolyse 25°C NaCl 0,5 mole  $\ell^{-1}$

Protolytes	Site de protolyse	pKA
H <sub>2</sub> ba	C <sub>5</sub>	3,9
Hba <sup>-</sup>	N <sub>1</sub> , N <sub>3</sub>	12,1
H <sub>2</sub> dm	C	5,22
H <sub>2</sub> acac	C <sub>3</sub>	8,82
H <sub>2</sub> C(CN) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	
H <sub>2</sub> - CH(NO <sub>2</sub> )		10,21

Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl

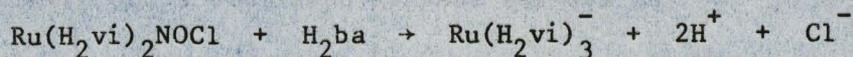
Ru(H <sub>2</sub> vi) <sub>2</sub> NOCl	N <sub>1</sub>	2,3
Ru(H <sub>2</sub> vi)(Hvi)NOCl <sup>-</sup>	N <sub>1</sub>	3,5
Ru(Hvi) <sub>2</sub> NOCl <sup>2-</sup>	N <sub>3</sub>	8,9
Ru(Hvi)(vi)NOCl <sup>3-</sup>	N <sub>3</sub>	10,2

I. REACTION DE L'ACIDE BARBITURIQUE AVEC Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl

I.1. Stoechiométrie

La stoechiométrie de la réaction est obtenue par addition successive d'acide barbiturique à une solution aqueuse de bis(dihydrogénéviolurato)chloronitrosylruthénium. L'évolution des spectres U.V. Visible est reportée sur la figure 9: la réaction est quantitative dès le rapport acide barbiturique / ruthénium égal à 1. Elle provoque, en outre, si le milieu n'est pas tamponné, un abaissement notable du pH. Un dosage potentiométrique montre que le nombre d'ions H<sup>+</sup> libérés par mole de Ru(H<sub>2</sub>vi)<sub>2</sub>NOCl initialement introduite est égal à 2. Si les concentrations réactionnelles sont suffisamment élevées, le produit final de réaction peut être isolé sous forme de sel de sodium.

L'analyse élémentaire, le cliché de diffraction X, ainsi que les spectres R.M.N., électronique et de vibration permettent de conclure à l'obtention du tris(dihydrogénéviolurato)ruthénate II de sodium NaRu(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O. La réaction globale correspond donc à:



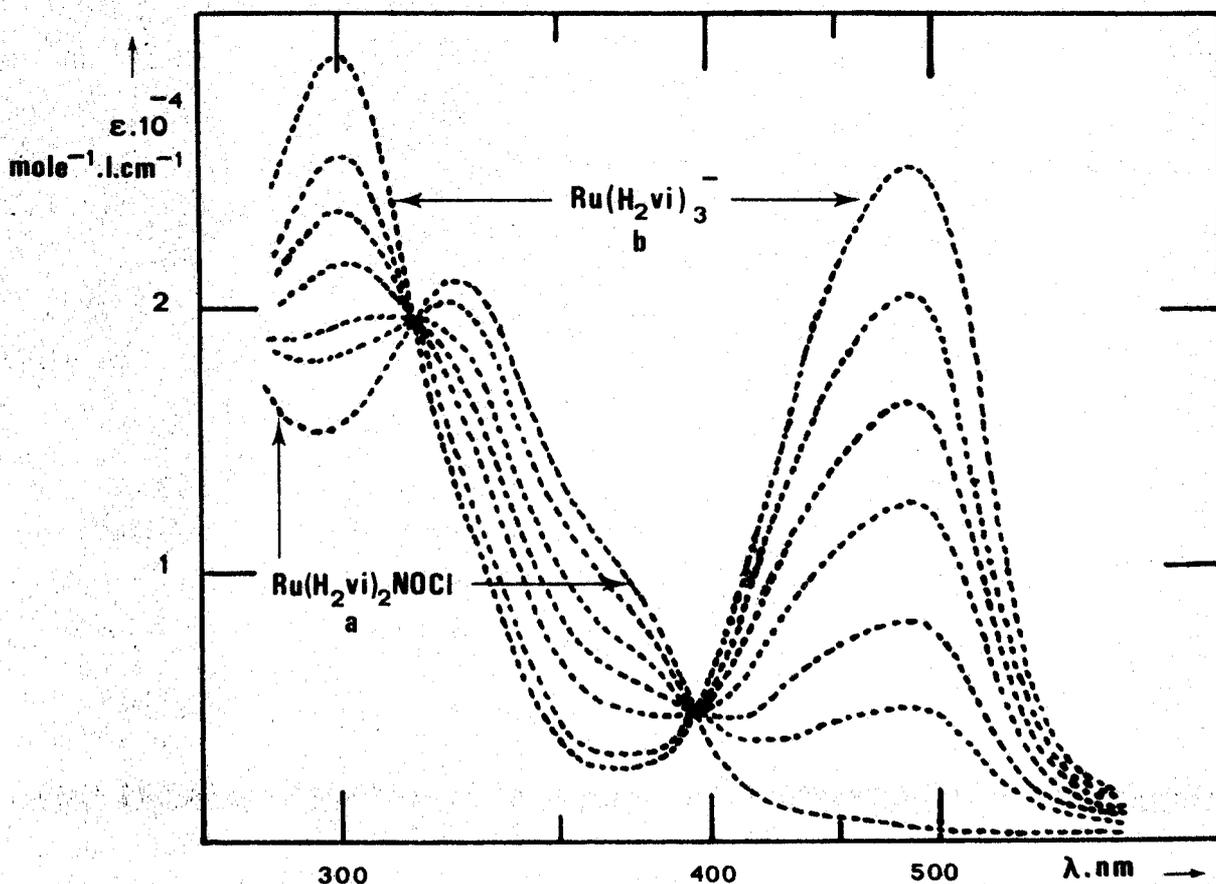
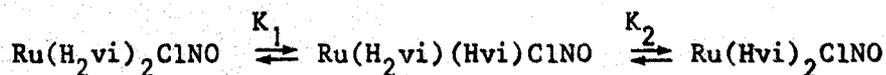


Figure 9: Evolution des spectres U.V. Visible lors de l'addition d'acide barbiturique à une solution de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ .  $t = 25^\circ\text{C}$   $0,5 \text{ NaCl mole l}^{-1}$   $\text{pH} = 2,2$ : a)  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  b)  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$

### I.2. Cinétique

Les conditions opératoires sont décrites en détail dans l'annexe expérimentale de ce chapitre. Les valeurs des constantes de protolyse des diverses espèces indiquent que dans le domaine de pH étudié seules les espèces:



sont présentes en solution.

Pour simplifier l'écriture, les abréviations suivantes sont utilisées dans l'exposé des résultats:

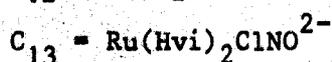
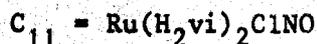
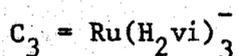
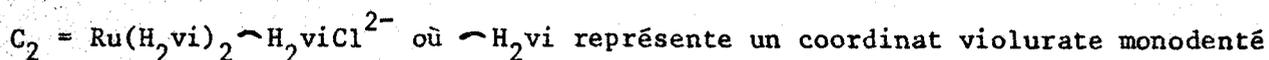
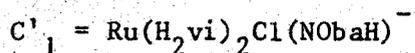




Tableau 7 : suite

pH 4.100					pH 4.100					pH 4.100							
T	E	ES	E	CAL	DIF	T	E	ES	E	CAL	DIF	T	E	ES	E	CAL	DIF
120.00	3363.66	3377.73			14.07	90.00	3143.71	3252.48			108.77	998.71	1000.00	1000.00			11.29
130.00	3478.79	3593.84			115.05	120.00	3652.62	3751.19			98.51	998.68	1000.00	1000.00			11.32
140.00	4078.24	4493.04			414.80	150.00	4161.68	4260.21			98.53	1000.00	1000.00	1000.00			11.33
210.00	6339.39	6938.03			598.64	180.00	6600.72	6709.74			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.34
240.00	5654.85	5959.00			294.15	210.00	5069.82	5170.06			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.35
270.00	5937.39	5917.92			21.57	240.00	5419.16	5491.21			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.36
300.00	6484.85	6363.11			121.74	270.00	5982.10	5853.62			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.37
330.00	6933.39	6795.01			138.38	300.00	6317.27	6277.38			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.38
360.00	7333.32	7214.03			119.30	330.00	6730.53	6682.70			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.39
390.00	7639.97	7620.50			74.41	360.00	7035.93	6987.94			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.40
420.00	8121.21	8014.94			106.27	390.00	7365.27	7219.13			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.41
450.00	8454.85	8397.00			56.85	420.00	7680.67	7530.51			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.42
480.00	8878.79	8768.90			109.89	450.00	7994.51	7850.27			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.43
510.00	9212.12	9129.21			82.91	480.00	8323.95	8182.81			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.44
540.00	9678.74	9478.70			99.04	510.00	8652.69	8495.69			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.45
570.00	9844.46	9814.51			29.95	540.00	8882.34	8791.71			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.46
600.00	10181.82	10147.02			34.80	570.00	9131.74	9036.81			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.47
630.00	10484.97	10464.30			20.67	600.00	9411.20	9316.19			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.48
660.00	10797.84	10774.81			23.03	630.00	9700.00	9594.99			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.49
690.00	11050.67	11074.90			24.23	660.00	9900.12	9882.38			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.50
720.00	11272.73	11304.64			31.91	690.00	10199.70	10111.52			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.51
750.00	11564.85	11614.84			50.00	720.00	10399.22	10304.58			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.52
780.00	12121.21	12193.29			72.08	750.00	10598.81	10411.62			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.53
810.00	12684.85	12652.04			32.76	780.00	10838.32	10752.66			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.54
840.00	12694.97	12713.26			18.29	810.00	11077.99	11004.67			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.55
870.00	12949.73	12947.02			22.29	840.00	11287.00	11218.59			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.56
900.00	13242.62	13183.00			59.62	870.00	11497.31	11433.18			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.57
930.00	13654.85	13613.24			41.61	900.00	11706.67	11742.87			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.58
960.00	13634.30	13614.12			20.18	930.00	11916.17	11974.81			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.59
990.00	13878.79	13882.00			43.21	960.00	12125.67	12166.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.60
1020.00	14000.81	14042.00			42.19	990.00	12335.17	12376.37			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.61
1050.00	14272.73	14264.24			6.50	1020.00	12544.67	12599.92			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.62
1110.00	14684.85	14684.85			20.71	1050.00	12754.17	12784.83			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.63
1140.00	14834.30	14866.22			31.92	1080.00	12963.67	12975.17			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.64
1170.00	14812.12	14842.62			30.50	1110.00	13173.17	13224.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.65
1200.00	15000.00	15093.77			93.77	1140.00	13382.67	13433.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.66
1230.00	15134.30	15197.07			62.77	1170.00	13592.17	13643.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.67
1260.00	15684.85	15694.97			10.12	1200.00	13801.67	13853.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.68
1290.00	15949.73	16000.00			50.27	1230.00	14011.17	14063.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.69
1320.00	16181.82	16294.00			112.18	1260.00	14220.67	14274.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.70
1350.00	16584.85	16584.85			111.62	1290.00	14430.17	14486.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.71
1380.00	16787.27	16874.00			86.73	1320.00	14639.67	14692.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.72
1410.00	17125.52	17299.97			174.45	1350.00	14849.17	14905.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.73
1440.00	17549.85	17721.67			171.82	1380.00	15058.67	15117.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.74
1470.00	17939.39	18097.19			157.80	1410.00	15268.17	15327.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.75
1500.00	18284.85	18432.35			147.50	1440.00	15477.67	15537.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.76
1530.00	18727.27	18731.59			44.32	1470.00	15687.17	15746.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.77
1560.00	19000.00	18999.23			99.23	1500.00	15896.67	15855.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.78
1590.00	19272.73	19236.32			36.41	1530.00	16106.17	16114.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.79
1620.00	19549.85	19632.62			82.77	1560.00	16315.67	16323.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.80
1650.00	19727.27	19800.00			72.73	1590.00	16525.17	16533.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.81
1680.00	19878.79	19874.07			61.28	1620.00	16734.67	16742.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.82
1710.00	20099.81	19972.73			127.08	1650.00	16944.17	16952.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.83
1740.00	20212.12	20125.50			86.62	1680.00	17153.67	17161.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.84
1770.00	20433.33	20284.76			148.57	1710.00	17363.17	17371.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.85
1800.00	20600.00	20324.82			275.18	1740.00	17572.67	17580.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.86
1830.00	20544.85	20544.85			89.36	1770.00	17782.17	17790.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.87
1860.00	20634.30	20594.80			99.94	1800.00	17991.67	18000.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.88
1890.00	20757.50	20635.01			122.57	1830.00	18201.17	18210.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.89
1920.00	20814.18	20712.03			101.85	1860.00	18410.67	18419.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.90
1950.00	20870.97	20814.08			57.89	1890.00	18620.17	18629.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.91
1980.00	21000.00	20988.57			11.53	1920.00	18829.67	18838.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.92
2010.00	21121.21	21133.99			11.88	1950.00	19039.17	19047.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.93
2040.00	21242.62	21284.77			42.15	1980.00	19248.67	19256.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.94
2070.00	21364.03	21374.00			9.97	2010.00	19458.17	19466.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.95
2100.00	21485.44	21485.44			49.41	2040.00	19667.67	19675.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.96
2130.00	21606.85	21606.85			121.41	2070.00	19877.17	19885.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.97
2160.00	21728.26	21728.26			118.41	2100.00	20086.67	20094.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.98
2190.00	21849.67	21849.67			121.41	2130.00	20296.17	20304.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			11.99
2220.00	21971.08	21971.08			121.41	2160.00	20505.67	20513.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			12.00
2250.00	22092.49	22092.49			121.41	2190.00	20715.17	20723.00			98.53	998.02	1000.00	1000.00			12.01
2280.00	22213.90	22213.90			121.41	2220.00	20924.67	20932.00			98.53						

$$C_1 = C_{11} + C_{12} + C_{13}$$



L'analyse numérique des courbes expérimentales (décrite dans l'annexe) montre que:

- l'hypothèse d'un pseudo ordre 1 dans tout le domaine étudié conduit à un écart type entre valeurs calculées et valeurs observées inférieur à 0,003 unité de densité optique (Tableau 7) et prouve donc l'existence de réactions successives d'ordre 1 par rapport au ruthénium.

- toutes les valeurs expérimentales sont exploitées à moins de 0,5% près jusqu'à des taux de réaction de 95% par des expressions du type:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + I_1 \exp(-k_1^{obs} \cdot t) + I_2 \exp(-k_2^{obs} \cdot t)$$

Les valeurs de  $k_1^{obs}$  et  $k_2^{obs}$  obtenues pour différents pH et différentes concentrations en acide barbiturique sont reportées au tableau 8.

Tableau 8: Cinétique de réaction de l'acide barbiturique sur  $Ru(H_2vi)_2NOCl$   
 $t = 25^{\circ}C$  NaCl 0,5 M

pH	$C_T \cdot 10^5$ moleℓ <sup>-1</sup>	$B_T \cdot 10^3$ moleℓ <sup>-1</sup>	$k_1^{obs} / B_T$ sec <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup> ℓ	$k_2^{obs} \cdot 10^4$ sec <sup>-1</sup>
2,07	3,33	1,5	0,702	1,5
2,31	3,27	1,5	0,993	1,6
2,45	3,33	1,5	1,14	1,3
2,84	3,30	1,0	1,47	1,1
2,835	3,47	1,5	1,455	1,2
2,85	3,35	2,0	1,43	1,4
2,84	3,41	2,5	1,46	1,3
3,09	3,33	1,5	1,56	1,4
3,40	3,11	1,5	1,386	1,3
3,65	3,32	1,5	1,24	1,24
3,895	3,33	1,5	0,882	1,1
4,00	3,30	1,5	0,684	1,6
4,145	3,34	1,5	0,547	1,2
4,185	3,20	1,5	0,587	1,4

$C_T$  = Concentration totale en ruthénium

$B_T$  = Concentration totale en acide barbiturique

Pour atteindre le mécanisme de la réaction, divers modèles théoriques ont été testés à partir des conditions initiales:  $|C_1|_0 = C_T$ ,  $|C_2|_0 = |C_3|_0 = 0$  en tenant compte du fait qu'à la longueur d'onde de travail (495nm), les espèces  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{13}$  n'absorbent pas.

Un schéma tel que  $C_1 \xrightarrow{k_1} C_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C_3$  conduit, après résolution des

équations différentielles et application de la loi de Lambert-Beer à l'expression

$$\frac{-}{\epsilon} = \frac{\epsilon_2 k_{-2} + \epsilon_3 k_2}{k_2 + k_{-2}} + \left( \frac{\epsilon_3 k_2 + \epsilon_2 k_{-2} - \epsilon_2 k_1}{k_1 - k_2 - k_{-2}} \right) \exp(-k_1 t) + \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_3) k_1 k_2}{(k_1 - k_2 - k_{-2})(k_2 + k_{-2})} \exp(-(k_2 + k_{-2})t)$$

Ce schéma est donc compatible avec l'expression trouvée expérimentalement en posant  $k_1^{obs} = k_1$  et  $k_2^{obs} = k_2 + k_{-2}$ .

A pH constant,  $k_1^{obs}$  varie linéairement avec la concentration totale en acide barbiturique, ce qui indique un ordre 1 par rapport à ce réactif. Par contre,  $k_2^{obs}$  ne varie pas de manière significative avec  $B_T$ : la deuxième partie de la réaction semble donc indépendante de l'acide barbiturique et pourrait consister en un réarrangement du complexe intermédiaire.

Les variations de  $k_1^{obs}$  avec le pH sont représentées sur la figure 10. L'interprétation de ce comportement nécessite un modèle réactionnel plus détaillé que celui exposé précédemment: l'allure de la courbe permet d'ailleurs de formuler quelques hypothèses uniquement du point de vue cinétique:

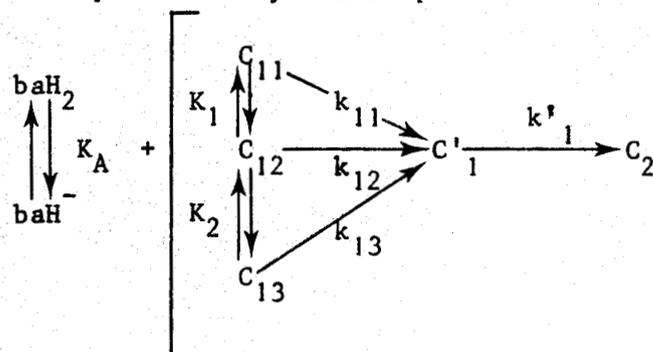
- les différentes formes de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  doivent réagir à des vitesses différentes bien qu'en équilibre rapide entre elles

- la diminution de vitesse aux pH faibles et aux pH élevés peut être due à deux comportements très différents

A: Si  $baH^-$  est la seule espèce réactive, la réactivité des ions est dans l'ordre  $C_{11} > C_{12} > C_{13}$

B: Si  $baH_2$  est la seule espèce réactive, les ions réagissent suivant  $C_{11} < C_{12} < C_{13}$

Ceci peut être symbolisé par



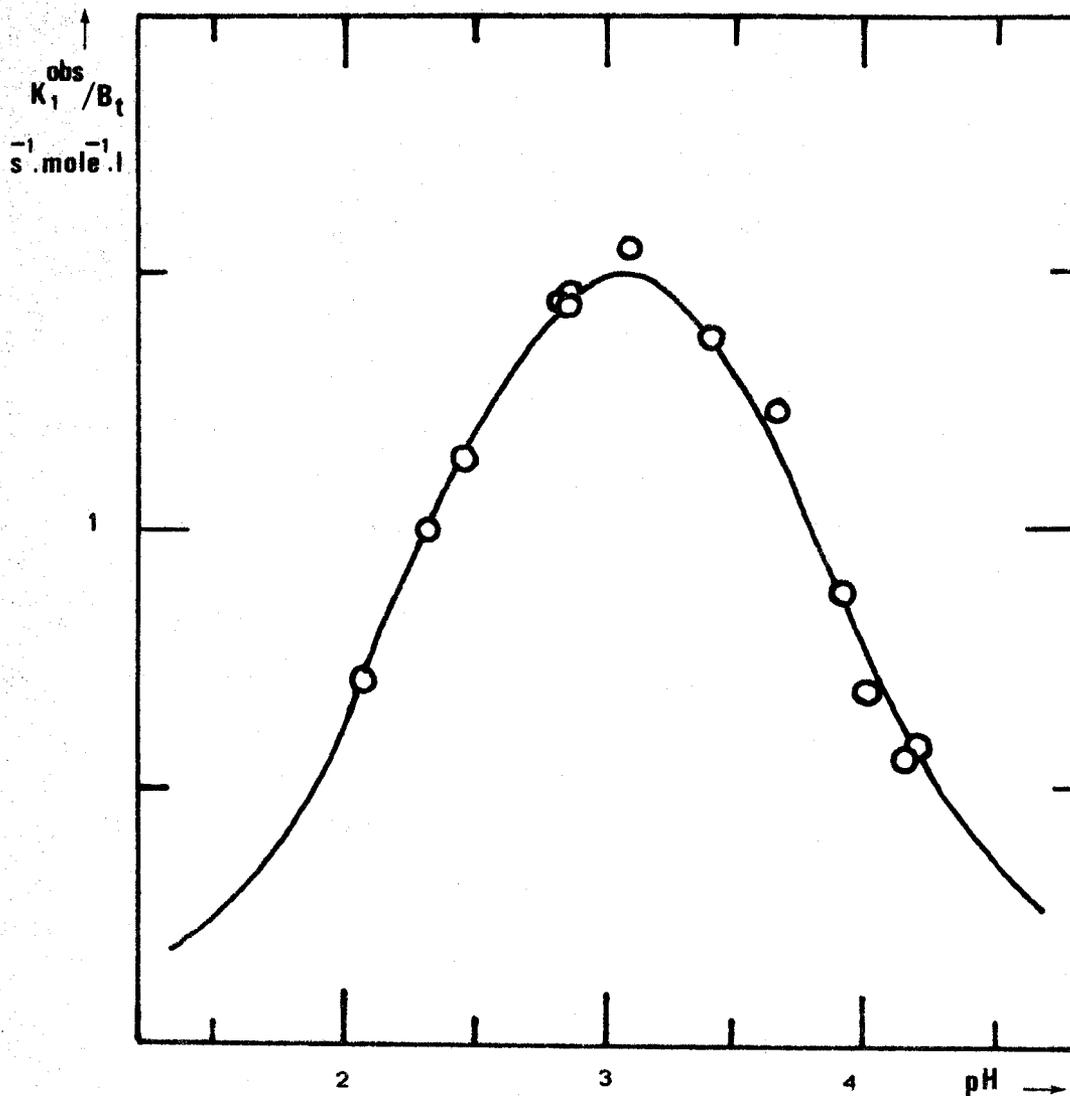


Figure 10: Variation de  $k_1^{obs}/B_T$  avec le pH.  $\circ$  points expérimentaux  
 — courbe théorique obtenue à partir des valeurs expérimentales de  $k_1$ ,  $k_2$  et des meilleures valeurs de  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  et  $k_{13}$

Le principe de l'état stationnaire appliqué à l'espèce intermédiaire  $C'_1$  conduit aux expressions:

Hypothèse A:

$$k_1^{obs} = \frac{K_A B_T}{K_A + |H^+|} \cdot \frac{k_{11}|H^+|^2 + k_{12}K_1|H^+| + k_{13}K_1K_2}{|H^+|^2 + K_1|H^+| + K_1K_2}$$

Hypothèse B:

$$k_1^{obs} = \frac{|H^+|B_T}{K_A + |H^+|} \cdot \frac{k_{11}|H^+|^2 + k_{12}K_1|H^+| + k_{13}K_1K_2}{|H^+|^2 + K_1|H^+| + K_1K_2}$$



Dans l'hypothèse B, à bas pH,  $k_1^{obs}$  doit tendre vers  $k_{11}^{B_T}$ . Or, expérimentalement, des mélanges réactionnels préparés à pH 1 ne présentent aucun signe d'évolution après plusieurs mois. Il est donc très improbable que le mécanisme B représente les phénomènes réels.

Dans l'hypothèse A,  $k_1^{obs}$  tend vers  $k_{13}^{B_T}$  à pH élevé. Malheureusement l'existence de réactions supplémentaires ne permet pas d'explorer quantitativement ce domaine de pH; qualitativement, la réaction, bien que très lente, aboutit aux formes protolysées de  $Ru(H_2vi)_3^-$ ; c'est donc l'hypothèse A qui a été retenue.

Un affinement par moindres carrés de  $k_1^{obs} = f(pH)$  donne les valeurs des constantes de vitesse des espèces  $C_{11}$  et  $C_{12}$  qui sont respectivement  $k_{11} = 63,3(\pm 1,0) \text{sec}^{-1} \text{mole}^{-1} \ell$  et  $k_{12} = 4,1(\pm 0,1) \text{sec}^{-1} \text{mole}^{-1} \ell$ . La valeur de  $k_{13}$  est trop faible pour être déterminée avec précision et dans la zone de pH où son importance deviendrait prépondérante, les réactions parasites faussent les résultats. Nous prendrons  $k_{13} < 0,2 \text{sec}^{-1} \text{mole}^{-1} \ell$ . Les faibles écarts obtenus en fin d'affinement entre  $k_1^{obs}$  et  $k_1^{cal}$  valident a posteriori le schéma réactionnel proposé.

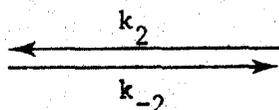
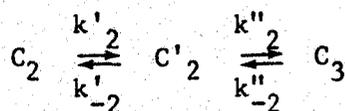
Il est à remarquer que l'existence d'une réaction inverse  $C'_1 \xrightarrow{k_{-1}} C_{11}$  introduirait dans l'expression de  $k_1^{obs}$  un terme correctif général  $k'_1 / (k'_1 + k_{-1})$  mais ne modifierait en rien les conclusions précédentes.

Les variations de  $k_2^{obs}$  avec le pH sont difficilement interprétables et semblent plutôt traduire l'imprécision avec laquelle cette constante est déterminée. Deux chemins réactionnels sont imaginables pour passer de  $Ru(H_2vi)_2^-(H_2vi)Cl^{2-}$  à  $Ru(H_2vi)_3^-$ :

- formation d'un intermédiaire heptacoordonné  $Ru(H_2vi)_3Cl^{2-}$  puis expulsion de l'ion chlorure. Ce type de mécanisme n'a été que très rarement observé et n'a jamais été mis en évidence dans des complexes du ruthénium.

- expulsion préalable de  $Cl^-$  pour donner un intermédiaire pentacoordonné puis formation du trischélate. Ce mécanisme dissociatif a été prouvé dans de nombreux cas (43, 44).

Etant donnée la faible précision sur les valeurs de  $k_2^{obs}$ , il n'a pas été jugé réaliste de tenter de trancher entre ces hypothèses. De toutes façons, quel que soit le mécanisme, c'est la formation de cet intermédiaire qui va imposer sa vitesse à l'ensemble de la seconde étape.



L'aquation du trischélate n'ayant jamais été observée dans les conditions expérimentales présentes,  $k_2^{obs} = k_2 + k_{-2} \neq k_2 \neq k'_2$ . Dans ces conditions,  $\epsilon_\infty \neq \epsilon_3 = 25800$  et les valeurs de

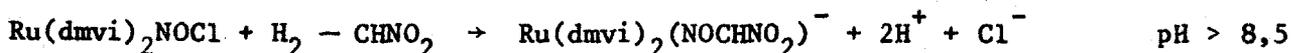
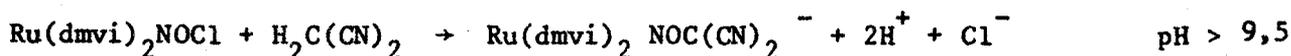
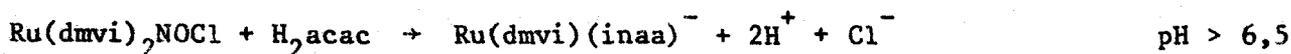
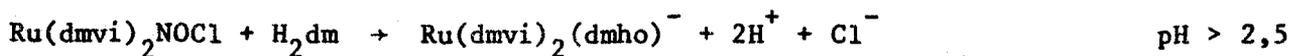
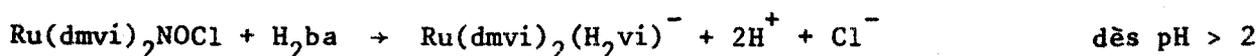
$$I_1 = \frac{\epsilon_3 k_2^{obs} - \epsilon_2 k_1^{obs}}{k_1^{obs} - k_2^{obs}} \quad \text{et} \quad I_2 = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_3) k_1^{obs}}{k_1^{obs} - k_2^{obs}}$$

permettent de déterminer la valeur de  $\epsilon_2 = 22400$ .

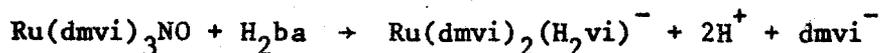
II. GENERALISATION: REACTIVITE DE CORPS A "METHYLENE ACIDE" VIS A VIS D'UN NITROSYLE COORDONNE ACTIVE. SYNTHESE DE CHELATES OXIMES MIXTES

La mise au contact d'une suspension de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  dans l'eau avec des solutions de divers corps dits "à méthylène acide" provoque l'apparition d'une intense coloration rouge sang. Toutefois, le facteur le plus important dans la réactivité est sans aucun doute le pH réactionnel; ce paramètre n'influe que sur la proportion des formes libérées par la solvolysse des corps à méthylène acide. En effet, l'environnement de coordination du nitrosyle est identique pour  $Ru(dmvi)_2NOCl$  dans un large domaine de pH avant la conversion nitrosyle-nitrite qui n'intervient notablement que pour  $pH > 10$ .

Le seuil de pH de réactivité entre le nitrosyle de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  et les composés à méthylène acide est en relation directe avec la valeur du  $pK_A$  d'acidité; il est nécessaire en effet que la concentration en base associée à l'acide de départ soit suffisante pour générer la réaction. Ainsi:



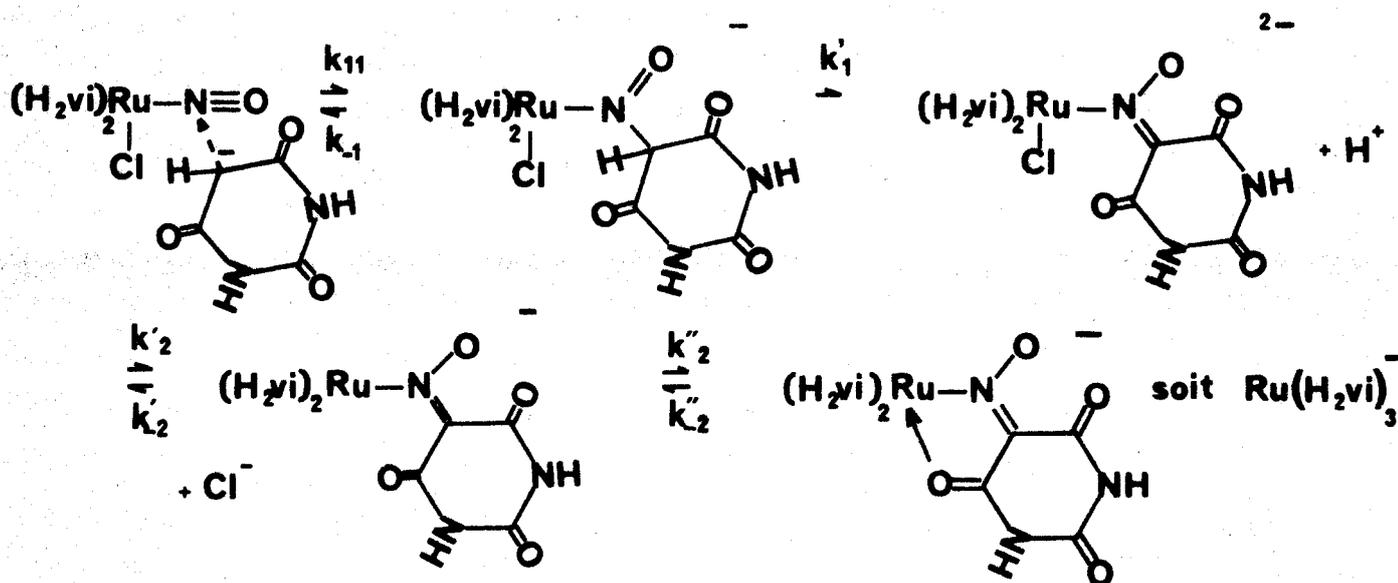
Toutefois ces réactions sont également obtenues à partir de  $Ru(dmvi)_3NO$ . C'est alors le coordinat  $dmvi^-$  monodenté qui est expulsé de la sphère de coordination.



Les espèces  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{H}_2\text{vi})^-$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{dmho})^-$ ,  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{hia})^-$  sont facilement isolées par leur sel de baryum et caractérisées par microanalyse, R.M.N et I.R.

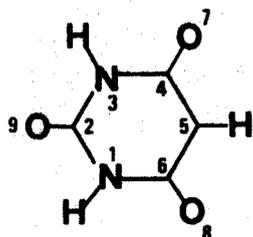
DISCUSSION

Le mécanisme de réaction le plus probable entre le nitrosyle coordonné et l'acide barbiturique qui découle des résultats stoechiométriques et cinétiques procède du schéma ci-dessous. Ce mécanisme est commun à toutes les espèces nitrosyles mises en jeu  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$ ,  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{Hvi})\text{NOCl}^-$ ,  $\text{Ru}(\text{Hvi})_2\text{NOCl}^{2-}$ ; il est en outre généralisable à toutes les  $\beta$  dicétones.



Les deux paramètres qui vont influencer sur la vitesse et même sur l'existence de la réaction d'attaque de NO sont la constante d'acidité du méthylène actif et le caractère électrophile du nitrosyle coordonné. L'étude cinétique a montré que l'espèce réactive était l'ion barbiturate  $\text{baH}^-$ : cet ion est en fait un énolate et une partie importante de la charge négative est portée par les atomes d'oxygène (45, 46).

Un calcul sommaire d'orbitales moléculaires dans l'approximation de Hückel donne pour l'ion barbiturate les valeurs des charges formelles réparties sur les atomes



- $Q_5 = -0,25$
- $Q_6 = Q_4 = 0,23$
- $Q_1 = Q_3 = 0,33$
- $Q_2 = 0,33$
- $Q_7 = Q_8 = -0,74$
- $Q_6 = -0,71$
- $\sum Q = -1$

Toutefois l'attaque électrophile s'effectue probablement sur l'atome de carbone C<sub>5</sub> de l'hétérocycle, avec formation d'une liaison carbone azote comme dans le cas des nitrosoarènes (37, 38). Cette hypothèse est également en accord avec la réactivité du nitrosyle sur les composés du type malodinitrile  $N\equiv C-CH_2-C\equiv N$ .

De manière générale, la réaction nitrosyle coordonné - corps à méthylène acide ne peut avoir lieu qu'à partir d'un pH où la concentration de l'espèce ionisée est suffisamment importante. J.H. SWINEHART et Coll. (41, 42) ont signalé que la réaction entre le pentacyanonitrosylferrate (-2) et la propanone, la butanone, l'acétophénone et les acétophénones substituées ne se produit qu'en milieu très basique, et noté une relation linéaire entre la constante de vitesse observée et les constantes d'acidité de ces cétones et acétophénones dans l'échelle de Hammett. Il est à remarquer dans ce cas une forte tendance à l'aquation due à l'impossibilité de formation de chélate. Dans notre étude, la réaction est possible à un pH particulièrement bas car la constante d'acidité de l'acide barbiturique est très forte par rapport à celle de ces cétones.

Il est alors facile d'expliquer, à partir de nos résultats, les réactions de l'acétylacétone sur le trichlorodiaquonitrosylruthénium (47). A un pH de 3,5 la substitution des molécules d'eau et d'ions chlorure aboutit à la formation de  $Ru(acac)_2NOCl$ . Par contre, à un pH de 6,5 les autres conditions opératoires étant identiques, le produit obtenu est  $Ru(acac)_2(hia)$  où hia = hydroxyiminoacétylacétate.

Quant au caractère électrophile du nitrosyle, il peut être estimé par la valeur de la fréquence de vibration  $\nu_{NO}$  (17). En fait, celle-ci peut être interprétée comme une mesure de la charge effective du groupement: un calcul d'orbitales moléculaires (29) pour l'obtention des populations électroniques dans les différents niveaux d'énergie des complexes pentacyanonitrosyles indique une relation linéaire entre le carré de la fréquence  $\nu_{NO}$  et l'occupation électronique de l'orbitale  $\Pi^*$  du groupement nitrosyle. Selon BOTTOMLEY et Coll. (17), seuls les complexes nitrosyles dont la fréquence  $\nu_{NO}$  est supérieure à  $1886\text{ cm}^{-1}$  sont susceptibles de réagir avec les nucléophiles. En toute rigueur, ce critère exige que la mesure de  $\nu_{NO}$  soit réalisée dans le milieu réactionnel, ce qui n'a pas pu être réalisé ici. Cependant, dans le cas de la réaction avec l'acide barbiturique, la décroissance de réactivité quand on passe de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  ( $\nu_{NO} = 1945\text{ cm}^{-1}$ ,  $k_{11} = 63,3\text{ s}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) à  $Ru(H_2vi)(Hvi)NOCl^-$  ( $k_{12} = 4,1\text{ s}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) puis à  $Ru(Hvi)_2NOCl^{2-}$  ( $\nu_{NO} = 1910\text{ cm}^{-1}$  mesuré dans le sel de sodium solide;  $k_{13} < 0,2\text{ s}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ ) confirme l'importance primordiale de ce paramètre.

La perte des protons de  $Ru(H_2vi)_2NOCl$  affaiblit donc le caractère  $\Pi$  accepteur et accentue le rôle  $\sigma$  donneur du ligand violurato ce qui permet à l'orbitale  $\Pi^*(NO)$  d'absorber une plus grande densité électronique et par là même amoindrit le

caractère électrophile du nitrosyle.

Les effets mutuels des rôles  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur du ligand violurato et  $\pi$  accepteur du nitrosyle, joints à la nature de l'atome métallique démontrent une fois encore que c'est l'environnement de coordination considéré dans son ensemble qui détermine la réactivité potentielle du nitrosyle.

Les complexes nitrosyles apparaissent compétitifs par rapport à l'ion nitrosyle libre comme agents nitrosants des cétones,  $\beta$  dicétones, alcools, ... (49) et des systèmes aromatiques activés (38). Les réactions d'un nitrosyle coordonné sont relativement rapides et quasiquantitatives.

Dans certains cas les complexes nitrosyles peuvent être utilisés comme réactifs en synthèse organique. Cependant le déplacement des ligands nécessaire pour obtenir les espèces nitrosées libres n'a pas encore été étudié ni dans le cas des nitroarènes (38) ni dans notre propre travail.

A partir des résultats acquis jusqu'à présent, il est possible d'imaginer des réactions avec des espèces peu actives, soit en "durcissant" les conditions expérimentales, soit en utilisant un nitrosyle coordonné plus activé.

D'un point de vue industriel, plus intéressant encore est l'établissement d'un cycle catalytique dans la réaction entre l'oxyde d'azote et un substrat organique, par l'intermédiaire de complexes de métaux de transition. En partant des études faites sur les réactions stoechiométriques, la compréhension assez satisfaisante que nous avons des mécanismes (réaction du nitrosyle coordonné, nitrosylation de complexes des métaux de transition), peut aider à concevoir une séquence de réactions élémentaires composant la réaction globale catalysée.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### I. PREPARATION DES SOLUTIONS ET MESURE DES VITESSES

A  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de NaCl 1M sont additionnés  $(100 - v) \text{ cm}^3$  d'eau bidistillée, l'ensemble est désoxygéné sous courant d'argon. Une quantité calculée de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  est alors introduite, la solution ainsi obtenue est maintenue à  $25^\circ\text{C}$  à l'abri de la lumière pour prévenir les catalyses photochimiques.  $v \text{ cm}^3$  d'une solution tamponnée acide barbiturique-barbiturate maintenue également à  $25^\circ\text{C}$  sont alors introduits rapidement à l'aide d'une seringue dans le vase à réaction. Une micropompe assure la circulation de la solution dans la cellule de mesure spectrophotométrique. La densité optique est mesurée à  $495 \text{ nm}$ ; le pH est vérifié tout au long de l'expérience; sa valeur reste constante à 0,005 unité pH près. Dans tous les cas, les mesures ont été réalisées jusqu'à un taux de réaction supérieur à 95%. Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le tableau 8.

### II. TRAITEMENT DES COURBES CINETIQUES ET ANALYSE NUMERIQUE

Dans toutes les expériences, la concentration en acide barbiturique est très excédentaire par rapport à celle du ruthénium et peut donc être considérée comme constante pendant toute la durée des réactions. Ceci entraîne une dégénérescence de l'ordre de réaction par rapport à ce réactif.

Si l'ensemble des réactions peut être représenté par une série de réactions successives (équilibrées ou non) de pseudo ordre 1, le coefficient d'absorption molaire moyen se met sous la forme:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n I_i \exp(-k_i^{\text{obs}} t)$$

en définissant:

$C_T$ : concentration analytique en ruthénium

$B_T$ : concentration analytique en acide barbiturique

$d$ : densité optique mesurée dans une cellule d'épaisseur  $l$

$$\bar{\epsilon} = \frac{d}{C_T l}$$

$\epsilon_\infty$ : valeur prise par  $\bar{\epsilon}$  après un temps infini

$k_i^{obs}$ : constante de vitesse apparente de l'étape  $i$

$I_i$ : constante fonction des coefficients d'absorption

Une première approximation des constantes est déterminée graphiquement en portant  $\text{Log}(\epsilon_\infty - \bar{\epsilon})$  en fonction de  $t$ .

Pour des temps élevés  $\text{Log}(\epsilon_\infty - \bar{\epsilon}) = -k_n^{obs} t + \text{Log} -I_n$

Puis  $\text{Log}(\epsilon_\infty - \bar{\epsilon} + I_n \exp(-k_n^{obs} t)) = -k_{n-1}^{obs} + \text{Log}(-I_{n-1})$  etc..., et ce jusqu'à ce que tous les points expérimentaux aient été utilisés.

Ces valeurs de  $k_i^{obs}$  et  $I_i$  sont alors introduites dans un programme d'affinement par moindres carrés qui minimise la fonction  $[(\bar{\epsilon}_{obs} - \bar{\epsilon}_{cal})^2]$ . Pour tenir compte des imprécisions expérimentales, il est procédé simultanément à l'affinement de  $\Delta t$  (décalage de l'origine des temps) et de  $\epsilon_\infty$ . En fin de traitement le programme fournit la liste des écarts sur chaque mesure (ce qui permet de vérifier qu'il ne subsiste pas d'erreur systématique), les valeurs affinées et les déviations standards.

Un deuxième programme de traitement par moindres carrés a permis ensuite de tester les différentes hypothèses envisageables pour les variations des  $k_i^{obs}$  en fonction des conditions expérimentales.

### III. SYNTHÈSES DES PRODUITS ISOLES

Les synthèses sont effectuées à l'abri de la lumière et sous courant d'argon. Les microanalyses sont effectuées sur des produits portés à 140°C pendant 8 heures.

#### III.1. $\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{H}_2\text{vi})$

100mg. de  $\text{Ru}(\text{dmvi})_2\text{NOCl}$  ( $1,87 \cdot 10^{-4}$  mole) sont mis en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau dégazée avec 34mg. d'acide barbiturique. Le mélange est porté à 40°C pendant 24 heures, une intense coloration rouge sang se développe. L'addition d'une solution saturée de  $\text{BaCl}_2$  précipite un composé rouge brique qui est isolé par filtration, lavé sur filtre par un mélange  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Les microcristaux sont séchés sous vide et sur  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

		Ru %	C %	N %	Ba %
$\text{Ba}_{0,5} \text{Ru}(\text{dmvi})_2(\text{H}_2\text{vi})$ M = 693,5g.	Cal	14,56	27,68	18,17	9,91
	Exp	14,3	27,2	17,8	9,8

III.2.  $Ba_{0,5} Ru(dmvi)_2(dmho)$

100mg. de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  ( $1,87 \cdot 10^{-4}$  mole) sont mis en suspension dans  $50 \text{ cm}^3$  d'eau dégazée.  $2 \cdot 10^{-4}$  mole de dimédon sont ajoutés à la suspension qui est portée à  $40^\circ C$  pendant 24 heures. Après réaction la suspension a disparu et une coloration rouge sombre s'est développée. L'addition de  $BaCl_2$  précipite un composé rouge brique qui est isolé par filtration, lavé sur filtre puis séché sous vide et sur  $P_4O_{10}$ .

		Ru %	C %	N %	Ba %
$Ba_{0,5} Ru(dmvi)_2(dmho)$	Cal	14,32	34,02	13,89	9,71
M = 705,5g.	Exp	14,1	33,7	13,9	9,5

III.3.  $Ba_{0,5} Ru(dmvi)_2(hia)$

100mg. de  $Ru(dmvi)_2NOCl$  ( $1,87 \cdot 10^{-4}$  mole) sont mis en suspension dans  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'acétylacétone ( $2 \cdot 10^{-4}$  mole). Le pH est ajusté à 8 par addition d'une solution de NaOH concentrée. Le mélange est porté à  $40^\circ C$  pendant 48 heures, une solution rouge sombre remplace la suspension. L'addition de  $BaCl_2$  précipite un composé rouge brique qui est isolé sur filtre, lavé puis séché sous vide et sur  $P_4O_{10}$ .

		Ru %	C %	N %	Ba %
$Ba_{0,5} Ru(dmvi)_2(hia)$	Cal	15,17	30,65	14,72	10,29
M = 665,5g.	Exp	15	31,8	14,5	10,4

32. J.MASEK et J.DEMPIR, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 443, (1968)
33. J.MASEK et H.WENDT, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 445, (1969)
34. J.DEMPIR et J.MASEK, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 402, (1968)
35. J.H.SWINEHART, *Cood. Chem. Rev.*, 2, 385, (1967)
36. S.K.WOLFE, C.ANDRADE et J.H.SWINEHART, *Inorg. Chem.*, 13:11, 2567, (1974)
37. W.L.BOWDEN, W.F.LITTLE et T.J.MEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 5605, (1974)
38. W.L.BOWDEN, W.F.LITTLE et T.J.MEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 444, (1976)
39. N.S.DROZDOV et V.P.KRYLOV, *Khim. Nauk i Prom.*, 4, 798, (1959)
40. N.S.DROZDOV et V.P.KRYLOV, *Khim. i Khim. Tecklnol.*, 3, 476, (1960)
41. J.H.SWINEHART et W.G.SCHMIDT, *Inorg. Chem.*, 6, 232, (1967)
42. S.K.WOLFE et J.H.SWINEHART, *Inorg. Chem.*, 7, 1855, (1968)
43. K.OHKUBO, H.SAKAMOTO et A.OHOSHI, *Chem. Pett.*, 969, (1973)
44. F.BASOLO et R.G.PEARSON, "Mechanisms of inorganic reactions", J.Wiley INC  
New York, 193, (1967)
45. L.A.GIFFORD, W.P.HAYES, L.A.KING, J.N.MILLER, D.T.BURNS et J.W.BRIDGES  
*Anal. Chem.*, 46, 94, (1974)
46. B.BOCK, K.FLATAU, H.JUNGE, M.KUHR et H.MUSSO, *Angew. Chem. Internat. Edit.*,  
4, 10, (1971)
47. M.MUKAIDA, T.NOMURA et T.ISHIMORY, *Bull. Chem. Soc., Jap.*, 48, 1443, (1975)
48. P.FORD, DE F.P.RUDD, R.GAUNDER et H.TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 5, 1187, (1968)
49. C.A.REED et W.R.ROPER, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1243, (1972)

CHAPITRE IV

LES REACTIONS DE  $K_2RuNOCl_5$  ET  $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$   
AVEC L'ACIDE BARBITURIQUE

Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier les mécanismes des réactions entre l'acide barbiturique et les principaux constituants des effluents radioactifs.

La majeure partie de la radioactivité de ces effluents est constituée par les radioisotopes 103 et 106 du ruthénium rejeté à l'état de nitronitrosylcomplexes(1) L'évolution en milieu marin favorise ensuite la formation de chloronitrosylcomplexes  $\text{RuNO(L)}_x \text{Cl}_{(5-x-y)} (\text{H}_2\text{O})_y$  (L: ligand monodenté).

Nous nous sommes donc intéressé au comportement de l'acide barbiturique vis à vis des représentants les plus caractéristiques de chacune de ces deux classes: l'hydroxotétranitronitrosylruthénate (2-) ( $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$ ) et le pentachloronitrosylruthénate (2-) ( $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5^{2-}$ ).

Les réactions de l'acide barbiturique avec  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  et  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5^{2-}$  relevant de mécanismes totalement différents seront traitées dans des paragraphes séparés.

A. REACTIONS ENTRE L'ACIDE BARBITURIQUE ET  
LE PENTACHLORONITROSYLRUTHENATE (2-).

La substitution des coordinats  $\text{Cl}^-$  de  $\text{RuNOCl}_5^{2-}$  par différents nucléophiles conduit à des composés du type  $\text{RuNO} \text{L}_x \text{Cl}_{5-x-y} (\text{H}_2\text{O})_y$  (2, 3) pour lesquels la réactivité du groupement nitrosyle vis à vis des nucléophiles (4, ... 12) est fortement conditionnée par la nature de la sphère de coordination de l'ion métallique.

I. STOECHEIOMETRIE ET SYNTHESSES

La complexation de  $\text{RuNOCl}_5^{2-}$  par l'acide barbiturique se résume à une substitution de deux ions chlorures par deux ions monohydrogénobarbiturates. La faible stabilité du bis(hydrogénobarbiturato)trichloronitrosylruthénate (2-)  $\text{RuNO}(\text{Hba})_2\text{Cl}_3^{2-}$  nécessite la présence d'un excès d'au moins 100 moles d'acide barbiturique par mole de  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$  initialement introduite dans les conditions expérimentales. En l'absence de radiations lumineuses, la substitution de plus de deux ions chlorures n'est pas observée quelles que soient les proportions en acide barbiturique.

La compétition entre les ions monohydrogénobarbiturates et chlorures est vérifiée par l'introduction d'un excès d'ions chlorures qui rétrograde la complexation.

Etant donné l'inertie des complexes mis en jeu, il est très difficile d'apprécier l'état d'équilibre thermodynamique et il serait donc illusoire de prétendre chiffrer les constantes de stabilité des complexes formés.

La séparation des composés prenant naissance en solution aqueuse lors de la complexation de  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$  par l'acide barbiturique à l'abri de la lumière a été tentée par précipitation au moyen de divers cations:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , déjà employés pour la séparation des composés violurato et diméthylvioluronitrosylruthénates. Seule l'utilisation du nitrate de baryum a permis d'isoler le bis(barbiturato)trichloronitrosylruthénate (4-)  $\text{RuNO}(\text{ba})_2\text{Cl}_3^{4-}$  avec un rendement acceptable. La séparation des espèces protonées  $\text{RuNO}(\text{Hba})_2\text{Cl}_3^{2-}$ ,  $\text{RuNO}(\text{Hba})(\text{ba})\text{Cl}_3^{3-}$  n'a pu être obtenue.

La précipitation de  $\text{Ba}_2 \text{RuNO}(\text{ba})_2\text{Cl}_3$  s'opérant en milieu alcalin en présence d'un excès d'ions barbiturates, il convient d'ajouter la quantité minimale nécessaire de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  afin d'éviter une précipitation simultanée de barbiturate de baryum. A cet effet l'introduction de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dans les mêmes conditions expérimentales à une solution témoin de barbiturate permet d'obtenir une estimation des valeurs relatives des produits de solubilité des barbiturates de baryum et de

$Ba_2 RuNO(ba)_2Cl_3$ . Les valeurs valident la séparation par précipitation de l'espèce  $RuNO(ba)_2Cl_3^{4-}$  et expliquent le faible rendement global de l'opération.

La préparation de  $RuNO(Hba)_5^{2-}$  relève, quant à elle, d'un tout autre procédé qui nécessite une activation photochimique. La photolyse d'une solution de  $RuNOCl_5^{2-}$  sous les radiations d'une lampe au xénon provoque une aquation du composé avec départ progressif des ions chlorures.

Si cette photolyse est réalisée en présence d'ions barbiturates, il peut y avoir alors substitution successive des cinq chlorures coordonnés et formation du pentakis(monohydrogénébarbiturato)nitrosylruthénate (2-) dès le rapport stoechiométrique.

Le départ du groupement nitrosyle observé par COX et WALLACE dans la photolyse de  $K_2RuNOCl_5$  (13) dans des conditions expérimentales différentes (HCl 8M) n'intervient pas.

La complexation s'accompagne d'un abaissement notable du pH dû à la libération d'ions  $H_3O^+$  de l'acide barbiturique  $H_2ba$ .

Nous ne disposons pas à l'heure actuelle du matériel nécessaire à l'évaluation des constantes thermodynamiques et cinétiques de ces réactions.

La séparation des espèces protonées  $RuNO(Hba)_5^{2-}$  ne peut être obtenue. L'introduction de nitrate de baryum vers pH 10 permet d'isoler  $Ba_{3,5} RuNO(ba)_5 \cdot nH_2O$  avec un rendement de 99%.

$Ba_2 RuNO(ba)_2Cl_3$  et  $Ba_{3,5} RuNO(ba)_5$  sont isolés avec un fort degré d'hydratation sans qu'il soit possible pour autant d'obtenir des hydrates définis. Leur thermolyse s'effectue en deux étapes principales: un départ progressif de l'eau d'hydratation suivi d'une décomposition explosive de la molécule organique.

## II. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE

La complexité du spectre IR du coordinat barbiturate ne permet pas l'attribution systématique des fréquences d'absorption. Néanmoins la comparaison avec des travaux de spectroscopie vibrationnelle IR effectués sur des barbiturates (14) permet la distinction des vibrations les plus caractéristiques.

Les vibrations aux fréquences  $1620$  et  $1380 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $Ba_2 RuNO(ba)_2Cl_3$  sont imputables respectivement à des groupements  $C=O$  et  $C-O$  d'un énolate (15). Il en est de même des fréquences à  $1615$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$  observées pour  $Ba_{3,5} RuNO(ba)_5$ . Ces vibrations se retrouvent dans le ligand libre et leurs positions en fréquence sont peu affectées par la coordination. Les absorptions à  $1500$  et  $1495 \text{ cm}^{-1}$  observées respectivement dans les spectres de  $Ba_2 RuNO(ba)_2Cl_3$

et de  $\text{Ba}_{3,5} \text{RuNO}(\text{ba})_5$  sont absentes dans le spectre du ligand libre. Elles peuvent être attribuées aux vibrations des groupements  $\text{C}=\text{O}$  engagés dans une liaison de coordination.

Le coordinat nitrosyle se manifeste essentiellement par une absorption à  $1840 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Ba}_2 \text{RuNO}(\text{ba})_2 \text{Cl}_3$  et à  $1830 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Ba}_{3,5} \text{RuNO}(\text{ba})_5$  attribuées à la vibration d'élongation  $\nu_{\text{NO}}$ .

### III. PROTOLYSE ET EQUILIBRES CHIMIQUES

La protolyse de l'espèce  $\text{RuNO}(\text{Hba})_2 \text{Cl}_3^{2-}$  est suivie par spectrophotométrie. Les variations de la densité optique à diverses longueurs d'onde sont représentées en fonction de l'addition d'alcali (Fig. 1).

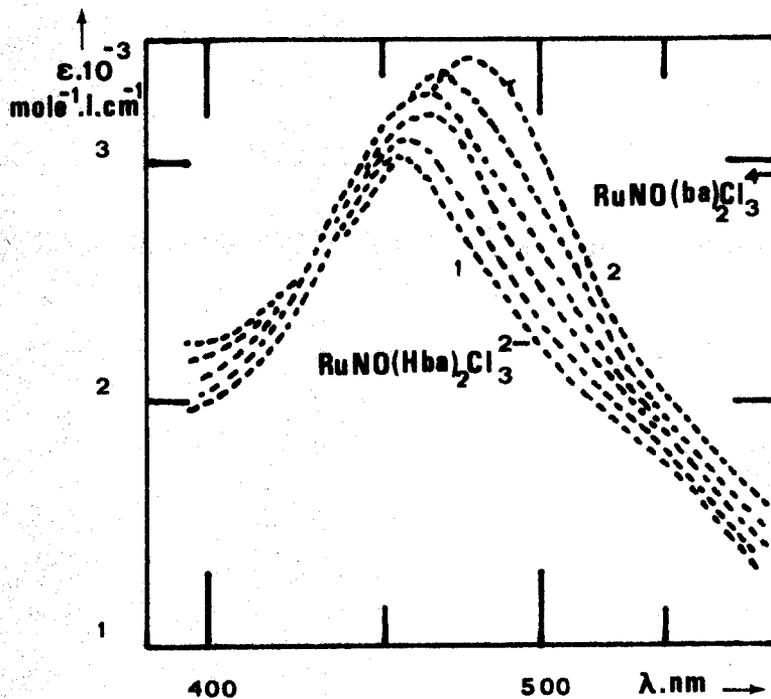
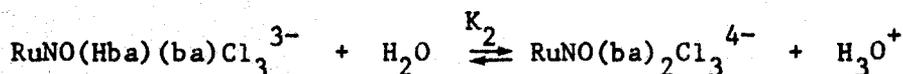


Figure 1: Déformation des spectres UV de  $\text{RuNO}(\text{Hba})_2 \text{Cl}_3^{2-}$  en fonction du pH  
 $C_T = 2.10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$ ,  $\text{KNO}_3$ : 0,2M; 1: pH = 2,20 2: pH = 11,95

L'exploitation graphique des résultats expérimentaux montre que la protolyse s'opère en deux étapes auxquelles correspondent les constantes d'acidité  $K_1$  et  $K_2$



dont les valeurs sont répertoriées dans le tableau 1.

Des additions excédentaires d'ion hydroxyde n'entraînent aucune déformation des spectres U.V.

La stoechiométrie et les équilibres de protolyse de l'espèce  $\text{RuNO}(\text{Hba})_5^{2-}$  sont également déterminés par potentiométrie et spectrophotométrie. L'exploitation des résultats expérimentaux ne permet pas dans ce cas l'obtention des valeurs des constantes relatives à chacune des cinq protolyses, ces valeurs étant trop proches les unes des autres. Il est toutefois possible d'en donner une valeur moyenne par détermination graphique (Tableau 1, Fig. 2).

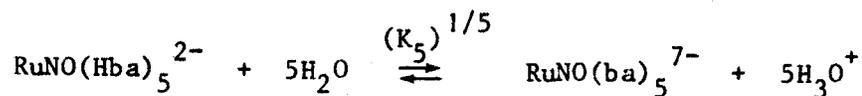
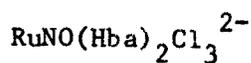
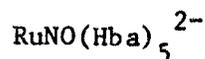


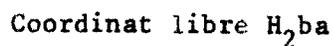
Tableau 1: Valeurs des pK de protolyse;  $\text{KNO}_3$  0,2M, 25°C



Coordinat	Site de protolyse	pK
(Hba) <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	5,9
(Hba) <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	9,2



1/5(Hba)	N <sub>1</sub>	5,6
----------	----------------	-----



H <sub>2</sub> ba	C <sub>5</sub>	3,9
Hba <sup>-</sup>	N <sub>1</sub>	12,1

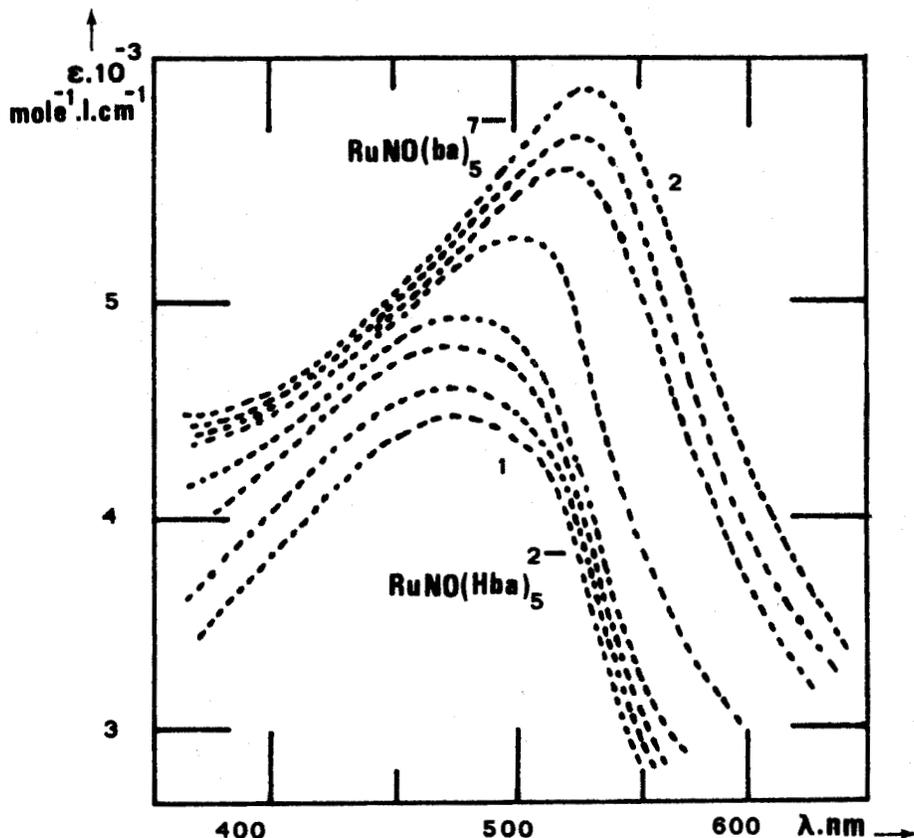


Figure 2: Déformation des spectres U.V. de  $\text{RuNO}(\text{Hba})_5^{2-}$  en fonction du pH  
 $C_T = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$ ;  $\text{KNO}_3$ : 0,2M    1: pH = 2,20    2: pH = 11,95

IV. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les principales données sur les spectres électroniques de  $\text{RuNO}(\text{Hba})_2\text{Cl}_3^{2-}$ ,  $\text{RuNO}(\text{Hba})(\text{ba})\text{Cl}_3^{3-}$ ,  $\text{RuNO}(\text{ba})_2\text{Cl}_3^{4-}$ ,  $\text{RuNO}(\text{Hba})_5^{2-}$  et  $\text{RuNO}(\text{ba})_5^{7-}$  sont répertoriées dans le tableau 2.

Tableau 2: Spectres électroniques des composés "barbituratoruthénates"

Espèce	$\lambda_{\text{max}}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ l}$
$\text{RuNO}(\text{Hba})_2\text{Cl}_3^{2-}$	295	6,95
	452	2,95
$\text{RuNO}(\text{Hba})(\text{ba})\text{Cl}_3^{3-}$	305	7,40
	465	3,13
$\text{RuNO}(\text{ba})_2\text{Cl}_4^{4-}$	310	8,15
	480	3,4
$\text{RuNO}(\text{Hba})_5^{2-}$	303	10,00
	485	4,75
$\text{RuNO}(\text{ba})_5^{7-}$	310	12,50
	530	6,05

Le spectre de  $\text{RuNO}(\text{Hba})_2\text{Cl}_3^{2-}$  présente des maximums à 295 nm et 452 nm. La protolyse des sites  $\text{N}_1$  fait apparaître un glissement de l'absorption à 452 nm respectivement à 465 puis 480 nm, la bande située à 295 nm étant, quant à elle, moins affectée en énergie.

Le spectre de  $\text{RuNO}(\text{Hba})_5^{2-}$  présente encore deux bandes d'absorption caractéristiques à 303 et 485 nm. L'espèce déprotonée  $\text{RuNO}(\text{ba})_5^{7-}$  présente un spectre très semblable, les absorptions caractéristiques étant déplacées de 303 à 310 nm et de 485 à 530 nm.

## DISCUSSION

La réactivité d'un groupement nitrosyle coordonné est liée à son environnement de coordination (4, 5, 8). Une corrélation entre l'affinité pour les nucléophiles et la vibration d'élongation  $\nu_{\text{NO}}$  a été établie par BOTTOMLEY et Coll. (17). Il y a attaque nucléophile de NO coordonné si  $\nu_{\text{NO}}$  est supérieure à  $1886 \text{ cm}^{-1}$ . Ce critère, sujet à caution dans quelques cas particuliers, n'en demeure cependant pas moins le moyen le plus commode de prévoir la réactivité du groupement nitrosyle. Toutes les réactions connues des chloronitrosylruthénium sont des substitutions des ligands chloro conduisant toujours à des composés du type  $\text{RuNO}(\text{L})_x\text{Cl}_{5-x-y}(\text{H}_2\text{O})_y$  (L: ligand monodenté) ( $x+y < 5$ ) (2,3). La nature du ligand introduit conditionne ensuite la réactivité de NO sur les nucléophiles, le nucléophile pouvant être le ligand L lui-même.

FAIRY et IRVING isolent l'acétylacétonatotrichloronitrosylruthénium  $\text{RuNO}(\text{Acac})\text{Cl}_3$  par réaction de l'acétylacétone sur  $\text{RuNOCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (3). MUKAIDA, NOMURA et ISHIMORI (18) étudiant la même réaction, montrent que les produits résultants dépendent en réalité du solvant utilisé et du pH.

Dans un mélange eau-méthanol à pH 3,5 ils obtiennent  $\text{RuNO}(\text{Acac})_2\text{Cl}$ . Dans le même solvant à pH 6,5 ils obtiennent  $\text{Ru}(\text{Acac})_2(\text{hia})$  ( $\text{hia} = 2,4\text{pentanedione}, 3\text{oxime}$ ).

Nous avons montré dans le chapitre III que les paramètres les plus importants dans la cinétique de réaction du bis(dihydrogénéviolurato)chloronitrosylruthénium  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  avec les composés à "méthylène actif" sont d'une part la sphère de coordination du groupement nitrosyle et d'autre part le pK d'acidité caractérisant la mobilité des hydrogènes du méthylène actif. Les résultats obtenus par MUKAIDA et Coll. sont donc explicables à partir des conclusions de notre travail.

L'élévation de pH favorise la formation de l'espèce nucléophile  $(\text{Acac})^-$  (pK = 8,82) et permet sa réaction sur le nitrosyle coordonné de  $\text{RuNO}(\text{Acac})_2\text{Cl}$  dont la fréquence de vibration d'élongation  $\nu_{\text{NO}}$  est de  $1884 \text{ cm}^{-1}$ .

Les réactions de l'acide barbiturique à pH 3 sur  $K_2RuNOCl_5$  nous ont conduits à la formation des composés  $RuNO(Hba)_2Cl_3^{2-}$  et  $RuNO(Hba)_5^{2-}$ . Ces composés sont donc du même type que ceux obtenus par FAIRY et par MUKAIDA à pH 3,5. L'isolement des espèces correspondantes en milieu basique  $Ba_2RuNO(ba)_2Cl_3$  et  $Ba_{3,5}RuNO(ba)_5$  en présence d'un excès d'ions barbiturates démontre que dans notre cas l'élévation du pH ne permet pas la réaction sur le nitrosyle coordonné d'un acide barbiturique supplémentaire quel que soit le pH. Cette constatation est pleinement en accord avec l'application du critère défini plus haut aux fréquences des vibrations d'élongation  $\nu_{NO}$  de  $Ba_2RuNO(ba)_2Cl_3$  ( $\nu = 1840 \text{ cm}^{-1}$ ) et de  $Ba_{3,5}RuNO(ba)_5$  ( $\nu = 1830 \text{ cm}^{-1}$ ).

La stoechiométrie des réactions de substitution des ions chlorures de  $RuNOCl_5^{2-}$  par les ions barbiturates et hydrogénobarbiturates implique pour ceux-ci un comportement de coordinat monodenté en respect de la coordination 6 du ruthénium. La structure de l'ion barbiturate impose aux deux groupements  $C_{(4)}=O$  et  $C_{(6)}=O$  une configuration trans. Cette configuration ne permet pas la formation d'un chélate comme dans le cas de l'acétylacétone. L'ion acétylacétonate présent en solution en majeure partie sous la configuration trans (19, 20) ne forme en effet des chélates que par l'intermédiaire de la configuration cis (21).

Il est difficile d'attribuer la coordination à un centre bien précis dans le barbiturate. Il est cependant fort probable que celle-ci intervient par l'intermédiaire d'un groupement carbonyle: l'apparition d'une bande d'absorption vers  $1500 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres I.R. est attribuée à la vibration d'un groupement  $C=O$  engagé dans la coordination.

La présence du nitrosyle dans la sphère de coordination du ruthénium affecte l'acidité des ligands ( $Hba^-$ ). Dans  $RuNO(Hba)_2Cl_3^{2-}$  les acidités des deux sites de protolyse  $N_1$  mesurées par leurs constantes  $K_1$  et  $K_2$  augmentent respectivement d'un facteur d'environ  $10^6$  pour le premier et de  $10^3$  pour le second par rapport au coordinat libre ( $Hba^-$ ) (Tableau 1).

La forte augmentation de l'acidité des sites de protolyse  $N_1$  entre le coordinat libre ( $Hba^-$ ) et les complexes nitrosyles indique clairement qu'il existe dans l'état fondamental une interaction d'une part entre les orbitales moléculaires de l'hétérocycle et les orbitales  $-d-$  du ruthénium et d'autre part entre les orbitales  $-d-$  du ruthénium et l'orbitale  $\Pi^*$  du nitrosyle.

Dans le cas de  $RuNO(Hba)_2Cl_3^{2-}$  la rétrodonation  $Ru \rightarrow NO$  se conjugue à l'effet électrostatique pour exacerber les acidités des sites  $N_1$ , l'effet compensateur de la rétrocoordination (23) des orbitales  $-d-$  du métal vers les orbitales de l'hétérocycle étant très peu important. L'augmentation de l'acidité des coordinats  $Hba^-$  dans  $RuNO(Hba)_5^{2-}$  relève des mêmes effets.

L'attribution dans les spectres électroniques des bandes d'absorption n'a pas été envisagée. On peut remarquer toutefois que les protolyses s'accompagnent de déplacements vers les basses énergies des transitions électroniques dans la région 450-530 nm (Tableau 2).

Les fréquences de vibration  $\nu_{\text{NO}}$  permettent de prévoir la non réactivité du nitrosyle avec les nucléophiles. En particulier, l'interconversion nitrosyle-nitrite par action des ions  $\text{OH}^-$  ne doit pas être possible: tous les essais réalisés même à pH très élevé, corroborent parfaitement cette prévision.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. SYNTHESSES DES PRODUITS ISOLES

Les résultats analytiques concernent des produits portés à l'étuve à 120°C.

I.1.  $Ba_2RuNO(ba)_2Cl_3 \cdot 6H_2O$

200 mg de  $K_2RuNOCl_5$  et 8,5 g d'acide barbiturique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et la solution est maintenue à 60°C pendant 24 h. à l'abri des radiations lumineuses. Elle est ensuite refroidie à température ambiante et amenée à pH 10 par addition rapide d'hydroxyde de sodium. Une quantité calculée de nitrate de baryum est alors introduite dans la solution et provoque la précipitation immédiate d'un produit floconneux bleu. Le filtrat reste toutefois très coloré. Le précipité est recueilli sur filtre, lavé abondamment à l'eau froide puis séché sur anhydride phosphorique. (Rendement ~ 15%).

		Ru %	C %	N %	Cl %	Ba %
$Ba_2RuNO(ba)_2Cl_3 \cdot 6H_2O$	Calc	13,2	12,6	9,2	13,9	35,9
M = 763,5 g	Exp	13,1	12,7	9,1	14,05	35,6

I.2.  $Ba_{3,5}RuNO(ba)_5 \cdot nH_2O$

1 g de  $K_2RuNOCl_5$  et 2,12 g d'acide barbiturique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et abandonnés à température ambiante pendant plusieurs jours à la lumière naturelle.

La solution prend alors une intense coloration brune. Amenée à pH 10 par addition rapide d'hydroxyde de sodium, elle vire alors au bleu et l'addition d'une solution saturée de nitrate de baryum provoque l'apparition immédiate d'un produit floconneux bleu; la solution surnageante est complètement décolorée.

Le précipité est recueilli sur filtre, lavé abondamment à l'eau froide puis séché sur anhydride phosphorique (Rendement 99%).

		Ru %	C %	N %	Ba %
$Ba_{3,5}RuNO(ba)_5$	Calc	8,1	19,4	12,4	38,7
M = 1240 g	Exp	8,05	19,2	12,1	39,2

## II. MESURE DES EQUILIBRES ACIDOBASIQUES

- 16 mg de  $Ba_2RuNO(ba)_2Cl_3$  sont introduits dans  $100\text{ cm}^3$  d'une solution dégazée contenant  $KNO_3$  0,2 M et 270 mg d'acide barbiturique. Cette solution est placée dans un vase réactionnel thermostaté à  $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  maintenu à l'obscurité totale sous atmosphère d'argon. L'évolution des spectres d'absorption U.V. Visible est suivie en fonction de l'introduction d'une solution de soude 0,1 M. Une micropompe assure la circulation de la solution du vase réactionnel à la cellule de mesure spectrophotométrique.

-  $10\text{ cm}^3$  d'une solution de  $Na_7RuNO(ba)_5$  ( $0,0018\text{ mole l}^{-1}$ ) obtenue par double décomposition de  $Ba_{3,5}RuNO(ba)_5$  avec  $Na_2SO_4$  sont introduits dans  $100\text{ cm}^3$  d'une solution dégazée de  $KNO_3$  0,2 M. L'évolution des spectres U.V. Visible est suivie en fonction de l'addition d'une solution d'acide nitrique 0,1 M.

B. REACTIONS DE L'ACIDE BARBITURIQUE SUR  
L'HYDROXOTETRANITRONITROSYLRUTHENATE (2-)

Nous avons signalé au chapitre I que le meilleur mode d'obtention du trisdihydrogénovioloruthénate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  consistait à faire réagir l'acide barbiturique sur l'hydroxotétranitronitrosylruthénate, nous pouvons maintenant, à la lumière des résultats obtenus dans les chapitres précédents, identifier les composés intermédiaires formés et proposer une interprétation des processus réactionnels. Il nous faut bien évidemment tenir compte de la réaction de l'acide barbiturique (et de ses dérivés substitués en 1, 3) sur l'acide nitreux qui conduit à l'acide violurique (et à ses dérivés substitués) (24, 25).

I. STOECHIOMETRIE ET SYNTHESSES

L'addition de quantités croissantes d'acide barbiturique à une quantité constante de  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  est suivie par spectrophotométrie après 10 heures de réaction à 40°C (Fig. 3).

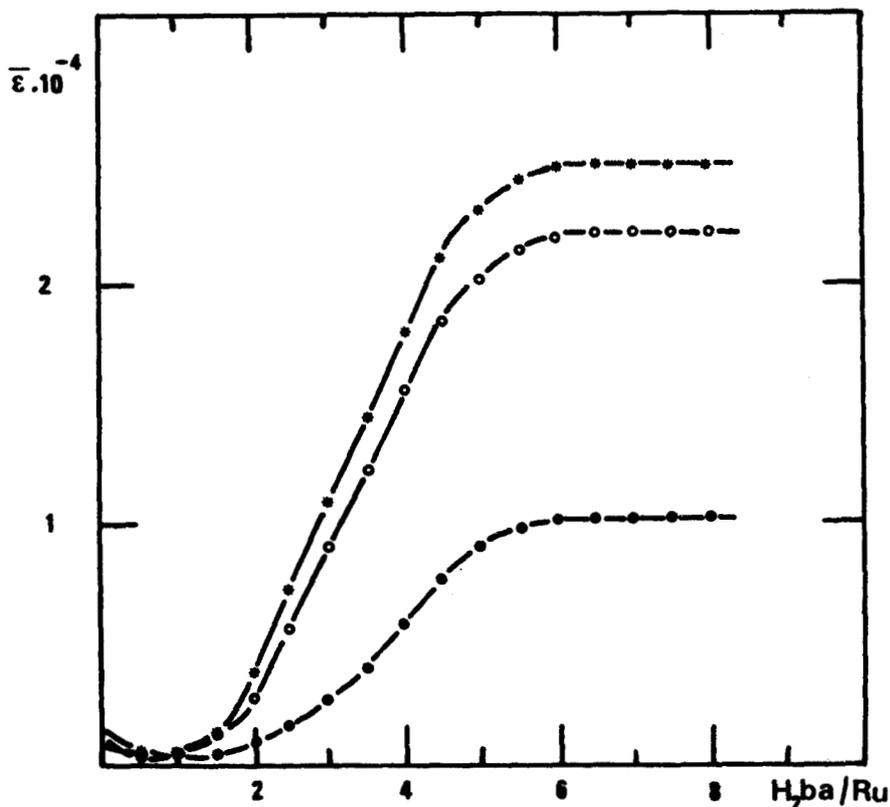


Figure 3: Action de  $\text{H}_2\text{ba}$  sur  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$   $C_T = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}$ ,  $\text{KNO}_3 : 0,5 \text{ mole l}^{-1}$

\*  $\bar{\epsilon}(495\text{nm}) = f(\text{H}_2\text{ba}/\text{Ru})$ ;    ●  $\bar{\epsilon}(460\text{nm})$ ;    ●  $\bar{\epsilon}(420\text{nm})$

Au pH expérimental (voisin de 3), la réaction peut être considérée comme totale pour un rapport acide barbiturique introduit sur ruthénium initial égal à 5. Toutefois, le composé résultant, qui peut être isolé à l'état solide dans ces conditions opératoires, a été identifié comme étant le  $\text{cis Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  et ne possède donc que trois cycles pyrimidines par atome métallique.

L'étude spectrophotométrique de l'addition de quantités croissantes de  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  à une quantité constante d'acide barbiturique (Fig. 4) met en évidence l'existence de deux composés intermédiaires. Le premier prédomine pour un rapport  $\text{Ru}/\text{H}_2\text{ba}$  voisin de 0,5 et se manifeste par sa faible solubilité: l'analyse chimique permet de lui attribuer la formule  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOOH}$ . Le second, présent en solution pour des rapports  $\text{Ru}/\text{H}_2\text{ba}$  supérieurs à 1 ne présente qu'un ligand dihydrogénoviolurate par atome de ruthénium et répond à la formule  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{NO}_2)_2\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$ .

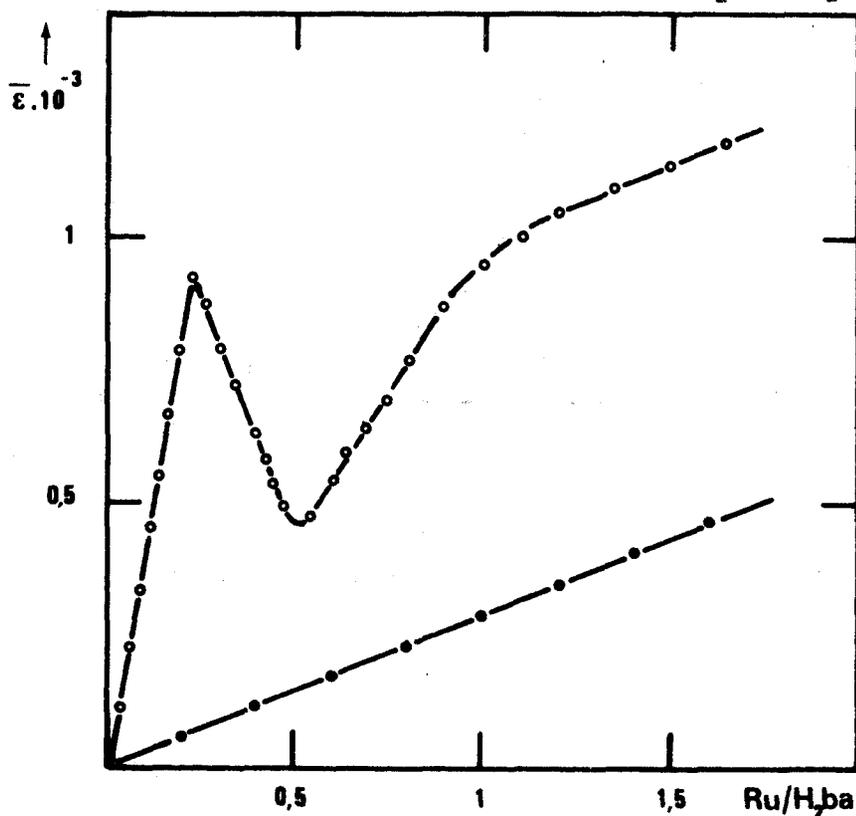
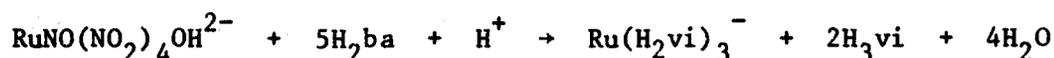


Figure 4: Action de  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  sur  $\text{H}_2\text{ba}$

- $|\text{H}_2\text{ba}| = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$ ;  $\text{KNO}_3 = 0,5 \text{ mole l}^{-1}$ ;  $\lambda = 300 \text{ nm}$
- $|\text{H}_2\text{ba}| = 0$  (addition de  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  à la solution support).

Ces résultats indiquent clairement que nous ne sommes pas ici en présence de simples réactions de substitution comme celles observées dans les réactions de l'acide barbiturique sur  $\text{RuNOCl}_5^{2-}$ : il faut postuler l'existence de réactions des ions barbiturates sur les ions nitrites libres ou inclus dans la sphère de coordination des ions métalliques. La stoechiométrie globale peut s'écrire:



Le pH réactionnel est un autre paramètre important de la réaction dont l'influence peut être évaluée par spectrophotométrie: le graphe  $\bar{\epsilon}_{495} = f(\text{pH})$  (Fig. 5) représente l'avancement de la réaction après 24 heures à 40°C pour des mélanges  $\text{H}_2\text{ba}/\text{Ru} = 100$ .

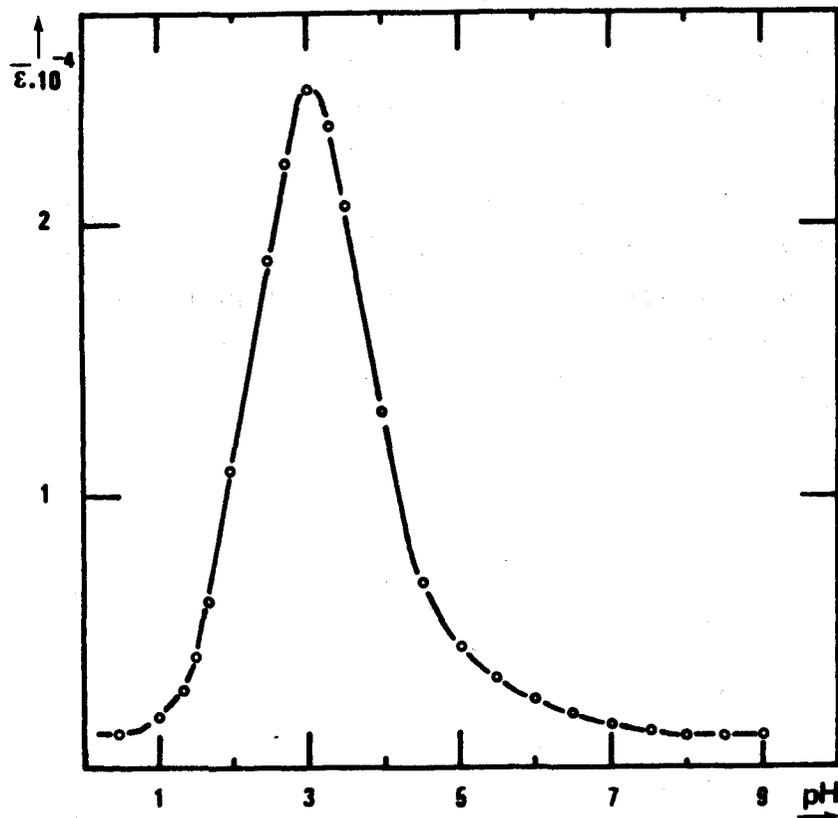


Figure 5: Avancement de la réaction en fonction du pH

$$\lambda = 495 \text{ nm}; C_T = 3 \cdot 10^{-4} \text{ molel}^{-1}; \text{KNO}_3 = 0,5 \text{ molel}^{-1}$$

En milieu très acide, la réaction est très lente et devient nulle pour  $\text{pH} = 0$ . Dans de telles solutions, n'existent que l'acide barbiturique et les produits d'aquation de l'hydroxotétranitronitrosylruthénate. A pH supérieur à 7, les solutions ne présentent aucune évolution et ne contiennent que des ions barbiturates et  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$ . Aux pH intermédiaires, le spectre de la solution est caractéristique du trischélate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  et de ses produits de protolyse. Le pH réactionnel le plus favorable est voisin de 3.

## II. PROPRIETES DES COMPOSES FORMES

### II.1. Spectroscopie vibrationnelle

La comparaison des spectres IR des composés  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NO}(\text{OH})$  et

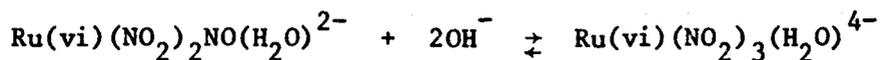
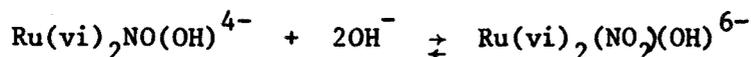
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{NO}_2)_2\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$  (Tableau 3) avec ceux des produits étudiés dans les chapitres I et II confirme bien qu'ils possèdent tous un chélate dihydrogénéviolurate au moins à l'exclusion de tout ligand barbiturate. Les absorptions caractéristiques du nitrosyle coordonné sont présentes à  $1900\text{ cm}^{-1}$  pour chacun des composés, la vibration de déformation  $\delta(\text{O} - \text{N} - \text{O})$  caractéristique d'un groupement nitro étant observable à  $820\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{NO}_2)_2\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$  et la vibration d'élongation  $\nu(\text{OH})$  à  $3640\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{RuNO}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{OH}$ .

Tableau 3: Absorptions caractéristiques ( $\text{cm}^{-1}$ ) des composés isolés lors de la réaction entre  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{ba}$

Composé	$\nu\text{NO}$	$\nu\text{C}_2 = \text{O}$	$\nu\text{C}_4 = \text{O}$	$\nu\text{C}_6 = \text{O}$	$\nu\text{OH}$	$\delta(\text{O} - \text{N} - \text{O})$
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{NO}_2)_2\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$	1900	1720	large	1515		820
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NO}(\text{OH})$	1900	1740	1690	1510	3640	
$\text{NaRu}(\text{H}_2\text{vi})_3$		1735	1681	1505		

## II.2. Protolyse et interconversion nitrosyle nitrite

La protolyse de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  par l'intermédiaire des protons des sites  $\text{N}_1$  et  $\text{N}_3$  a été étudiée au chapitre I. Les réactions de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NO}(\text{OH})$  et  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})(\text{NO}_2)_2\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$  relève d'un processus analogue à celui de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  traité au paragraphe III A: l'addition supplémentaire d'ions hydroxydes provoque une interconversion nitrosyle-nitrite pour chacun des composés.



$\text{Ru}(\text{vi})_2(\text{NO}_2)(\text{OH})^{6-}$  et  $\text{Ru}(\text{vi})(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})^{4-}$  ont pu être isolés à l'état de sels de baryum et leurs spectres IR ne présentent plus la vibration caractéristique du nitrosyle.

## III. CINÉTIQUE

La cinétique de la réaction de l'acide barbiturique sur l'hydroxotétranitronitrosylruthénate a été étudiée par spectrophotométrie en milieu  $\text{KNO}_3$  (0,5 mole  $\ell^{-1}$ ), milieu proche par sa nature des effluents radioactifs. Pour limiter quelque peu les difficultés d'interprétation, la longueur d'onde de mesure a été choisie

de telle sorte que les complexes nitrosyles n'absorbent pas: ceci est réalisé à 495 nm, maximum d'absorption de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ . Le détail des conditions opératoires est donné dans l'annexe expérimentale.

L'analyse numérique des variations de la densité optique en fonction du temps permet d'exploiter les mesures à moins de 1% près et pour 85% de la réaction par une expression du type

$$\bar{\epsilon} = I_I \exp(-k_I^{\text{obs}} t) + I_{II} \exp(-k_{II}^{\text{obs}} t)$$

Les constantes observées et les conditions expérimentales sont répertoriées au tableau 4.

Tableau 4: Vitesses de réaction de  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  avec  $\text{H}_2\text{ba}$   
 $C_T = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ;  $\text{KNO}_3: 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$  ;  $B_T$ : concentration en acide barbiturique sous toutes ses formes

pH	$B_T \text{ mole.l}^{-1}$	$k_I^{\text{obs}} \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{II}^{\text{obs}} \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
2,76	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,3	4,1
2,79	$5 \cdot 10^{-2}$	4,2	3,1
3,60	$3 \cdot 10^{-2}$	2,6	3,03
3,87	$3 \cdot 10^{-2}$	2,3	2,9
4,09	$3 \cdot 10^{-2}$	1,8	2,9
4,29	$3 \cdot 10^{-2}$	1,6	2,9
4,54	$3 \cdot 10^{-2}$	0,4	2,9

Il subsiste néanmoins, en début de réaction, une période d'induction qui ne peut être expliquée simplement par l'équation cinétique ci-dessus et qui doit donc répondre à un mécanisme complexe. Un certain nombre de considérations qualitatives et semi quantitatives permettent toutefois de formuler des hypothèses raisonnables:

a) la période d'induction est fortement réduite lorsque les essais cinétiques sont effectués en présence d'un excès d'acide violurique: ceci implique l'intervention, dans cette période, de réactions de formation des ions  $\text{H}_2\text{vi}^-$  et de substitution de coordinats par l'acide violurique créé.

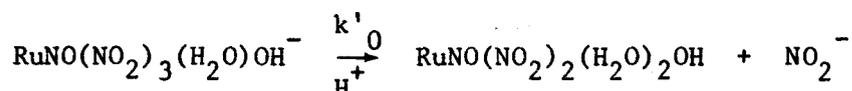
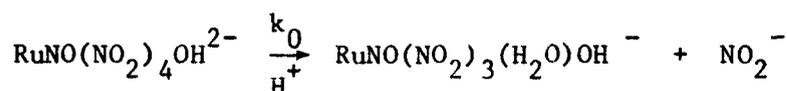
b) l'action des ions hydrogénoviolurates seuls sur  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  ne conduit au trischélate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  qu'en présence d'hydroxylamine (qui, nous l'avons vu au chapitre III, attaque le nitrosyle coordonné).  $\text{H}_2\text{vi}^-$  ne peut donc avoir qu'un rôle substituant et non un rôle réactant.

c) l'excès d'acide violurique n'affecte que très peu les valeurs des constantes  $k_I^{obs}$  et  $k_{II}^{obs}$  pour un même pH et une même concentration totale en acide barbiturique et ne doit donc pas intervenir dans les étapes cinétiques exploitées.

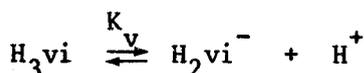
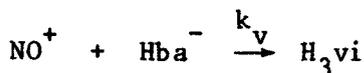
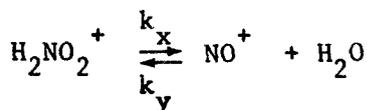
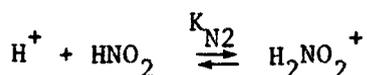
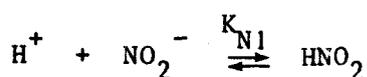
d) l'acide barbiturique n'a pas d'action décelable sur  $RuNO(NO_2)_2(H_2O)_2OH$  (hydroxo-dinitro-diaquonitrosylruthénium) qui est pourtant la forme thermodynamiquement stable des nitrocomplexes au pH réactionnel (28). L'acide barbiturique ne peut donc réagir sur les nitrites coordonnés, ni jouer le rôle de substituant direct dans ce cas. Il est à noter que l'addition de nitrite de sodium initie la réaction qui se développe alors suivant une allure normale.

Ces faits, ainsi que l'isolement des intermédiaires  $Ru(H_2vi)(NO_2)_2NO(H_2O)$  et  $Ru(H_2vi)_2NOOH$ , suggèrent pour la phase initiale de la réaction un schéma logique:

- Aqutation acide de  $RuNO(NO_2)_4OH^{2-}$  (28):



- Formation d'acide violurique en dehors de la sphère de coordination de Ru



- Introduction des ions violurates dans la sphère de coordination:

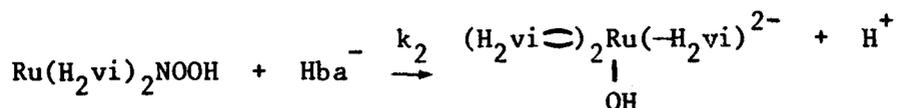


par substitution de deux molécules d'eau puis:



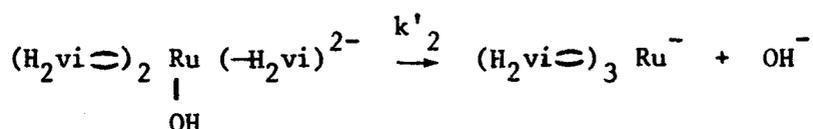
par déplacement des deux groupes nitro, déplacement facilité par la consommation de ceux-ci par l'acide barbiturique présent en solution suivant le processus déjà décrit.

A ce moment l'attaque du nitrosyle coordonné peut se produire suivant un mécanisme semblable à celui décrit dans le cas de l'attaque de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOCl}$  par l'acide barbiturique et les variations de  $K_I^{\text{obs}}$  avec le pH traduisent les différences de réactivité des espèces protolysées de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOOH}$ . Le fait que  $K_I^{\text{obs}}$  soit proportionnel à  $B_T$  semble confirmer cette hypothèse:



Il n'est pas exclus que  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{vi})(\text{H}_2\text{O})$  participe aussi à une réaction de ce type, sans que l'on puisse apporter des preuves confirmant ou infirmant cette possibilité.

Enfin, l'étape réactionnelle correspondant à  $k_{II}^{\text{obs}}$  est indépendante du pH comme de  $B_T$ : elle consiste vraisemblablement en un réarrangement du complexe intermédiaire avec expulsion de l'hydroxyle et fermeture du troisième cycle chélate



## DISCUSSION

En définissant les concentrations des espèces présentes:

$$C_0 = |\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}|$$

$$C'_0 = |\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-|$$

$$C''_0 = |\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}|$$

$$C_1 = \sum |\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{vi})\text{H}_2\text{O}|$$

$$C'_1 = \sum |\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2\text{NOOH}|$$

$$C_2 = \sum |\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3\text{OH}^{2-}|$$

$$C_3 = \sum |\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-|$$

$$N = \sum |\text{NO}_2^-|$$

les sommes étant effectuées sur toutes les espèces protolysées

et en appliquant certaines simplifications, il vient:

$$\frac{dC''_0}{dt} = k_0 C_0 |H^+| - k_I |H_2vi^-| C''_0 \quad (\text{état stationnaire pour } C''_0)$$

$$|NO^+| = \frac{k_x}{k_y K_{N2}} |H^+| N \quad (\text{état stationnaire pour } NO^+)$$

$$\frac{d|H_2vi^-|}{dt} = \frac{1 + |H^+|/K_V}{1 + |H^+|/K_A} |NO^+| B_T - k_I |H_2vi^-| C''_0 - k'_I |H_2vi^-| C_1$$

$$\frac{dN}{dt} = k_0 C_0 |H^+| + k'_0 C'_0 |H^+| + 2k'_1 |H_2vi^-| C_1$$

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 |H_2vi^-| C''_0 - k'_1 |H_2vi^-| C_1 \quad \text{mécanisme du type } S_N1 \text{ limite pour les} \\ \text{substitutions de } H_2O \text{ et } NO_2^-$$

$$\frac{dC'_1}{dt} = k'_1 |H_2vi^-| C_1 - k_2 B_T C'_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_2 B_T C'_1 - k'_2 C_2$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k'_2 C_2$$

Seules les espèces  $C_2$  et  $C_3$  absorbant à 495 nm, le coefficient d'absorption molaire moyen mesuré  $\bar{\epsilon}$  est proportionnel à  $\epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3$ . Il est évident que le système d'équations différentielles est beaucoup trop complexe pour être résolu et que l'on ne peut expliciter la cinétique sous une forme simple du type  $\sum I_n \exp(-k_n^{obs} t)$ .

Toutefois, pour les deux dernières étapes, la similitude des variations de  $k_I^{obs}$  et  $k_{II}^{obs}$  avec celles relevées au chapitre III C (action de l'acide barbiturique sur  $Ru(H_2vi)_2NOCl$ ) nous encourage à penser que le schéma réactionnel proposé est fort vraisemblable et que les conclusions émises s'appliquent aussi dans ce cas:

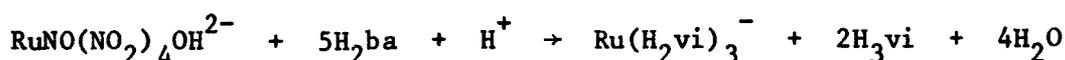
- l'espèce réactive sur le nitrosyle est  $Hba^-$ ; il est donc nécessaire que le pH réactionnel soit assez élevé pour que la concentration de cette espèce soit suffisante.

- l'affaiblissement de la vitesse de réaction à pH élevé est imputable à la diminution de réactivité due à la protolyse des  $H_2vi^-$  coordonnés mais aussi au ralentissement des réactions d'aquation initiales de  $RuNO(NO_2)_4OH^{2-}$ .

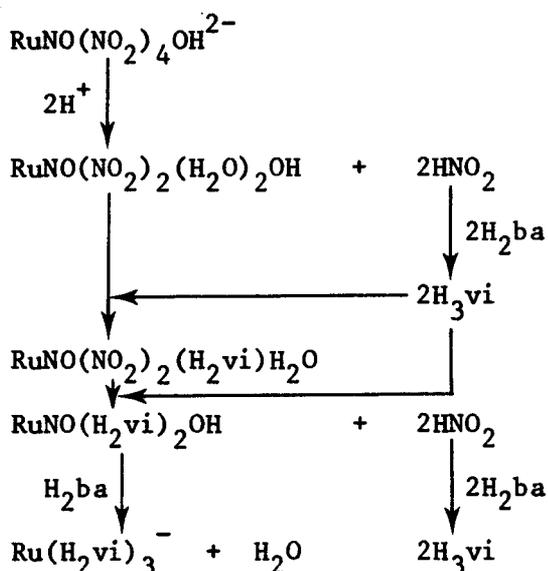
Enfin, on peut remarquer que l'acide barbiturique ne réagit pas sur le nitrosyle de  $RuNO(NO_2)_4OH^{2-}$  ni directement sur celui de  $RuNO(NO_2)_2(H_2O)_2OH$  bien que les fréquences  $\nu_{NO}$  de ces composés soient supérieures à la limite fixée par BOTTOMLEY et Coll. (respectivement  $1873 \text{ cm}^{-1}$  et  $1905 \text{ cm}^{-1}$ ). Il est donc évident que

ce critère de réactivité, s'il semble bien être une condition nécessaire, n'est pas une condition suffisante à l'existence d'une réaction d'attaque sur un nitrosyle coordonné: là encore, c'est la sphère de coordination dans son ensemble qui est à considérer avec toutes ses propriétés (effets stériques, effets de charge, délocalisations des électrons...).

En conclusion, l'équation globale établie lors de l'étude stoechiométrique:



peut être représentée par la série de processus schématisés ci-dessous



#### IV. APPLICATION: INFLUENCE DE L'ACIDE BARBITURIQUE SUR L'EXTRACTIBILITE DU RUTHENIUM PAR LE T B P.

L'étude de l'extraction du ruthénium par le TBP à 30% dans les hydrocarbures après traitement par l'acide barbiturique conclut à une très forte diminution de l'extractibilité de cet élément et par conséquent à l'amélioration de la décontamination des effluents radioactifs du premier cycle du procédé PUREX (26).

La connaissance de la nature et des propriétés des produits résultant de cette réaction permet d'apporter une explication à ce comportement. A la sortie des dissolveurs et des évaporateurs le ruthénium se présente en effet sous forme d'une solution contenant surtout des nitrato et des nitrocomplexes de Ru - NO. Leur traitement direct par une solution de TBP conduit à la formation d'espèces complexes non chargées du type  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$  et  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{TBP})_2$  facilement extractibles.

Si la solution est traitée par l'acide barbiturique avant extraction, les équilibres préexistants entre les nitrato et les nitrocomplexes (27) sont déplacés par réaction des nitrocomplexes avec  $H_2ba$  et formation du composé anionique  $Ru(H_2vi)_3^-$ . Celui-ci, étudié au chapitre I, peut être considéré comme un complexe inerte. Le contact ultérieur avec une solution de TBP ne permet donc plus la formation d'espèces non chargées contenant un ligand TBP coordonné et susceptibles de passer en phase organique.

La réaction de l'acide nitreux sur la solution traitée par l'acide barbiturique est également mentionnée (27) et conduit au passage en phase solvant d'une partie du ruthénium. Cette réaction étudiée au chapitre II conduit en effet à la formation de composés du type  $RuNO(H_2vi)_3$  ou  $Ru(H_2vi)_2NOOH$ . Ces espèces non chargées sont alors susceptibles de passer en phase organique et de gêner la décontamination des effluents.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATION DES COMPOSES ISOLES

I.1.  $Ba_{0,5}Ru(H_2vi)_3$

Le mode de synthèse a été décrit dans le chapitre I

I.2.  $Ru(H_2vi)_2NOOH$

500 mg de  $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$  ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  mole) et 425 mg d'acide barbiturique ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  mole) sont ajoutés à 20 cm<sup>3</sup> d'eau dégazée. Le vase réactionnel est maintenu pendant 24 heures à 40°C à l'obscurité et agité constamment. Un dépôt floconneux jaune ocre apparaît lentement et décante de la solution rougeâtre. Ce précipité est filtré, lavé avec un minimum d'eau glacée et séché sous vide sur anhydride phosphorique. Rendement: 355 mg de  $Ru(H_2vi)_2NOOH$  (60%).

		Ru %	C %	N %	Na %
$Ru(H_2vi)_2NOOH$	Calc	21,9	20,9	21,3	0
M = 460 g	Exp	21,6	20,5	20,9	~ 0

I.3.  $Ru(H_2vi)NO(NO_2)_2(H_2O)$

500 mg de  $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$  ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  mole) et 200 mg d'acide barbiturique ( $1,18 \cdot 10^{-3}$  mole) sont additionnés à un minimum d'eau dégazée. Après 24 heures à 40°C et à l'obscurité la solution est limpide. L'addition d'un excès d'acétone fait précipiter un composé jaune qui est séparé sur filtre, lavé abondamment à l'acétone et séché sous vide sur anhydride phosphorique. Rendement: 198 mg de  $Ru(H_2vi)NO(NO_2)_2(H_2O)$  (40%).

		Ru %	C %	N %
$Ru(H_2vi)NO(NO_2)_2(H_2O)$	Calc	25,4	12,1	21,1
M = 397 g	Exp	25,1	12	21,4

I.4.  $Ba_3Ru(vi)_2NO_2OH$

100 mg de  $Ru(H_2vi)_2NOOH$  sont mis en suspension dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau dégazée. Un excès de soude "solubilise" le composé avec formation d'une solution

rouge foncé. L'addition d'une solution saturée de  $BaCl_2$  provoque la précipitation d'un composé rouge brique qui est séparé par filtration et séché sous vide sur anhydride phosphorique. La composition correspond à  $Ba_3Ru(vi)_2NO_2OH$

		Ru %	C %	N %	Ba %
$Ba_3Ru(vi)_2NO_2OH$	Calc	11,4	10,9	11	46,5
$M = 883 \text{ g}$	Exp	11,2	11,1	11,2	48,2

### I.5. $Ba_2Ru(vi)(NO_2)_3H_2O$

100 mg de  $Ru(H_2vi)(NO_2)_3H_2O$  sont dissous dans  $10 \text{ cm}^3$  d'eau dégazée. Un excès de soude développe une coloration rouge foncé. L'addition d'une solution saturée de  $BaCl_2$  entraîne la formation d'un composé rouge qui est séparé par filtration et séché sous vide sur anhydride phosphorique. Sa composition correspond à  $Ba_2Ru(vi)(NO_2)_3H_2O$

		Ru %	C %	N %	Ba %
$Ba_2Ru(vi)(NO_2)_3H_2O$	Calc	14,7	7	12,3	40
$M = 685 \text{ g}$	Exp	14,8	7,1	12,5	41

## II. PREPARATION DES SOLUTIONS

### II.1. Stoechiométrie

Des solutions de  $RuNO(NO_2)_4OH^{2-}$  et de  $H_2ba$  sont mélangées de façon à maintenir dans tous les essais la concentration en ruthénium ( $C_T = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}$ ) fixe et à faire varier  $B_T$  de telle sorte que le rapport  $B_T/C_T$  varie de 0 à 10. Le pH est fixé à 3 par addition de soude ou de  $HNO_3$  concentré et vérification au moyen d'une miniélectrode combinée. Après réaction à  $40^\circ C$  pendant 24 heures les pH sont réajustés et les mesures spectrophotométriques sont effectuées à  $25^\circ C$ . Le même mode opératoire est utilisé pour les essais expérimentaux à  $B_T$  constant et  $C_T$  variable.

### II.2. Cinétique

Une solution aqueuse de  $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$  est mélangée à une solution fraîchement préparée contenant un électrolyte support  $KNO_3$   $0,5 \text{ mole l}^{-1}$  et  $H_2ba$ . Le pH est ajusté par addition de soude ou de  $HNO_3$  concentré. Une micropompe assure la circulation de la solution du vase réactionnel à la cellule de mesure spectrophotométrique. La densité optique est mesurée à  $495 \text{ nm}$  et un thermostat à régulation

maintient la température constante à  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  dans le vase réactionnel sous atmosphère d'argon. Le pH est contrôlé tout au long de la réaction: sa valeur reste constante à 0,01 unité près. Dans tous les cas les mesures ont été réalisées jusqu'à un taux de réaction supérieur à 95 %.

### III. TRAITEMENT DES COURBES CINÉTIQUES

Dans toutes les expériences la concentration totale en acide barbiturique  $B_T$  est très excédentaire par rapport à celle du ruthénium  $C_T$  et peut donc être considérée comme constante pendant la durée des réactions. Ceci entraîne une dégénérescence de l'ordre de réaction par rapport à ce réactif.

Si l'ensemble des réactions peut être représenté par une série de réactions de pseudo ordre 1 (équilibrées ou non) le coefficient d'absorption molaire moyen s'écrit:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^n I_i \exp -k_i^{obs} t$$

En définissant:

$$\bar{\epsilon}_{495\text{nm}} = \frac{d}{C_T \ell}$$

$\epsilon_{\infty}$ : valeur prise par  $\bar{\epsilon}$  après un temps "infini"

$d$ : densité optique mesurée dans une cellule d'épaisseur  $\ell$

$C_T$ : concentration analytique en ruthénium

$B_T$ : concentration analytique en acide barbiturique

$k_i^{obs}$ : constante de vitesse observée de l'étape  $i$

$I_i$ : constante fonction des coefficients molaires d'absorption

On porte  $\text{Log}(\epsilon_{\infty} - \bar{\epsilon})$  en fonction de  $t$ . Pour des temps élevés

$$\text{Log}(\epsilon_{\infty} - \bar{\epsilon}) \sim -k_n^{obs} t + \text{Log}|-I_n|$$

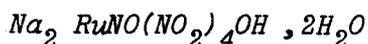
puis

$$\text{Log}(\epsilon_{\infty} - \bar{\epsilon} + I_n \exp|-k_n^{obs} t|) \sim -k_{n-1}^{obs} + \text{Log}|-I_{n-1}| \text{ etc...}$$

et ce jusqu'à ce que tous les points expérimentaux aient été utilisés. Hormis une période d'induction, 85 % des points expérimentaux sont exploités avec deux étapes correspondant à  $k_{II}^{obs}$  et  $k_I^{obs}$ .

## REACTIFS

### I. PREPARATION DE L'HYDROXOTETRANITRONITROSYLRUTHENATE DE SODIUM DIHYDRATE:



Le produit de départ utilisé est le ruthénium métal en poudre finement divisée. La première partie de la synthèse consiste en l'oxydation du métal jusqu'à son degré d'oxydation maximum: le tétroxyde  $\text{RuO}_4$ . De nombreuses méthodes de préparation de  $\text{RuO}_4$  ont été proposées. Elles consistent en l'oxydation du métal soit directement par l'oxygène à 1000°C (1) soit en milieu basique par le chlore et les hypochlorites (2) soit en milieu acide par le bromate de sodium (3), le chlorate de sodium (4), le permanganate de potassium (5) ou le bismuthate de sodium (6).

Nous avons choisi une méthode d'oxydation à chaud en milieu basique (soude 4N) par le persulfate de potassium (7) conduisant à une solution contenant un mélange de ruthénate  $\text{RuO}_4^{2-}$  et perruthénate  $\text{RuO}_4^-$ . Le tétroxyde est obtenu par oxydation par le persulfate de potassium en milieu acide de cette solution et distillation (8). Il est recueilli dans l'acide chlorhydrique 6M et la solution obtenue, additionnée d'acide nitrique concentré, est maintenue à l'ébullition à reflux pendant plusieurs heures. On procède ensuite à des additions successives d'acide chlorhydrique et on maintient à l'ébullition jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses. La solution d'une coloration rouge groseille contient un mélange des chloronitrosyle complexes  $\text{RuNOCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}^{(3-n)+}$ ; elle est alors neutralisée jusqu'à pH 7 et additionnée de  $\text{NaNO}_2$  jusqu'à obtention d'une coloration orangée. Après maintien à 80°C pendant une heure elle est refroidie puis évaporée sous vide jusqu'à siccité.

L'extraction du composé de la masse cristalline se fait par lavages à l'acétone qui permettent l'élimination de  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaNO}_2$  inhérents à la préparation.  $\text{Na}_2 \text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est alors recristallisé dans l'eau; il se présente sous forme d'aiguilles jaune orangé et peut perdre facilement une molécule d'eau pour donner le composé monohydraté.

$\text{Na}_2 \text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique (9) et son spectre d'absorption dans l'infrarouge est parfaitement connu (10, 11). Ses solutions aqueuses sont stables et son spectre électronique ne présente pas de maximum d'absorption entre 1100 nm et 200 nm.

Une fois isolé  $\text{Na}_2 \text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \text{OH}$  est totalement déshydraté par passage à l'étuve à 150°C afin d'éviter une évolution lente des espèces hydratées.

## II. PREPARATION DU PENTACHLORONITROSYLRUTHENATE DE POTASSIUM: $K_2RuNOCl_5$

La solution rouge de chloronitrosyle complexes est concentrée sous vide en présence de soude caustique puis additionnée d'une solution saturée de chlorure de potassium.  $K_2RuNOCl_5$  précipite immédiatement sous forme d'une poudre microcristalline de couleur rouge violacé. Le produit est recristallisé dans l'eau.

$K_2RuNOCl_5$  est stable à l'état solide. Il cristallise dans le système orthorhombique (12) et son spectre d'absorption dans l'infrarouge est parfaitement connu (11, 12). Ses solutions aqueuses sont stables à froid et à l'abri de la lumière. Son spectre électronique en solution aqueuse présente un maximum d'absorption à 515 nm et un minimum à 445 nm.

## III. PRODUITS COMMERCIAUX

L'acide 1,3 diméthylbarbiturique utilisé est un produit FLUKA de pureté garantie supérieure à 99%.

L'acide barbiturique et le dicyanométhane sont des produits MERCK de pureté garantie supérieure à 99%.

L'acétylacétone, la 5,5 diméthyl 1,3 cyclohexane dione et le nitrométhane sont des produits PROLABO de pureté garantie supérieure à 99%.

Les divers réactifs utilisés sont tous de pureté garantie.

## ANALYSES

### I. DOSAGE DU RUTHENIUM

Les principales données bibliographiques concernant la chimie analytique du ruthénium sont répertoriées dans l'ouvrage de T.D. AVTOKRATOVA (13). Un grand nombre de méthodes y sont proposées pour le dosage de cet élément. Nous avons choisi une méthode originale mise au point au laboratoire: la détermination spectrophotométrique sous forme de mélange ruthénate perruthénate à deux longueurs d'onde (14).

Le spectre d'absorption du ruthénate présente un maximum large à 465 nm et un épaulement à 385 nm. Le perruthénate présente un maximum étroit à 385 nm. Le

mélange des deux formes présente un point isobestique à 414 nm.

La densité optique de la solution mesurée à 465 nm et 385 nm permet d'obtenir les proportions respectives en ruthénate et perruthénate à partir du rapport  $\alpha$  défini par  $\alpha = d_{465\text{nm}}/d_{385\text{nm}}$ . Les concentrations en ruthénate, perruthénate et ruthénium total sont obtenues à partir des coefficients d'absorption molaires apparents à 465 nm et 385 nm. (Des courbes d'étalonnage  $\alpha = f(\text{fraction molaire en ruthénate})$  d'une part et  $\epsilon_{\text{apparent}} = f(\text{fraction molaire en ruthénate})$  d'autre part étant préalablement établies).

La plupart des composés préparés sont très difficilement solubles en milieu basique et la méthode d'attaque classique soude persulfate de potassium conduisant au mélange ruthénate perruthénate est donc mal adaptée. Nous avons dû mettre au point une méthode d'attaque plus appropriée.

L'acide perchlorique concentré et chaud oxyde le ruthénium à son degré d'oxydation maximum (tétroxyde). Celui-ci, très volatil, peut être entraîné par un courant gazeux jusqu'à des pièges contenant de la soude 4N. L'appareil utilisé doit être entièrement en verre. Il faut veiller à maintenir en fin de réaction un courant gazeux important afin d'éviter tout retour de soude concentrée dans  $\text{HClO}_4$ .

Le tétroxyde distillé se réduit spontanément en ruthénate et perruthénate en milieu basique. Toutefois les produits de décomposition de l'acide perchlorique sont entraînés avec le tétroxyde à travers les pièges et génèrent de l'hypochlorite de sodium qui gêne le dosage spectrophotométrique. Il est donc indispensable de réduire ces hypochlorites par de l'eau oxygénée. Celle-ci peut d'ailleurs être introduite en léger excès puisqu'elle réduit ensuite une partie du perruthénate en ruthénate sans affecter le résultat du dosage.

## II. DOSAGE DES AUTRES ELEMENTS

Les microanalyses de C, H, N, Cl, Br, P, Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd ont été effectués par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Tous les métaux ont également été dosés au laboratoire par les méthodes appropriées (15).

## MESURES PHYSIQUES

### I. POTENTIOMETRIE

Les mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un potentiomètre Radiometer type PM 52 par l'intermédiaire de la chaîne de mesure: Electrode de verre / Solution de KCl saturée / Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La standardisation est réalisée à l'aide des tampons HKC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 0,05M (pH = 4,008 à 25°C) et Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 0,01M (pH = 9,180 à 25°C).

### II. SPECTRES ELECTRONIQUES

Les spectres électroniques sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre U.V. Visible JOBIN YVON DF 170 (appareil double faisceau à monochromateur prisme).

### III. SPECTRES INFRAROUGES

Ils ont été effectués au Laboratoire de Chimie de Coordination de l'Université de Strasbourg (Professeur DEHAND).

Dans le domaine 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>, les spectres d'absorption I.R. des composés solides isolés ont été tracés sur un spectromètre BECKMAN IR 12. Les produits sont échantillonnés en pastille de KBr. Dans le domaine 50 à 400 cm<sup>-1</sup>, les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre POLYTEC FIR 30. Les produits sont échantillonnés en pastille de polyéthylène haute densité.

### IV. RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Les diagrammes de poudre des composés cristallisés rencontrés sont réalisés sur une chambre à focalisation NONIUS montée sur un générateur SIEMENS Kristalloflex IV. Le rayonnement utilisé est la radiation K<sub>α</sub> du cuivre  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ . Les échantillons monocristallins ont été étudiés par les méthodes de Laue et de Weissenberg. Les mesures d'intensité de diffraction d'un monocristal de HRu(H<sub>2</sub>vi)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW 1100 utilisant le rayonnement K<sub>α</sub> du molybdène.

### V. R.M.N.

Lorsque les produits présentent des solubilités appréciables dans les

*solvants appropriés, les mesures ont été réalisées sur un spectromètre HITACHI PERKIN ELMER R 24 B. Lorsque les produits sont très peu solubles les mesures ont été effectuées sur un spectromètre BRÜCKER WH 90.*

#### VI. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

*Les mesures ont été effectuées sur les composés solides à l'aide d'une balance METTLER HP 16 sensible au vingtième de milligramme selon la méthode de Faraday.*

#### VII. THERMOGRAVIMETRIE. A.T.D.

*Les mesures ont été effectuées sur une thermobalance ADAMEL type H.46.2 à enregistrement graphique par suiveur de spot. Lorsque les produits ont été obtenus en faible quantité les mesures ont été effectuées sur une électrobalance CAHN RH. Les phénomènes observés sont confirmés par analyse thermique différentielle.*

#### VIII. MASSES MOLAIRES

*Les déterminations ont été réalisées par cryométrie en milieu salin ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).*

1. GUTBIER, WEISSMAN et MAISCH, Z. Anorg. Chem., 96, p.182, (1916)
2. HOWE et MERCER, J. Amer. Chem. Soc., 47, p.2926, (1925)
3. GILCHRIST, Bur. Stand. J. Res., 12, p.283, (1934)
4. MYULLER et KOSTRIKIN, Zhur. Neorg. Kh., 4, p.23, (1959)
5. RUFF et VIDIC, Z. Anorg. Chem., 136, p.49, (1924)
6. STONER, Anal. Chem., 27, p.1186, (1955)
7. VAN DER WIEL, Chem. Wekblad, 48, p.597, (1952)
8. G.NOWOGROCKI, Thèse, Lille, (1967)
9. M.H.MUELLER et S.H.SIMONSEN, US. At. Energy Comm. Anl 6855.1-69, (1964)
10. P.GANS, A.SABATINI et L.SACCONI, Inorg. Chem. 5-11, p.1877, (1966)
11. E.E.MERCER, W.A.ALLISTER et J.R.DURIG, Inorg. Chem. 5-11, p.1881, (1966)
12. T.S.KHODASHOVA, G.B.BOKÛ, Zhur. Strukt. Khim. 1,2, 151-8, (1960)
13. T.D.AUTOKRATOVA, Analiticheskaya Khimiya Ruteniya Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR  
Moscou, (1962)
14. G.NOWOGROCKI, G.TRIDOT, Bull. Soc. Chim., p.684, (1965)
15. G.CHARLOT, Chimie Analytique Quantitative

## RESUME ET CONCLUSIONS

Le présent travail entre dans le cadre des recherches physicochimiques sur les effluents radioactifs, leur traitement et leur évolution. En vue d'une application éventuelle pour la fixation du ruthénium radioactif, l'étude des réactions de l'acide barbiturique avec les nitrocomplexes du ruthéniumnitrosyle a été abordée. Toutefois l'interprétation des mécanismes réactionnels a nécessité l'acquisition préalable d'un certain nombre de résultats fondamentaux.

Tout d'abord ont été effectuées la synthèse et l'étude complète des complexes cétoximes du ruthénium II du type  $\text{Ru}(\text{AA})_3^-$  où  $\text{AA}^-$  représente un ligand bidenté: ion violurate ( $\text{H}_2\text{vi}^-$ ), ion diméthylviolurate ( $\text{dmvi}^-$ ) ou violanurate ( $\text{dmho}^-$ )

L'étude radiocristallographique de  $\text{HRu}(\text{H}_2\text{vi})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  montre que ce composé cristallise dans le groupe monoclinique  $\text{P}_{21}/\text{C}$ . La structure moléculaire de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  est du type trischélate avec coordination par les atomes  $\text{O}_6$  et  $\text{N}_7$  du ligand et un environnement octaédrique de l'atome de ruthénium, les cycles pyrimidine étant pratiquement plans. La voie de synthèse mise en oeuvre conduit sélectivement à l'isomère "cis".

Les attributions principales des fréquences IR et FIR de tous les composés  $\text{Ru}(\text{AA})_3^-$  sont compatibles avec un mode de chélation par l'azote de la fonction oxime et l'oxygène de la fonction carbonyle en  $\alpha$ .

L'étude RMN de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$  démontre que la structure "cis" observée à l'état solide se conserve en solution. Les structures "cis" des trischélates  $\text{Ru}(\text{dmvi})_3^-$  et  $\text{Ru}(\text{dmho})_3^-$  en solution sont également démontrées par RMN et proviennent selon toute vraisemblance de structures "cis" préexistantes à l'état solide.

La spectroscopie électronique des trischélates met en évidence des bandes de transfert de charge du type  $d_{\text{RuII}} \rightarrow \pi^*$  (ligand) ainsi que des transitions internes au ligand du type  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

L'introduction du groupement nitrosyle dans la sphère de coordination des trischélates conduit à la formation de composés du type  $\text{Ru}(\text{AA})_2\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}_2\text{vi}, \text{dmvi}, \dots$ ).

La fréquence élevée de la vibration d'élongation de  $\nu_{NO}$  montre que l'ensemble Ru - N - O est linéaire; dans ces conditions, les spectres RMN sont compatibles avec une position "cis" de X par rapport à NO.

La spectroscopie IR et FIR d'une série de composés homologues  $Ru(AA)_2^{14}NOX$  et  $Ru(AA)_2^{15}NOX$  permet d'en confirmer la structure et montre que pour X =  $H_2vi$  ou  $dmvi$ , ce ligand est monodenté par l'atome d'oxygène  $O_6$  ce qui conserve l'hexacoordination du centre métallique.

La cinétique de nitrosation de  $Ru(H_2vi)_3^-$  permet d'accéder aux mécanismes réactionnels par l'analyse numérique des mesures cinétiques et en se fondant sur la structure des composés isolés. La réaction est du type  $SN_1$  avec formation d'intermédiaires pentacoordonnés possédant selon toute vraisemblance une structure pyramidale à base carrée. La nitrosation, dont l'une des étapes est la formation de  $Ru(H_2vi)_3NO$  est une réaction réversible ce qui explique la décomposition de ce composé par un mécanisme de catalyse acide.

Le pouvoir attracteur d'électron des ligands  $AA^-$  est suffisamment fort pour donner au nitrosyle coordonné un caractère électrophile nettement marqué et tous les complexes nitrosyles synthétisés sont caractérisés par des  $\nu_{NO}$  supérieurs à  $1910\text{ cm}^{-1}$  et pouvant atteindre  $1950\text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs, nettement supérieures au seuil théorique de réactivité ( $1886\text{ cm}^{-1}$ ) défini par BOTTOMLEY et Coll., confèrent au nitrosyle une réactivité toute particulière. Celle-ci a été étudiée avec un grand nombre de nucléophiles:

L'action de  $OH^-$  a tout d'abord permis la mise en évidence des influences réciproques des ligands violurate et nitrosyle dans la sphère de coordination du ruthénium: la présence de NO accroît très fortement l'acidité des coordinats; inversement, la protolyse des coordinats fait décroître le caractère  $NO^+$  du nitrosyle coordonné. L'étape finale est une interconversion nitrosyle-nitrite: dans les complexes nitro formés, la spectroscopie vibrationnelle a montré que l'ion  $NO_2^-$  est lié par l'azote au métal.

Les réactions avec  $N_3^-$  et  $NH_2OH$  permettent l'élimination du nitrosyle et la fixation d'une molécule de solvant. Celle-ci, très labile, peut être facilement substituée par un ligand que l'on désire faire entrer dans la sphère de coordination: cette méthode doit se révéler précieuse pour la synthèse de nouveaux complexes.

Une autre voie de synthèse intéressante est l'action des corps à "méthylène actif" sur le nitrosyle: elle a été étudiée du point de vue cinétique dans la réaction de l'acide barbiturique sur  $Ru(H_2vi)_2NOCl$ . Celle-ci conduit à la formation d'une oxime, le carbonyle en  $\alpha$  se chélatant à l'atome métallique avec

expulsion du  $\text{Cl}^-$  et formation du trischélate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ . Ce type de réaction est généralisable à un grand nombre de composés et met en évidence les deux facteurs principaux influençant la réactivité du nitrosyle coordonné: son caractère  $\text{NO}^+$  d'une part et la constante d'acidité du méthylène d'autre part.

L'importance du caractère électrophile du nitrosyle en tant que critère de réactivité est également démontrée par l'étude des réactions de  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$  avec l'acide barbiturique. Celles-ci conduisent en effet à des composés du type  $\text{RuNO}(\text{Hba})_x\text{Cl}_{5-x}$  ( $x = 2$  ou  $5$ ) pour lesquels  $\nu\text{NO}$  reste inférieure à  $1850\text{ cm}^{-1}$  et dont le nitrosyle n'est plus réactif.

Enfin, à la lumière des résultats des chapitres précédents, un schéma logique et complet est proposé pour les réactions entre  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}$  et l'acide barbiturique dont le terme final est le trischélate  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3^-$ .

Outre les modes de synthèse déjà établis l'étude systématique des complexes du type  $\text{Ru}(\text{AA})_3^-$  permet d'envisager par réduction électrochimique d'oximes à l'intérieur de la sphère de coordination d'un ion métallique, l'obtention de composés d'imines et d'amines difficilement accessibles.

Les complexes nitrosyles du type  $\text{Ru}(\text{AA})_2\text{NOX}$  possédant un fort caractère  $\text{NO}^+$  sont quant à eux susceptibles d'aider à l'introduction du monoxyde d'azote dans des substrats organiques par établissement d'un cycle catalytique.

En conclusion, ce travail ne fait qu'ouvrir la voie à un grand nombre d'études tant fondamentales qu'appliquées, concernant la connaissance de complexes métalliques dont l'utilisation prend une extension croissante dans tous les domaines de la chimie moderne.

