



**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

Spécialité

Chimie Inorganique

présentée par

Melle Céline DABLEMONT

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

Sujet de la thèse :

**FONCTIONNALISATION DE POLYOXOMETALLATES A  
STRUCTURE DE KEGGIN : INTRODUCTION DE LIAISONS  
METAL-AZOTE MULTIPLES**

soutenue le 3 octobre 2003

devant le jury composé de :

Mme Anna Proust

Directrice de thèse

M. Marc Fourmigué

Rapporteur

M. Gilbert Hervé

Rapporteur

M. Jean-Marie Brégeault

Président

M. Jean-Jacques Girerd

Examineur

M. Eric A. Maatta

Examineur

M. Jean-Claude Tabet

Examineur

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les Pr M. Verdaguer et P. Guzerh pour m'avoir accueillie au Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires. Ce travail a été réalisé dans le groupe « Polyoxométallates ».

Toute ma considération va aux Pr J.-M. Brégeault, J.-J. Girerd, E. A. Maatta et J.-C. Tabet pour avoir accepté de juger ce travail et, tout particulièrement, au Dr M. Fourmigué et au Pr G. Hervé qui ont bien voulu rédiger les rapports scientifiques de cette thèse.

Je voudrais exprimer ici ma reconnaissance à Anna Proust, ma directrice de thèse, et à Pierre Guzerh, le directeur du groupe « Polyoxométallates » pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Ce travail a mis en œuvre de nombreuses techniques de caractérisation. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidées à analyser les produits que j'ai pu obtenir au cours de ma thèse. Les spectres de R.M.N., les études cristallographiques sur monocristal et les mesures magnétiques ont été réalisées au laboratoire avec l'aide de René Thouvenot et Jacqueline Canny pour la R.M.N., de Carine Guyard-Duhayon et Patrick Herson pour la résolution des structures et de Valérie Marvaud-Lainé pour le magnétisme. Patrick Gredin du Laboratoire de Cristalochimie du Solide a enregistré les diffractogrammes sur poudre. L'étude par spectroscopie R.P.E. est le fruit d'une collaboration entre de nombreuses personnes et plusieurs laboratoires : Bernard Morin et Michel Che du Laboratoire de Réactivité de Surface, Anne-Laure Barra du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble, Zbigniew Sojka de l'Université Jagiellonski de Cracovie et enfin Jean-Louis Cantin du Groupe de Physique des Solides de Paris VII. L'enregistrement et l'analyse des spectres de masse ont été menés à bien grâce à une collaboration fructueuse avec Jean-Claude Tabet, Françoise Fournier et Carlos Afonso du Laboratoire Structures et Fonctions des Molécules Bioactives.

Au cours de ma thèse, j'ai été reçue à la Kansas State University de Manhattan (Kansas) par Eric A. Maatta pour me perfectionner dans la synthèse de dérivés à ligand nitruro. Puis, Marcella Bonchio m'a accueillie à l'Université de Padoue (Italie), ce qui m'a permis de réaliser les expériences en conditions micro-ondes décrites dans cette thèse. Je tiens à les associer tous deux à ces remerciements pour leur accueil chaleureux.

Pour terminer, je souhaite dire un grand merci à tous les membres des différents laboratoires dans lesquels j'ai réalisé ce travail.

## ABBREVIATIONS

E.C.S. = Electrode au Calomel Saturé

I.R. = Infrarouge ; ép = épaulement ; f = faible ; m = moyen ; F = fort

MS<sup>2</sup> ; MS<sup>3</sup> = *Tandem Mass Spectrometry* = Spectrométrie de masse en tandem

m/z = Rapport masse sur charge

C.A.R. = *Collision Activated Reaction* = Réaction activée par collision

C.I.D. = *Collision Induced Dissociation* = Décomposition induite par collision

MALDI = *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation* = Désorption/ionisation par laser assistées par matrices

TOF = *Time Of Flight* = Temps de vol

R.M.N. = Résonance Magnétique Nucléaire

R.P.E. = Résonance Paramagnétique Electronique

Z.F.S. = *Zero Field Splitting* = Levée de dégénérescence en champ nul

S.Q.U.I.D. = *Superconducting Quantum Interference Device*

U.V. = Ultra-Violet

HOMO = *Highest Occupaied Molecular Orbital* = Orbitale moléculaire la plus haute occupée

LUMO = *Lowest Unoccupaied Molecular Orbital* = Orbitale moléculaire la plus basse vacante

acac = Acétylacétonate

Ar = Aryle

DCC = Dicyclohexylcarbodiimide

Bu = Butyle

DCU = Dicyclohexylurée

Et = Ethyle

dedtc = diéthylthiocarbamate

Fc = Ferrocène

D.M.F. = Diméthylformamide

Me = Méthyle

DMSO = Diméthylsulfoxyde

Ph = Phényle

éter = diéthyléter

R = Alkyle

por = porphirine

py = pyridine

T.H.F. = Tétrahydrofurane

TMP = 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine

tpfc = 5,10,15-tris(pentafluorophényl)corolle

T.T.F. = Tétrathiafulvalène

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Synthèse et caractérisation des hétéropolyanions <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MX}\}]^{n-}</math> (MX = MnBr, MoO et ReO) et <math>[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}</math></b>	<b>9</b>
<b>I) Synthèses des espèces <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}</math>, <math>[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}</math>, <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}</math> et <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}</math></b>	<b>10</b>
I.1) Obtention du dérivé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ en milieu aqueux	10
I.2) Synthèses des composés $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ en milieu mixte organique/aqueux – Obtention des dérivés réduits après passage en milieu organique	13
I.3) Synthèse des espèces $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}$ en milieu organique	15
<b>II) Caractérisation des composés <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}</math>, <math>[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}</math>, <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}</math> et <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}</math></b>	<b>17</b>
II.1) Spectroscopie infrarouge	17
II.2) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$	19
II.3) Spectroscopie R.M.N. $^{183}\text{W}$ des composés $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ , $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$	22
II.4) Spectroscopie R.M.N. $^{14}\text{N}$ du dérivé réduit $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$	27
II.5) Spectroscopie R.M.N. $^{95}\text{Mo}$ des espèces $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	28
II.6) Spectroscopie R.P.E. des composés paramagnétiques $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$	29
II.7) Spectroscopie U.V.-visible	31
II.8) Spectrométrie de masse des espèces $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}$	32
II.9) Etude cristallographique des dérivés $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ , $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$	44
II.10) Caractérisation électrochimique des composés $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ , $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$	47
<b>Conclusion</b>	<b>52</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE II : Fonctionnalisation directe d'espèces complètes à structure de Keggin</b>	<b>65</b>
<b>I) De <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}</math> à <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}</math></b>	<b>66</b>
I.1) Synthèse de l'espèce $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{5-}$	66
I.2) Caractérisation du dérivé $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{-}$	67
<b>II) Absence de réaction des polyoxométallates complets <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}</math> (M = Mo, Re)</b>	<b>71</b>
II.1) De $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{4-}$ à $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$	71
II.2) Vers un dérivé imido $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$	73
II.3) Réactions des polyanions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ (M = Mo, Re) avec les amines et les hydrazines en présence de DCC comme agent de couplage	77

<b>III) Réactions de réduction compétitives de <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MO}\}]^{3-}</math> (M = Mo, Re), <math>[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}</math> et <math>[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}</math></b>	<b>81</b>
III.1) Réactions en présence de DCC comme agent de couplage	81
III.2) Obtention d'un dérivé imido à partir d'un isocyanate ou d'une phosphinimine	116
<b>Conclusion</b>	<b>126</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>131</b>
<b>CHAPITRE III : Introduction d'une fonction {métal-diazénido} ou {rhénium-hydrazido}</b>	<b>143</b>
<b>I) Introduction de la fonction diazénido <math>\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ar}\}</math></b>	<b>144</b>
I.1) Vers le polyoxométallate fonctionnalisé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$	144
I.2) Vers les polyanions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}]^{5-}$ (X = OMe, Cl)	160
<b>II) Introduction de la fonction diazénido <math>\{\text{ReN}_2\text{Ph}\}</math></b>	<b>169</b>
II.1) Synthèse du composé mononucléaire de rhénium $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$	169
II.2) Expérience de condensation du dérivé $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$ avec le polyanion monovacant de type Keggin $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	172
<b>III) Introduction de la fonction hydrazido <math>\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}^{3+}</math></b>	<b>174</b>
III.1) Synthèse de l'espèce monomère $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	174
III.2) Mise en réaction du complexe $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec le polyoxométallate monolacunaire à structure de Keggin $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	179
<b>IV) Introduction de la fonction diazénido <math>\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}</math></b>	<b>183</b>
IV.1) Synthèse d'un dérivé mononucléaire de molybdène fonctionnalisé par un ligand diazénido	183
IV.2) Expériences de condensation d'un composé monolacunaire de type Keggin avec des fragments issus de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{pO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$	185
<b>Conclusion</b>	<b>194</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>197</b>
<b>CHAPITRE IV : Introduction d'une fonction {rhénium-imido}</b>	<b>207</b>
<b>I) Introduction de la fonction <math>\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}</math> – Caractérisation du polyoxométallate <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}</math></b>	<b>209</b>
I.1) Synthèse du composé mononucléaire de rhénium $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	209
I.2) Synthèse et caractérisation du polyanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$	209
I.3) Recherche de l'origine de la contamination par le polyanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$	228
I.4) Etude de la stabilité du polyoxométallate $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$	232
<b>II) Optimisation de la synthèse du dérivé <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}</math> : le choix du précurseur de la fonction {rhénium-imido}</b>	<b>235</b>
II.1) Synthèse du monomère $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ issu de la 2,6-diisopropyl-aniline et du dimère $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ par réaction directe d'une aniline en présence de DCC ou d'un isocyanate sur le composé $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	236

II.2) Synthèse d'une phosphinimine encombrée ou d'une diphosphinimine	241
II.3) Obtention du dérivé $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ à partir du diazide $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ et mise en réaction avec un polyanion lacunaire à structure de Keggin	243
<b>III) Optimisation de la synthèse du composé fonctionnalisé <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}</math> : le choix du polyanion lacunaire de départ</b>	<b>250</b>
III.1) Suivis par spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$	250
III.2) Synthèse directe du polyoxométallate monovacant $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_6[\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39}]$	257
III.3) Synthèse par métathèse des cations du polyanion $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_{4-x+y}\text{K}_{3+x-y}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	258
<b>Conclusion</b>	<b>260</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>263</b>
<b>CHAPITRE V : Introduction d'une fonction {rhénium-nitruro}</b>	<b>271</b>
<b>I) Introduction de la fonction <math>\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}^{3+}</math> - Caractérisation du polyanion <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}</math></b>	<b>272</b>
I.1) Synthèse de monomères de rhénium contenant une fonction {rhénium-nitruro}	272
I.2) Synthèse et caractérisation du polyoxométallate $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$	274
<b>II) Obtention des dérivés oxydé et réduit <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{n-}</math> (n = 3 et 5) - Etude de la réaction de formation du polyoxométallate <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}</math></b>	<b>294</b>
II.1) Synthèse et caractérisation de l'espèce oxydée $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$	294
II.2) Caractérisation par spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$ du polyoxométallate réduit $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$	299
II.3) Investigations du mécanisme d'obtention du composé $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$	300
<b>III) Réactivité du dérivé <math>[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}</math></b>	<b>302</b>
III.1) Réaction du polyanion $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec les ions hydroxydes	302
III.2) Réaction du polyoxométallate $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec le phényllithium	303
III.3) Réaction de l'espèce $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec la triphénylphosphine	305
<b>Conclusion</b>	<b>307</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>311</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>317</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>321</b>
A. Conditions expérimentales	321
B. Synthèse des produits de départ	323
C. Techniques d'étude et de caractérisation	328
D. Données cristallographiques	335
E. Données cristallographiques complémentaires	349
<b>PUBLICATIONS</b>	<b>373</b>





## DONNEES RMN <sup>31</sup>P DES POLYANIONS COMPLETS

	CH <sub>3</sub> CN CD <sub>3</sub> CN	0,2 mL CH <sub>3</sub> CN 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,2 mL D.M.F. 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	-14,09	-13,75	-13,66
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}]	-13,26	-12,91	
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>V</sup> O}]	-11	-11	-11
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PMo <sub>2</sub> W <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ]	-12,41		
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ]	-11,58	-11,23	-11,17
[PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	-13,27		-12,79
[PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>5-</sup>	-12,09		
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	-2,58		
[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	1,21		
[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>5-</sup>	-5,61		
[HPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	-5,44		
[H <sub>2</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	-5,20		
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VII</sup> O}]		-13,65	
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VI</sup> O}]	-18	-18	
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}]	-14,59	-14,22	-14,01
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> NPh}]	-14,59	-14,22	-14,01
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VII</sup> N}]		-13,79	-13,69
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VI</sup> N}]	-19	-19	-19
[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> N}] <sup>5-</sup>		-13,89	

### DONNEES R.M.N. $^{31}\text{P}$ DES POLYANIONS LACUNAIRES

	CH <sub>3</sub> CN CD <sub>3</sub> CN	0,2 mL CH <sub>3</sub> CN 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,2 mL D.M.F. 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,4 mL LiCl 2 mol.L <sup>-1</sup> 0,2 mL D <sub>2</sub> O	0,2 mL H <sub>2</sub> O 0,1 mL D <sub>2</sub> O	0,2 mL ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	0,2 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>
K <sub>7</sub> [α-PMo <sub>2</sub> W <sub>9</sub> O <sub>39</sub> ]				-9,83			
K <sub>7-x</sub> Na <sub>x</sub> [α-PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].14 H <sub>2</sub> O					-10,23		
[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [H <sub>3</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ]	-12,04	-11,75	-11,48				
[H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup>	-11,52	-11,25				-12,37	
[NaH <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>4-</sup>							-10,30
[NaHPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup>	-9,25						-9,69
[LiH <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>4-</sup>	-10,65	-10,29					
[LiHPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup>	-10,03	-9,72					

## **Introduction**

## INTRODUCTION

Les polyoxométallates ou polyanions sont formés par l'assemblage de métaux de transition de haut degré d'oxydation des groupes V et VI ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$  et, dans une moindre mesure,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ ) et de ligands oxo  $\text{O}^{2-}$  fortement donneurs  $\pi$ . Ces édifices peuvent être classés suivant deux catégories [1] :

- les isopolyanions de formule générale  $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$  ;
- les hétéropolyanions qui, en plus des métaux précédents et des ligands oxo, contiennent des hétéroatomes. Ces hétéroatomes peuvent être des métaux de transition ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) ou des éléments des groupes principaux ( $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ,  $\text{Be}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Te}^{\text{VI}}$ ,  $\text{I}^{\text{VII}}$  ...).

La structure dite de Lindqvist [2] est un exemple d'isopolyanion. De formule générale  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ , elle est constituée de six octaèdres  $\{\text{MO}_6\}$  reliés par mise en commun d'arêtes. Comme exemple d'hétéropolyanions, citons les structures de Keggin [3] et de Dawson [4]. La structure de Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  est composée de quatre groupements  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  ou triades, car constitués chacun de trois octaèdres  $\{\text{MO}_6\}$ , assemblés autour d'un hétéroatome X selon une symétrie tétraédrique. Au sein d'un même groupement, chacun des trois octaèdres est relié aux deux autres par mise en commun de deux arêtes d'une même face. Si bien que, dans un groupement donné, on recense trois ponts  $\mu_2$ -oxo et un pont  $\mu_3$ -oxo. Plusieurs isomères, notés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  peuvent alors être obtenus selon le mode d'assemblage des quatre groupements  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ . Dans le cas de l'isomère  $\alpha$ , les arêtes libres de chaque triade sont pontantes entre deux groupements différents. L'isomère  $\beta$  présente un mode de liaison différent entre les entités trimétalliques car une de ses triades a formellement tourné de  $60^\circ$  et les arêtes libres de celle-ci sont alors pontantes entre deux sommets d'un même groupement. Une rotation de  $60^\circ$  portant successivement sur les autres triades définit ensuite les isomères  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ . Les structures cristallographiques des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont connues depuis un certain nombre d'années, par exemple pour le dodécamolybdate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  [5]. Pourtant, la structure cristallographique de  $[\gamma\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  n'a été que récemment décrite [6] tout comme celle du premier ion  $[\epsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  à structure de Keggin qui a été stabilisé par quatre groupes coiffants  $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{3+}$  pour conduire au composé  $[\epsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$  [7]. A

notre connaissance, aucune structure cristallographique d'un isomère  $\delta$  n'apparaît dans la littérature à l'heure actuelle.

A partir de ces polyanions, dits complets, des espèces lacunaires peuvent être obtenues, par enlèvement formel d'un ou de plusieurs octaèdres  $\{MO_6\}$ . En ce qui concerne les espèces trivacantes dérivées de la structure de Keggin, seuls trois types sont parfaitement caractérisés : B- $\{XM_9\}$ ,  $\alpha$ -A- $\{XM_9\}$  et  $\beta$ -A- $\{XM_9\}$ . Elles sont issues des deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  de l'espèce de Keggin parente. L'espèce lacunaire de type B- $\{XM_9\}$  correspond à l'enlèvement d'un groupement trimétallique. Les espèces  $\alpha$ -A- $\{XM_9\}$  et  $\beta$ -A- $\{XM_9\}$  correspondent à l'enlèvement de trois octaèdres  $\{MO_6\}$  de trois groupements trimétalliques adjacents, respectivement des espèces complètes  $\alpha$  et  $\beta$ . Les sites vacants sont donc adjacents. La lacune est délimitée par six atomes d'oxygène.

La structure de Dawson est obtenue par l'assemblage de deux unités A- $\{XM_9\}$  et a pour formule générale  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ . Les structures de Lindqvist, Keggin et Dawson sont représentées sur la figure 1.

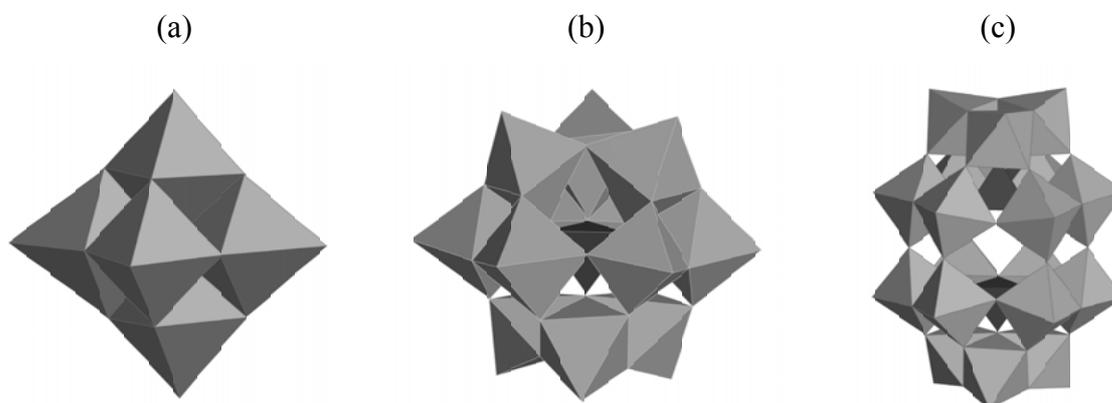


Figure 1 : Vue polyédrique des structures de Lindqvist (a), Keggin (b) et Dawson (c)

Les polyanions présentent des propriétés rédox et magnétiques (s'ils incorporent des cations de métaux de transition ou s'ils sont réduits) et trouvent des applications en analyse, en catalyse (acide ou d'oxydation, homogène comme hétérogène), en sciences des matériaux et en médecine (ils sont antiviraux et antitumoraux)... [8] Par ailleurs, ils ont des propriétés photo- et électrochromes. La recherche de matériaux photochromes est un domaine en pleine expansion comme en témoignent les travaux de l'équipe du Pr A. Fujishima, qui a récemment mis au point un matériau présentant de telles propriétés, basé sur des nanoparticules d'argent

[9]. Les applications visées par un tel matériau sont le papier électronique et les mémoires optiques haute densité.

Cette thèse se situe dans le cadre de la fonctionnalisation des polyoxométallates. La fonctionnalisation des polyanions, au sens où nous l'entendons ici, consiste à remplacer formellement un (ou plusieurs) ligand(s) oxo par un (ou plusieurs) ligand(s) organique(s). La fonctionnalisation vise à créer une synergie entre les propriétés du polyoxométallate et celles du ligand organique qui lui a été associé.

Plus précisément, nous avons cherché à ancrer un ligand organique sur un polyoxométallate via des liaisons métal-azote multiples et nous nous sommes intéressés aux fonctions diazénido  $\{MN_2Ar\}$ , hydrazido  $\{MN_2(Ar)(Ar')\}$ , imido  $\{MNAr\}$  ou nitruro  $\{MN\}$ . Remarquons à ce stade que des dérivés renfermant ces fonctions sont susceptibles d'intervenir lors de la réduction du diazote en ammoniac.

Les espèces  $[Mo_5O_{18}\{Mo^{II}N_2Ar\}]^{3-}$  [10],  $[Mo_5O_{18}\{Mo^{VI}N_2ArAr'\}]^{2-}$  [11],  $[Mo_5O_{18}\{Mo^{VI}NAr\}]^{2-}$  [12] et  $[Mo_5O_{18}\{Mo^{VI}N\}]^{3-}$  [11] dérivées de la structure de Lindqvist sont connues. Cependant, à notre connaissance, aucun composé à structure de Keggin contenant un ligand diazénido, hydrazido ou imido n'a été décrit jusqu'à présent. L'addition du *p*-tolyl-isocyanate sur l'espèce  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  a conduit à l'obtention du dérivé réduit  $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$  et à un composé de formule  $[Mo_{10}(NC_6H_4pMe)_{12}(py)_2O_{18}]$  incorporant des ligands imido mais n'ayant pas conservé la structure de Keggin [13]. En ce qui concerne les ligands nitruro, le dérivé à structure de Keggin  $[PW_{11}O_{39}\{Tc^{VI}N\}]^{4-}$  a été décrit [14] mais sa caractérisation reste à améliorer. Or, les propriétés de photochromisme et d'électrochromisme attractives pour les applications en sciences des matériaux sont plus facilement accessibles sur les polyanions à structure de Keggin. L'objectif de cette thèse a donc été de synthétiser des dérivés à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands diazénido, hydrazido, imido ou nitruro.

Les polyoxométallates peuvent être considérés comme des modèles solubles d'oxydes. Par conséquent, les dérivés polyanioniques fonctionnalisés présentent un certain intérêt parce qu'ils peuvent servir de modèles de composés formés de façon intermédiaire dans certaines réactions des oxydes.

L'étude des ligands imido peut ainsi être mise en relation avec la modélisation de la réaction d'ammoxydation du propène en acrylonitrile, schématisée sur la figure 2, sur oxyde mixte de molybdène et de bismuth ( $[\text{MoO}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ ) :

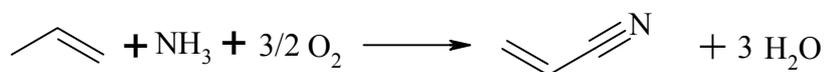


Figure 2 : Ammoxydation du propène en acrylonitrile

Cette réaction ferait en effet apparaître comme intermédiaires des fonctions  $\{\text{Mo}=\text{NH}\}^{4+}$  [15]. E. A. Maatta et al. ont montré par ailleurs [16] que le dérivé imido  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NCH}_2\text{Ph}\}]^{2-}$  à structure de Lindqvist, se décompose avec perte de benzonitrile PhCN.

En outre, le transfert d'un atome d'oxygène d'une fonction {métal-oxo} vers une double liaison, selon une réaction d'époxydation comme celle illustrée par la figure 3, suivie éventuellement d'une réaction ultérieure est abondamment décrit dans la littérature [17] :

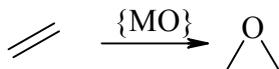


Figure 3 : Réaction d'époxydation d'une double liaison

Nous pouvons alors envisager qu'un polyanion fonctionnalisé par un ligand diazénido, hydrazido, imido ou nitruro pourrait transférer son groupement organique vers une double liaison. Des exemples d'aziridination sont en effet connus à partir de dérivés porphyriniques comme celui de la 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine  $[(\text{TMP})(\text{CF}_3\text{COO})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NCOCF}_3)]$ , qui transfère le ligand  $\text{CF}_3\text{CON}^{2-}$  vers la double liaison du cyclooctène [18]. Notons d'ailleurs que l'analogie structurale entre le site de coordination d'une porphyrine et celui présenté par un polyanion monovacant a déjà été soulignée [19]. D'autres exemples de transfert de ligand vers des doubles liaisons sont également connus. De façon non exhaustive, limitons nous à deux exemples supplémentaires. Il s'agit, tout d'abord, des complexes  $[\{\text{RNOs}^{\text{VIII}}\}\text{O}_3]$ , avec R qui peut être le groupe ter-butyle ou 1-adamantyle [20]. Les composés  $[(\text{por})(\text{HO})\text{Ru}^{\text{IV}}\text{N}]$ , où por désigne une porphyrine qui peut être soit la tétraphénylporphyrine, soit la tétrakis(*p*-tolyl)porphyrine, transfèrent également un groupe  $\text{CF}_3\text{CON}^{2-}$  vers des éthers d'énols silylés en présence d'acide trifluoroacétique [21]. De plus, d'autres composés ont démontré un caractère électrophile analogue vis-à-vis de phosphines organiques [22]. Ainsi, les espèces

imido de la 5,10,15-tris(pentafluorophényl)corolle  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)]$  et  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Cl}_3)]$  donnent lieu à des réactions de condensation électrophile de l'atome d'azote du groupement imido avec la triphénylphosphine et la triéthylphosphine.

Enfin, les ligands diazénido, hydrazido et imido présentent l'intérêt supplémentaire que l'on peut, par l'intermédiaire du groupement aryle introduire une seconde fonction en vue d'obtenir de nouveaux types de matériaux photocatalytiques, magnétiques ou conducteurs électriques à base de polyoxométallates. Ainsi, E. A. Maatta et al. ont synthétisé le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NFC}\}]$  [23] où Fc représente le groupement ferrocène qui pourrait présenter des interactions de transfert de charge susceptibles d'être utilisées dans des réactions photocatalytiques. E. A. Maatta et al. ont également obtenu [24] le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  qui peut être copolymérisé avec le 4-méthylstyrène en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire à 60°C pendant 48 heures. Un tel copolymère présente l'intérêt d'associer de façon covalente le polyoxométallate.

Des matériaux moléculaires donneurs/accepteurs constitués de polyanions d'une part et d'empilements de groupes de type T.T.F. partiellement oxydés d'autre part ont déjà été décrits [25]. Ces matériaux peuvent être magnétiques, s'ils comportent des cations métalliques à couches ouvertes, et l'empilement des radicaux cations organiques donne lieu, dans certains cas, à des propriétés de conduction électrique. Cependant, ces édifices reposent sur des liaisons uniquement électrostatiques et les deux sous-réseaux inorganique et organique se comportent de façon quasi-indépendante. Nous sommes en mesure de penser que la formation d'une liaison covalente entre le groupe T.T.F. et le polyanion devrait permettre d'accroître ces interactions électroniques et magnétiques.

Pour fonctionnaliser un polyoxométallate, deux stratégies sont envisageables. Ces deux stratégies constitueront les deux thèmes de cette thèse. Le thème I concernera donc la réaction directe d'un réactif approprié sur un polyanion complet. Le thème II sera consacré à l'introduction de la fonction {métal-ligand} préformée dans un dérivé à structure de Keggin lacunaire.

Le chapitre I traitera de la synthèse et de la caractérisation des hétéropolyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MX}\}]^{n-}$  (MX = MnBr, MoO et ReO) et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ . Dans le chapitre II, nous étudierons les réactions directes de ces composés à structure de Keggin.

Le chapitre III parlera de l'introduction d'une fonction {métal-diazénido} ou {métal-hydrazido} dans un polyoxométallate lacunaire. Les chapitres IV et V montreront respectivement l'introduction d'une fonction {métal-imido} et {métal-nitruro} et la caractérisation des composés obtenus.

La plupart des espèces recherchées peuvent se révéler sensibles vis-à-vis de l'hydrolyse. C'est pourquoi toutes les synthèses qui seront présentées dans cette thèse sont effectuées en solvant distillé et sous atmosphère d'argon. Cependant les dérivés à structure de Lindqvist comprenant des liaisons molybdène-azote multiples et les composés à liaisons rhénium-azote multiples de faible nucléarité sont connus pour être relativement stables vis-à-vis de l'hydrolyse, les traitements des expériences seront donc effectués sans précaution particulière. Les synthèses réalisées en solvant non distillé ou les traitements réalisés à l'abri de l'air seront précisés.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) P. Souchay, *Polyanions et Polycations*, **1963**, Gauthier-Villars, Paris.  
b) P. Souchay, *Ions Condensés Minéraux*, **1969**, Masson, Paris.  
c) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, **1983**, Spingler-Verlag, Berlin.  
d) M. T. Pope, *Isopoly and Heteropolyanions dans Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, 3, 1023.  
e) M. T. Pope, *Prog. Inorg. Chem.*, **1991**, 39, 181.  
f) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
- [2] a) I. Lindqvist, *Ark. Kemi.*, **1952**, 5, 247.  
b) J. Fuchs, W. Freiwald, H. Hartl, *Acta Cryst. Sect. B*, **1978**, 34, 1764.
- [3] J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. London*, **1934**, A144, 75.
- [4] B. Dawson, *Acta Cryst.*, **1952**, 5, 247.
- [5] a) J. C. A. Boeyens, G. J. McDougal, J. Van, R. Smit, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 18, 1991.  
b) J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1771.
- [6] A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2000.
- [7] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Sécheresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, n°13, 2398.
- [8] Numéro spécial consacré aux polyoxométallates, *Chem. Rev.*, **1998**, C. L. Hill, Ed..
- [9] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, *Nature Materials*, **2003**, 2, 29.
- [10] a) T. C. Hsieh, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1655.  
b) S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubieta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3535.  
c) C. Bustos, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, J. Vaissermann, A. Proust, P. Gouzerh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2757.
- [11] H. Kang, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1988**, 1192.
- [12] a) Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 345.  
b) A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 224, 81.  
c) J. B. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R.

- Thouvenot, P. Gouzerh, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 639.
- d) Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4083.
- [13] A. Proust, S. Taunier, V. Artero, F. Robert, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, **1996**, 2195.
- [14] M. J. Abrams, C. E. Costello, S. N. Shaikh, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 180, 9.
- [15] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, 23, 394.
- [16] T. R. Mohs, Y. Du, B. Plashko, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, **1997**, 1707.
- [17] a) C. L. Hill, C. M. Prosser Mac Cartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.  
b) R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, 47, 317.
- [18] J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2073.
- [19] a) A. M. Landis, *Doctoral Dissertation, Georgetown University*, **1977** ; *Diss Abstr. Int.*, **1979**, 38B, 4225.  
b) D. E. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1186  
c) C. L. Hill, R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 536.
- [20] K. B. Sharpless, D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2305.
- [21] S. K.-Y. Leung, J.-S. Huang, J. L. Liang, C.-M. Che, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, n°3, 340.
- [22] R. A. Eikey, S. I. Khan, M. M. Abu-Omar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, n°19, 3592.
- [23] J. L. Stark, V. G. Young Jr, E. A. Maatta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 22, 2547.
- [24] A. A. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, **2000**, 1793.
- [25] a) L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178 - 180, 1501.  
b) E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.*, **1998**, 273.

## **Chapitre I :**

**Synthèse et caractérisation des hétéropolyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MX}\}]^{n-}$**

**(MX = MnBr, MoO et ReO) et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$**

## Introduction

Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, des essais préalables de fonctionnalisation d'un hétéropolyanion à structure de Keggin par réaction directe d'un réactif organique approprié ont été réalisés sur l'espèce  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ . Sa mise en réaction avec le *p*-tolyl-isocyanate a conduit de façon compétitive à une réduction (obtention du dérivé réduit  $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$ ) et à une dégradation de la structure de Keggin (synthèse du composé de formule  $[Mo_{10}(NC_6H_4pMe)_{12}(py)_2O_{18}]$ ) [1]. Par ailleurs, si l'espèce  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  est plus difficile à réduire, elle est également moins réactive. Elle ne réagit pas, par exemple, avec un isocyanate. Nous avons cependant porté notre choix sur une structure majoritairement tungstique, afin d'éviter au maximum les réactions parasites de dégradation de la structure de Keggin. En effet, le squelette tungstique est connu pour être moins fragile que son homologue molybdique. En revanche, nous avons choisi de remplacer formellement une ou plusieurs fonctions  $\{W^{VI}O\}$  par une fonction potentiellement plus réactive comme  $\{Mn^{III}Br\}$ ,  $\{MoO\}$  ou  $\{ReO\}$ . Nous nous sommes donc attachés à la synthèse des isomères  $\alpha$  des polyanions  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ ,  $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ ,  $[PW_{11}O_{39}\{MoO\}]^{n-}$  et  $[PW_{11}O_{39}\{ReO\}]^{n-}$ . C'est ce qui va être présenté dans ce chapitre. Nous verrons que les réactions de préparation de ces espèces complètes peuvent être conduites en milieu aqueux (c'est le cas pour le polyoxométallate  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ ), en milieu mixte aqueux/solvant organique ( $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$  et  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$ ) ou en milieu purement organique ( $[PW_{11}O_{39}\{ReO\}]^{n-}$ ). Le dérivé réduit  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VO}\}]^{4-}$ , lui, est obtenu en milieu organique.

## I) Synthèses des espèces $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ , $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ , $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}$

### I.1) Obtention du dérivé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ en milieu aqueux

#### I.1a) Synthèse

La synthèse des sels de potassium, rubidium et ammonium de l'anion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^{4-}$  a été décrite [2]. Nous avons donc suivi cette voie de synthèse qui consiste en une réaction de condensation entre le polyanion lacunaire  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}].14\text{H}_2\text{O}$  et un composé de manganèse (III), formé en solution par une réaction d'oxydo-réduction entre l'acétate de manganèse (II) tétrahydrate et le permanganate de potassium. Cette réaction se fait en présence d'acide puisque la réaction de condensation peut consommer des protons et pour que le milieu réactionnel ait un pH qui se situe dans le domaine de stabilité des polyoxométallates complets. L'addition d'une solution de bromure de tétrabutylammonium dans l'acétonitrile devrait permettre, à la fois, de former l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$  à partir du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^{4-}$  présent en solution par une réaction de substitution nucléophile sur le centre métallique, et de la précipiter sous forme d'un sel soluble en milieu organique [3].

Cependant, la recristallisation dans l'acétonitrile des échantillons synthétisés suivant le mode de préparation décrit ci-dessus conduit à des cristaux parallélépipédiques rose foncé du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{K}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]$  contaminés par une poudre marron. Nous pensons que cette poudre marron est vraisemblablement constituée d'un sel du polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^{4-}$  dont les cations n'ont pas été identifiés avec certitude. La composition  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{H}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]$  est celle qui est le plus en accord avec l'analyse élémentaire, comme l'indique le tableau I.1. La réaction de substitution nucléophile du ligand aqua par le ligand bromo sur le centre métallique ne semble donc pas avoir été totale. La réaction de précipitation par le bromure de tétrabutylammonium étant instantanée, nous pensons que la réaction de substitution nucléophile est plus lente que la réaction de précipitation et qu'elle n'a, par conséquent, pas le temps de se faire complètement avant que le composé recherché ne se retrouve en phase solide.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{H}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]$ 3237,21 g.mol <sup>-1</sup>	C	H	N
% trouvés	12,53	2,87	1,07
% calculés	11,87	2,37	0,87

Tableau I.1 : Résultats de l'analyse élémentaire de la poudre marron

Afin de favoriser la réaction de substitution nucléophile du ligand aqua par l'anion bromure, nous avons introduit une étape supplémentaire dans le mode opératoire décrit ci-dessus. Ainsi, une fois le composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^{4-}$  formé en solution, nous introduisons un excès de bromure de potassium avant de précipiter l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$  recherchée par addition de bromure de tétrabutylammonium. La recristallisation des échantillons synthétisés suivant ce nouveau mode opératoire, permet d'obtenir des cristaux rose foncé du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{K}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]$  non contaminés par la poudre marron obtenue précédemment. Ainsi, il semble que, par cette méthode, nous avons pu favoriser la réaction de substitution nucléophile.

### I.1b) Analyse élémentaire

Empiriquement, il est connu que les polyoxométallates à structure de Keggin peuvent s'entourer au plus de quatre cations tétrabutylammonium. Or, notre dérivé présente une charge 5-. Nous supposons donc que cette charge va être compensée par quatre cations tétrabutylammonium et par un cinquième cation qui reste à déterminer. Quels sont les cations susceptibles de compenser cette dernière charge ? Dans le milieu, nous trouvons des :

- cations potassium provenant du polyanion lacunaire de départ  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}].14\text{H}_2\text{O}$ , du permanganate de potassium et du bromure de potassium introduit pour favoriser la réaction de substitution nucléophile du ligand aqua par le ligand bromure ;

- cations sodium venant de l'espèce  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}].14\text{H}_2\text{O}$  ;

- cations manganèse fournis par l'acétate de manganèse tétrahydrate et par le permanganate de potassium (normalement, ces cations sont entièrement consommés par la réaction de condensation) ;

- protons issus de l'acide chlorhydrique ;

- cations tétrabutylammonium.

Les cations potassium sont donc majoritaires dans le mélange réactionnel. Nous supposons alors que la charge du polyanion  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$  va être compensée par quatre cations tétrabutylammonium et un cation potassium.

$[(n-Bu)_4N]_4K[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]$ 3821,13 g.mol <sup>-1</sup>	C	H	N	W	Mn	Br	P	K	Na
% trouvés	20,37	3,98	1,46	52,14	1,43	0,21	0,49	910*	580*
% calculés	20,12	3,80	1,47	52,93	1,44	2,09	0,81	1,02	
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}OH_2\}]$ 3716,14 g.mol <sup>-1</sup> % calculés	20,66	3,96	1,51	54,36	1,48		0,83		

Tableau I.2 : Résultats de l'analyse élémentaire du composé

$[(n-Bu)_4N]_4K[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]$  (\* données en ppm)

Dans un premier temps, les résultats de l'analyse élémentaire, présentés dans le tableau I.2, semblent confirmer que le dérivé  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$  s'entoure bien de quatre cations tétrabutylammonium. Par contre, la cinquième charge ne semble être compensée ni par un cation potassium, ni par un cation sodium. Le cinquième cation qui compense la charge du polyanion  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$  pourrait alors être un proton. Cependant, étant donné l'incertitude sur ce dernier point, dans la suite, nous utiliserons la notation  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$ .

Compte tenu des résultats de cette analyse élémentaire et malgré les incertitudes expérimentales fréquemment observées dans les analyses élémentaires (du tungstène et du phosphore), nous nous demandons si le composé que nous avons synthétisé est le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$  ou un mélange de cette espèce et du polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}OH_2\}]$ . Si c'est le cas, cela explique vraisemblablement les difficultés que nous avons rencontrées lors de la réaction de substitution nucléophile du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$  avec l'azoture de sodium pour former le dérivé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}N_3\}]^-$  et que nous développerons dans le chapitre II.

## **I.2) Synthèses des composés $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ et $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$ en milieu mixte organique/aqueux – Obtention des dérivés réduits après passage en milieu organique**

### **I.2a) $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$**

Dans sa thèse, E. Cadot [4] a décrit une synthèse du composé  $H_3[PMo_3W_9O_{40}]$  à partir du polyanion  $K_{7-x}Na_x[PW_{11}O_{39}].14 H_2O$  qu'il transforme préalablement en le polyoxométallate  $K_9[A-\alpha-PW_9O_{34}].16 H_2O$ , par action de carbonate de potassium. A partir de l'espèce  $K_9[A-\alpha-PW_9O_{34}].16 H_2O$  [5] en solution aqueuse, il forme, dans un premier temps, le composé  $K_7[PMo_2W_9O_{39}]$  par addition de molybdate de sodium dihydrate. Il passe ensuite dans un mélange acide chlorhydrique/dioxane pour obtenir, après addition d'un troisième équivalent de molybdate, le polyanion  $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ . Malheureusement, pour mener à bien cette dernière étape, il est obligatoire de précipiter les cations potassium avec du perchlorate de lithium, pour éviter la précipitation immédiate du sel  $K_3[PMo_3W_9O_{40}]$ . Ce composé  $K_3[PMo_3W_9O_{40}]$  est en effet insoluble dans l'eau et dans l'acétonitrile, comme la plupart des sels de potassium de structures de Keggin complètes et il est alors impossible de passer au sel de tétrabutylammonium dont nous avons besoin pour travailler dans les solvants organiques. Or, il est bien connu que les perchlorates sont susceptibles de provoquer une explosion lorsqu'ils sont séchés de façon poussée. Pour obtenir des dérivés imido et tout particulièrement des dérivés à liaison molybdène-imido, il faut travailler dans des conditions suffisamment anhydres et donc nous avons l'habitude de sécher nos précurseurs polyanioniques sous vide à une température de 100°C environ. Ces conditions opératoires amplifient le risque d'explosion d'un éventuel résidu de perchlorates. Nous avons pu résoudre cette difficulté en remplaçant le perchlorate de lithium par du tétrafluoroborate de lithium. Le déroulement de la réaction est alors proche de celui décrit par E. Cadot dans sa thèse. Seule l'étape de précipitation du polyanion formé diffère. En effet, E. Cadot précipite l'acide  $H_3[PMo_3W_9O_{40}]$  avec de l'acide perchlorique. Quant à nous, nous précipitons le sel  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  par addition d'une solution de bromure de tétrabutylammonium dans un mélange acide chlorhydrique/dioxane.

En ce qui concerne la nomenclature utilisée pour le polyanion  $K_9[A-\alpha-PW_9O_{34}].16 H_2O$ , rappelons qu'on ne connaît que trois types d'espèces trivacantes parfaitement caractérisées :  $B-\{XM_9\}$ ,  $\alpha-A-\{XM_9\}$  et  $\beta-A-\{XM_9\}$ . Elles sont issues des deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  de l'espèce de Keggin parente. Les sites vacants sont adjacents. L'espèce

lacunaire de type B- $\{XM_9\}$  correspond à l'enlèvement d'un des quatre groupements trimétalliques  $\{M_3O_{13}\}$ . Les espèces  $\alpha$ -A- $\{XM_9\}$  et  $\beta$ -A- $\{XM_9\}$  correspondent à l'enlèvement de trois octaèdres  $\{MO_6\}$  de trois groupements trimétalliques adjacents, respectivement des espèces complètes  $\alpha$  et  $\beta$ . La lacune est délimitée par six atomes d'oxygène.

## I.2b) $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$

### I.2b $\alpha$ ) Synthèse

La synthèse du polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  a été décrite dans la littérature [6] à partir de douze équivalents de tungstate de sodium dihydrate et un équivalent de molybdate de sodium dihydrate. Cependant, cette réaction conduit à un mélange des espèces  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$ ,  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  et  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_2W_{10}O_{40}]$ , avec les impuretés dans des proportions non négligeables. La synthèse du composé  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$  a également été décrite par P. T. Meiklejohn et al. [7], par formation in situ du polyoxométallate lacunaire  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  par ajout de base sur le polyanion complet  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , puis réaction de condensation avec le monomère  $[(n-Bu)_4N][Mo^VOCl_4]$ . L'oxydation par le dibrome permet alors d'obtenir le composé oxydé correspondant.

Par analogie, nous avons testé la réaction directe entre le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$  et le complexe  $[Mo^{VI}OCl_4]$ . Cette voie de synthèse conduit au polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  avec un rendement de 72,4 %. Il faut cependant noter que, dans certains essais, la solution de synthèse, initialement jaune, couleur de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$ , a viré très rapidement au violet. Nous avons alors incriminé l'échantillon du complexe  $[Mo^{VI}OCl_4]$ . En effet, celui-ci avait été conservé à température ambiante et sans précaution particulière vis-à-vis de la lumière. Dans la littérature [8], il est indiqué que le complexe  $[Mo^{VI}OCl_4]$  doit être conservé au congélateur et à l'abri de la lumière sinon il conduit au dérivé de molybdène (V)  $[Mo^VOCl_3]$  par libération de chlore. Il est donc vraisemblable que la couleur violette parfois observée dans cette synthèse est due au dérivé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$  formé de façon concomitante au composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$ .

De plus, cette voie de synthèse semble difficilement reproductible. En effet, si certains essais nous ont permis d'obtenir le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  pur, pour

d'autres, les spectres R.M.N. du phosphore 31 permettent très clairement d'identifier le dodécacungstate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$  comme impureté. La proportion de cette impureté peut atteindre jusqu'à 25 % dans certains essais. Ce phénomène semble pouvoir s'expliquer par la sensibilité de l'espèce mononucléaire  $[Mo^{VI}OCl_4]$  vis-à-vis de l'hydrolyse. L'hydrolyse du composé  $[Mo^{VI}OCl_4]$  produit de l'acide chlorhydrique qui augmente le caractère acide du milieu réactionnel favorisant la formation du dodécacungstate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$ .

Nous avons donc cherché à mettre au point une autre méthode de synthèse permettant d'obtenir de façon reproductible le polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  pur. Pour cela, nous nous sommes inspirés de la synthèse de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  précédemment décrite (cf. paragraphe I.2a). Par analogie, nous avons réalisé une réaction de condensation entre le polyoxométallate lacunaire  $Li_7[PW_{11}O_{39}]$  (formé par réaction du tétrafluoroborate de lithium sur l'espèce  $K_{7-x}Na_x[PW_{11}O_{39}].14 H_2O$ ) et le molybdate de sodium dihydrate en milieu mixte acide chlorhydrique/dioxane, suivie de la précipitation du produit recherché par une solution de bromure de tétrabutylammonium, également en milieu mixte acide chlorhydrique/dioxane.

### *I.2b β) Obtention du dérivé réduit $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$*

En utilisant une voie de synthèse analogue à celle qui a été décrite au laboratoire [9] pour la synthèse des dérivés réduits de l'anion  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , nous avons pu obtenir l'espèce  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$  par action du phényllithium sur le composé oxydé correspondant.

## **I.3) Synthèse des espèces $[PW_{11}O_{39}\{ReO\}]^{n-}$ en milieu organique**

### **I.3a) $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$**

La richesse de la chimie du rhénium rend les polyoxométallates ayant incorporé un ou plusieurs atomes de rhénium particulièrement attractifs en ce qui concerne les réactions de fonctionnalisation.

La synthèse du polyanion  $[PW_{11}O_{39}\{V^VO\}]^{4-}$  a été mise au point par V. Artero [10] et repose sur la réaction entre les espèces  $[V^VOCl_3]$  et  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ . Il semblait donc possible d'accéder au dérivé  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  à partir de la réaction entre les composés  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  et  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ . Ceci constituerait une amélioration

significative de la méthode décrite [11]. En effet, cette méthode synthétise le polyoxométallate  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  à partir des espèces  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$  et  $[(n-Bu)_4N][Re^VOBr_4]$ , ce qui en soi ne diffère pas du concept que nous utilisons. Cependant, le composé  $[(n-Bu)_4N][Re^VOBr_4]$  est préparé [12] par solubilisation du monomère  $K[Re^{VII}O_4]$  et de zinc dans un mélange constitué d'acide sulfurique concentré et de méthanol. Le mélange est chauffé dans un bain de vapeur d'eau. Puis, on ajoute un mélange d'acide bromhydrique aqueux et de méthanol, et ensuite du bromure de tétrabutylammonium en solution dans le méthanol. Le rendement de cette réaction est faible.

En ce qui nous concerne, le complexe  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  peut être obtenu avec un rendement de 99,3 % à partir du perrhéate  $NH_4[Re^{VII}O_4]$ . En effet, la synthèse du composé  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  est décrite à partir de l'espèce  $K[Re^{VII}O_4]$ , de triphénylphosphine et d'acide chlorhydrique concentré chauffé à reflux dans l'éthanol [13]. Au laboratoire, nous disposons du monomère  $NH_4[Re^{VII}O_4]$  qui peut être très facilement converti en l'espèce  $K[Re^{VII}O_4]$  compte tenu des produits de solubilité respectifs des composés  $K[Re^{VII}O_4]$  et  $NH_4[Re^{VII}O_4]$  dans l'eau à 25°C et à 100°C. Lorsque le complexe  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  est mis en réaction dans l'acétonitrile avec le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ , un changement de couleur brutal indique que la réaction démarre immédiatement mais la conversion totale du polyoxométallate  $[H_3PW_{11}O_{39}]^{4-}$  en l'espèce  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  est lente. Cependant, elle peut être accélérée par l'ajout de trois équivalents de triéthylamine. En effet, ce réactif arrache au moins l'un des protons du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ , comme nous le verrons au chapitre IV, et rend ainsi la lacune du polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$  plus accessible à la fonction  $\{Re^VO\}^{3+}$ .

### **I.3b) $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]$ et $[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII} O\}]$**

Comme nous le verrons lors de la caractérisation électrochimique du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$  (cf. paragraphe II.10c), l'obtention des polyanions  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]$  et  $[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII} O\}]$  est aisée. Ainsi, comme le décrivent P. T. Meiklejohn et al. [7] et F. Ortéga et al. [11], une oxydation contrôlée par le dibrome du polyoxométallate  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  conduit au dérivé  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]^{3-}$  tandis qu'une oxydation par un excès de dibrome de ce composé conduit à l'espèce  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII} O\}]^{2-}$ .

## II) Caractérisation des composés $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ , $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ , $[PW_{11}O_{39}\{MoO\}]^{n-}$ et $[PW_{11}O_{39}\{ReO\}]^{n-}$

### II.1) Spectroscopie infrarouge

Le tableau I.3 compare les vibrations phosphore-oxygène de ces différentes espèces.

Composé lacunaire de départ	$\nu_{P-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	Anion	$\nu_{P-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	M <sup>n+</sup>	R <sub>ionique</sub> (10 <sup>-1</sup> Å)
		$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	1080	W <sup>VI</sup>	6,00
$[PMo_2W_{11}O_{39}]^{7-}$	1087 1050 1042 (ép)	$[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$	1075	Mo <sup>VI</sup>	5,90
$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$	1095 1043	$[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$	1075 1085 (ép)	Mn <sup>III</sup>	6,45
		$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	1078	Mo <sup>VI</sup>	5,90
		$[PW_{11}O_{39}\{Re^{V}O\}]^{4-}$	1076 1058 (ép)	Re <sup>V</sup>	5,80
		$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$	1081 1070 (ép)	Re <sup>VI</sup>	5,50
		$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII}O\}]^{2-}$	1086 1072 (ép)	Re <sup>VII</sup>	5,40

Tableau I.3 : Vibrations phosphore-oxygène dans les polyanions lacunaires de départ et dans les polyoxométallates complets et rayons ioniques des cations métalliques

Les spectres infrarouge nous indiquent que la lacune du polyanion de départ a été comblée par le cation métallique. En effet, pour le polyoxométallate  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ , la bande due aux vibrations phosphore-oxygène est éclatée par rapport à celle qui est observée pour le dodéc tungstate  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . Ce n'est plus le cas dans l'espèce complète obtenue. Nous notons toutefois que la légère différence de rayon ionique entre le tungstène (VI) et le cation métallique est responsable de l'épaulement constaté dans le composé complet (cas du manganèse (III) et du rhénium (V), (VI) et (VII)). Le molybdène (VI) a, quant à lui, un rayon ionique analogue à celui du tungstène (VI). Il y a alors adéquation parfaite entre la taille de la

lacune et celle du cation métallique qui y est introduit, le comblement de cette lacune est idéalement réalisé et nous constatons l'absence d'épaulement au niveau de la bande caractéristique des vibrations phosphore-oxygène.

De plus, la comparaison des spectres infrarouge des espèces  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_xW_{12-x}O_{40}]$  indique un déplacement continu des fréquences de vibration des polyanions vers les bas nombres d'onde lorsque la structure s'enrichit en atomes de molybdène, ainsi que le montrent les données du tableau I.4.

Anion	$\nu_{P-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{MOterminal}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{MOpontant}$ (cm <sup>-1</sup> )
$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	1080	975	896 ; 815
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	1078	974	893 ; 813
$[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$	1077	971	892 ; 811
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	1063	956	880 ; 807

Tableau I.4 : Données infrarouge caractéristiques des anions isolés sous forme de sels de tétrabutylammomium

Enfin, lorsque nous passons de l'espèce oxydée au dérivé réduit correspondant, nous nous attendons par spectroscopie infrarouge à observer un décalage des bandes caractéristiques vers les bas nombres d'onde. C'est bien ce qui est obtenu expérimentalement, comme l'indiquent les données du tableau I.5.

Anion	$\nu_{P-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{MOterminal}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{MOpontant}$ (cm <sup>-1</sup> )
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	1078	974	893 ; 813
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$	1072	964	888 ; 789
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII}O\}]^{2-}$	1086 ; 1072 (ép)	985	899 ; 815 ; 740 (ép)
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$	1081 ; 1070 (ép)	975 ; 1010 (ép)	891 ; 808 ; 740 (ép)
$[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$	1076 ; 1058 (ép) ; 1105 (ép)	963 ; 1005 (ép)	884 ; 811 ; 776

Tableau I.5 : Données infrarouge caractéristiques des anions isolés sous forme de sels de tétrabutylammomium

## II.2) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$

### II.2a) Données R.M.N. $^{31}\text{P}$

Dans le cas des espèces  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  respectivement, l'électron célibataire est localisé sur l'atome de molybdène (resp. rhénium).

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les configurations électroniques, les états de spin et le spin résultant des différents cations métalliques qui interviennent dans les dérivés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ ,  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}$ .

Cation métallique	Configuration électronique	Etat de spin	Spin résultant
$\text{Mn}^{\text{III}}$	$[\text{Ar}] 4s^0 3d^4$	Haut spin	$S = 2$
$\text{Mo}^{\text{VI}}$	$[\text{Kr}] 5s^0 4d^0$	Indifférent	$S = 0$
$\text{Mo}^{\text{V}}$	$[\text{Kr}] 5s^0 4d^1$	Indifférent	$S = \frac{1}{2}$
$\text{W}^{\text{VI}}$	$[\text{Xe}] 6s^0 5d^0$	Indifférent	$S = 0$
$\text{Re}^{\text{VII}}$	$[\text{Xe}] 6s^0 5d^0$	Indifférent	$S = 0$
$\text{Re}^{\text{VI}}$	$[\text{Xe}] 6s^0 5d^1$	Indifférent	$S = \frac{1}{2}$
$\text{Re}^{\text{V}}$	$[\text{Xe}] 6s^0 5d^2$	Bas spin	$S = 0$

Tableau I.6 : Configuration électronique, état de spin et spin résultant pour les différents cations métalliques

Les données de R.M.N. du phosphore 31 des espèces décrites dans la partie précédente sont regroupées dans le tableau I.7. Alors qu'une espèce diamagnétique conduit à un signal fin, nous attendons pour une espèce paramagnétique un signal large, voire difficile à observer. Tous les spectres ont été enregistrés dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré sauf le spectre du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]$  qui a été obtenu dans 0,2 mL d'acétonitrile et 0,1 mL d'acétone deutérée.

Anion	Propriété magnétique	Signal	Déplacement chimique (ppm)	Largeur expérimentale (Hz)
$[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$	Paramagnétique	Large	Pas observé	–
$[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$	Diamagnétique	Fin	-11,58	2
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	Diamagnétique	Fin	-13,26	2
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{V}O\}]^{4-}$	Paramagnétique	Large	-11	170
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII}O\}]^{2-}$	Diamagnétique	Fin	-13,65	3
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$	Paramagnétique	Large	-18	50
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{V}O\}]^{4-}$	Diamagnétique	Fin	-14,59	1

Tableau I.7 : Propriétés magnétiques et données R.M.N.  $^{31}P$  des espèces étudiées

En ce qui concerne le composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$ , nous nous attendions à observer au mieux un signal large par R.M.N. du phosphore 31 ou, dans le cas le plus défavorable, un signal tellement élargi qu'il ne peut être observé. C'est ce qui se passe expérimentalement. De façon analogue, dans le composé à structure de Dawson  $[P_2W_{17}O_{61}\{Mn^{III}OH_2\}]^{7-}$ , seul le signal du phosphore de l'unité  $\{PW_9\}$  peut être observé par R.M.N. du phosphore 31. En effet, le signal du phosphore de l'unité  $\{PMn^{III}W_8\}$  est tellement élargi qu'il disparaît dans le bruit de fond.

Pour le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$ , la R.M.N. du phosphore 31 permet de déterminer la pureté du composé obtenu. Ainsi, nous observons qu'il est constitué à 96 % de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$ . L'impureté, présente à 4 %, donne un signal fin (2 Hz) à -12,41 ppm qui peut être attribué au dérivé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_2W_{10}O_{40}]$ .

Nous constatons un déblindage de 0,8 ppm environ lorsque nous substituons formellement un, deux puis trois atomes de molybdène aux atomes de tungstène du dodécatingstate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$ .

Dans le cas de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$ , le produit que nous avons synthétisé est pur du moins à l'échelle de détection de la R.M.N. du phosphore 31. Il ne contient pas de dodécatingstate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$  qui serait à l'origine d'un signal à

-14,09 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré.

## II.2b) Etude de stabilité

La R.M.N. du phosphore 31 nous a également permis de montrer que le composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  est instable dans le D.M.F.. En effet, dans un mélange constitué de 0,2 mL de D.M.F. et de 0,1 mL d'acétone deutérée, le pic fin à -11,17 ppm attribuable à l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  dans ce mélange de solvants se transforme progressivement en un pic un peu plus large (15 Hz) à -12,79 ppm qui correspond au dérivé réduit à un électron  $[PMo_3W_9O_{40}]^{4+}$  (cf. paragraphe suivant). Cette réaction est totale au bout de 37 jours et ne se poursuit pas jusqu'au stade du dérivé réduit à deux électrons. Ceci est logique compte tenu des potentiels de réduction (0,31 V/E.C.S. et -0,18 V/E.C.S.) du composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  dont nous détaillerons la caractérisation électrochimique par la suite (paragraphe II.10a).

Quant au polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$ , il est stable lorsqu'il est chauffé pendant 3 jours à 70°C dans l'acétonitrile.

De même, le dérivé réduit  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$  est stable dans le D.M.F. pendant au moins 21 jours.

## II.2c) Caractérisation par spectroscopie R.M.N. $^{31}P$ des dérivés réduits $[PMo_3W_9O_{40}]^{4+}$ et $[PMo_3W_9O_{40}]^{5-}$

L'addition d'un excès de phényllithium dans une solution du composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  dans l'acétonitrile dégazé a été suivie par R.M.N. du phosphore 31. Dans les minutes suivant l'ajout, nous observons l'apparition d'un pic un peu plus large (17 Hz) à -13,27 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, pic que nous avons attribué au dérivé réduit à un électron  $[PMo_3W_9O_{40}]^{4+}$ . Après une nuit d'agitation à température ambiante, nous observons un signal fin et unique (2 Hz) à -12,09 ppm. Il pourrait s'agir de l'espèce réduite à deux électrons  $[PMo_3W_9O_{40}]^{5-}$ .

Le signal du dérivé  $[PMo_3W_9O_{40}]^{4+}$  est un peu plus large (17 Hz) que celui de l'espèce oxydée  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  (2 Hz), mais cet élargissement est toutefois loin d'égaliser

celui observé lors de la réduction du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  (2 Hz) en le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (170 Hz), comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. En effet, dans le cas de l'espèce trimolybdique, l'électron célibataire est délocalisé sur les trois atomes de molybdène. Cette délocalisation conduit à un affinement du signal par rapport à ce qui est observé dans un dérivé à électron localisé comme le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . C'est ce même phénomène qui explique la finesse des signaux des dérivés réduits de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ .

Enfin, bien que réduit à deux électrons, le dérivé  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{5-}$  possède un signal fin (2 Hz). Les dérivés réduits des polyoxométallates à nombre pair d'électrons sont en effet diamagnétiques du fait d'un mécanisme de couplage des électrons délocalisés particulièrement efficace, et encore mal compris [14].

### II.3) Spectroscopie R.M.N. $^{183}\text{W}$ des composés $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ , $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoO}\}]^{n-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$

#### II.3a) $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$

La figure I.1 schématise les structures du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$  et de l'impureté  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$  qui le contamine.

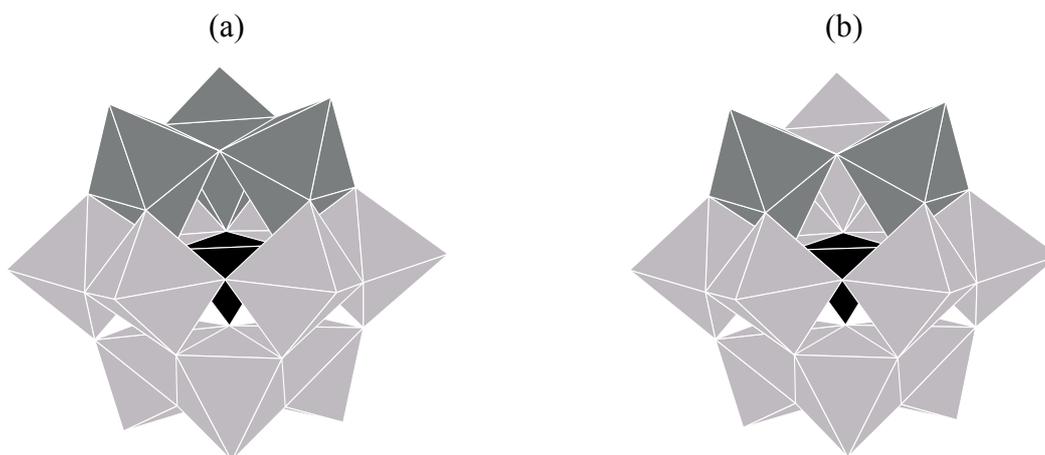


Figure I.1 : Vues polyédriques de la structure des espèces  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$  (a) et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$  (b)

Le spectre de R.M.N. du tungstène 183 dans un mélange constitué de 2 mL d'acétonitrile et de 0,3 mL d'acétonitrile deutéré de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  comporte deux signaux à -86,6 et -90,3 ppm d'intensités respectives 6 et 3. Nous pouvons en déduire que le composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  comporte un axe de symétrie d'ordre 3. Ainsi, les six atomes de tungstène de la couronne sont tous équivalents et résonnent à la même fréquence. Le raisonnement est analogue pour les trois atomes de tungstène opposés aux atomes de molybdène. Ce spectre de R.M.N. du tungstène 183 nous permet également de conclure que nous avons bien obtenu l'isomère A- $\alpha$  du composé recherché, non contaminé par un autre isomère.

Sur le spectre de R.M.N. du tungstène 183 de la figure I.2, le couplage tungstène-phosphore a pu être estimé :  $^2J_{W-P} = 1,33$  Hz pour les six atomes de tungstène de la couronne et  $^2J_{W-P} = 1,18$  Hz pour les trois atomes de tungstène opposés aux atomes de molybdène. Le couplage tungstène-tungstène a également pu être estimé à environ 22 Hz.

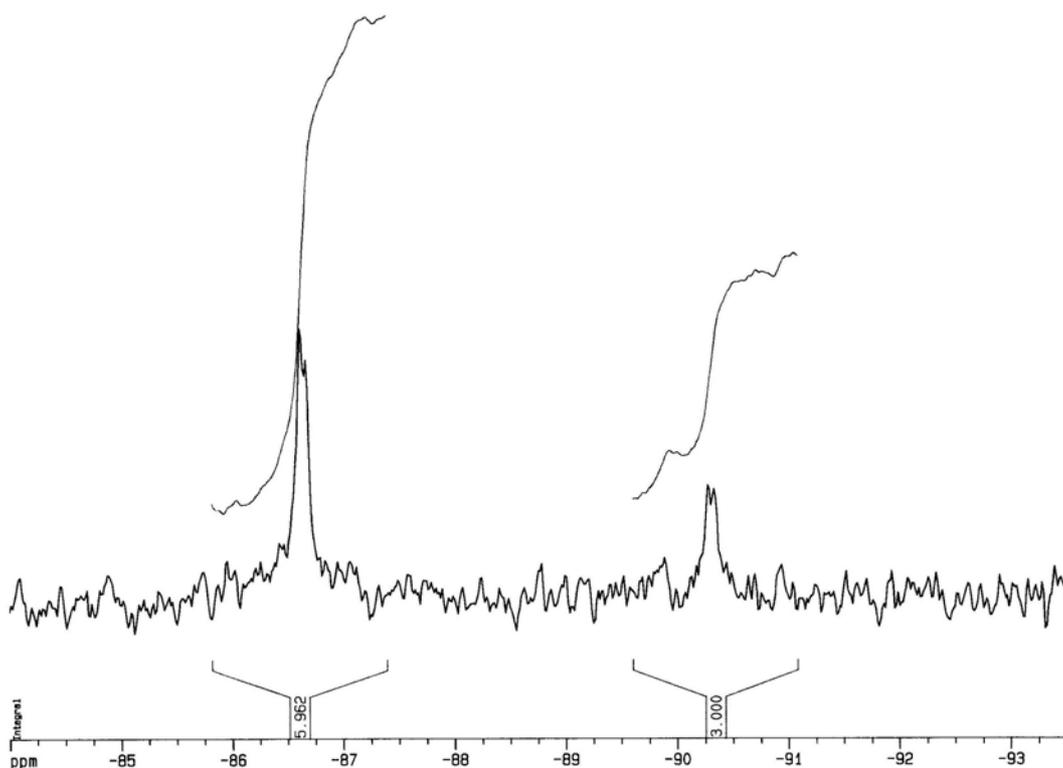


Figure I.2 : Spectre R.M.N.  $^{183}W$  du composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$

L'impureté  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_2W_{10}O_{40}]$  n'est pas détectable du fait d'une symétrie plus basse et donc de signaux d'intensité relative beaucoup plus faible.

### II.3b) $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$ et $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$

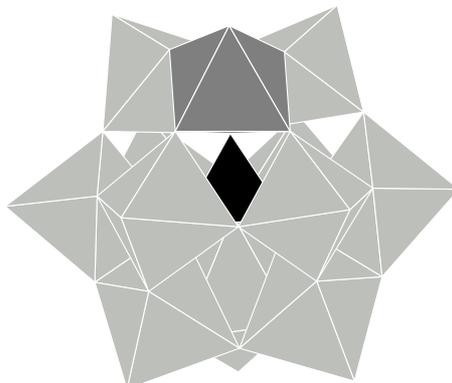


Figure I.3 : Vue polyédrique de la structure des polyanions  $[PW_{11}O_{39}\{MO\}]^{n-}$  (M = Mo<sup>VI</sup>, Re<sup>V</sup>)

Le composé  $[PW_{11}O_{39}\{MO\}]^{n-}$  (M = Mo<sup>VI</sup>, Re<sup>V</sup>) comporte un plan miroir passant par l'atome de molybdène ou de rhénium comme nous le voyons sur la figure I.3. Par conséquent, les atomes de tungstène sont équivalents deux à deux et résonnent à la même fréquence. Un seul atome de tungstène fait exception. Il s'agit de celui qui est diamétralement opposé à l'atome de molybdène ou de rhénium. Cet atome n'est équivalent à aucun autre et possède donc son propre déplacement chimique. Ainsi, nous nous attendons à observer six signaux d'intensités relatives 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1. C'est ce qui est observé expérimentalement pour le polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ , comme le montre la figure I.4. Les valeurs des déplacements chimiques observés ainsi que les intensités relatives des différents signaux sont regroupées dans le tableau I.8.

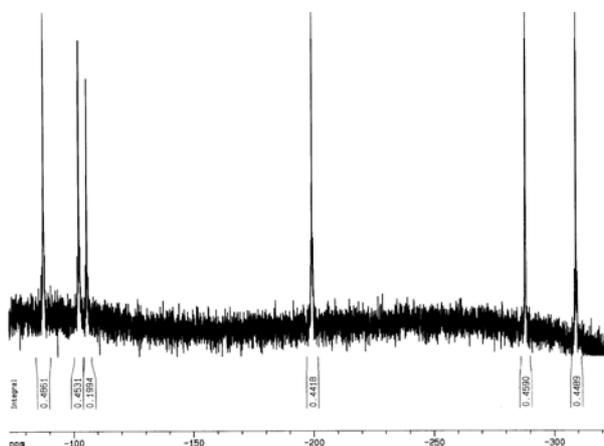


Figure I.4 : Spectre R.M.N.  $^{183}W$  du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$

Déplacement chimique dans 2 mL de D.M.F. et 0,3 mL d'acétone deutérée (ppm)	Intensité
-87,6	2
-102,4	2
-105,7	1
-199,3	2
-288,0	2
-309,0	2

Tableau I.8 : Données R.M.N.  $^{183}W$  du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]$

Pour le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$ , le spectre présenté sur la figure I.5 a été enregistré dans l'acétonitrile à 343 K pour améliorer la solubilité du composé. Le tableau I.9 résume les déplacements chimiques et les intensités relatives des pics obtenus.

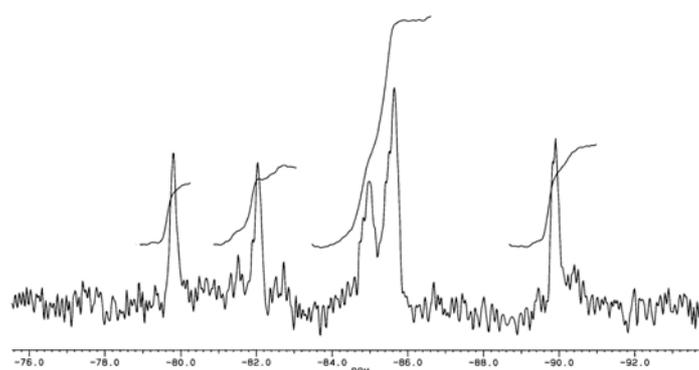


Figure I.5 : Spectre R.M.N.  $^{183}W$  du composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$

Déplacement chimique dans 2 mL de $CH_3CN$ et 0,3 mL de $CD_3CN$ à 343 K (ppm)	Intensité
-79,8	2
-82,1	2
-85,0	5
-85,7	
-89,9	2

Tableau I.9 : Données R.M.N.  $^{183}W$  de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$

Nous constatons donc qu'à -85,7 ppm, deux groupes d'atomes de tungstène non équivalents ont fortuitement des déplacements chimiques très proches.

Par ailleurs, la R.M.N. du tungstène 183 permet de confirmer les résultats de la R.M.N. du phosphore 31 en ce qui concerne la pureté du composé obtenu. En effet, pour le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , les douze atomes de tungstène sont équivalents et résonnent donc à la même fréquence. Ainsi lorsqu'une espèce possédant un plan de symétrie est contaminée par une impureté de dodécaturtungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , le signal relatif de cette impureté est important. Il n'est pas observé ici. Ceci nous conforte dans l'idée que le produit que nous avons synthétisé est pur. C'est la première fois qu'une telle pureté est obtenue par l'incorporation d'un fragment {métal-oxo} dans un dérivé lacunaire. En effet, le polyanion  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{4-}$  qui est synthétisé de façon analogue, toutefois en l'absence de dioxane, est toujours contaminé par le polyoxométallate  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  [15]. La stratégie de synthèse en milieu mixte acide chlorhydrique/dioxane est donc bien adaptée à la synthèse de composés purs.

### II.3c) $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$

Compte tenu de la largeur des signaux attendus pour une espèce paramagnétique et de la solubilité relativement faible du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  dans l'acétonitrile, aucun signal n'a pu être observé par R.M.N. du tungstène 183 dans ce solvant, même après environ 48 heures d'accumulation.

Cependant, grâce à la stabilité et à la bonne solubilité de ce dérivé dans le D.M.F., nous avons pu réaliser un enregistrement dans un mélange constitué de 2 mL de D.M.F. et de 0,3 mL d'acétone deutérée. Après 2 heures 30 environ, nous observons deux signaux larges vers -150 et -190 ppm d'intensité respectives 4 et 3 au lieu des six signaux d'intensités relatives 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 attendus. Les signaux des atomes de tungstène adjacents à l'atome de molybdène paramagnétique sont donc vraisemblablement élargis au point de ne plus être visibles. Quatre atomes de tungstène se trouvent dans cette situation : deux se situent dans la même triade que l'atome de molybdène et les deux autres sont dans la couronne. Nous ne pouvons donc observer que les quatre autres atomes de tungstène de la couronne et les trois atomes de tungstène diamétralement opposés à l'atome de molybdène. Compte tenu des

largeurs de raies, ces trois (respectivement quatre) atomes de tungstène, bien que non équivalents, sont indiscernables, comme nous pouvons le constater au niveau de la figure I.6.

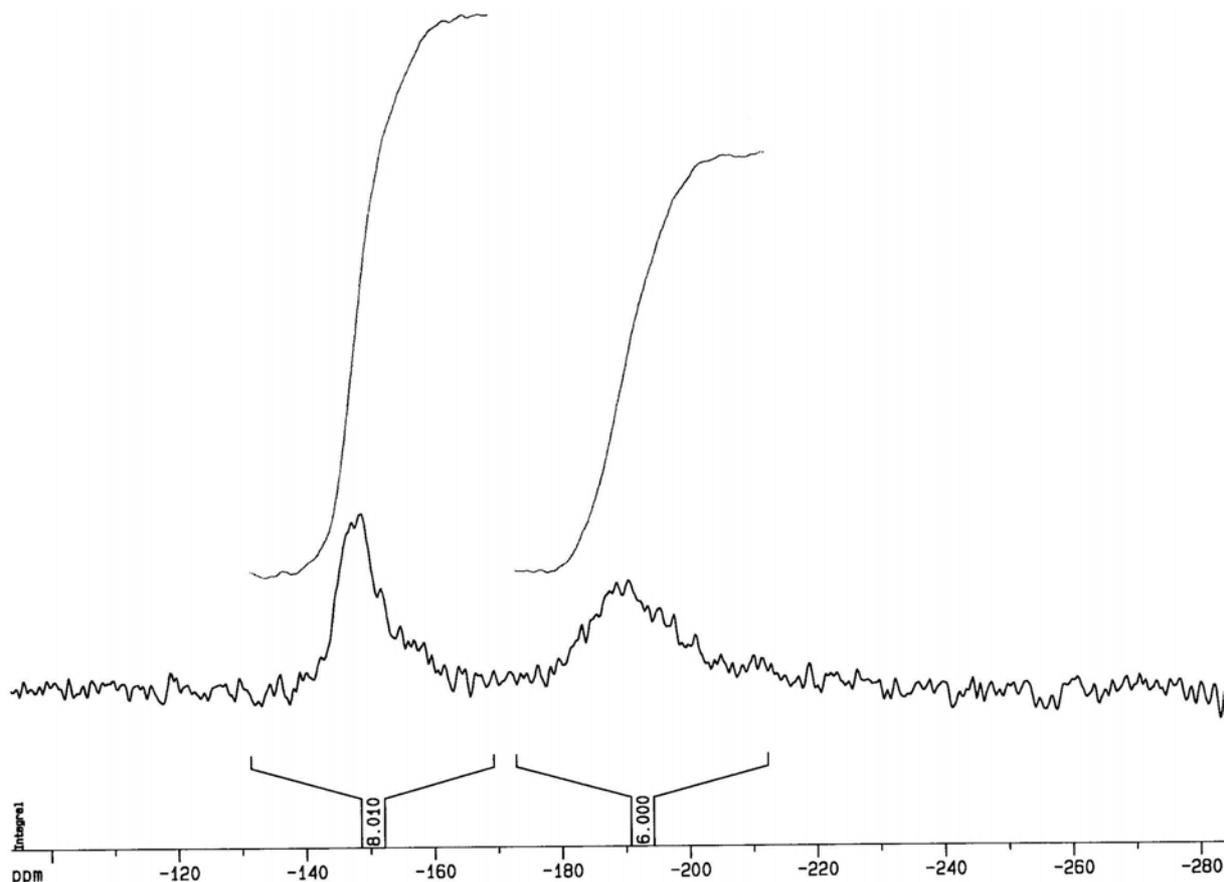


Figure I.6 : Spectre R.M.N.  $^{183}W$  du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$

Etant donnée l'impossibilité d'observer les signaux des atomes de tungstène voisins de l'atome de molybdène, il est absolument inutile d'envisager une étude par R.M.N. du molybdène 95 qui porterait sur le centre paramagnétique lui-même.

#### **II.4) Spectroscopie R.M.N. $^{14}N$ du dérivé réduit $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$**

Au vu de l'élargissement des raies observé par R.M.N. du phosphore 31 et du tungstène 183, nous avons souhaité vérifier si le signal du cation tétrabutylammonium était visible par R.M.N. de l'azote 14. C'est bien le cas puisque nous le trouvons à -313,9 ppm dans un mélange constitué de 2 mL d'acétonitrile et de 0,3 mL d'acétonitrile deutéré.

## **II.5) Spectroscopie R.M.N. $^{95}Mo$ des espèces $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ et $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]^{3-}$**

### **II.5a) $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$**

Avec un raisonnement similaire à celui mené pour la R.M.N. du tungstène 183 de ce composé (paragraphe II.3a), il est aisé de comprendre que les trois atomes de molybdène du dérivé  $[(n-Bu)_4N]_3[\alpha-PMo_3W_9O_{40}]$  sont équivalents et que le spectre de R.M.N. du molybdène 95 de cette espèce est constitué d'un seul signal vers 17 ppm, d'environ 900 Hz de largeur. Le spectre de la figure I.7 a été enregistré dans un mélange constitué de 2 mL d'acétonitrile et de 0,3 mL d'acétonitrile deutéré.

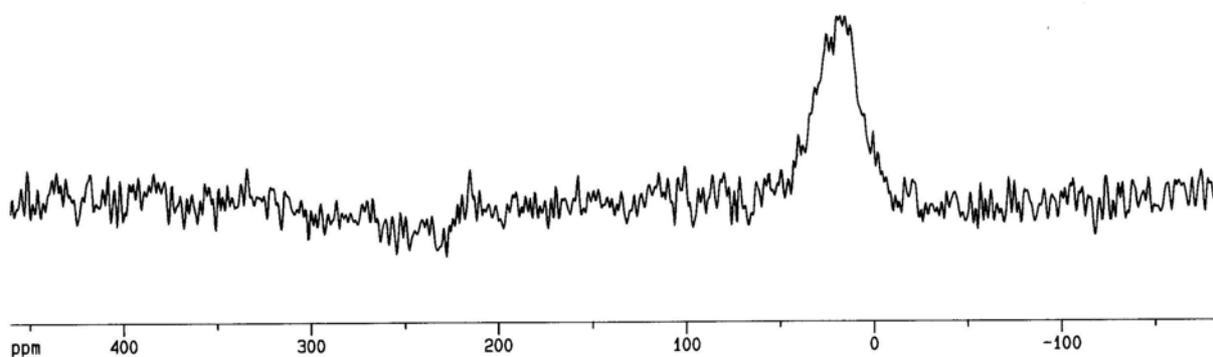


Figure I.7 : Spectre R.M.N.  $^{95}Mo$  de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$

Pour des raisons de symétrie analogues à celles évoquées au paragraphe II.3a, nous ne détectons pas de signaux attribuables à l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_2W_{10}O_{40}]$  dans le spectre de R.M.N. du molybdène 95.

### **II.5b) $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$**

L'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$  comporte un seul atome de molybdène. Nous nous attendons donc à observer un seul signal sur le spectre présenté à la figure I.8. Dans un mélange constitué de 2 mL d'acétonitrile et de 0,3 mL d'acétonitrile deutéré et chauffé à 323 K (là encore pour améliorer la solubilité du composé que nous cherchons à caractériser), ce signal apparaît vers 15 ppm avec une largeur d'environ 780 Hz.

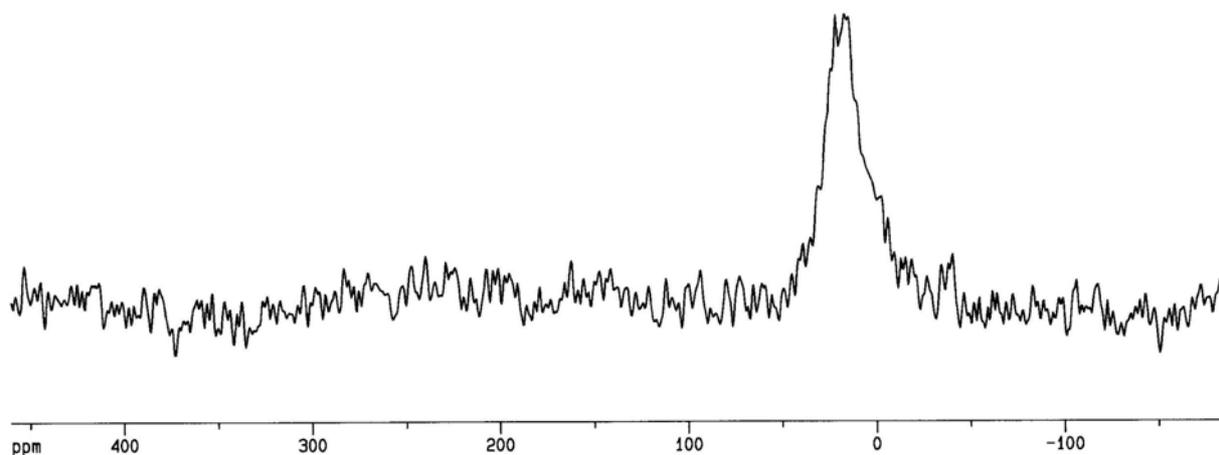


Figure I.8 : Spectre R.M.N.  $^{95}\text{Mo}$  de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$

## **II.6) Spectroscopie R.P.E. des composés paramagnétiques $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$**

Le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{-}$  est paramagnétique, la technique de choix pour l'analyser serait alors la spectroscopie R.P.E.. Cependant, l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{-}$  présente des distorsions Jahn-Teller par rapport à la géométrie octaédrique, ce qui entraîne un abaissement de symétrie et une levée de dégénérescence en champ nul (Zero Field Splitting) importante. Or si le Z.F.S. est plus important que l'énergie micro-ondes utilisée par le spectromètre R.P.E., aucun signal ne peut être observé [16]. C'est le cas pour le composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{-}$  pour lequel aucun signal n'a pu être observé par spectroscopie R.P.E. en bande X.

Par contre, nous avons pu mener une étude sur le composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  en bande X. Les spectres obtenus peuvent être visualisés sur la figure I.9.

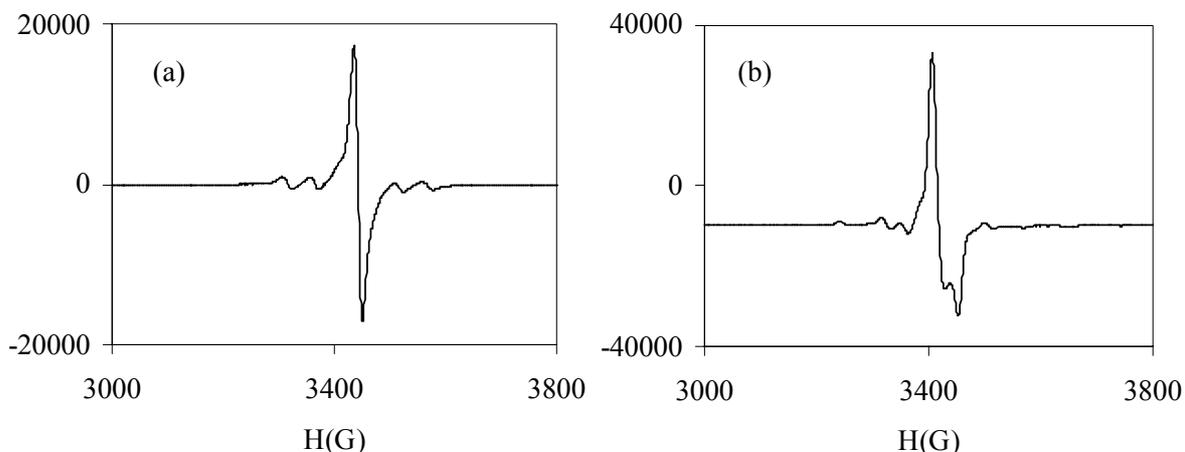


Figure I.9 : Spectres R.P.E. en bande X à température ambiante (a) et à 77 K (b) de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$

Nous retrouvons la structure caractéristique d'un hétéropolyanion à structure de Keggin renfermant onze atomes de tungstène diamagnétiques et un atome de molybdène paramagnétique. Cette structure a déjà été observée dans la littérature [15] pour le composé  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{5-}$ . Le spectre R.P.E. dans l'acétonitrile à température ambiante est typique d'un ion molybdène (V). La raie centrale intense est liée au molybdène 96 dont l'abondance naturelle est de 75 % alors que les raies hyperfines faibles viennent du molybdène 95 et 97 qui possèdent un spin nucléaire 5/2. Le spectre de la solution gelée montre le motif caractéristique d'un ion molybdène (V) en symétrie axiale.

## II.7) Spectroscopie U.V.-visible

Le tableau I.10 résume les résultats obtenus par enregistrement des spectres U.V.-visible des différents composés en solution dans l'acétonitrile.

Anion	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (mol.L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\lambda_{1/2}$ (nm)	Domaine spectral	Attribution
$[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ rose-violacé	211	84400	23	U.V.	Transfert de charge oxygène → tungstène
	262	57500	39		
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$ jaune pâle	484	463	77	Visible	Transition d-d
	215	35870	19		
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$ jaune pâle	268	38550	23	U.V.	Transfert de charge ligand → métal
	216	36450	15		
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$ violet	260	39720	27	U.V.	Transfert de charge ligand → métal
	506	976	123		
$[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$ violet	217	29370	15	U.V.	Transfert de charge ligand → métal
	263	31450	39		
	387	1580	32	Proche U.V.	Transition d-d
	510	3234	106		
688	1580	108	Visible	Transition d'intervalence Re <sup>V</sup> → W <sup>VI</sup> [7]	

Tableau I.10 : Données U.V.-visible des différents composés étudiés

Remarquons que le spectre U.V.-visible du composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  ne fait apparaître que deux bandes qui se situent dans l'ultraviolet, ce qui explique la faible coloration (jaune pâle) du dérivé.

La figure I.10 présente les spectres U.V.-visible à différentes concentrations du polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ .

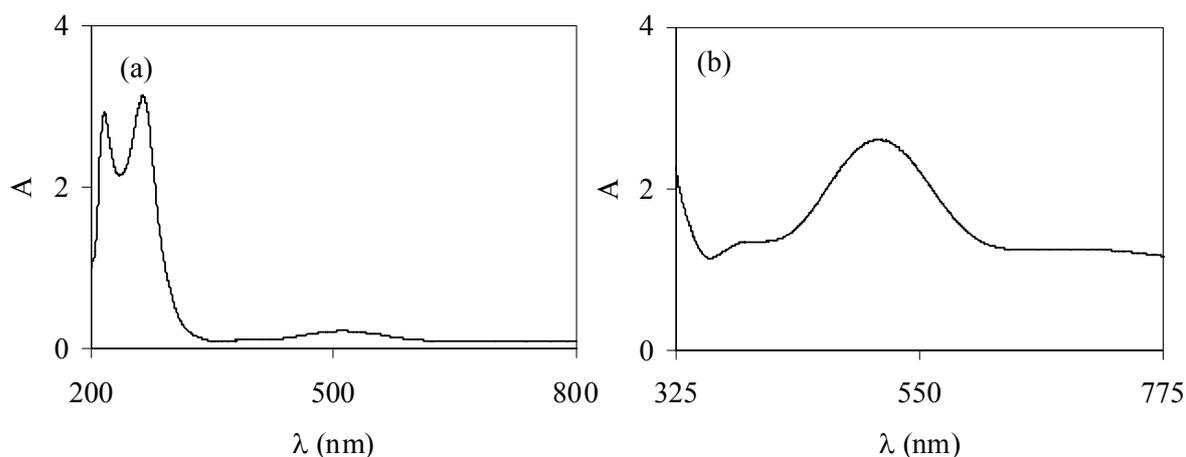


Figure I.10 : Spectres U.V.-visible de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$  à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (a) et à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (b)

## II.8) Spectrométrie de masse des espèces $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$ et $[PW_{11}O_{39}\{ReO\}]^{n-}$

### II.8a) Spectres de masse

Les dérivés  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{M^VO\}]$  (M = Mo, Re) et  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]$  ont été caractérisés par un piège à ions muni d'une source *electrospray*. Signalons que la spectrométrie de masse est, à l'heure actuelle, encore relativement peu utilisée pour la caractérisation des polyoxométallates. Lorsque le spectre de masse est enregistré dans des conditions de désolvatation douce (comme c'est le cas ici), nous voyons apparaître des agrégats cation tétrabutylammonium-polyanion ( $m/z$  1517, 1639, 3032 et 3274 pour le polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$ ;  $m/z$  1561 et 1682 pour l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ ;  $m/z$  1561 pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]$ ). Les attributions de ces massifs isotopiques sont précisées dans les tableaux I.11, I.12 et I.13 et la valeur de leur rapport  $m/z$  est celle du centroïde. Les spectres de masse correspondants peuvent être visualisés sur la figure I.11. De tels agrégats avaient déjà été observés dans la littérature pour les polyanions  $[Si_2W_{18}Nb_6O_{77}]^{8-}$  et  $[Si_2W_{18}Zr_3O_{68}]^{8-}$  [17],  $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-}$  [18] et  $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}\{Re^VI O\}]^{6-}$  [19].

Massif isotopique (m/z)	Ion postulé
930	$[HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{3-}$
1396	$[H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1517	$[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1639	$[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
3032	$[(n-Bu)_4N][H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{-}$
3274	$[(n-Bu)_4N]_2[HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{-}$

Tableau I.11 : Massifs isotopiques observés dans le spectre de masse du composé



Massif isotopique (m/z)	Ion postulé
960	$[HPW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{3-}$
1561	$[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{2-}$
1682	$[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{2-}$

Tableau I.12 : Signaux observés dans le spectre de masse du composé



Massif isotopique (m/z)	Ion postulé
960	$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI} O\}]^{3-}$
1561	$[(n-Bu)_4N][PW_{11}O_{39}\{Re^{VI} O\}]^{2-}$

Tableau I.13 : Pics observés dans le spectre de masse du composé



Pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI} O\}]$ , l'attribution des massifs isotopiques se fait sans ambiguïté. Par contre pour les espèces  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{M^V O\}]$  (M = Mo, Re), si tous les signaux ont pu être attribués à différents agrégats de l'ion  $[PW_{11}O_{39}\{M^V O\}]^{4-}$  (M = Mo, Re), la plupart pourraient l'être également à des agrégats de l'anion  $[PW_{11}O_{39}\{M^{VI} O\}]^{3-}$  (M = Mo, Re). Par exemple, le massif à m/z 930 peut être attribué aux ions  $[HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{3-}$  ou  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI} O\}]^{3-}$ , celui à m/z 1517 aux anions  $[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$  ou  $[(n-Bu)_4N][PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI} O\}]^{2-}$  et celui à m/z 960 aux ions  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{3-}$  ou  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI} O\}]^{3-}$ . Une oxydation du centre métallique (molybdène ou rhénium) au degré d'oxydation +V en cation métallique dans l'état

d'oxydation +VI dans la source *electrospray* n'a cependant pas été retenue car elle n'est pas cohérente avec les pics à  $m/z$  1639 pour le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et à  $m/z$  1682 pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Ceux-ci ne peuvent, en effet, provenir que d'une espèce dans laquelle le centre métallique est au degré d'oxydation +V. Remarquons que quelques exemples de coexistence d'espèces polyanioniques dans différents états de protonation ont déjà été décrits dans la littérature sur les composés  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [20 et 21],  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [21] et  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$  [22]. Ces exemples concernent cependant des études réalisées dans l'eau à pH relativement acide (pH = 2,7 pour le dodécitungstate  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , pH = 2,9 pour le dodécamolymolybdate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [21] et pH = 3,45 pour le paratungstate  $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$  [22]) ou dans un milieu mixte eau/solvant organique dans les mêmes proportions [20]. Rappelons, en ce qui nous concerne, que le solvant utilisé est l'acétonitrile seul.

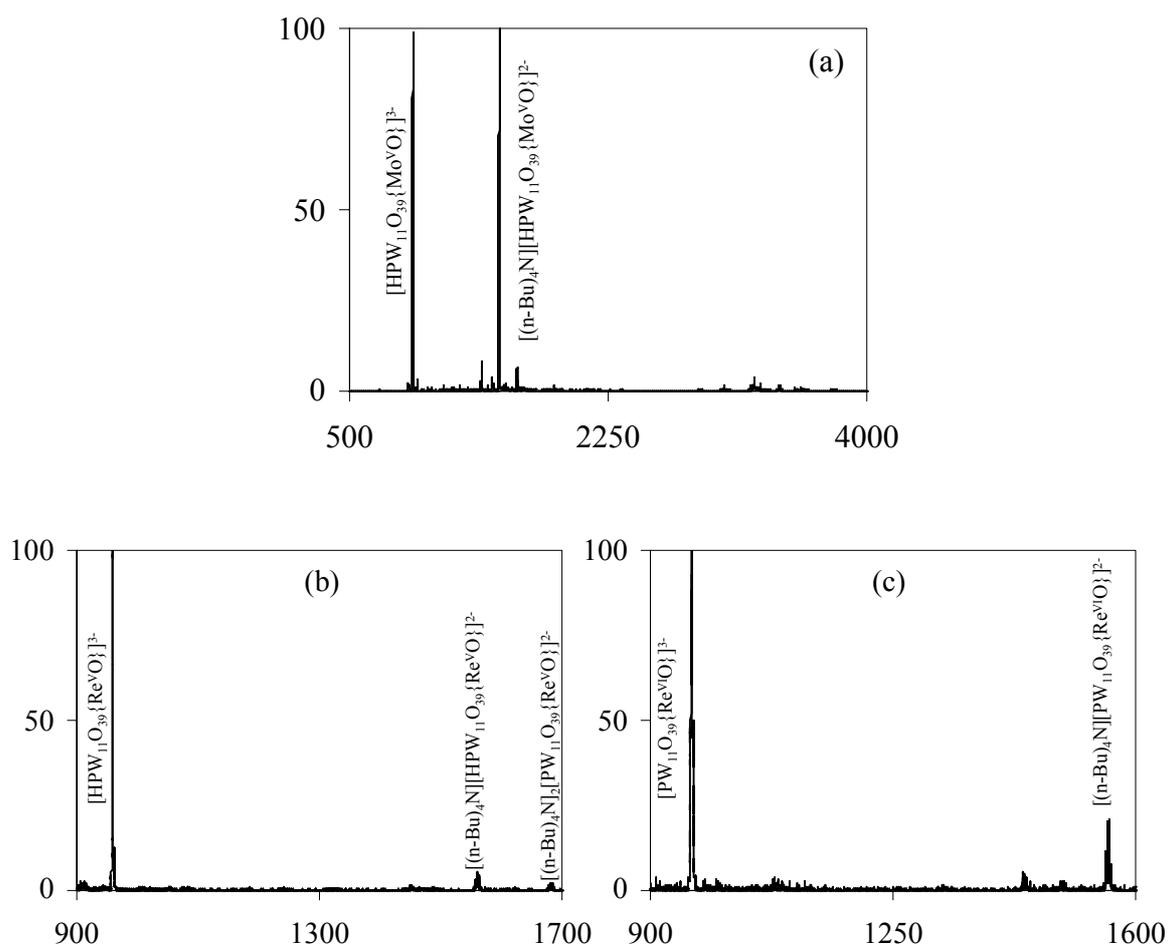


Figure I.11 : Spectres de masse des dérivés  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (a),  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (b) et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (c)

### II.8b) Spectres de masse avec une résolution élevée pour les dérivés $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ (M = Mo, Re)

En diminuant le nombre d'ions dans le piège et la vitesse de balayage de 13000 Th par seconde à 2000 Th par seconde, il a été possible d'accéder à une résolution plus élevée sur les massifs isotopiques à  $m/z$  930, 1396, 1517 et 1639 pour le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et à  $m/z$  960 pour  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Cette bonne résolution permet de déterminer avec certitude la charge des ions multichargés. Effectivement, l'écart entre les pics isotopiques correspond à l'inverse de la charge de l'ion. Nous avons ainsi pu confirmer, grâce aux spectres de la figure I.12, la charge 3- des composés correspondants aux signaux à  $m/z$  960 pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et à  $m/z$  930 et les charges 2- pour ceux à  $m/z$  1396, 1517 et 1639 pour l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . En ce qui concerne les polyoxométallates à douze atomes métalliques, exceptées les études menées à l'aide d'instruments à secteur magnétique qui permettent d'accéder à de la haute résolution comme celles réalisées sur les polyanions  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  [20], seuls quelques essais de résolution élevée avec des appareils classiques ont été menés à bien. Citons, par exemple, les spectres obtenus à l'aide d'un appareil à temps de vol sur les espèces  $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ,  $[\text{H}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$  [22].

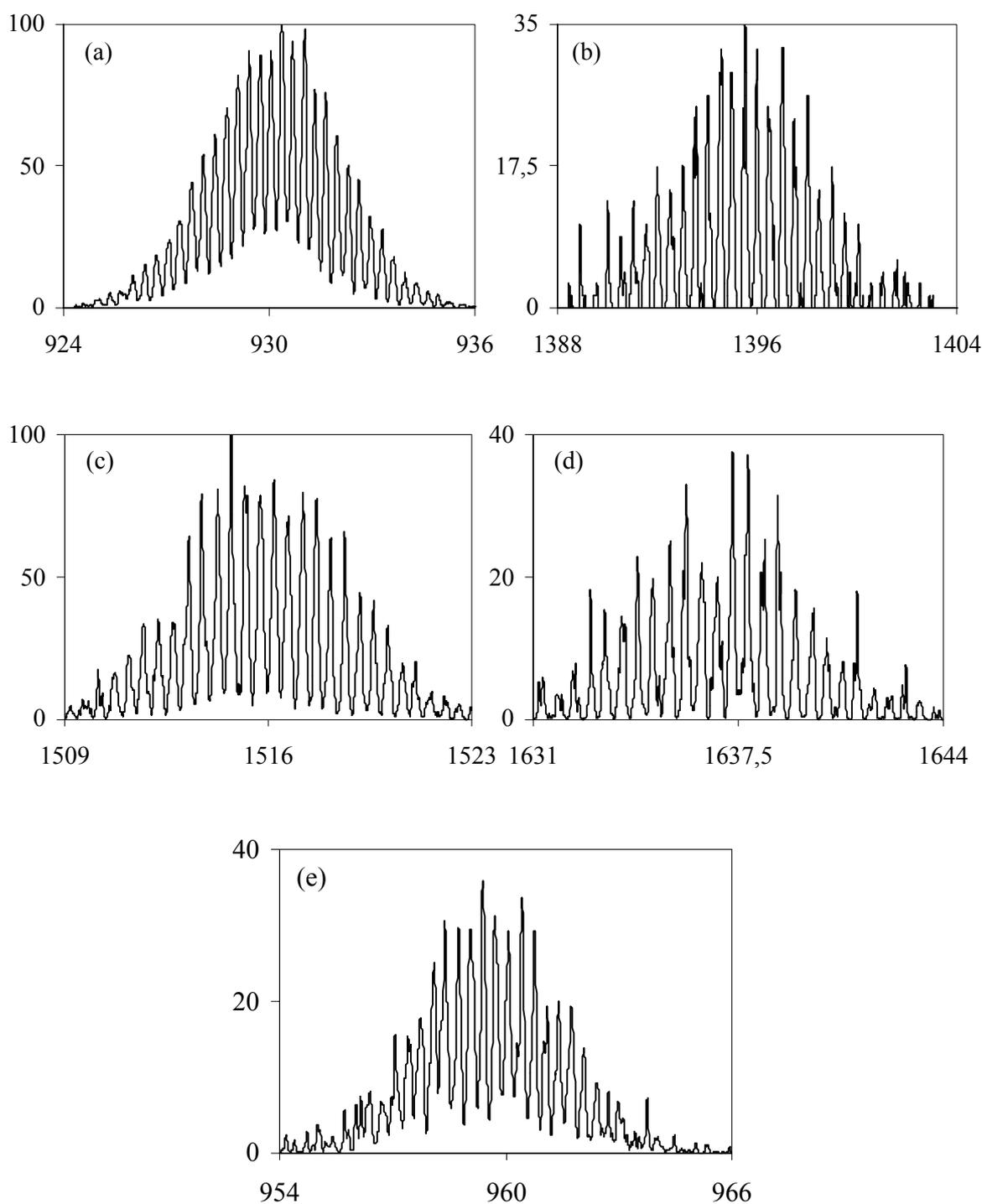


Figure I.12 : Résolution élevée pour les massifs isotopiques à m/z 930 (a), 1396 (b), 1517 (c), 1639 (d) issus de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$  et 960 (e) provenant du polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]$

### II.8c) Sélection du massif isotopique majoritaire pour les composés $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}$

La sélection du massif isotopique à  $m/z$  960 avec une fenêtre de 15 Th conduit à observer d'autres pics minoritaires dont un à  $m/z$  1437 attribué au composé  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$  ou  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{2-}$  selon le degré d'oxydation du rhénium dans le dérivé de départ. Lorsque nous apportons de l'énergie à l'espèce isolée de rapport  $m/z$  960, nous favorisons le pic de rapport  $m/z$  1437. Ce phénomène est surprenant. En effet, la pression dans le piège à ions est extrêmement faible ( $10^{-5}$  mbar). Cependant, le polyanion est capable de capter un proton dans ces conditions de concentration extrêmement faible dès que nous lui apportons un peu d'énergie afin de le fragmenter. Ceci peut être expliqué en raison de la présence d'eau résiduelle dans la cellule du piège à ions et démontre une très forte basicité de l'ion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$  à l'état gazeux.

### II.8d) Fragmentation des agrégats issus des espèces $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$

Des expériences de  $\text{MS}^2$  (spectrométrie de masse en tandem) ont été conduites sur les signaux à  $m/z$  930, 1517 et 1639 provenant du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et à  $m/z$  1561 pour le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$ . Les rapports  $m/z$  des massifs isotopiques ainsi obtenus sont présentés dans les tableaux I.14, I.15 et I.16, accompagnés de leur attribution, tandis que la figure I.13 montre l'allure des spectres  $\text{MS}^2$  correspondants. L'espèce  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$  ( $m/z$  930) ne se fragmente pas.

Massif isotopique ( $m/z$ )	Anion postulé
1517	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1424	$[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1396	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$

Tableau I.14 : Ions fragments observés par  $\text{MS}^2$  de l'ion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$

Massif isotopique (m/z)	Ion postulé
1639	$[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1545	$[C_3H_8N][(n-Bu)_4N][PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1517	$[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1453	$[C_3H_8N]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1424	$[C_3H_8N][HPW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$
1396	$[H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$

Tableau I.15 : Ions fragments observés par MS<sup>2</sup> de l'anion  $[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$

Massif isotopique (m/z)	Anion postulé
1561	$[(n-Bu)_4N][PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]^{2-}$
1468	$[C_3H_8N][PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]^{2-}$
1440	$[HPW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]^{2-}$

Tableau I.16 : Signaux observés par MS<sup>2</sup> de l'ion  $[(n-Bu)_4N][PW_{11}O_{39}\{Re^VI O\}]^{2-}$

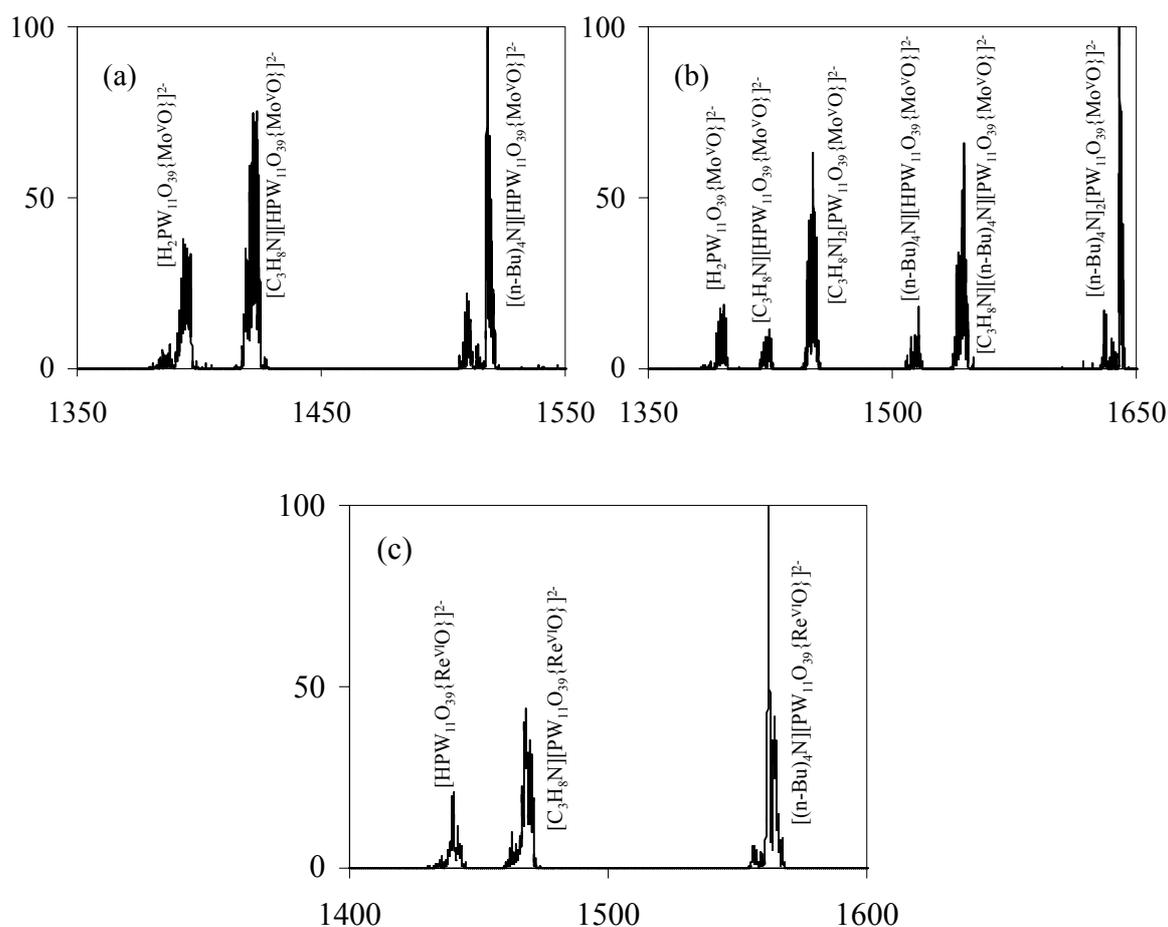


Figure I.13 : Spectres  $\text{MS}^2$  des ions  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$  (a),  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$  (b) et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{2-}$  (c)

Nous attribuons les pics centrés à  $m/z$  1424, 1453 et 1545 pour le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et à  $m/z$  1468 pour l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  à la fragmentation du cation tétrabutylammonium à l'intérieur de l'édifice stabilisé par interactions électrostatiques cation tétrabutylammonium-polyoxométallate. L'ampleur de la fragmentation du cation tétrabutylammonium à l'intérieur de l'édifice cation tétrabutylammonium-polyoxométallate peut sembler surprenante. Nous avons donc étudié la  $\text{MS}^2$  du cation tétrabutylammonium seul, comme le montrent les tableaux I.17, I.18, I.19, I.20 et I.21.

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
242	$[C_{16}H_{36}N]^+$
186	$[C_{12}H_{28}N]^+$
184	$[C_{12}H_{26}N]^+$
142	$[C_9H_{20}N]^+$
130	$[C_8H_{20}N]^+$
100	$[C_6H_{14}N]^+$
74	$[C_4H_{12}N]^+$

Tableau I.17 : Ions fragments observés par  $MS^2$  du cation tétrabutylammonium dans un piège à ions

Nous n'observons donc pas le pic à m/z 58 correspondant au cation  $[C_3H_8N]^+$  que nous avons supposé dans l'agrégat avec le polyoxométallate. Cependant, dans les conditions dans lesquelles ce spectre a été enregistré, en raison de la limite de bas rapport m/z du piège à ions, il était impossible de visualiser ce signal. Pour observer ce pic, nous avons dû enregistrer les spectres  $MS^3$  du cation tétrabutylammonium.

Pic moléculaire (m/z)	Ion postulé
186	$[C_{12}H_{28}N]^+$
130	$[C_8H_{20}N]^+$
74	$[C_4H_{12}N]^+$
57	$[C_4H_9]^+$

Tableau I.18 : Ions fragments observés dans le spectre  $MS^3$  ( $MS^2$  de m/z 186) du cation tétrabutylammonium

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
184	$[C_{12}H_{26}N]^+$
142	$[C_9H_{20}N]^+$
128	$[C_8H_{18}N]^+$
100	$[C_6H_{14}N]^+$
86	$[C_5H_{12}N]^+$
72	$[C_4H_{10}N]^+$
58	$[C_3H_8N]^+$

Tableau I.19 : Ions fragments observés dans le spectre  $MS^3$  ( $MS^2$  de m/z 184) du cation tétrabutylammonium

Pic moléculaire (m/z)	Ion postulé
142	$[C_9H_{20}N]^+$
100	$[C_6H_{14}N]^+$
58	$[C_3H_8N]^+$

Tableau I.20 : Ions fragments observés dans le spectre  $MS^3$  ( $MS^2$  de m/z 142 et fragmentation sans sélection de m/z 100) du cation tétrabutylammonium

Par conséquent, si nous avons bel et bien pu observer, par  $MS^3$  du cation tétrabutylammonium (m/z 242), un pic à m/z 58, correspondant au cation  $[C_3H_8N]^+$  dont nous avons supposé l'existence précédemment, cela n'a pas été sans quelques difficultés. Nous nous sommes alors posés la question de savoir si ces difficultés étaient seulement liées à la technique utilisée (limite de bas rapport m/z du piège à ions) comme attendu ou si elles étaient intrinsèques à la  $MS^2$  du cation tétrabutylammonium. Pour résoudre cette interrogation, nous avons utilisé un autre mode d'analyse des ions produits par *electrospray* : le triple quadripôle. L'usage de cet instrument permet de s'affranchir des limites de détections d'ions de bas rapports m/z.

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
242	$[C_{16}H_{36}N]^+$
186	$[C_{12}H_{28}N]^+$
184	$[C_{12}H_{26}N]^+$
142	$[C_9H_{20}N]^+$
130	$[C_8H_{20}N]^+$
100	$[C_6H_{14}N]^+$
58 (peu abondant)	$[C_3H_8N]^+$
57	$[C_4H_9]^+$

Tableau I.21 : Ions fragments observés par  $MS^2$  du cation tétrabutylammonium sur un triple quadripôle

Avec cette autre technique de détection des ions, nous observons le pic à m/z 58 dans le spectre de  $MS^2$  du cation tétrabutylammonium. Cette expérience nous permet de conclure que l'absence du signal à m/z 58 dans le cas où le spectre est enregistré sur l'appareil muni d'un piège à ions est bien lié à la limitation du domaine d'observation. Cependant, une dernière difficulté reste à lever. Dans ce spectre  $MS^2$  du cation tétrabutylammonium enregistré sur un appareil muni d'un triple quadripôle, le signal à m/z 58 apparaît mais il n'est pas très abondant. Ceci pourrait paraître contradictoire avec la fragmentation apparemment directe du cation tétrabutylammonium en  $[C_3H_8N]^+$  dans l'agrégat cation tétrabutylammonium-polyanion. Nous avons donc cherché à visualiser des fragments intermédiaires dans le processus de fragmentation du cation tétrabutylammonium au niveau de l'agrégat cation tétrabutylammonium-polyanion et ce dans le spectre de masse du dérivé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$  en essayant de fragmenter en source. Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau I.22.

Massif isotopique (m/z)	Anion postulé
1472	$[m/z\ 57][m/z\ 100][PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$ (m/z <sub>théorique</sub> 1473,5)
1526	$[m/z\ 130]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$ (m/z <sub>théorique</sub> 1525)
1560	$[m/z\ 186][m/z\ 142][PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$ (m/z <sub>théorique</sub> 1559)
1592	$[m/z\ 156][m/z\ 242][PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$ (m/z <sub>théorique</sub> 1594)

Tableau I.22 : Massifs isotopiques supplémentaires observés dans le spectre de masse du composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$

Remarquons tout d'abord que, compte tenu de la largeur des massifs isotopiques, les rapports m/z sont connus à une ou deux unités de m/z près. Les structures postulées le sont alors à quatre protons près. Par exemple, le massif moléculaire à m/z 1526 pourrait ainsi se voir associer la structure  $[m/z\ 128]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$  (m/z<sub>théorique</sub> 1523) ou  $[m/z\ 128][m/z\ 130][PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$  (m/z<sub>théorique</sub> 1524) au lieu de  $[m/z\ 130]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{2-}$  (m/z<sub>théorique</sub> 1525). Nous avons dans le tableau I.22 cherché à obtenir le meilleur accord entre le résultat expérimental et le résultat théorique et ce en utilisant des cations physiquement observés dans le spectre MS<sup>2</sup> du cation tétrabutylammonium. Nous voyons alors qu'il est possible de postuler la structure associée à trois des quatre signaux à partir des fragments physiquement observés pour le cation tétrabutylammonium. Cependant, nous ne pouvons appliquer un tel raisonnement au massif isotopique à m/z 1592. Pour ce massif, nous sommes obligés de prendre en compte un fragment du cation tétrabutylammonium de rapport m/z 156 qui correspond à la formule brute  $[C_{10}H_{22}N]^+$  mais qui n'est pas observé au cours de la MS<sup>2</sup> du cation tétrabutylammonium seul. Par conséquent, il semble que le polyanion stabilise certains ions fragments du cation tétrabutylammonium qui se dissocient rapidement en l'absence de polyoxométallate.

Ceci constitue une des deux hypothèses susceptibles d'expliquer que les agrégats cation  $[C_3H_8N]^+$ -polyoxométallate sont les plus abondants dans les spectres MS<sup>2</sup> des agrégats cation tétrabutylammonium-polyanion. En effet, il est possible que le polyoxométallate stabilise davantage le cation  $[C_3H_8N]^+$  que les autres fragments du cation

tétrabutylammonium. L'autre hypothèse pour expliquer cette prédominance des agrégats cation  $[C_3H_8N]^+$ -polyanion est que dès que l'énergie nécessaire à la fragmentation a été apportée au système, le polyoxométallate catalyse la fragmentation du cation tétrabutylammonium jusqu'au stade du cation  $[C_3H_8N]^+$ .

## **II.9) Etude cristallographique des dérivés $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ , $[PW_{11}O_{39}\{MoO\}]^{n-}$ et $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$**

### **II.9a) Etude cristallographique sur monocristal**

Des cristaux ont pu être obtenus à partir de solutions concentrées de ces différents composés dans l'acétonitrile par diverses techniques de cristallisation. Tous ces cristaux se sont révélés instables hors de la solution mère, vraisemblablement en raison de la perte de solvant de cristallisation. Les études radiocristallographiques ont toutefois pu être menées sur des cristaux protégés suivant les deux techniques présentées dans le tableau I.23.

Espèce	Technique de cristallisation	Type de montage du cristal
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$	Evaporation lente	Enrobé d'huile
$[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$	Diffusion lente d'éther	Enrobé d'huile
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$	Diffusion lente d'éther	En tube dans la paratone et l'araldite
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$	Abaissement de la température à $-30^\circ C$ Diffusion lente d'éther	Enrobé d'huile En tube dans la paratone et l'araldite

Tableau I.23 : Techniques de cristallisation et type de montage pour les divers cristaux obtenus

Pour le dérivé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$ , la méthode de recristallisation à l'éther a fourni deux types de cristaux : des cristaux en forme d'aiguilles et d'autres de forme parallélépipédique à base hexagonale. Les différents types de cristaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal. Avec certains d'entre eux, nous avons rencontrés des difficultés lors de l'affinement de la maille. Par conséquent, dans le tableau

I.24, nous ne présentons que les résultats obtenus pour les cristaux ayant servi à l'étude radiocristallographique complète.

Dans le cas du polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]$ , l'affinement de la maille ne pose pas de problème particulier, nous avons donc également indiqué les données le concernant dans le tableau I.24.

Type de cristal	Maille triclinique	Maille cubique
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{-1}$ Parallélépipèdes à face carrée		a = 17,723 (6) Å V = 5567 (2) Å <sup>3</sup> Groupe d'espace : Im3
$[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^1$ Aiguilles jaunes	a = 13,876 (8) Å b = 15,503 (4) Å c = 19,461 (1) Å α = 94,96 (4)° β = 93,05 (5)° γ = 90,66 (4)° V = 4164 (4) Å <sup>3</sup> Groupe d'espace : P $\bar{1}$	
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]$ Parallélépipèdes à face carrée		a = 17,76 (1) Å V = 5599 (7) Å <sup>3</sup> Système cristallin : cubique I
$[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$ A -30°C Enrobé d'huile <sup>1</sup> Parallélépipèdes à face hexagonale		a = 17,775 (9) Å V = 5516 (4) Å <sup>3</sup> Groupe d'espace : I23

<sup>1</sup> Cristaux utilisés pour l'étude radiocristallographique complète.

Tableau I.24 : Résultats des études radiocristallographiques

En ce qui concerne le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$ , la qualité de l'enregistrement n'est pas suffisamment élevée pour que la résolution de la structure ait pu être menée à bien.

Pour les espèces  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$  et  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$ , l'unité asymétrique contient un atome de phosphore P(1), un atome métallique M(1), un ligand terminal L(1) et un ligand oxo pontant entre l'atome de phosphore et l'atome métallique O(123). Pour le composé de manganèse, l'unité asymétrique contient un seul atome d'oxygène pontant entre deux atomes métalliques O(12) tandis que le polyanion molybdique en contient deux O(12) et O(13). A cause de la haute symétrie du système cristallin, nous observons donc un désordre au niveau des atomes métalliques. L'atome métallique présent dans l'unité asymétrique est ainsi formellement constitué de 11/12 de tungstène et de 1/12 de manganèse pour le polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$  et de 1/12 de molybdène pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$ . Dans le cas de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$ , un raisonnement identique s'applique en ce qui concerne le ligand terminal qui représente donc 1/12 de ligand bromure et 11/12 de ligand oxo. Pour l'anion bromé comme pour nombre de composés à structure de Keggin qui cristallisent dans un groupe d'espace qui impose une plus haute symétrie que celle de l'anion isolé [23], l'atome de phosphore se place sur un centre de symétrie. Or, le phosphore est, en réalité, dans un environnement tétraédrique et, par conséquent, non centrosymétrique. Le ligand oxo pontant entre l'atome de phosphore et l'atome métallique est donc en occupation 1/2 pour rendre compte de la composition chimique réelle du composé. Pour les deux structures, en raison du désordre cristallographique, les cations et les molécules de solvant n'ont pas pu être localisés.

Pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$ , des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour l'atome métallique et pour l'atome de phosphore. Pour les dérivés  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^-$  et  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$  respectivement, aucune contrainte géométrique n'a été imposée. L'affinement final des 16 (resp. 20) paramètres variables à l'aide des 438 (resp. 241) réflexions a ainsi conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,1124$  (resp.  $0,0608$ ) et  $R_w = 0,1170$  (resp.  $0,0652$ ).

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 1 et 2). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 1 et 2). Des représentations des anions  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$  et  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$  sont données dans l'annexe D (figures 1 et 2).

Toutefois, l'étude radiocristallographique montre ici ses limites : elle ne nous permet pas de conclure de manière indiscutable sur la nature de l'anion et ce à cause du désordre cristallographique dû à la symétrie élevée du système cristallin.

## II.9b) Etude cristallographique sur poudre de l'espèce $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$

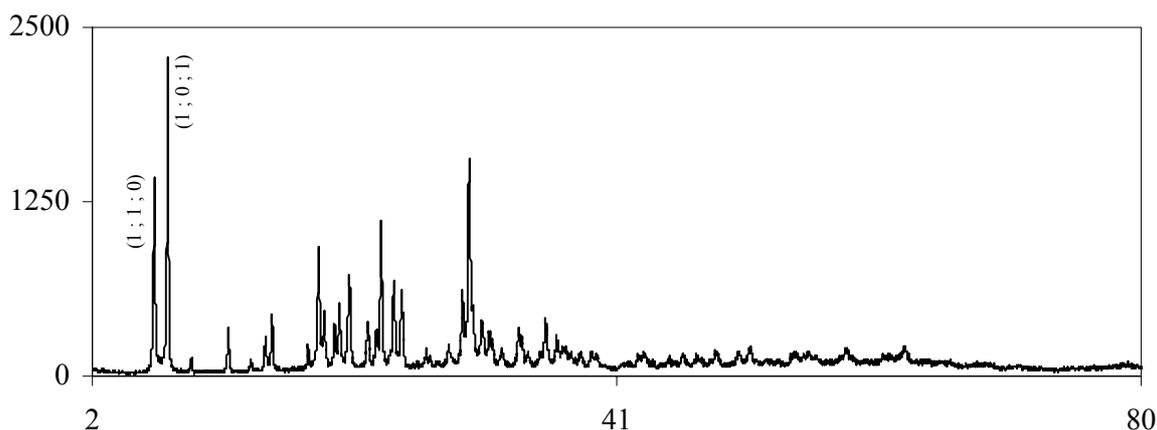


Figure I.14 : Diffractogramme sur poudre du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$

Ce diffractogramme sur poudre de la figure I.14 peut être indexé dans le système cristallin tétragonal I avec les paramètres de maille  $a = 18,8 \text{ \AA}$  et  $c = 14,7 \text{ \AA}$ . S'il peut paraître surprenant au premier abord que les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre soient différents, l'énergie fournie par le broyage des cristaux pour conduire à la poudre peut toutefois suffire à induire une transition de phase de ce type. Il est à noter que les diffractogrammes sur poudre sont, pour le moment encore peu utilisés en ce qui concerne la caractérisation des polyanions du point de vue de la chimie moléculaire.

## II.10) Caractérisation électrochimique des composés $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ , $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$

Les composés  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ,  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ont été caractérisés dans l'acétonitrile par voltamétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux.

### II.10a) $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$

Sur la figure I.15, nous observons trois vagues monoélectroniques et quasi-réversibles de réduction dont les potentiels sont reportés dans le tableau I.25 et qui sont attribuées à la réduction successive des trois atomes de molybdène au degré d'oxydation +VI en molybdène (V).

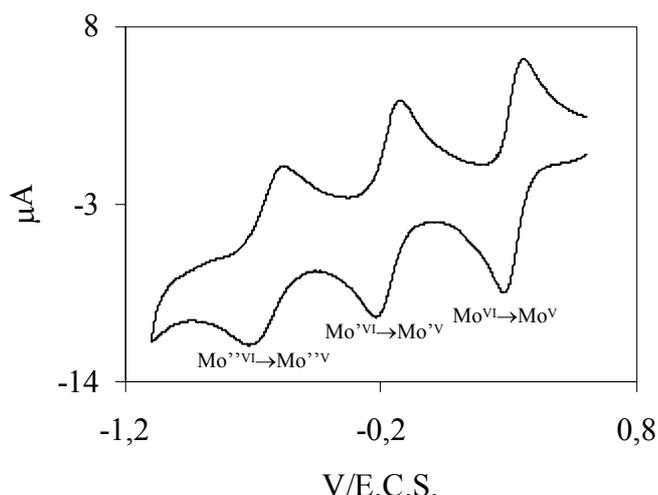


Figure I.15 : Voltamogramme du dérivé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$

$E_{pa}$ (V/E.C.S.)	$E_{pc}$ (V/E.C.S.)	$1/2(E_{pa}+E_{pc})$ (V/E.C.S.)	$E_{pa}-E_{pc}$ (V/E.C.S.)
0,35	0,27	0,31	0,08
-0,14	-0,23	-0,19	0,09
-0,59	-0,71	-0,65	0,12

Tableau I.25 : Données électrochimiques pour le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$

Notons, tout d'abord, que le potentiel de la troisième vague de réduction (-0,65 V/E.C.S.) se situe à la limite du domaine de réduction des atomes de tungstène. Ainsi, pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$ , la deuxième vague de réduction à -0,68 V/E.C.S. est attribuée à la réduction d'un atome de tungstène au degré d'oxydation +VI en tungstène (V). Cependant, dans le cas de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$ , il semble plus logique que les trois atomes de molybdène se réduisent avant les atomes de tungstène. Nous

constatons que les deux premières vagues de réduction ont lieu à un potentiel plus élevé que ceux des deux vagues de réduction du dérivé  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_{12}O_{40}]$  (0,18 V/E.C.S. ; -0,28 V/E.C.S.). Le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  est donc plus facilement réductible que le dodécamolybdate  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_{12}O_{40}]$ .

Nous observons également que, plus le potentiel décroît, plus les vagues de réduction sont couchées, ce qui pourrait expliquer que nous ne pouvons pas observer les vagues de réduction du tungstène (VI) en tungstène (V) alors même que nous travaillons sur une très large fenêtre de potentiel (jusqu'à -2,8 V/E.C.S.).

Il est intéressant de noter que les deux premiers potentiels de réduction (0,31 V/E.C.S. ; -0,18 V/E.C.S.) sont dans une gamme très accessible, ce qui montre que les composés  $[PMo_3W_9O_{40}]^{4-}$  et  $[PMo_3W_9O_{40}]^{5-}$  peuvent être facilement préparés. Ils ont été observés par R.M.N. du phosphore 31 comme cela a été montré au paragraphe II.2c.

### II.10b) $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$

Sur la figure I.16, nous observons quatre vagues monoélectroniques et quasi-réversibles de réduction et une vague moins bien définie aux plus bas potentiels. Tous les potentiels de ces vagues sont présentés dans le tableau I.26.

$E_{pa}$ (V/E.C.S.)	$E_{pc}$ (V/E.C.S.)	$1/2(E_{pa}+E_{pc})$ (V/E.C.S.)	$E_{pa}-E_{pc}$ (V/E.C.S.)
0,34	0,24	0,29	0,10
-0,64	-0,71	-0,68	0,07
-1,45	-1,54	-1,50	0,09
-1,90	-2,00	-1,95	0,10
-2,08	-2,14	-2,11	0,06

Tableau I.26 : Données électrochimiques pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$

La première vague est attribuée à la réduction du molybdène au degré d'oxydation +VI en molybdène (V). Les vagues suivantes concernent des réductions successives de centres tungstène (VI) en tungstène (V). Nous constatons que la première vague de réduction a lieu à un potentiel plus élevé que celui de la première vague de réduction du dérivé

$[(n-Bu)_4N]_3[PMo_{12}O_{40}]$  (0,18 V/E.C.S.). Le polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$  est donc plus facilement réductible que le dodécamolybdate  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_{12}O_{40}]$ .

Notons que le premier potentiel de réduction (0,28 V/E.C.S.) est dans une gamme très accessible ce qui montre que le composé  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$  peut être facilement préparé. C'est ce qui a été fait au paragraphe I.2b β.

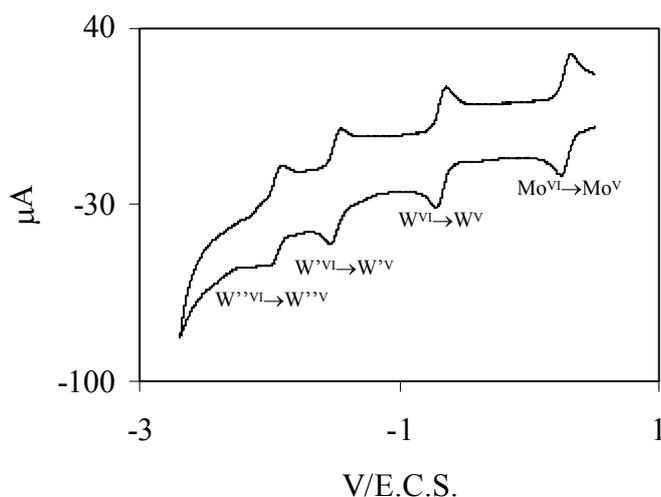


Figure I.16 : Voltamogramme du dérivé  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]$

### II.10c) $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$

Sur la figure I.17, nous observons deux vagues quasi-réversibles d'oxydation, une vague quasi-réversible de réduction et deux vagues irréversibles de réduction aux plus bas potentiels. Les potentiels de toutes ces vagues sont regroupés dans le tableau I.27.

$E_{pa}$ (V/E.C.S.)	$E_{pc}$ (V/E.C.S.)	$1/2(E_{pa}+E_{pc})$ (V/E.C.S.)	$E_{pa}-E_{pc}$ (V/E.C.S.)
1,17	1,06	1,12	0,11
0,39	0,30	0,35	0,09
-0,75	-0,84	-0,80	0,09
-1,27	-1,47	-1,37	0,20
-1,82	-1,99	-1,91	0,17

Tableau I.27 : Données électrochimiques de l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$

Nous suivons l'attribution des vagues qui a été donnée par F. Ortéga et al. [11]. Ainsi, les quatre premières vagues qui correspondent à des processus monoélectroniques sont attribuées respectivement aux couples  $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ ,  $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{IV}}$  et  $\text{Re}^{\text{IV}}/\text{Re}^{\text{III}}$ . La dernière vague est multiélectronique et concerne la réduction du squelette polyoxotungstique.

Il est intéressant de noter que les deux potentiels d'oxydation (1,12 V/E.C.S. ; 0,35 V/E.C.S.) sont dans une gamme très accessible, ce qui montre que les composés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]^{2-}$  peuvent être facilement préparés. C'est ce qui a été fait au paragraphe I.3b.

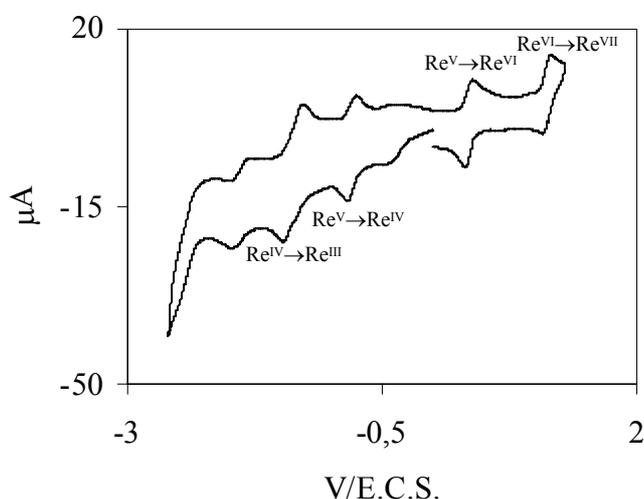


Figure I.17 : Voltamogramme du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$

## Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé quatre espèces majoritairement tungstiques (pour éviter les réactions parasites de dégradation de la structure de Keggin) comportant une ou plusieurs fonctions réactives  $\{Mn^{III}Br\}$ ,  $\{Mo^{VI}O\}$  ou  $\{Re^{VO}\}$  ainsi qu'une partie des dérivés réduits ou oxydés qui leur correspondent. Ces quatre composés sont les isomères  $\alpha$  des polyanions  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ ,  $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ ,  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$  et  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VO}\}]^{4-}$ . Nous avons pu constater que le principe de synthèse de toutes ces espèces est le même que la réaction soit menée en solution aqueuse ( $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$ ), en milieu mixte organique/aqueux ( $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$  et  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$ ) ou en solvant purement organique ( $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VO}\}]^{4-}$ ). Il s'agit d'incorporer un fragment  $\{MX'\}$  ( $X' = OH_2$  ou O) dans un polyoxométallate à structure de Keggin lacunaire préformé. Nous verrons dans les chapitres III, IV et V que ce mode de préparation peut être en partie généralisé à l'introduction de fragments métalliques fonctionnalisés et ce en vue d'obtenir directement le dérivé fonctionnalisé recherché. Dans le cas du polyanion  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}OH_2\}]^{4-}$ , la réaction d'incorporation est suivie d'une réaction de substitution nucléophile sur le centre manganèse afin de former l'espèce  $[PW_{11}O_{39}\{Mn^{III}Br\}]^{5-}$  souhaitée.

Une fois ces différents composés synthétisés, il s'agit de les mettre en réaction avec un réactif approprié avec pour objectif d'obtenir un polyoxométallate à structure de Keggin fonctionnalisé possédant une liaison métal-azote multiple. C'est ce qui fera l'objet du chapitre II.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Proust, S. Taunier, V. Artero, F. Robert, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, **1996**, 2195.
- [2] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.
- [3] D. K. Lyon, W. K. Miller, T. Novet, P. J. Domaille, E. Evitt, D. C. Johnson, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7209.
- [4] E. Cadot, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **1991**.
- [5] R. Contant, *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 568.
- [6] J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.*, **1975**, Vol. 14, n°2, 417.
- [7] P. T. Meiklejohn, M. T. Pope, R. A. Prados, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 21, 6779.
- [8] a) A. K. Mallock, *Inorg. Synth.*, **1967**, 10, 54.  
b) A. J. Nielson, *Inorg. Synth.*, **1985**, 23, 195.  
c) A. J. Nielson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 325.
- [9] V. Artero, A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2393.
- [10] V. Artero, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2000**.
- [11] F. Ortéga, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3292.
- [12] F. A. Cotton, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **1966**, Vol. 5, n°1, 9.
- [13] J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4019.
- [14] a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Chemical Physics*, **1995**, 195, 1.  
b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Chemical Physics*, **1995**, 195, 17.  
c) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Chemical Physics*, **1995**, 195, 29.  
d) S. A. Borshch, *Inorg. Chem.*, **1998**, Vol. 37, n°12, 3116.  
e) H. Duclusaud, S. A. Borshch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2825.
- [15] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3194.
- [16] J. Limburg, J. S. Vrettos, R. H. Crabtree, G. W. Brugvig, J. C. de Paula, A. Hassan, A. L. Barra, C. Duboc-Toia, M. N. Collomb, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1698.

- [17] K. S. Suslick, J. C. Cook, B. Rapko, M. W. Droege, R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 241.
- [18] A. Trovarelli, R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 6034.
- [19] A. Venturelli, M. J. Nilges, A. Smirnov, R. L. Belford, L. C. Francesconi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 301.
- [20] J. Le Quan Tuoi, E. Muller, *Rapid Comm. in Mass Spectrometry*, **1994**, 8, 692.
- [21] M. J. Deery, O. W. Howarth, K. R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4783.
- [22] C. S. Truebenbach, M. Howalla, D. M. Hercules, *J. Mass Spectrom.*, **2000**, 35, 1121.
- [23] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, **1983**, Spingler-Verlag, Berlin, 25.

## Partie expérimentale

### Synthèse de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^-$

$\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}].14 \text{ H}_2\text{O}$  (18,6 g, 5,82 mmol si  $x = 0$ , 1 équivalent) est dissout dans 100 mL d'eau distillée. On ajoute une solution constituée de 1,14 g (4,46 mmol, 0,8 équivalent) d'acétate de manganèse (II) tétrahydrate, de 184 mg (1,16 mmol, 0,2 équivalent) de permanganate de potassium, de 15,7 mL (15,7 mmol, 2,69 équivalent) d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de 175 mL d'eau distillée. Après 45 min d'agitation, on introduit 4,12 g (34,6 mmol, 5,95 équivalents) de bromure de potassium. Après 1 h 30 d'agitation à température ambiante, on ajoute une solution préparée à partir de 11,2 g (34,6 mmol, 5,95 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium et de 150 mL d'acétonitrile. Après 1 h 30 d'agitation, on laisse décanter la suspension rose obtenue pendant 1 h. Elle est filtrée sur fritté. Le solide rose obtenu est lavé à l'eau distillée, à l'éthanol et à l'éther, séché sur fritté puis sous pression réduite pendant une nuit. On recueille 18,6 g (4,88 mmol) de solide rose, ce qui correspond à un rendement de 83,8 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 336$  (f) ; 386 (m) ; 518 (f) ; 596 (f) ; 804 (F) ; 881 (F) ; 961 (F) ; 1075 (F) ; 1085 (ép) ; 1382 (f) ; 1484 (m) ; 2874 (m) ; 2936 (m) ; 2962 (m). U.V.-visible ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) :  $\lambda_{\text{max}}^1 = 211 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^1 = 84400 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^1 = 23 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{max}}^2 = 262 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^2 = 57500 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^2 = 39 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{max}}^3 = 484 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^3 = 463 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^3 = 77 \text{ nm}$ . Maille : cubique Im3. Paramètres de maille (Å)  $a = 17,74$  (3) ; ( $\text{Å}^3$ )  $V = 5580$  (10). Analyse élémentaire expérimentale (%) : C 20,65 ; H 3,99 ; N 1,42 ; W 50,27 ; Mn 1,44 ; Br 0,20 ; P 0,22 ; K 840 ppm. Composition calculée pour  $\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_4\text{W}_{11}\text{MnBrPKO}_{39}$  (%) : C 20,12 ; H 3,80 ; N 1,47 ; W 52,93 ; Mn 1,44 ; Br 2,09 ; P 0,81 ; K 1,02.

### Synthèse de $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}].16 \text{ H}_2\text{O}$

On dissout 56 g (17,5 mmol si  $x = 0$ , 1 équivalent) de  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}].14 \text{ H}_2\text{O}$  dans 175 mL d'eau distillée. Si on obtient une suspension, il faut filtrer sur fritté pour éliminer l'impureté. Cette solution est versée dans 53 mL d'une solution de carbonate de potassium à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . La précipitation est instantanée. Le précipité est filtré sur fritté, lavé avec deux fois 45 mL d'éthanol et séché à l'air sous succion pendant quelques minutes. On recueille 43,4 g (15,1 mmol) de  $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}].16 \text{ H}_2\text{O}$ , ce qui correspond à un rendement de 86,4 %. I.R.

(KBr ;  $cm^{-1}$ ) : 302 (m) ; 313 (m) ; 326 (m) ; 350 (m) ; 365 (m) ; 510 (f) ; 576 (f) ; 593 (f) ; 732 (F) ; 819 (F) ; 910 (m) ; 932 (F) ; 1002 (f) ; 1056 (m) ; 1626 (f) ; 3423 (F) ; 3437 (F).

### Synthèse de $K_7[\alpha-PMo_2W_9O_{39}]$

On prépare 30 mL (30 mmol, 2,87 équivalents) d'une solution de molybdate de sodium dihydrate à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans de l'eau distillée. A cette solution, on ajoute 8 g de chlorure de lithium, puis 40 mL d'eau distillée et ensuite de l'acide chlorhydrique à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  goutte à goutte jusqu'à un pH compris entre 4,5 et 5. On ajoute alors 30 g (10,5 mmol, 1 équivalent) de  $K_9[A-\alpha-PW_9O_{34}].16 H_2O$  fraction par fraction en maintenant le pH entre 4,5 et 5 par addition d'acide chlorhydrique à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . On précipite  $K_7[\alpha-PMo_2W_9O_{39}]$  par addition de 16 g (215 mmol, 20,5 équivalents) de chlorure de potassium. On filtre sur fritté. On sèche sous succion pendant quelques minutes. La réaction est quantitative. I.R. (KBr ;  $cm^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 288$  (f) ; 301 (f) ; 323 (m) ; 363 (m) ; 512 (m) ; 592 (f) ; 736 (F) ; 809 (F) ; 850 (F) ; 895 (F) ; 948 (F) ; 1042 (m) ; 1050 (m) ; 1087 (m). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,4 mL LiCl  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ /0,2 mL  $D_2O$  ;  $25^\circ C$  ; ppm) :  $\delta = -9,83$  (s).

### Synthèse de $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$

On dissout 6,62 g (70,6 mmol, 7 équivalents) de tétrafluoroborate de lithium dans 15 mL d'eau distillée. On ajoute alors 28 g (10,1 mmol, 1 équivalent) de  $K_7[\alpha-PMo_2W_9O_{39}]$ . On laisse ensuite agiter lentement pendant 30 min. On filtre sur fritté la suspension ainsi obtenue pour éliminer  $KBF_4$ . On fait tomber le filtrat goutte à goutte dans un mélange constitué de 2,91 g (12,0 mmol, 1,19 équivalents) de molybdate de sodium dihydrate, 12 mL d'eau distillée, 50 mL de 1,4-dioxane et 20 mL d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ . On agite. La solution vire au jaune. On lui ajoute une solution de 9,76 g (30,3 mmol, 3 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium dans une solution acide chlorhydrique/1,4-dioxane de même pH que la solution de synthèse comme le montre un test au papier pH. Un précipité jaune apparaît. On le filtre sur fritté. La filtration est difficile car lente.  $[(n-Bu)_4N]_3[PMo_3W_9O_{40}]$  est lavé à l'éthanol, puis à l'éther et enfin séché sous pression réduite à  $100^\circ C$  pendant une nuit. I.R. (KBr ;  $cm^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 265$  (m) ; 337 (f) ; 389 (F) ; 517 (f) ; 595 (f) ; 740 (f) ; 811 (F) ; 892 (F) ; 971 (F) ; 1077 (F) ; 1381 (f) ; 1470 (f) ; 1482 (f) ; 2875 (m) ; 2935 (m) ; 2964 (m). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $CD_3CN$ /0,2 mL  $CH_3CN$  ;  $25^\circ C$  ; ppm) :  $\delta = -11,58$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(CD_3)_2CO$ /0,2 mL  $CH_3CN$  ;  $25^\circ C$  ; ppm) :

$\delta = -11,23$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/0,2$  mL D.M.F. ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -11,17$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz). R.M.N.  $^{183}\text{W}$  (20,83 MHz ; 0,3 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/ 2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -86,6$  (I = 6 ;  $^2J_{\text{W-P}} = 1,33$  Hz ;  $^2J_{\text{W-W}} = 22$  Hz) ;  $-90,3$  (I = 2 ;  $^2J_{\text{W-P}} = 1,18$  Hz ;  $^2J_{\text{W-W}} = 22$  Hz) d'intensités respectives 6 et 2. R.M.N.  $^{95}\text{Mo}$  (32,6 MHz ; 0,3 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/ 2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = 17$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 900$  Hz). Electrochimie ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]\text{BF}_4$  ; C) :  $E_{1/2}(\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0,31$  V/E.C.S. ;  $-0,19$  V/E.C.S. ;  $-0,65$  V/E.C.S..

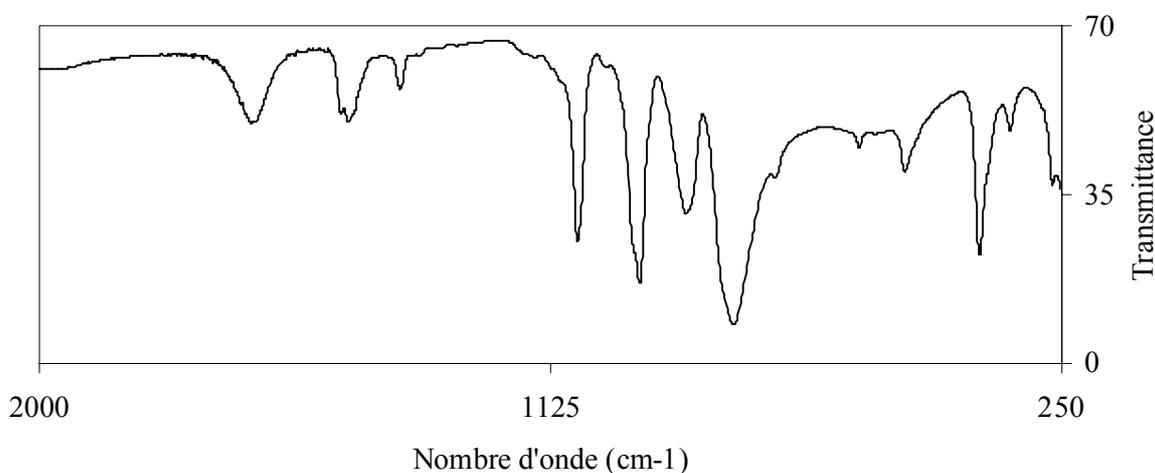


Figure I.a : Spectre infrarouge du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$

#### Caractérisation par R.M.N. $^{31}\text{P}$ du dérivé réduit $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3\text{Li}[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$

Dans 5 mL d'acétonitrile distillé et dégazé sous atmosphère d'argon, on solubilise 167 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$ . On ajoute 275  $\mu\text{L}$  (0,0556 mmol, 1,1 équivalent) de phényllithium en solution à  $2,02$  mol.L $^{-1}$  dans le dibutyléther. On prélève 0,2 mL de la solution verte ainsi obtenue. Dans un tube R.M.N., on complète avec 0,1 mL d'acétonitrile deutéré. R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -13,27$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 17$  Hz).

#### Caractérisation par R.M.N. $^{31}\text{P}$ du dérivé réduit $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3\text{Li}_2[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$

On agite la solution précédente à température ambiante pendant une nuit sous atmosphère d'argon. On prélève 0,2 mL de la solution bleue ainsi obtenue. Dans un tube

R.M.N., on complète avec 0,1 mL d'acétonitrile deutéré. R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -12,09$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 17$  Hz).

### Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$

On dissout 5,25 g (56 mmol, 7 équivalents) de tétrafluoroborate de lithium dans 11,2 mL d'eau distillée. Puis, on ajoute 25,6 g (8 mmol si  $x = 0$ , 1 équivalent) de  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}].14 \text{ H}_2\text{O}$ . La suspension prend en masse et il est difficile de filtrer le précipité de tétrafluoroborate de potassium sur fritté. On ajoute donc directement à cette suspension une solution de molybdate de sodium dihydrate (2,30 g, 9,52 mmol, 1,19 équivalents) à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un mélange constitué de 40 mL de 1,4-dioxane, de 9,6 mL d'eau distillée et de 16 mL d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient une suspension jaune qu'on filtre sur fritté pour éliminer le précipité de tétrafluoroborate de potassium. Au filtrat obtenu, on ajoute une solution de bromure de tétrabutylammonium (7,74 g, 24 mmol, 3 équivalents) dans 25 mL de 1,4-dioxane, 12 mL d'eau distillée et 11,2 mL d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de cette solution est le même que le pH de la solution de synthèse comme le montre un test au papier pH. Un précipité jaune pâle qu'on filtre sur fritté apparaît. Il est lavé avec 200 mL d'éthanol et 200 mL d'éther. On recueille 26,3 g (7,47 mmol) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$ , ce qui correspond à un rendement de 93,4 %.

I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 264$  (m) ; 336 (f) ; 389 (F) ; 519 (f) ; 595 (f) ; 740 (m) ; 813 (F) ; 893 (F) ; 974 (F) ; 1078 (F) ; 1381 (f) ; 1482 (m) ; 2875 (m) ; 2935 (m) ; 2964 (m). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -13,26$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -12,91$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz). R.M.N.  $^{183}\text{W}$  (12,51 MHz ; 0,3 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/ 2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $70^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = -79,8$  (I = 2) ; -82,1 (I = 2) ; -85,0 et -85,7 (I = 5) ; -89,9 (I = 2). R.M.N.  $^{95}\text{Mo}$  (32,6 MHz ; 0,3 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/ 2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $50^\circ\text{C}$  ; ppm) :  $\delta = 15$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 780$  Hz).

U.V.-visible ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) :  $\lambda_{\text{max}}^1 = 215$  nm,  $\varepsilon^1 = 35870 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^1 = 19$  nm ;  $\lambda_{\text{max}}^2 = 268$  nm,  $\varepsilon^2 = 38550 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^2 = 23$  nm. Electrochimie ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]\text{BF}_4$  ; C) :  $E_{1/2}(\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0,28$  V/E.C.S. ;  $E_{1/2}(\text{W}^{\text{V}}/\text{W}^{\text{VI}}) = -0,68$  V/E.C.S. ; -1,50 V/E.C.S. ; -1,95 V/E.C.S. ; -2,11 V/E.C.S..

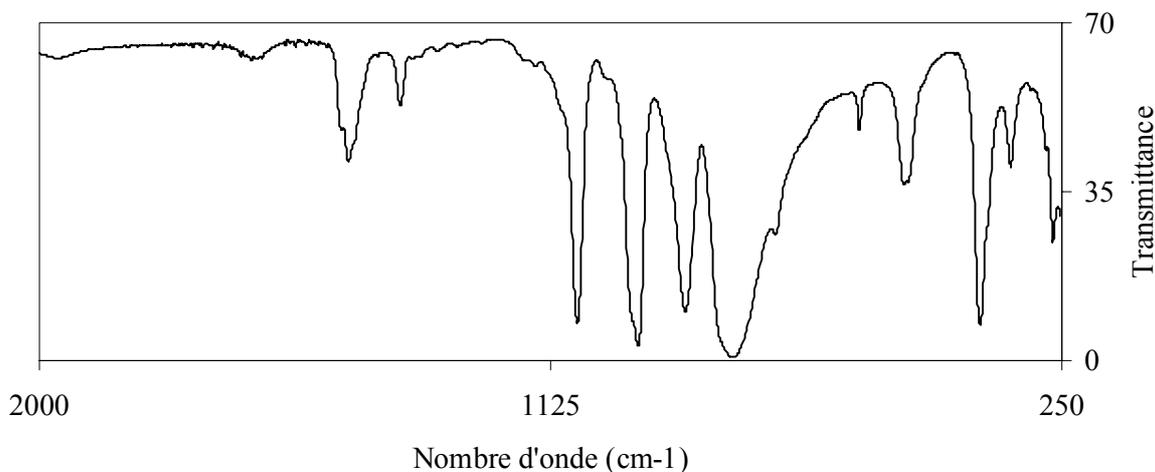


Figure I.b : Spectre infrarouge du polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$

### Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$

On dissout 7,03 g (2 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  dans 180 mL d'acétonitrile distillé et dégazé sous atmosphère d'argon. On ajoute lentement 7,2 mL (14,5 mmol, 7,3 équivalents) de phényllithium en solution à 2,02 mol.L<sup>-1</sup> dans le dibutyléther. La solution initialement jaune vire au violet. On agite pendant 4 h. On filtre sur papier. Ensuite, par ajouts successifs de 659 mg (2 mmol, 1 équivalent) de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium suivis de la concentration de la solution par barbotage de diazote et d'un abaissement de la température à -30°C, on recueille 4,24 g (1,13 mmol) de cristaux violets, ce qui correspond à un rendement de 56,4 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 331$  (f) ; 388(m) ; 517 (f) ; 595 (f) ; 789 (F) ; 888 (m) ; 964 (F) ; 1072 (m) ; 1383 (f) ; 1484 (m) ; 2874 (m) ; 2936 (m) ; 2963 (m). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL CD<sub>3</sub>CN/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25°C ; ppm) :  $\delta = -11$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 170$  Hz). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25°C ; ppm) :  $\delta = -11$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 170$  Hz). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL D.M.F. ; 25°C ; ppm) :  $\delta = -11$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 170$  Hz). R.M.N. <sup>183</sup>W (20,83 MHz ; 0,3 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/ 2 mL D.M.F. ; 25°C ; ppm) :  $\delta = -150$  (I = 4) ; -190 (I = 3). R.M.N. <sup>14</sup>N (36,1 MHz ; 0,3 mL CD<sub>3</sub>CN/ 2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25°C ; ppm) :  $\delta = -313,9$  (s). U.V.-visible (CH<sub>3</sub>CN) :  $\lambda^1_{\text{max}} = 216$  nm,  $\epsilon^1 = 36450$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\Delta\lambda^1_{1/2} = 15$  nm ;  $\lambda^2_{\text{max}} = 260$  nm,  $\epsilon^2 = 39720$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\Delta\lambda^2_{1/2} = 27$  nm ;  $\lambda^3_{\text{max}} = 506$  nm,  $\epsilon^3 = 976$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\Delta\lambda^3_{1/2} = 123$  nm.

### Synthèse de $\text{K}[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$

On dissout 3 g (11 mmol, 1 équivalent) de  $\text{NH}_4[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  dans l'eau presque à ébullition. Puis, on ajoute 6 g (80 mmol, 7,27 équivalents) de chlorure de potassium. Un précipité blanc apparaît. On filtre sur fritté à chaud. Le produit est lavé plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol et enfin à l'éther. On recueille 2,12 g de  $\text{K}[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$ . On laisse reposer le filtrat. Une deuxième fraction est récupérée à température ambiante et traitée de la même façon. Ces deux fractions fournissent 3,16 g (10,9 mmol) de  $\text{K}[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$ , ce qui correspond à un rendement de 99,3 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 305$  (m) ; 315 (m) ; 913 (F).

### Synthèse de $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

9 g (34,3 mmol, 5,7 équivalents) de triphénylphosphine dans 50 mL d'éthanol chaud sont ajoutés à une suspension constituée de 1,75 g (6,04 mmol, 1 équivalent) de  $\text{K}[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$ , de 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et de 50 mL d'éthanol à reflux. Un solide jaune verdâtre précipite immédiatement. Le reflux est maintenu pendant 30 min. On filtre sur fritté à chaud. Le précipité est lavé avec deux fois 100 mL d'éthanol chaud et avec deux fois 100 mL d'éther chaud puis séché sous succion. La réaction est quantitative. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 318$  (f) ; 454 (f) ; 506 (m) ; 522 (F) ; 692 (F) ; 705 (m) ; 746 (m) ; 969 (m) ; 998 (f) ; 1029 (f) ; 1093 (m) ; 1160 (f) ; 1190 (f) ; 1434 (F) ; 1482 (m) ; 3056 (f). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/0,2$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -10,13$  (s) ;  $-18,44$  (s). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/0,2$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -9,30$  (s) ;  $-17,82$  (s).

### Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$

Dans un Schlenk, on introduit 960 mg (1,16 mmol, 1,07 équivalents) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et 4 g (1,08 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  sous atmosphère d'azote. On ajoute 160 mL d'acétonitrile distillé. On obtient une suspension jaune qui se fonce très rapidement vers le moutarde. On ajoute alors 0,44 mL (3,16 mmol, 2,93 équivalents) de triéthylamine. Après quelques instants, on obtient une solution violette. On agite à température ambiante pendant une nuit. On prélève alors 0,2 mL de la solution mère ainsi obtenue afin de l'analyser par R.M.N. du phosphore 31. Ces 0,2 mL sont placés dans un tube R.M.N. que l'on complète avec 0,1 mL d'acétonitrile deutéré. Le spectre R.M.N. ainsi obtenu montre la présence d'un pic à :

\*-4,55 ppm sous forme d'un singulet dû à la présence de triphénylphosphine libre ;

\*-14,59 ppm (singulet) attribué à  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  ;

\* et éventuellement -11,52 ppm également singulet que nous attribuons à un sel de  $[H_3PW_{11}O_{39}]^{4-}$  renfermant des cations tétrabutyl- et triéthylammonium et qui serait vraisemblablement  $[(n-Bu)_4N]_4[NEt_3H][H_2PW_{11}O_{39}]$  (voir chapitre IV).

Si l'on constate la présence du pic à -11,52 ppm, à l'aide d'une intégration grossière, on évalue les proportions de  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  formé et de  $[(n-Bu)_4N]_4[NEt_3H][H_2PW_{11}O_{39}]$  restant et on rajoute la quantité nécessaire de  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  pour transformer tout le  $[(n-Bu)_4N]_4[NEt_3H][H_2PW_{11}O_{39}]$  en  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$ . On agite à nouveau pendant une nuit. La R.M.N. montre alors que la conversion est complète. Ce défaut initial en  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  vient de la difficulté que l'on rencontre parfois à sécher le composé. On filtre alors sur papier pour éliminer un résidu éventuel de  $[Re^VOCl_3(PPh_3)_2]$  et on concentre de moitié sous pression réduite. La solution ainsi obtenue est placée sous atmosphère d'éther et laisse déposer, au bout de quelques jours, 3,67 g (0,953 mmol) de cristaux violets, ce qui correspond à un rendement de 88,2 %. Parfois, certaines fractions de cristaux sont contaminés par du chlorure de triéthylammonium. Un simple lavage à l'eau suffit à éliminer cette impureté. I.R. (KBr ;  $cm^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 266$  (f) ; 325 (f) ; 361 (f) ; 389 (m) ; 516 (f) ; 776 (F) ; 811 (F) ; 884 (F) ; 963 (F) ; 1058 (ép) ; 1076 (m) ; 1105 (f) ; 1382 (f) ; 1483 (m) ; 2874 (m) ; 2936 (m) ; 2962 (m). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $CD_3CN/0,2$  mL  $CH_3CN$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -14,59$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 1$  Hz). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(CD_3)_2CO/0,2$  mL  $CH_3CN$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -14,22$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 1$  Hz). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(CD_3)_2CO/0,2$  mL D.M.F. ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -14,01$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 1$  Hz). R.M.N.  $^{183}W$  (20,83 MHz ; 0,3 mL  $(CD_3)_2CO/ 2$  mL D.M.F. ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -87,6$  (I = 2) ; -102,4 (I = 2) ; -105,7 (I = 1) ; -199,3 (I = 2) ; -288,0 (I = 2) ; -309,0 (I = 2). U.V.-visible ( $CH_3CN$ ) :  $\lambda_{max}^1 = 387$  nm,  $\epsilon^1 = 1580$  mol.L $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^1 = 32$  nm ;  $\lambda_{max}^2 = 510$  nm,  $\epsilon^2 = 3234$  mol.L $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^2 = 106$  nm ;  $\lambda_{max}^3 = 688$  nm,  $\epsilon^3 = 1580$  mol.L $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^3 = 108$  nm. Maille : cubique I. Paramètres de maille (Å) a = 17,76 (1) ;  $(\text{Å}^3)$  V = 5599 (7). Electrochimie ( $CH_3CN$  ;  $[(n-Bu)_4N]BF_4$  ; C) :  $E_{1/2}(Re^{VI}/Re^{VII}) = 1,12$  V/E.C.S. ;  $E_{1/2}(Re^V/Re^{VI}) = 0,35$  V/E.C.S. ;  $E_{1/2}(Re^{IV}/Re^V) = -0,80$  V/E.C.S. ;  $E_{1/2}(Re^{III}/Re^{IV}) = -1,37$  V/E.C.S. ;  $E_{1/2}(W^V/W^{VI}) = -1,91$  V/E.C.S..

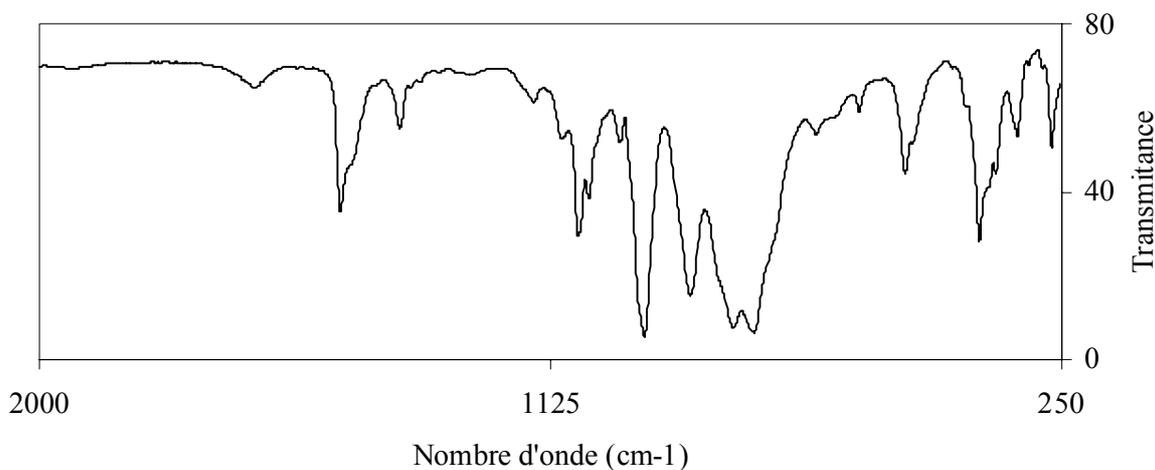


Figure I.c : Spectre infrarouge du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$

### Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$

On dissout 500 mg (0,130 mmol, 1équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  dans 10 mL d'acétonitrile. On ajoute goutte à goutte 1,58 mL (0,065 mmol, 0,5 équivalent) d'une solution de dibrome dans l'acétonitrile à  $4,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La couleur de la solution passe du violet au vert très foncé. On laisse à cristalliser par évaporation lente de l'acétonitrile. En plusieurs fractions, on recueille 368 mg (0,102 mmol) de cristaux verts très foncés, ce qui correspond à un rendement de 78,5 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 263$  (f) ; 329 (f) ; 387 (f) ; 507 (f) ; 522 (f) ; 595 (f) ; 740 (f) ; 808 (F) ; 891 (F) ; 975 (F) ; 1010 (f) ; 1070 (ép) ; 1081 (F) ; 1383 (f) ; 1470 (m) ; 1482 (f) ; 2874 (m) ; 2934 (m) ; 2964 (m). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2 \text{ mL CH}_3\text{CN}$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -18$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 50 \text{ Hz}$ ). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/0,2 \text{ mL CH}_3\text{CN}$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -18$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 50 \text{ Hz}$ ).

### Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]$

On dissout 500 mg (0,130 mmol, 1équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  dans 10 mL d'acétonitrile. On ajoute goutte à goutte un excès d'une solution de dibrome dans l'acétonitrile. La couleur de la solution passe immédiatement du violet au vert très foncé. On laisse à cristalliser par évaporation lente de l'acétonitrile. Après environ 2 h, la précipitation d'un solide jaune débute. Après 3 jours, la solution qui est devenue orange, couleur du

dibrome en excès, a laissé déposer 186 mg (0,055 mmol) de précipité qu'on filtre sur fritté et qu'on lave au méthanol. Le rendement est donc de 42,3 %. I.R. (KBr ;  $cm^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 263$  (f) ; 337 (f) ; 388 (f) ; 430 (f) ; 441 (f) ; 523 (f) ; 596 (f) ; 740 (f) ; 815 (F) ; 899 (F) ; 985 (F) ; 1072 (ép) ; 1086 (F) ; 1383 (f) ; 1469 (m) ; 2875 (m) ; 2935 (m) ; 2964 (m). R.M.N.  $^{31}P$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $(CD_3)_2CO/0,2$  mL  $CH_3CN$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -13,65$  (s ;  $\Delta\nu_{1/2} = 3$  Hz).



**Chapitre II :**  
**Fonctionnalisation directe d'espèces complètes à structure de**  
**Keggin**

## Introduction

La première stratégie pour fonctionnaliser un polyoxométallate consiste à faire réagir un polyanion complet avec un réactif approprié. Nous disposons maintenant des composés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ ,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{4-}$  et de certains dérivés réduits ou oxydés qui leur sont associés. Nous allons donc chercher à obtenir des espèces fonctionnalisées à liaisons métal-azote multiples renfermant un ligand (M et M' = Mo ou M = Mo, Re et M' = W) :

- nitruro  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  ;
- diazénido  $[\text{PM}'_{11}\text{O}_{39}\{\text{MN}_2\text{Ar}\}]^{n-}$  ;
- hydrazido  $[\text{PM}'_{11}\text{O}_{39}\{\text{MN}_2\text{ArAr}'\}]^{n-}$  et  $[\text{PMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{ArAr}'\}]^{n-}$  ;
- imido  $[\text{PM}'_{11}\text{O}_{39}\{\text{MNAr}\}]^{n-}$  et  $[\text{PMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}\{\text{MoNAr}\}]^{n-}$ .

Dans un premier temps, nous présenterons la préparation du dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  à partir du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ . Ensuite, nous verrons, en fait, que les polyoxométallates complets renfermant une fonction  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}^{3+}$  ou  $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}^{3+}$  potentiellement réactive ne réagissent pas. Enfin, nous traiterons des réactions de réduction compétitive des fonctions  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$  ou  $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$ .

## I) De $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$ à $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$

### I.1) Synthèse de l'espèce $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{5-}$

Pour accéder au composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$ , la méthode la plus appropriée semble être une réaction photochimique d'élimination du diazote à partir du dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{5-}$ . En effet, cette méthode a été appliquée dans la littérature [1] à la synthèse de l'espèce  $[(\text{TMP})\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]$  à partir de  $[(\text{TMP})\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]$  et [2] à la transformation du complexe  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{III}}]$  en le composé  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}]$  par action du triméthylsilylazide sous activation photochimique. Nous avons testé l'accès à l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{5-}$  par une réaction de substitution nucléophile du ligand bromure du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$  par l'azoture de sodium.

Une telle voie de synthèse, si elle se révèle efficace, renforcerait encore notre intérêt pour le dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$ . En effet, dans le cadre des réactions de transfert de l'atome d'azote vers une double liaison que nous avons évoquées dans l'introduction générale, l'objectif ultime est de rendre ces réactions catalytiques et donc de régénérer in situ l'espèce nitruro. Ceci est envisageable selon le mécanisme catalytique hypothétique présenté à la figure I.1.

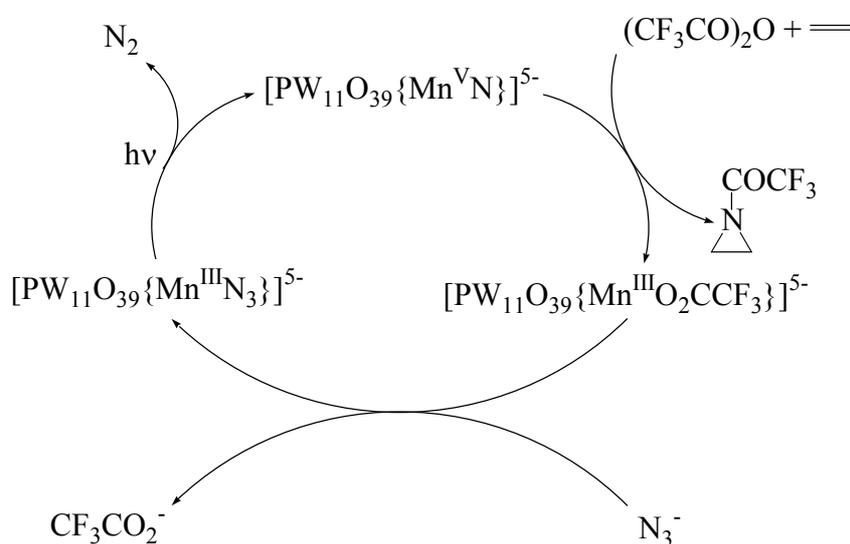


Figure II.1 : Mécanisme catalytique hypothétique de la réaction de transfert d'azote sur une double liaison par le composé nitruro  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$

La version stœchiométrique de la réaction d'aziridination présentée ici connaît de nombreux précédents dans la littérature, par exemple à partir du complexe mononucléaire de

manganèse [(TMP)(CF<sub>3</sub>COO)Mn<sup>V</sup>(NCOCF<sub>3</sub>)] [1], du composé [{RNOs<sup>VIII</sup>}O<sub>3</sub>], avec R qui peut être le groupe ter-butyle ou 1-adamantyle, [3] et du dérivé [(por)(HO)Ru<sup>IV</sup>N], où por peut être soit la tétraphénylporphyrine, soit la tétrakis(*p*-tolyl)porphyrine, [4].

## **I.2) Caractérisation du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>}]<sup>-</sup>**

### **I.2a) Spectroscopies R.M.N. <sup>31</sup>P et R.P.E.**

La même cause ayant les mêmes effets, nous n'avons pas davantage pu observer le signal de l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>}]<sup>-</sup> que nous n'avons pu détecter celui du composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]<sup>-</sup> par R.M.N. du phosphore 31 (cf. chapitre I paragraphe II.2a).

De plus, la symétrie du manganèse (III) restant identique dans le dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>}]<sup>-</sup> à celle dans l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]<sup>-</sup>, il n'était pas plus envisageable de caractériser le polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>}]<sup>-</sup> par spectroscopie R.P.E. en bande X que le polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]<sup>-</sup>. Nous n'avons donc réalisé aucun essai de spectroscopie R.P.E. sur le composé renfermant un ligand azoture.

### **I.2b) Spectroscopie infrarouge**

Le spectre infrarouge à l'état solide du composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>}]<sup>-</sup> est très proche de celui du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]<sup>-</sup>. Nous constatons toutefois la présence d'une bande supplémentaire à 2047 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée à la vibration de la liaison azote-azote du ligand azoture. Ceci est d'autant plus encourageant que cette bande est déplacée par rapport à celle à 2122 cm<sup>-1</sup> de l'azoture de sodium de départ.

### **I.2c) Analyse élémentaire**

Les résultats de l'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote réalisée sur des cristaux du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>N<sub>3</sub>}]<sup>-</sup> sont très variables selon les échantillons. Les meilleurs résultats sont présentés dans le tableau II.1.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{K}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]$ 3783,24 g.mol <sup>-1</sup>	C	H	N
% trouvés	19,55	3,93	2,16
% calculés	20,32	3,84	2,59
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]$ 3716,14 g.mol <sup>-1</sup> % calculés	20,66	3,96	1,51

Tableau II.1 : Meilleurs résultats de l'analyse élémentaire du composé



Compte tenu de la fiabilité des résultats de l'analyse élémentaire sur le carbone, l'hydrogène et l'azote, il nous faut tenter d'expliquer les écarts observés entre les pourcentages calculés et expérimentaux.

Le premier point est de se demander si le produit est stable. Ce n'est peut-être pas le cas puisque les plus mauvais résultats en analyse élémentaire sont obtenus pour un échantillon qui a séjourné pendant quelques temps en solution, sans précaution particulière vis-à-vis de l'air ambiant. Même s'il peut ne s'agir là que d'une coïncidence, il est souhaitable de cristalliser le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$  par diffusion d'éther dans une solution concentrée dans l'acétonitrile. En effet, ce mode de cristallisation est plus rapide que la cristallisation par évaporation lente. Il permet d'éviter que les échantillons ne séjournent trop longtemps en solution.

De plus, le temps de réaction (1 nuit) n'est peut être pas suffisamment long pour permettre à la réaction de substitution nucléophile du ligand bromure par le ligand azoture d'avoir lieu. En effet, le précipité blanc éliminé par centrifugation à la fin de la réaction contient certainement du bromure de sodium comme prévu mais également de l'azoture de sodium (caractérisé par sa bande à 2122 cm<sup>-1</sup> en spectroscopie infrarouge). Cela pourrait n'avoir aucune incidence puisque nous travaillons en présence de 6,3 équivalents d'azoture de sodium pour 1 équivalent du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^-$  si cela ne révélait la faible solubilité de l'azoture de sodium dans l'acétonitrile. Ainsi, aussi bien à température ambiante qu'au reflux de l'acétonitrile, moins de la moitié des 117 mg d'azoture de sodium mis en jeu dans la réaction passent en solution. Ceci diminue la vitesse de la substitution nucléophile. Il faudrait donc peut-être envisager d'augmenter le temps de réaction ou de

chauffer afin de favoriser la cinétique du remplacement du ligand bromure par le ligand azoture.

Enfin, un dernier obstacle à l'obtention de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$  pure pourrait être la qualité du réactif  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^-$  de départ. En effet, compte tenu des résultats de l'analyse élémentaire sur ce composé présentés dans le chapitre I au paragraphe I.1b, nous pensons avoir, en fait, obtenu un mélange constitué des polyoxométallates  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^-$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^-$ . Si nous ne sommes pas dans les conditions de substitution du ligand aqua par le ligand azoture, un tel mélange conduit à l'obtention du dérivé recherché  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$  contaminé par l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^-$ , ce qui expliquerait les mauvais résultats obtenus par analyse élémentaire de l'azote.

La réaction photochimique sur le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$  fournit alors l'espèce nitruro diamagnétique souhaitée  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^-$  en mélange avec le composé paramagnétique  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^-$ . De fait, les quelques essais de réactions photochimiques sur le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$  que nous avons réalisés au cours du stage au laboratoire de C. Hamaker, nous ont permis d'observer la disparition de la bande caractéristique des vibrations du ligand azoture, ce qui semble indiquer la formation du dérivé recherché  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^-$ . Cependant, par R.M.N. du phosphore 31, aucun signal attribuable au dérivé nitruro n'est visible. La première hypothèse justifiant cette absence de signal est que la caractérisation par spectroscopies R.M.N. du dérivé diamagnétique peut être rendue impossible à cause d'un élargissement considérable des pics lié à la présence d'une espèce paramagnétique de même nature dans la solution. Des phénomènes analogues d'élargissement du signal ont déjà été rapportés dans la littérature [5] sur les dérivés  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  et  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{7-}$ . Une autre explication serait de nature orbitale. Pour un complexe  $[\text{ML}_5\text{X}]$  de symétrie  $\text{C}_{4v}$  et comportant un ligand X donneur  $\pi$ , l'orbitale d de plus basse énergie est généralement l'orbitale  $d_{xy}$ . Pour un cation métallique de configuration  $nd^2$ , le complexe serait donc diamagnétique. Par contre, si pour des raisons qu'il resterait à préciser par des calculs théoriques, l'ordre relatif des orbitales  $d_{xy}$  d'une part et ( $d_{xz}$  ;  $d_{yz}$ ) d'autre part venait à être inversé, le peuplement des deux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  dégénérées par les deux électrons conduirait à une espèce paramagnétique comme le montre la figure II.2. Un tel phénomène a déjà été observé sur l'espèce mononucléaire  $[(\text{TMP})(\text{CF}_3\text{COO})\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{NC}(\text{O})\text{CF}_3\}]$  comprenant une fonction imido [1].

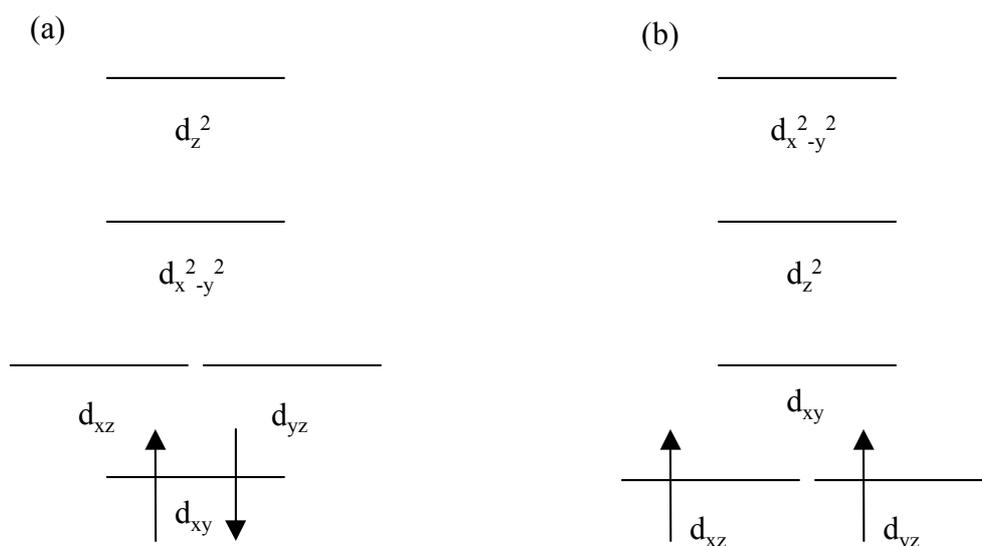


Figure II.2 : Schémas orbitaux proposés pour un complexe  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{L}_5\text{N}]^{n-}$  de symétrie  $C_{4v}$  diamagnétique (a) ou paramagnétique (b)

### I.2d) Spectroscopie U.V.-visible

Le spectre U.V.-visible du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$  en solution dans l'acétonitrile fait apparaître trois bandes. Deux bandes se situent dans l'ultraviolet :  $\lambda_{\text{max}}^1 = 210 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^1 = 104000 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^1 = 23 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{max}}^2 = 262 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^2 = 70600 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^2 = 39 \text{ nm}$ . Elles sont attribuables à des transitions de transfert de charge oxygène  $\rightarrow$  tungstène. La troisième bande apparaît dans le domaine du visible :  $\lambda_{\text{max}}^3 = 487 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^3 = 392 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^3 = 99 \text{ nm}$ . Son coefficient d'extinction molaire indique qu'il s'agit plutôt d'une transition interdite d-d.

Par conséquent, nous pouvons dire que ce spectre U.V.-visible n'est pas très différent de celui de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^-$  (cf. chapitre I paragraphe II.7). Nous constatons toutefois un léger élargissement de la bande située dans le visible (la largeur à mi-hauteur de cette bande passe de 77 nm dans le cas du dérivé renfermant un ligand bromure à 99 nm pour le composé avec le ligand azoture).

## II) Absence de réaction des polyoxométallates complets

### $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ (M = Mo, Re)

La réactivité des polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  (M = Mo, Re) a été testée vis à vis :

- d'hydrazines monosubstituées en vue d'obtenir des composés comportant un ligand diazénido du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MN}_2\text{Ar}\}]^{5-}$  (M = Mo, Re) ;

- d'hydrazines disubstituées avec pour objectif la synthèse d'un dérivé renfermant un ligand hydrazido comme  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{N}_2\text{ArAr}'\}]^{4-}$  (M = Mo, Re) ;

- d'isocyanates, d'anilines et de phosphinimines afin d'accéder à des polyoxométallates fonctionnalisés par un ligand imido tels que  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$ .

### II.1) De $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{4-}$ à $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$

#### II.1a) Intérêt du composé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$

Dans l'introduction de cette thèse, nous avons souligné les travaux effectués par E. Coronado et al. et L. Ouahab et al. [6] sur des matériaux moléculaires donneurs/accepteurs constitués de polyanions d'une part et d'empilements de molécules de type T.T.F. partiellement oxydées, d'autre part. De tels matériaux sont potentiellement conducteurs et, dans le cas de polyanions rendus magnétiques par incorporation de cations métalliques à couche ouverte, un couplage magnétique indirect entre les polyanions pourrait être réalisé par l'intermédiaire des électrons de conduction des empilements organiques. Cependant, dans les exemples jusqu'à présent décrits, les deux sous-réseaux, organique et inorganique, se comportent de façon quasiment indépendante. La stabilité de ces édifices n'est jusqu'à présent assurée que par des liaisons électrostatiques. Nous espérons que la création de liaisons covalentes entre les deux sous-réseaux augmentera leur interaction.

L'idée est de créer une liaison covalente entre une molécule de type T.T.F. et un polyoxométallate par exemple en faisant réagir sur un polyanion une molécule de T.T.F. fonctionnalisée. L'hydrazine monosubstituée T.T.F.C(O)NHNH<sub>2</sub>, préparée dans le groupe du Dr M. Fourmigué, semble être, en ce qui nous concerne, un bon candidat. Le dérivé obtenu comporterait alors une fonction diazénido. L'hydrazine T.T.F.C(O)NHNH<sub>2</sub> est un produit de haute valeur ajoutée. Nous avons donc étudié, dans un premier temps, la benzoyl-hydrazine comme composé modèle. Cependant, des études préliminaires, réalisées au laboratoire [7], avaient montré que la réactivité de la benzoyl-hydrazine est modifiée par rapport à celle des

arylhyaazines. Ainsi, la réaction sur le polyoxomolybdate  $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  conduit à des mélanges, sans que le composé  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{3-}$  recherché n'ait pu être identifié avec certitude. Peu d'espèces renfermant le ligand benzoyl-hydrazido sont en fait décrites, hormis les complexes  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  et  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  obtenus à partir de l'espèce  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [8]. Signalons que, dans le réactif  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , le rhénium est au degré d'oxydation +V. La réaction avec la benzoyl-hydrazine se caractérise par une réduction du centre métallique qui passe dans l'état d'oxydation +III et +I respectivement dans les composés  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  et  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  comme nous le verrons au chapitre III. En effet, dans la fonction {métal-diazénido} linéaire, le ligand diazénido est formellement chargé positivement tandis que si la fonction est coudée, la charge du ligand peut être considérée négative. Ceci nous a amené à étudier la réactivité de la benzoyl-hydrazine sur le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Le rhénium sera alors dans un degré d'oxydation différent dans les polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$ .

### II.1b) Synthèse de l'espèce $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$

Nous avons cherché à faire réagir le polyanion complet  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  avec la benzoyl-hydrazine dans les conditions de synthèse décrites dans la littérature [8] pour transformer le complexe  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en le monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  dont nous parlerons au chapitre III. Nous avons donc fait réagir un équivalent de l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  en présence de six équivalents de benzoyl-hydrazine, de trois équivalents de triphénylphosphine et de six équivalents d'acide chlorhydrique en solution dans l'éthanol. La différence majeure par rapport à la synthèse de l'espèce mononucléaire  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  est le solvant utilisé puisque le dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  n'est absolument pas soluble dans le dichlorométhane alors que le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  est, lui, un peu soluble dans ce solvant. Nous avons ainsi remplacé le dichlorométhane par l'acétonitrile. Par contre, le mélange a été chauffé à 40°C pour éviter de trop modifier la température de réaction par rapport à la température de reflux du dichlorométhane. Enfin, la deuxième différence importante par rapport à la synthèse du composé mononucléaire est le temps de chauffage qui a été étendu de 30 minutes à 5 heures 30. En effet, nous espérons, par déplacement d'équilibre, diminuer la quantité de précipité présente en suspension au fur et à mesure de la réaction mais cela n'a pas été le cas.

### II.1c) Résultats

Le surnageant ainsi obtenu a été caractérisé par R.M.N. du phosphore 31. Dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, nous observons un pic à -4,55 ppm attribuable à la triphénylphosphine libre en excès et un autre à -14,59 ppm. Ce deuxième signal coïncide avec celui du polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Or, l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$ , si elle se formait, comporterait du rhénium à un degré d'oxydation différent : du rhénium (I) ou (III), comme nous l'avons évoqué au paragraphe II.1a, et son déplacement chimique serait donc différent. Remarquons dès à présent que ce raisonnement n'est plus valable si le rhénium reste dans le même état d'oxydation, ce qui explique que les espèces oxo  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  et imido  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  résonnent à la même fréquence en R.M.N. du phosphore 31, comme nous le verrons dans le chapitre IV.

De plus, le précipité blanc éliminé par filtration a été analysé par spectroscopie infrarouge. Ce spectre ne présente pas les bandes caractéristiques d'un polyanion à structure de Keggin. Il ne présente pas non plus de bandes communes avec le spectre de la triphénylphosphine et n'est pas le spectre de la benzoyl-hydrazine. Nous pensons donc que la benzoyl-hydrazine est instable dans l'acétonitrile et que le précipité blanc est le résidu de son évolution.

Par conséquent, nous n'avons pas poursuivi davantage nos efforts dans la voie de l'obtention du dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$  par réaction directe de la benzoyl-hydrazine sur le polyanion complet  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . En vue d'obtenir cette espèce, nous nous sommes alors concentrés sur l'incorporation du fragment  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}$  préformé dans un composé lacunaire à structure de Keggin. Cette autre voie de synthèse sera développée dans le chapitre III.

### II.2) Vers un dérivé imido $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$

#### II.2a) Réactions du polyoxométallate $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ avec des isocyanates ou des phosphinimines

La benzoyl-hydrazine réagissant sur le complexe  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  pour donner le monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  [8], nous venons de tester la réaction directe du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{4-}$  avec ce réactif en vue d'obtenir l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$ . De façon analogue, le dérivé mononucléaire  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

réagit avec des isocyanates ou des phosphinimines pour conduire à des espèces fonctionnalisées du type  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [9], comme nous le verrons au chapitre IV. Nous avons donc cherché à étendre ces réactions au polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Cette voie de synthèse des composés fonctionnalisés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$  semble d'autant plus prometteuse que les dérivés à structure de Lindqvist  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$  renfermant un ligand imido peuvent être préparés [10] par action d'un isocyanate ou d'une phosphinimine sur le polyanion complet parent  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ . En ce qui concerne ces réactions de formation des polyanions  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$ , le groupe d'E. A. Maatta et notre groupe avons constaté que la pyridine accélère la réaction de formation d'une liaison métal-imido par rapport à la vitesse observée dans l'acétonitrile seul. Ceci justifie que certains de nos essais aient été réalisés en utilisant ce solvant aux propriétés coordinantes tout à fait particulières.

De plus, ces réactions sont connues pour être assez lentes, c'est pourquoi nous avons prolongé la durée de certaines expériences jusqu'à trois jours. Certains des essais avec le ter-butyl-isocyanate ont été réalisés à une température de 70°C. En effet, un chauffage au-delà de la température d'ébullition du ter-butyl-isocyanate, couplé au balayage d'argon auquel nous soumettons nos réactions, pourrait éliminer ce réactif dès les premières heures de chauffage. Enfin, les expériences décrites dans la littérature dans ces conditions ne dépassent jamais 110°C, c'est pour cela que nous nous sommes limités à cette gamme de température.

Les diverses conditions opératoires qui ont été testées sont présentées dans le tableau II.2.

Réactif organique	Solvant	Température	Durée	Expérience
1 éq <sup>t</sup> BuNCO	CH <sub>3</sub> CN	70°C	2 jours	1a
		Reflux	1 jour	1b
	Pyridine	70°C	2 jours	1c
3 éq <sup>t</sup> BuNCO	CH <sub>3</sub> CN	Reflux	1 jour	1d
5 éq <sup>t</sup> BuNCO	Pyridine	25°C	3 jours	1e
1 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	CH <sub>3</sub> CN	Reflux puis 25°C	1 jour puis 2 jours	2a
	Pyridine	110°C puis 25°C	2 jours puis 1 jour	2b
5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	CH <sub>3</sub> CN	Reflux	3 jours	2c
1 éq Ph <sub>3</sub> PNPh	CH <sub>3</sub> CN	Reflux	1 nuit	3

Tableau II.2 : Conditions de réaction du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}] avec un isocyanate ou une phosphinimine en solvants distillés

## II.2b) Spectroscopie R.M.N. <sup>31</sup>P

Toutes les solutions mères ont été analysées par R.M.N. du phosphore 31 après évaporation à sec de la pyridine et resolubilisation dans l'acétonitrile, le cas échéant. Les spectres ainsi obtenus, dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, présentent un signal à -14,59 ppm qui est au même déplacement chimique que celui de l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}] de départ. Pour la raison évoquée au paragraphe II.1c, nous ne pouvons toutefois pas conclure, au niveau de l'analyse par R.M.N. du phosphore 31, qu'il n'y a pas eu fonctionnalisation. En ce qui concerne l'expérience 3, nous observons en plus un signal élargi en l'absence de découplage du proton à 8,15 ppm. Ce pic est donc attribuable à une espèce dérivée de la phosphinimine. Cependant, son déplacement chimique ne coïncide ni avec celui de la phosphinimine (2,54 ppm), ni avec celui de la triphénylphosphine (-4,55 ppm), ni avec celui de l'oxyde de triphénylphosphine (29,94 ppm). Par conséquent, il semble qu'il s'agisse d'un composé résultant de l'évolution de la phosphinimine de départ dans les conditions de la manipulation.

Une fois la solution mère ainsi caractérisée, elle est mise à cristalliser sous atmosphère d'éther. Les cristaux ont eux aussi été analysés par R.M.N. du phosphore 31. Les spectres observés dans l'acétonitrile deutéré sont analogues à ceux observés par caractérisation de la solution mère. Cela montre qu'il n'y a pas d'évolution au cours du processus de cristallisation. La seule différence observée concerne à nouveau l'expérience 3 pour laquelle le signal à 8,15 ppm a disparu alors qu'un pic à 29,94 ppm, également élargi en l'absence de découplage du proton et attribué à l'oxyde de triphénylphosphine, est apparu. Cette observation nous conforte dans l'idée que le signal à 8,15 ppm est attribuable à un composé d'évolution de la phosphinimine de départ, dérivé qui est, au cours du processus de cristallisation à l'éther, soit éliminé, soit transformé en oxyde de triphénylphosphine.

### II.2c) Spectroscopie R.M.N. $^1\text{H}$

Les cristaux violets ont été analysés par R.M.N. du proton dans l'acétonitrile deutéré. Rappelons que le composé doit être cristallisé afin de pouvoir interpréter les résultats issus de cette technique d'analyse. Effectivement, pour que nos conclusions soient fiables, il est nécessaire d'avoir éliminé les éventuels résidus du réactif organique utilisé n'ayant pas réagi ou de ses produits de dégradation.

Les spectres R.M.N. du proton ne laissent apparaître aucun signal dû aux groupes méthyles (entre 0 et 1 ppm) du *ter*-butyl-isocyanate (expériences 1) ou (entre 2 et 3 ppm) du *p*-tolyl-isocyanate et pour les essais avec le *p*-tolyl-isocyanate (expériences 2), nous ne détectons pas, non plus, la présence de protons aromatiques entre 7 et 8 ppm. En ce qui concerne l'expérience 3, nous détectons deux jeux de deux signaux à 7,85 et 7,72 ppm et à 7,18 et 7,00 ppm d'intensités respectives 3,5 pour 1. Pourtant, ces signaux ne correspondent pas à ceux de l'espèce attendue  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  (7,59 et 7,34 ppm – espèce stable dans les conditions de cristallisation de l'expérience 3) synthétisée en suivant une autre approche, comme nous le verrons au chapitre IV. Ils ne sont pas attribuables non plus à la phosphinimine de départ (7,76 et 7,54 ppm), à la triphénylphosphine (7,38 et 7,30 ppm) ou à l'oxyde de triphénylphosphine (7,61 et 7,52 ppm).

Par conséquent, la R.M.N. du proton permet de conclure à l'absence de réactivité du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  vis-à-vis d'un isocyanate. Cependant, un doute subsiste quant à la réactivité de cette espèce avec une phosphinimine.

## II.2d) Spectrométrie de masse

Le doute sur l'obtention d'une espèce fonctionnalisée lors de l'expérience 3 peut être levé grâce à l'étude des cristaux obtenus par spectrométrie de masse. Avec un piège à ions, en mode négatif, nous observons des massifs isotopiques à  $m/z$  960 ( $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$ ; majoritaire), 1559 ( $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$ ) et 1682 ( $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$ ). Or nous montrerons au chapitre IV que le composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$  est stable dans les conditions d'*electrospray* et qu'il conduit à l'obtention d'un massif isotopique majoritaire à  $m/z$  985 ( $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{3-}$ ). Ainsi, le produit de départ  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ne semble pas plus réagir avec une phosphinimine pour donner le dérivé attendu  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et les signaux observés en R.M.N. du proton à 7,85 et 7,72 ppm et à 7,18 et 7,00 ppm sont attribuables à des impuretés purement organiques. Nous n'avons donc pas cherché à attribuer plus avant ces signaux.

Par conséquent, le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  semble réagir différemment du complexe mononucléaire  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et ce aussi bien vis-à-vis de la benzoyl-hydrazine que des isocyanates ou des phosphinimines.

## II.3) Réactions des polyanions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ (M = Mo, Re) avec les amines et les hydrazines en présence de DCC comme agent de couplage

### II.3a) Obtention de dérivés contenant des ligands diazénido, hydrazido et imido

Récemment, Y. Wei et al. [11] ont mis au point une nouvelle méthode de synthèse des polyanions à structure de Lindqvist fonctionnalisés par des ligands imido  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{2-}$ . Ce mode opératoire consiste à faire réagir un équivalent du polyoxométallate complet  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  avec un équivalent d'aniline de préférence encombrée (c'est le cas de la 2,6-diisopropyl-aniline utilisée dans un des essais présentés ici) au reflux de l'acétonitrile distillé et ce en présence d'un équivalent de DCC comme agent de couplage et piège à eau. Nous avons cherché à étendre ce mode opératoire à l'étude de la réactivité des espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  (M = Mo, Re).

De plus, comme nous l'avons vu au paragraphe II.2a, les réactions de formation d'une liaison métal-imido sont accélérées en présence de pyridine. Cette amélioration est observée lorsque la pyridine est utilisée aussi bien comme solvant de la réaction que comme réactif

stœchiométrique. Dans la plupart des essais, nous avons donc ajouté trois équivalents de pyridine anhydre afin d'améliorer la cinétique de la réaction.

Enfin, ces observations sur le rôle de la pyridine aussi bien que le nouveau mode opératoire décrit par Y. Wei et al. [11] concernent la formation de liaisons métal-imido. Cependant, nous avons cherché à adapter ce mode opératoire à une autre famille de composés organiques possédant une fonction NH<sub>2</sub> terminale : les hydrazines. Pour cela, nous avons choisi les hydrazines qui réagissent le plus facilement pour donner des polyanions à structure de Lindqvist fonctionnalisés par un ligand diazénido ou hydrazido, la *p*-nitro-phényl-hydrazine et la N-méthyl-N-phényl-hydrazine. Les divers essais réalisés viseront donc à obtenir des polyoxométallates à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands diazénido, hydrazido ou imido et sont résumés dans le tableau II.3 :

Polyanion	Composé recherché	Réactifs organiques	Durée	Expérience
[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>V</sup> O}] <sup>4-</sup>	Diazénido	1 éq <i>p</i> NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHNH <sub>2</sub> + 3 éq pyridine anhydre	1 nuit	1
	Hydrazido	1 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 3 éq pyridine anhydre	1 nuit	2
[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}] <sup>4-</sup>	Diazénido	1 éq <i>p</i> NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHNH <sub>2</sub> + 3 éq pyridine anhydre	3 jours	3
	Hydrazido	1 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 3 éq pyridine anhydre	3 jours	4
	Imido	1 éq 2,6-diisopropyl- aniline	1 nuit	5 <sup>1</sup>

Tableau II.3 : Réactivité des amines et hydrazines vis-à-vis de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{M<sup>V</sup>O}]

(M = Mo, Re) en présence d'un équivalent de DCC, dans l'acétonitrile distillé au reflux

<sup>1</sup> Cette expérience a été réalisée à l'air. En effet, Y. Wei et al. [11] précisent que la réaction de l'hexamolybdate [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> avec des amines aromatiques peut être réalisée dans ces conditions.

### II.3b) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$

En ce qui concerne l'expérience 3, la solution surnageante obtenue a été évaporée à sec après filtration sur coton et le brut de réaction a été analysé par R.M.N. du phosphore 31. Pour l'expérience 5, c'est la solution surnageante elle-même qui a été caractérisée. Dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, ces deux spectres comportent un signal fin à -14,59 ppm.

Après filtration sur coton, toutes les solutions surnageantes ont été mises à cristalliser par diffusion lente d'éther et les cristaux obtenus ont été analysés par R.M.N. du phosphore 31. Dans l'acétonitrile deutéré, les spectres présentent un signal large à -11 ppm lorsque le polyanion de départ était  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ou un signal fin à -14,59 ppm pour les essais concernant l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Grâce à la caractérisation menée sur les expériences 3 et 5 avant et après cristallisation, nous pouvons conclure qu'il ne semble pas y avoir d'évolution au cours du processus de cristallisation.

De plus, pour les manipulations 1 et 3, le spectre de R.M.N. du phosphore 31 semble indiquer que la fonctionnalisation n'a pas eu lieu. En effet, pour ces deux essais, nous recherchons les espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{5-}$  (M = Mo, Re) qui présentent un ion métallique dans un degré d'oxydation différent de celui qu'il possède dans le réactif de départ. Par conséquent, comme nous l'avons expliqué au paragraphe II.1c, il n'y a aucune raison pour que les espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  (M = Mo, Re) et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{5-}$  (M = Mo, Re) résonnent à la même fréquence.

Ce n'est pas le cas pour les autres expériences pour lesquelles produit de départ et produit recherché sont dans le même état d'oxydation. A ce stade de la caractérisation, nous ne pouvons donc pas conclure à l'absence de fonctionnalisation pour les expériences 2, 4 et 5.

### II.3c) Spectroscopie R.M.N. $^1\text{H}$

Les spectres de R.M.N. du proton ont été enregistrés sur les cristaux resolubilisés dans l'acétonitrile deutéré. Effectivement, cette analyse n'est pas envisageable sur la solution mère car il faut éliminer au préalable les éventuels résidus du réactif organique n'ayant pas réagi ou ses produits de dégradation.

Pour les cinq expériences, le spectre de R.M.N. du proton ne laisse apparaître aucun signal attribuable à un ligand potentiel à liaison métal-azote multiple. Nous ne trouvons

notamment aucun signal attribuable à des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm). Les spectres de R.M.N. du proton concernant les expériences 2 et 4 ne présentent pas, non plus, de signal attribuable au groupe méthyle de la N-phényl-N-méthyl-hydrazine de départ. Nous n'observons pas davantage de signaux assignables aux groupes diisopropyles (entre 1 et 2 ppm) de la 2,6-diisopropyl-aniline de départ dans les spectres de R.M.N. du proton de l'expérience 5.

Par conséquent, tant la R.M.N. du phosphore 31 dans le cas des expériences 1 et 3 que la R.M.N. du proton pour tous les essais semblent indiquer que les espèces  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (M = Mo, Re) ne réagissent pas vis-à-vis d'un réactif organique comportant une fonction  $\text{NH}_2$  terminale en présence de DCC. Dans le cas de ces polyanions renfermant un ion métallique au degré d'oxydation +V, nous nous sommes pourtant affranchis des réactions de réduction compétitive que nous évoquerons dans le paragraphe III. Pour autant, la fonctionnalisation n'a pas eu lieu.

### III) Réactions de réduction compétitives de $[PW_{11}O_{39}\{MO\}]^{3-}$ (M = Mo, Re), $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$ et $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$

La réactivité des polyanions  $[PW_{11}O_{39}\{M^{VI}O\}]^{3-}$  (M = Mo, Re),  $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$  et  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  a été testée vis-à-vis :

- d'hydrazines monosubstituées en vue d'obtenir des composés comportant un ligand diazénido ;
- d'hydrazines disubstituées avec pour objectif la synthèse de dérivés renfermant un ligand hydrazido ;
- d'isocyanates, d'anilines et de phosphinimines afin d'accéder à des polyoxométallates fonctionnalisés par un ligand imido.

#### III.1) Réactions en présence de DCC comme agent de couplage

##### III.1a) Obtention de dérivés contenant des ligands diazénido

###### III.1a α) Mode opératoire

Polyanion	Réactif organique supplémentaire	Solvant	Durée	Expérience
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$	3 éq pyridine anhydre	Acétonitrile distillé	3 jours	1
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	3 éq pyridine anhydre	Acétonitrile distillé	3 jours	2
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$		Pyridine anhydre	2 jours	3

Tableau II.4 : Réactions sur les composés  $[(n-Bu)_4N]_3[PM_{11}O_{39}\{M^{VI}O\}]$  (M = W, M' = Mo, Re ou M, M' = Mo) d'un équivalent de *p*-nitro-phényl-hydrazine, un équivalent de DCC, à la température de reflux de l'acétonitrile

Nous avons cherché à étendre les modes opératoires développés au paragraphe II.3a à l'étude de la réactivité des espèces  $[PW_{11}O_{39}\{M^{VI}O\}]^{3-}$  (M = Mo, Re) et  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  vis-à-vis de la *p*-nitro-phényl-hydrazine. Les essais réalisés visent donc à obtenir des

polyoxométallates à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands diazénido et sont résumés dans le tableau II.4.

### III.1a $\beta$ ) Résultats de l'expérience 1

Après filtration sur coton, la solution surnageante a été concentrée et placée sous atmosphère d'éther et les cristaux ainsi obtenus ont été analysés par R.M.N. du phosphore 31. Dans l'acétonitrile deutéré, le spectre de ces cristaux présente un signal large à -18 ppm (I = 23 % - déplacement chimique du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$ ) et un signal fin à -14,59 ppm (I = 77 % - déplacement chimique du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ ). Nous pouvons en conclure que la seule réaction qui a eu lieu est une réduction. En effet, dans cette expérience, l'espèce recherchée est  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{n-}$  dans laquelle le rhénium est dans un degré d'oxydation différent (+I, +II, +III ou +IV) de celui qu'il adopte dans les composés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Comme nous l'avons expliqué au paragraphe II.1c, il n'y a donc aucune raison pour que le dérivé fonctionnalisé recherché résonne à la même fréquence que ces deux espèces oxo parentes. L'absence de fonctionnalisation est confirmée par le spectre de R.M.N. du proton qui ne présente pas de signaux attribuables à des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm).

### III.1a $\gamma$ ) Résultats de l'expérience 2

Le résidu de l'évaporation à sec à l'évaporateur rotatif a été lavé au dichlorométhane, ce qui a permis d'éliminer une partie de la DCU (identifiée par son spectre infrarouge) qui provient de l'hydrolyse de la DCC. Le résidu est mis à cristalliser par évaporation lente d'une solution concentrée dans l'acétonitrile. Nous recueillons tout d'abord un solide blanc identifié par son spectre infrarouge comme étant de la DCU, puis des cristaux violets en accélérant la cristallisation par diffusion lente d'éther. Sur le spectre résultant de l'analyse de ces cristaux violets par R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré, nous observons un pic large à -11 ppm (déplacement chimique de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ ) qui ne peut pas, pour la même raison que précédemment, correspondre au dérivé recherché  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_n[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$ . Là encore, seule une réaction de réduction a lieu,

ce qui est confirmé par l'absence de protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm) dans le spectre de R.M.N. du proton de ces cristaux.

### III.1a $\delta$ ) Résultats de l'expérience 3

L'huile obtenue par concentration a été précipitée à l'éther. Le résidu ainsi obtenu a été analysé par R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré. Le spectre présente des signaux à 1,21 ppm (déplacement chimique du dérivé réduit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ), -5,20 ppm (déplacement chimique du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ) et -5,44 ppm (déplacement chimique du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ) [12]. Une fois de plus et pour les mêmes raisons, ce spectre révèle l'absence du dérivé recherché  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_n[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$ .

Par conséquent, la réaction des polyanions  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  ( $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{M}' = \text{Mo}$ ,  $\text{Re}$  ou  $\text{M}$ ,  $\text{M}' = \text{Mo}$ ) avec la *p*-nitro-phényl-hydrazine en présence de DCC ne permet pas la fonctionnalisation du polyoxométallate. Seuls des dérivés réduits non fonctionnalisés peuvent être obtenus par cette approche.

### III.1b) Obtention de dérivés contenant des ligands hydrazido

#### III.1b $\alpha$ ) Mode opératoire

Nous avons essayé de tester les modes opératoires développés aux paragraphes II.3a et III.1a  $\alpha$  à l'étude de la réactivité des espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{Re}$ ),  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  avec des hydrazines disubstituées.

En ce qui concerne les composés  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$  [11], la quantité de DCC ajoutée ne doit pas excéder un équivalent sous peine de diminuer le rendement en produit recherché. Effectivement, avec quatre équivalents de DCC, le rendement maximal n'est plus que de 33 % (au lieu de 90 % en présence d'un seul équivalent de DCC). Dans ce cas, le sous-produit majoritaire résulte de la dégradation de la structure de Lindqvist pour former le polyoxomolybdate  $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . En ce qui nous concerne, les squelettes tungstiques des polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{Re}$ ) sont plus résistants que le squelette molybdique de l'hexamolybdate  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ . Nous sommes donc normalement affranchis des réactions parasites de dégradation de la structure de Keggin des dérivés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$

(M = Mo, Re) et nous pouvons sans crainte augmenter le nombre d'équivalents de DCC mis en réaction avec ces deux espèces. Par contre, nous devons avoir à l'esprit cette dégradation potentielle de la structure molybdique lorsqu'il s'agira d'analyser les résultats de la réaction des polyanions  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  avec plus d'un équivalent de DCC.

Les expériences réalisées ont donc cherché à synthétiser des polyanions à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands hydrazido et sont détaillées dans le tableau II.5. Nous avons ainsi testé la réactivité de la N,N-diphényl-hydrazine, de la N-méthyl-N-phényl-hydrazine et de la N,N-diméthyl-hydrazine. Pour ce qui est de la N,N-diphényl-hydrazine, elle est disponible commercialement sous forme de chlorhydrate. Or, les expériences décrites par Y. Wei et al. [11] ainsi que les essais que nous avons réalisés jusqu'à présent ont été menés avec des anilines ou des hydrazines libres. Afin de ne pas introduire un paramètre supplémentaire, nous avons donc décidé de travailler dans ce cas en présence d'un équivalent de triéthylamine.

Polyanion	Réactifs organiques	Température	Durée	Expérience
$[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$	1 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 1 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	3 jours	1
$[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	1 éq (Ph)(Ph)NNH <sub>2</sub> .HCl + 1 éq NEt <sub>3</sub> + 1 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	1 nuit	2
	1 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 1 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	2 jours	3a
	2 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	2 jours	3b
	2 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub>	Ambiante	3 jours	3c
	2 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC	Ambiante	1 jour	3d
	2 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 3 éq pyridine anhydre	Ambiante	3 jours	3e
	2 éq (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Ambiante	3 jours	3f
	1 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 1 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	1 nuit	4a
	2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	1 nuit	4b
	3 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 3 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	1 nuit	4c
2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	Ambiante	1 h	4d	

	2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC	Ambiante	1 h	4e
	2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 3 éq pyridine anhydre	Ambiante	3 h	4f
	2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Ambiante	2 h	4g
[PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	1 nuit	5
[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	2 éq (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Ambiante	1 h	6a
	n*0,5 éq (1 ≤ n ≤ 3) (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + (2+0+2) éq DCC + 3 éq pyridine anhydre <sup>1</sup>	Ambiante		6b
	n*0,5 éq (1 ≤ n ≤ 2) (Me)(Me)NNH <sub>2</sub> + n*0,5 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre <sup>2</sup>	Ambiante		6c

<sup>1</sup> Certains des ajouts ont été effectués à l'air.

<sup>2</sup> Cette réaction a été réalisée à l'air.

Tableau II.5 : Réactivité des hydrazines disubstituées vis-à-vis des espèces [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{M<sup>VI</sup>O}] (M = Mo, Re), [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>] et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] en présence de DCC

Les résultats que nous détaillerons dans les paragraphes suivants, nous ont conduits à tester certaines expériences à température ambiante et en l'absence de certains réactifs.

Pour les expériences 6b et 6c, nous avons été amenés à envisager un suivi par R.M.N. du phosphore 31. En effet, nous verrons dans la suite que la présence de plus d'un atome de

molybdène (c'est le cas pour les polyoxométallates  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) complique le système.

### III.1b $\beta$ ) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$ des expériences 1 à 4

Les solutions surnageantes ont été concentrées et placées sous atmosphère d'éther. Les cristaux ainsi obtenus ont été analysés par R.M.N. du phosphore 31. Dans l'acétonitrile deutéré, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.6.

Expérience	$\delta$ (ppm)	Remarque	Espèce de même déplacement chimique
1	-14,59	Pic fin	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$
2	-11	Pic large	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$
	-13,26	Pic fin	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$
3	-11	Pic large	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$
4	-11	Pic large	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$

Tableau II.6 : Résultats de l'analyse des expériences 1 à 4 par R.M.N. du phosphore 31

Pour toutes les expériences 3 sauf 3b et pour 4d, 4e, 4f et 4g, les solutions surnageantes ont été caractérisées, préalablement à la cristallisation, par R.M.N. du phosphore 31. Cette analyse préalable, nous permet de conclure qu'il ne semble pas y avoir d'évolution au cours du processus de cristallisation.

Par conséquent, la réaction se traduit par une réduction du centre métallique rhénium ou molybdène. Nous ne pouvons cependant pas définitivement conclure si cette réduction s'est accompagnée ou non d'une réaction de fonctionnalisation. Effectivement, dans ces expériences, les composés recherchés sont  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_{3 \text{ ou } 4}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}} \text{ ou } \text{V}\text{N}_2(\mathcal{R})(\mathcal{R}')\}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$  et  $\mathcal{R}, \mathcal{R}' = \text{Ph}, \text{Me}$ ) dans lesquels le centre métallique est au même degré d'oxydation que dans les espèces  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$ ). Comme nous le montrerons au chapitre IV, il est alors possible d'envisager que le composé fonctionnalisé recherché et le dérivé oxo parent résonnent à la même fréquence.

Du point de vue cinétique, comparons les expériences 2, 3a et 4a à l'aide du tableau II.7.

Expérience	Temps	Avancement de la réduction
2	1 nuit	78 %
3a	1 nuit	93 %
	2 jours	100 %
4a	1 nuit	100 %

Tableau II.7 : Etude de la cinétique de réduction

Nous constatons que la vitesse de la réaction de réduction augmente lorsque nous passons de la N,N-diphényl-hydrazine à la N-phényl-N-méthyl-hydrazine puis à la N,N-diméthyl-hydrazine. Notons que, dans le cas de la N,N-diphényl-hydrazine, le chlorure d'hydrazinium de départ n'est pas très soluble dans l'acétonitrile, ce qui défavorise également la cinétique de la réaction de réduction.

### III.1b γ) Spectroscopie R.M.N. $^1H$ des expériences 1 et 2

Pour lever l'ambiguïté concernant la fonctionnalisation, nous avons enregistré le spectre de R.M.N. du proton des cristaux obtenus. Il présente des signaux de très faible intensité dans la région des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm). Cependant, compte tenu des résultats obtenus dans les expériences 3 et 4 et de la très faible intensité de ces signaux, nous ne nous sommes pas attachés à caractériser davantage les cristaux obtenus.

Dans le cas de l'expérience 2, quelques essais de cristallisation fractionnée ont toutefois été réalisés. Ils ont conduit à l'obtention de cristaux de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (caractérisée par R.M.N. du phosphore 31) contaminés par un composé organique. La fonctionnalisation peut être exclue, dans ce cas, puisque les pics observés par R.M.N. du proton dans la région des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm) sont fins. Or, un ligand organique greffé sur un centre métallique paramagnétique comme c'est le cas pour le molybdène (V) verrait ses signaux s'élargir.

### III.1b δ) Spectroscopie R.M.N. $^1H$ des expériences 3 et 4

Ici encore, pour savoir si le produit obtenu est fonctionnalisé, nous avons analysé les cristaux obtenus par R.M.N. du proton. Dans l'acétonitrile deutéré, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.8.

Produit analysé	Signaux	Largeur du (des) pic(s)
(Ph)(Me)NNH <sub>2</sub>	7,21 ppm (t) ; 7,02 ppm (d) ; 6,73 ppm (t) ; 3,84 ppm (s, large) ; 3,05 (s) ppm	Fins
Cristaux 3a, 3b, 3d et 3f	7,50 ppm ; 7,37 ppm ; 7,00 ppm	Elargis
Cristaux 3c et 3e	Pas de signaux dans la région des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm)	
(Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	2,99 ppm (s, large) ; 2,31 ppm (s)	Fin
Cristaux 4a, 4b, 4c, 4e et 4g	2,64 ppm	Elargi
Cristaux 4d et 4f	Pas de signal attribuable au groupe méthyle (entre 2 et 3 ppm)	

Tableau II.8 : Résultats de l'analyse des expériences 3 et 4 par R.M.N. du proton

Ces résultats montrent un déblindage des signaux observés après réaction par rapport aux pics des hydrazines libres. Le signal du groupe méthyle n'est pas observé dans le cas des expériences 3. En effet, le groupe phényle étant inductif attracteur alors que le groupe méthyle est inductif donneur, nous nous attendons à ce que le signal attribuable au groupe méthyle soit plus déblindé dans le cas des composés obtenus à partir de la N-méthyl-N-phényl-hydrazine qu'avec ceux issu de la N,N-diméthyl-hydrazine. Avec ce deuxième composé, le pic se situe à 2,64 ppm, il n'est donc pas impossible que, dans le premier cas, le signal recherché pour le groupe méthyle soit masqué par le pic le plus déblindé des cations tétrabutylammonium.

De plus, tout comme les signaux correspondants aux cations tétrabutylammonium, les pics observés après réaction sont mal résolus, ce qui témoigne de l'interaction entre le dérivé de l'hydrazine de départ et le centre métallique paramagnétique qu'est le molybdène (V). Cependant, dans tous les cas, l'intégration des signaux est un peu faible par rapport à celle des pics des cations tétrabutylammonium. Nous appellerons « produit A » l'espèce responsable de signaux attribuables à un dérivé de l'hydrazine de départ.

Nous constatons également que, pour tous les spectres révélant la présence du produit A, aussi bonne que soit la qualité du *shim*, le « pied » des trois signaux les plus blindés des cations tétrabutylammonium est très important même lorsque nous laissons au système un long temps de relaxation. Par conséquent, tout se passe comme si ces signaux, déjà élargis en raison de l'interaction avec le polyoxométallate paramagnétique, se superposaient à un autre signal mal résolu.

Les essais de cristallisation fractionnée menés sur les expériences 3a, 4a et 4b n'ont pas permis d'enrichir les cristaux obtenus en produit A. De même, l'ajout d'un équivalent de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à la solution de l'expérience 3b, suivi de cristallisation fractionnée, fournit des cristaux dont le spectre de R.M.N. du proton ne présente aucun signal attribuable au produit A. Un phénomène analogue est observé à partir d'une solution ayant servi à l'étude électrochimique de l'expérience 4b. Après évaporation à sec, le résidu obtenu est lavé au dichlorométhane pour éliminer l'excès de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium. Le solide est ensuite analysé en R.M.N. du proton. Dans ce cas, le spectre ne montre, à nouveau, aucun signal attribuable au produit A.

*III.1b ε) Spectroscopies R.M.N. <sup>14</sup>N, R.P.E., infrarouge, études électrochimique et cristallographique des expériences 3 et 4*

Dans un mélange constitué de 2 mL d'acétonitrile et de 0,3 mL d'acétonitrile deutéré, la R.M.N. de l'azote 14 de cristaux obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée d'acétonitrile montre, pour l'expérience 4b comme pour l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , un signal à -313,9 ppm attribuable à l'atome d'azote du cation tétrabutylammonium. Cette observation n'est cependant pas contradictoire avec la présence d'un éventuel dérivé fonctionnalisé. En effet, les atomes d'azote du ligand hydrazido d'un tel composé seraient très proches du molybdène (V) paramagnétique. Leur signal serait donc élargi. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de prévoir l'amplitude de cet élargissement et il est tout à fait envisageable que ces signaux soient masqués par le bruit de fond.

Les spectres R.P.E. en bande X des cristaux, dans les conditions décrites précédemment, ont été enregistrés à température ambiante et à 77 K. Les spectres ainsi obtenus pour les expériences 3a et 4b sont analogues à ceux du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Des cristaux, toujours obtenus selon le même mode opératoire à partir de l'expérience 4b, ont été caractérisés par voltamétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux. Une fois encore, les voltamogrammes obtenus sont identiques à ceux observés pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$ . Ce dernier point joue en défaveur d'une fonctionnalisation éventuelle. Effectivement, le ligand hydrazido étant davantage donneur  $\pi$  que le ligand oxo, nous nous attendons à ce qu'un polyoxométallate fonctionnalisé par un ligand hydrazido soit plus difficilement réductible que le composé oxo correspondant et que ses vagues soient donc à un potentiel inférieur à celles de l'espèce oxo. Le raisonnement est identique en ce qui concerne les ligands imido et nous verrons dans le chapitre IV que les vagues de réduction du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  ont effectivement un potentiel plus bas que celles du composé oxo  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Les cristaux obtenus par recristallisation fractionnée des précédents se révèlent instables hors de la solution mère vraisemblablement en raison de la perte de solvant de cristallisation. Les études cristallographiques ont toutefois pu être menées à bien sur des cristaux enrobés d'huile paratone et d'araldite. Elles confirment, tout comme l'étude par spectroscopie infrarouge, que les cristaux obtenus par cristallisation fractionnée des expériences 3a et 4b sont constitués du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  seul.

### *III.1b $\phi$ ) Spectrométrie de masse*

L'étude par spectrométrie de masse a été réalisée sur des cristaux obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée d'acétonitrile. Les expériences 3a et 4b ont ainsi pu être caractérisées à l'aide d'un piège à ions. Lorsque nous recherchons les ions négatifs, les spectres de masse obtenus sont identiques à ceux obtenus pour l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . La spectrométrie de masse confirme donc le résultat déjà obtenu par électrochimie : la fonctionnalisation n'a pas eu lieu et il n'y a donc pas de ligand hydrazido sur le centre molybdène (V).

Dès lors, comment expliquer la présence de signaux attribuables au produit A en R.M.N. du proton ? L'étude des ions positifs par spectrométrie de masse permet de répondre à cette question. En effet, en supplément du pic moléculaire attendu pour le cation tétrabutylammonium à  $m/z$  242, nous observons, sur les spectres de la figure II.3, un signal attribuable à un cation dérivé de l'hydrazine oxydée et condensée avec la DCC dont la structure postulée est représentée dans le tableau II.9.

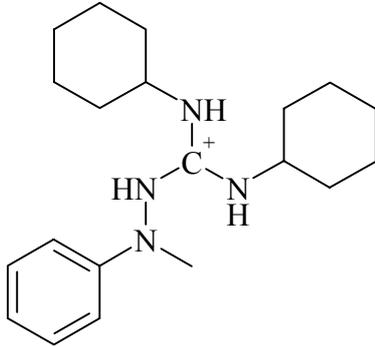
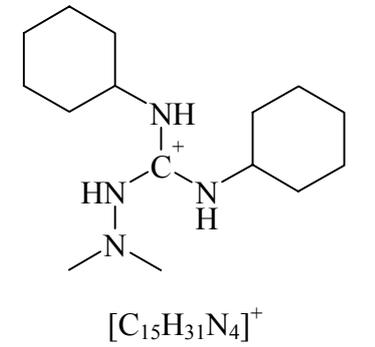
Expérience	Pic moléculaire supplémentaire (m/z)	Structure postulée
3a	329	 $[C_{20}H_{33}N_4]^+$
4b	267	 $[C_{15}H_{31}N_4]^+$

Tableau II.9 : Pics moléculaires supplémentaires observés dans les spectres de masse en mode positif

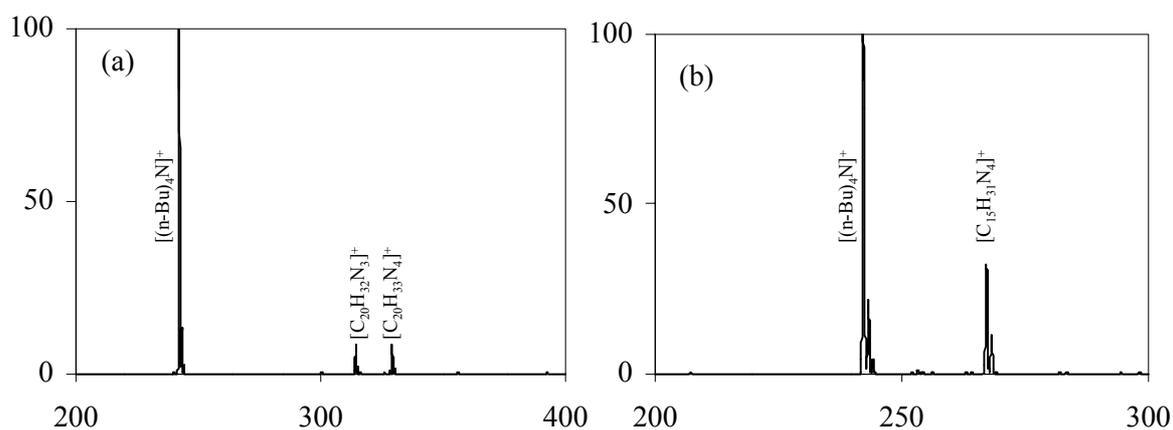


Figure II.3 : Spectres de masse en mode positif de cristaux issus des expériences 3a (a) et 4b (b)

La structure des cations obtenus est confirmée par leur spectre de MS<sup>2</sup> comme cela est montré dans les tableaux II.10, II.11 et II.12.

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
329	$[\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_4]^+$
247	$[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})(\text{NHNC}_7\text{H}_8)]^+$
230	$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3]^+ = [(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})\text{C}(\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_8)]^+$
224	$[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_3]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_2]^+$
148	$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_8)]^+$
131	$[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2]^+ = [\text{C}(\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_7)]^+$
107	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2]^+ = [\text{H}_2\text{NNC}_6\text{H}_5]^+$
100	$[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+ = [\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_{11}]^+$

 Tableau II.10 : Ions fragments observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 329)

Pic moléculaire (m/z)	Ion postulé
267	$[\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_4]^+$
185	$[\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_4]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})(\text{NHNC}_2\text{H}_6)]^+$
168	$[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3]^+ = [(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})\text{C}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_6)]^+$
125	$[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{NC}_6\text{H}_{11})]^+$
98	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+ = [\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_9]^+$

 Tableau II.11 : Ions fragments observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 267)

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
168	$[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3]^+$
125	$[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$
98	$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$
83	$[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$
59	$[\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2]^+$

 Tableau II.12 : Ions fragments observés dans le spectre MS<sup>3</sup>  
 (fragmentation de m/z 267 puis de m/z 168)

Avec la N-méthyl-N-phényl-hydrazine (expérience 3a), nous avons observé un pic moléculaire supplémentaire à m/z 314 dans le spectre de masse. Pour l'espèce correspondante, nous supposons la structure présentée sur la figure II.4 :

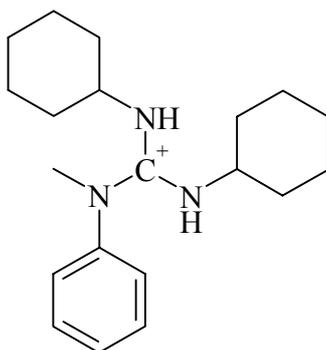


Figure II.4 : Structure postulée de l'espèce attribuable au pic moléculaire à m/z 314

Cette structure est confirmée par la MS<sup>2</sup> comme le montre le tableau II.13.

Pic moléculaire (m/z)	Ion postulé
314	$[\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_3]^+$
232	$[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_3]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})(\text{NC}_7\text{H}_8)]^+$
215	$[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+ = [(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})\text{C}(\text{NC}_7\text{H}_8)]^+$
207	$[\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2]^+ = [(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})]^+$
150	$[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3]^+ = [(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}(\text{NC}_7\text{H}_8)]^+$
133	$[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2]^+ = [\text{HNC}(\text{NC}_7\text{H}_8)]^+$
125	$[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2]^+ = [\text{H}_2\text{NC}(\text{NC}_6\text{H}_{11})]^+$
108	$[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}]^+ = [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$
93	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]^+ = [\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$

 Tableau II.13 : Ions fragments observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 314)

Nous avons alors cherché à savoir si cette rupture de liaison azote-azote avait lieu au cours de la réaction avec le polyoxométallate. Cette hypothèse est toutefois peu probable. En effet, elle implique non seulement la rupture de la liaison azote-azote mais aussi la formation d'une liaison carbone-azote de manière consécutive. La deuxième hypothèse est que le pic moléculaire à m/z 314 provient d'une impureté contenue dans la N-méthyl-N-phénylhydrazine de départ. Pour répondre à cette question, nous avons enregistré le spectre de masse de cette hydrazine acidifiée par de l'acide formique. Les pics moléculaires observés sont présentés dans le tableau II.14.

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
123	$[C_7H_{11}N_2]^+ = [H_3NN(C_6H_5)(CH_3)]^+$
108	$[C_7H_{10}N]^+ = [H_2N(C_6H_5)(CH_3)]^+$
106	$[C_7H_8N]^+ = [(C_6H_5)N(CH_3)]^+$

Tableau II.14 : Pics moléculaires observés dans le spectre de masse de la N-méthyl-N-phényl-hydrazine protonée

L'attribution des pics est confirmée par la MS<sup>2</sup> comme le montrent les tableaux II.15 et II.16.

Pic moléculaire (m/z)	Ion postulé
123	$[C_7H_{11}N_2]^+$
107	$[C_6H_7N_2]^+ = [H_2NN(C_6H_5)]^+$
106	$[C_7H_8N]^+$
104	$[C_7H_6N]^+ = [(C_6H_5)NCH]^+$

Tableau II.15 : Ions fragments observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 123)

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
108	$[C_7H_{10}N]^+$
93	$[C_6H_7N]^+ = [H_2N(C_6H_5)]^+$

Tableau II.16 : Ions fragments observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 108)

Nous en déduisons que le pic à m/z 106 observé dans le spectre de masse de la N-méthyl-N-phényl-hydrazine protonée provient de la fragmentation au cône de ce composé.

Par conséquent, nous observons bien un signal attribuable à la N-méthyl-N-phényl-amine protonée dans le spectre de masse. Nous pouvons donc en déduire que cette amine contamine l'hydrazine commerciale de départ. Ainsi, le pic à m/z 314 dans le spectre de masse après réaction du polyoxométallate complet avec l'hydrazine provient de cette impureté et non pas d'une rupture de la liaison azote-azote suivie de la formation d'une liaison carbone-azote lors de la réaction avec le polyanion comme nous avons pu le supposer au départ.

*III.1b η) Conclusion sur les composés obtenus dans les expériences 1 à 4*

La réaction d'une hydrazine disubstituée sur un polyanion complet du type  $[PW_{11}O_{39}\{M^{VI}O\}]^{3-}$  (M = Mo, Re) conduit donc à la réduction totale (expériences 1, 3 et 4) ou partielle (expérience 2) du centre métallique de l'état d'oxydation +VI à l'état d'oxydation +V, ce qui explique les résultats observés par R.M.N. du phosphore 31.

Comme nous le montrent l'étude électrochimique de l'espèce obtenue dans l'expérience 4b et la spectrométrie de masse en mode négatif enregistrée sur les polyoxométallates synthétisés dans les expériences 3a et 4b, cette réaction parasite de réduction ne s'accompagne pas de la fonctionnalisation de l'atome de molybdène (V) par un ligand hydrazido. Ceci justifie l'obtention de spectres R.P.E. analogues à ceux du polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$ .

Par contre, la spectrométrie de masse en mode positif indique que la réaction de réduction est associée à la formation d'un nouveau cation issu de l'hydrazine oxydée et condensée avec la DCC (Cation  $C^+$ ). Ceci justifie les résultats obtenus en R.M.N. du proton. Le produit A correspond donc à la formule brute  $[(n-Bu)_4N]_{4-x}C_x[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$ . Remarquons, à ce stade, que les pics observés par R.M.N. du proton et assignés au cation  $C^+$  ne sont pas observés lorsque les hydrazines utilisées sont mises en réaction avec un équivalent de DCC, 1,5 équivalents de pyridine anhydre, dans l'acétonitrile distillé, à température ambiante, pendant une nuit et en l'absence du polyoxométallate. Même si nous n'avons pas investigué plus avant la formation du cation  $C^+$  dont la structure a été déterminée par spectrométrie de masse en mode positif, nous pouvons déduire du résultat précédent que le polyanion intervient dans cette réaction.

Ces observations nous ont conduit à tester la réaction à température ambiante (expériences 3f et 4g). Le chauffage à reflux n'est normalement pas nécessaire pour une réaction de réduction. Nous nous attendons donc à observer des spectres de R.M.N. du proton identiques à ceux obtenus lorsque les solutions mères ont été chauffées à reflux. De même, en l'absence de pyridine (expériences 3d et 4e), nous nous attendions à obtenir des spectres de R.M.N. du proton analogues à ceux obtenus pour les réactions menées en présence de ce réactif. En effet, si la pyridine est connue pour accélérer les réactions de fonctionnalisation, elle ne doit cependant pas influencer la cinétique des réactions de réduction. Par contre, si le nouveau cation  $C^+$  est responsable des pics en R.M.N. du proton attribués au produit A, les réactions réalisées en l'absence de DCC (expériences 3c, 3e, 4d et 4f) ne devraient pas

présenter les signaux caractéristiques du produit A. Toutes ces hypothèses ont été vérifiées expérimentalement, ce qui nous conforte dans l'idée que les signaux de R.M.N. du proton attribués au produit A correspondent bien aux pics du cation  $C^+$ .

Sachant que la DCC présente des pics caractéristiques en R.M.N. du proton entre 1 et 2 ppm, nous comprenons alors que l'importance du « pied » des trois signaux les plus blindés des cations tétrabutylammonium provient de la superposition de ces pics avec ceux du cation  $C^+$ .

De plus, en supposant que l'affinité du polyanion  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{4-}$  est plus grande pour le cation tétrabutylammonium que pour le cation  $C^+$ , nous pouvons maintenant justifier que les essais de cristallisation fractionnée, analysés par diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie infrarouge, ne conduisent qu'à la cristallisation du polyoxométallate  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$  seul. Cette hypothèse nous permet également d'interpréter le fait qu'une addition d'un excès de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium permet une métathèse complète des cations  $C^+$  par des cations tétrabutylammonium. Cet échange a pour conséquence la disparition des signaux attribuables au produit A dans les spectres de R.M.N. du proton lorsque le produit A est mis à réagir avec un excès de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium.

La seule difficulté n'ayant pas été résolue est l'absence de signaux attribuables au cation  $C^+$  dans le spectre de R.M.N. de l'azote 14. Cependant, nous pouvons supposer que la concentration en cations  $C^+$  n'est pas suffisamment élevée pour pouvoir observer un pic attribuable à ce cation.

Enfin, nous avons essayé d'extraire le cation  $C^+$  par addition d'un équivalent de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à une solution du produit A dans l'acétonitrile. Après quelques minutes d'agitation, la solution violette obtenue est évaporée à sec à l'évaporateur rotatif. Par spectroscopie R.M.N. du proton, nous vérifions bien que le solide obtenu après lavage au dichlorométhane est appauvri en cations  $C^+$  par rapport au produit de départ. Par évaporation à sec du dichlorométhane à l'évaporateur rotatif, nous avons obtenu une huile. Après l'avoir reprise dans le minimum d'acétonitrile, nous avons cherché à la cristalliser par diffusion lente d'éther en vue de caractériser le cation  $C^+$  par diffraction des rayons X sur monocristal sous forme d'un sel de tétrafluoroborate. Malheureusement, ces essais de cristallisation n'ont pas été probants.

Devant les difficultés rencontrées à cristalliser le cation  $C^+$  sous forme d'un sel de tétrafluoroborate, nous avons essayé d'obtenir un sel mixte cation(s)  $C^+$ , cations tétrabutylammonium et éventuellement protons du polyanion  $[PMo_{12}O_{40}]^{n-}$  (expériences 6) .

En effet, de tels polyoxométallates sont connus pour cristalliser dans une maille de symétrie tétragonale ou triclinique ce qui, contrairement à la maille cubique observée pour le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ , peut permettre de déterminer les cations associés au polyoxométallate [13]. Avec le même objectif, nous avons testé la réaction de la N,N-diméthyl-hydrazine avec le polyanion  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  (expérience 5) en espérant que la substitution formelle supplémentaire de deux atomes de tungstène par deux atomes de molybdène par rapport à l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  permettrait de lever la symétrie des cristaux obtenus.

### *III.1b 1) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$ des expériences 5 et 6*

Les solutions surnageantes issues des expériences 5 et 6 ont été analysées par R.M.N. du phosphore 31. Les spectres obtenus dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré sont résumés dans le tableau II.17.

Expérience	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
5	-12,09	67 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{5-}$
	-13,27	33 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$
6a	-3,93	48 %	–
	-5,61	52 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$
6b (0,5 éq)	1,21	41 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-2,58	44 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-3,93	15 %	–
6b (1 éq)	-3,93	83 %	–
	-5,44	17 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6b (1 éq ; évolution)	1,21	45 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-3,93	37 %	–
	-5,44	18 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6b (1 éq ; évolution à l'air)	1,21	58 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-5,44	42 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6c (0,5 éq)	1,21	73 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-2,58	11 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-5,44	16 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6c (1 éq)	1,21	19 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-5,44	77 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-5,61	4 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$
6c (1,5 éq)	-5,44	100 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Tableau II.17 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  pour les solutions mères des expériences 5 et 6

Les expériences 5 et 6a nous montrent que, sur une espèce possédant plus d'un centre molybdène (VI), l'addition d'un excès de N,N-diméthyl-hydrazine conduit à l'obtention de mélanges d'espèces réduites, contrairement à ce qui avait été observé lors de la réaction du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  avec cette même hydrazine. Ainsi, nous observons la formation des espèces réduites à un et deux électrons  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{n-}$ . Dans le cas du polyoxométallate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , la plupart des espèces ont été identifiées à partir de leur déplacement chimique comme les dérivés réduits à un ou à deux électrons, diversement protonés [12]. Une seule espèce n'a pu être identifiée : il s'agit de celle dont le déplacement

chimique est situé à -3,93 ppm. L'expérience 6b montre qu'elle se forme dès l'ajout de 0,5 équivalent d'hydrazine, tandis que la comparaison des expériences 6b et 6c ainsi que l'évolution à l'air des expériences 6b indiquent qu'elle semble être sensible à l'oxygène. Ces observations ainsi que la position du signal en R.M.N. du phosphore 31, tendent à montrer qu'il s'agit d'une espèce réduite à plusieurs électrons.

Toutes les suspensions obtenues ont été filtrées sur coton pour éliminer la DCU puis mises à cristalliser sous atmosphère d'éther après concentration éventuelle à l'évaporateur rotatif (expérience 6a). Dans tous les cas, après une nuit, des cristaux sont apparus. Ils ont été étudiés par R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré. Dans le cas de l'expérience 6a, les cristaux ont été repris dans l'acétonitrile et nous avons laissé la solution ainsi obtenue s'évaporer à sec à l'air. Le tableau II.18 présente les résultats obtenus.

Expérience	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
5	-12,09	9 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{5-}$
	-13,27	91 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$
6a	1,21	33 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-4,81	4 %	–
	-4,96	15 %	–
	-5,44	48 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6a (après reprise dans $\text{CH}_3\text{CN}$ et évaporation à sec à l'air)	1,21	92 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-5,44	8 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6b	1,21	76 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-5,11	5 %	–
	-5,44	19 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
6c	1,21	42 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-5,44	58 %	$[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Tableau II.18 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  pour les produits obtenus après cristallisation dans les expériences 5 et 6

Les expériences 5 et 6a confirment que l'exposition à l'air enrichit les produits obtenus en dérivés réduits à un électron.

*III.1b φ) Spectroscopie R.M.N. <sup>1</sup>H des expériences 5 et 6*

Les produits obtenus après cristallisation dans les expériences 5 et 6 ont été analysés par R.M.N. du proton dans une solution d'acétonitrile deutéré. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.19.

Expérience	Signaux
5	2,79 ppm ; 2,64 ppm
6a	2,96 ppm
6a (après reprise dans CH <sub>3</sub> CN et évaporation à sec à l'air)	–
6b	3,04 ppm ; 2,91 ppm
6c	–

Tableau II.19 : Données R.M.N. <sup>1</sup>H pour les produits obtenus après cristallisation dans les expériences 5 et 6

Ainsi, dans le produit obtenu après évaporation à sec à l'air de l'expérience 6a et dans celui provenant de la manipulation 6c, nous n'observons aucun signal attribuable au cation C<sup>+</sup>. De plus, pour les expériences 5, 6a et 6b qui présentent des signaux dans la région des protons de groupes méthyles fixés sur un atome d'azote, ces pics ne sont pas tous au déplacement chimique attendu pour les signaux du cation C<sup>+</sup> (2,64 ppm). Or, il est très improbable que le changement de polyanion modifie le déplacement chimique des pics des cations en interaction avec ce polyoxométallate.

Par conséquent, compte tenu des difficultés à obtenir un composé pur renfermant un signal en R.M.N. du proton attribuable au cation C<sup>+</sup> avec les polyanions [PMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> et [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> et des problèmes rencontrés lors des essais de cristallisation du cation C<sup>+</sup> sous forme de sel de tétrafluoroborate, nous n'avons pas été capables de caractériser le cation C<sup>+</sup> par diffraction des rayons X sur monocristal.

**III.1c) Obtention de dérivés contenant une fonction {molybdène-imido}**
*III.1c α) Mode opératoire*

Nous avons appliqué les protocoles expérimentaux développés aux paragraphes II.3a, III.1a α et III.1b α à la réaction des composés  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  avec une aniline.

La méthode de synthèse des polyanions à structure de Lindqvist fonctionnalisés par des ligands imido  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$  récemment développée par Y. Wei et al. [11] consiste à mettre en réaction le polyoxométallate complet  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  avec une aniline encombrée stériquement. Nous avons donc testé deux des anilines utilisées par Y. Wei et al. [11] : la 2,6-diisopropyl-aniline et la 2,6-diméthyl-aniline.

Les manipulations effectuées viseront donc à obtenir des polyoxométallates à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands imido et sont résumées dans le tableau II.20.

Polyanion	Réactifs organiques	Conditions	Durée	Expérience
4 éq $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ + 1 éq $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	2*1 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 2*1 éq DCC	Reflux	2*1 nuit	1
1 éq $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ + 1 éq $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	1+11 éq 2,6-diméthyl-aniline + 1+11 éq DCC	Reflux	2*1 nuit	2a
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	2*12 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2*12 éq DCC	Reflux	2*1 nuit	2b
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	1 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 1 éq DCC	Reflux	1 nuit	3a
	2 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 2 éq DCC	Reflux	1 nuit	3b

Réactifs organiques	Conditions	Durée	Expérience
3+10*1 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 3+10*1 éq DCC	Reflux	11*1 nuit	3c
1 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 1 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	4 jours	3d
1 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	4 jours	3e
1 éq 2,6-diisopropyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Micro-ondes <sup>2</sup> 120°C 150 W 1<P - P°<2,2 bar	2*30 min	4
4+7*1 éq 2,6-diméthyl-aniline + 4+7*1 éq DCC	Reflux	4+4*1+2+ 2*1 jours	5a
3+4+1+2 éq 2,6-diméthyl-aniline + 3+4+1+2 éq DCC	Reflux	3+4+1+2 jours	5b
3 éq 2,6-diméthyl-aniline + 3 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	3 jours	5c
1 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	4 jours	5d

<sup>2</sup> Les synthèses effectuées en condition micro-ondes sont réalisées sous atmosphère d'azote, dans l'acétonitrile anhydre.

	Réactifs organiques	Conditions	Durée	Expérience
	2 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Micro-ondes <sup>4</sup> 82°C 120 W P - P°= 0 bar	3 h 30	6a
	2 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Micro-ondes <sup>4</sup> 100°C 120 W 0<P - P°<0,6 bar	2 h	6b
	2 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Micro-ondes <sup>4</sup> 120°C 120 W <sup>3</sup> 0,8<P - P°<2 bar	2*30 min	6c
	1 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Micro-ondes <sup>4</sup> 120°C 150 W 1<P - P°<2,2 bar	3*30min	6d
[PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	2 éq 2,6-diméthyl-aniline + 2 éq DCC + 3 éq pyridine anhydre	Reflux	1 nuit	7

Tableau II.20 : Action d'une amine sur les polyanions [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>VI</sup>O} ]<sup>3-</sup> et [PMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, dans l'acétonitrile distillé pour les expériences réalisées au reflux et dans l'acétonitrile anhydre pour les manipulations en conditions micro-ondes

Dans le cas des expériences 1 et 2, nous avons ajouté du dodécaturtungstate [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> qui est, normalement, non réactif, afin d'avoir une référence interne qui nous permette de suivre la disparition du polyanion [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> de départ par comparaison directe des intégrales en R.M.N. du phosphore 31.

<sup>3</sup> Lorsque les quantités utilisées ont été doublées, nous avons irradié avec les micro-ondes pendant 3\*30 minutes à 120 W, rajouté un équivalent de DCC et, de nouveau, irradié pendant 30 minutes à 200W.

Dans les expériences 2, l'addition de douze équivalents de réactifs organiques a été réalisée avec l'objectif de se placer dans un rapport réactifs organiques/molybdène du même ordre de grandeur que celui qu'utilisent Y. Wei et al. pour fonctionnaliser le polyanion  $[W_5O_{18}\{Mo^{VI}O\}]^{2-}$  par un ligand imido [14] c'est-à-dire 1/1 environ.

Les résultats que nous détaillerons dans les paragraphes suivants, nous ont montré que la cinétique de ces réactions est lente, ce qui nous a amené à envisager de les suivre par R.M.N. du phosphore 31, à effectuer des ajouts successifs supplémentaires des différents réactifs organiques et, enfin, à réaliser des synthèses dans des conditions micro-ondes. Ces manipulations en conditions micro-ondes permettent de jouer sur plusieurs paramètres. Tout d'abord, le mode d'activation qui, à l'activation thermique simple, ajoute une activation par les micro-ondes. Ensuite, comme nous travaillons en réacteur fermé, nous avons pu élever la température au delà de 82°C qui correspond à la température d'ébullition de l'acétonitrile à la pression atmosphérique. Et, par ce procédé, nous avons pu faire varier la pression à l'intérieur du réacteur. Ces manipulations en conditions micro-ondes ont été réalisées à l'université de Padoue, avec la collaboration du Dr M. Bonchio.

### *III.1c β) Spectroscopie R.M.N. $^{31}P$*

La plupart des solutions surnageantes provenant des expériences 1 à 7 ont été caractérisées par R.M.N. du phosphore 31. Les spectres obtenus dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré sont résumés dans le tableau II.21. L'attribution des signaux a été réalisée en tenant compte des résultats obtenus au paragraphe III.1b qui concerne des manipulations analogues de mise en réaction des polyanions complets avec une hydrazine disubstituée en présence de DCC en vue d'obtenir des polyoxométallates à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands hydrazido.

Expérience	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
1 (1 et 2 éq)	-2,58 (fin)	80 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-14,09 (fin)	20 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
2a (1 éq)	-2,58 (fin)	50 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-14,09 (fin)	50 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
2a (12 éq)	-2 (large)	65 %	–
	-14,09 (fin)	35 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
2b (12 éq)	-2,58 (fin)		$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
2b (24 éq)	1,21 (un peu large)	32 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$
	-2,58 (fin)	68 %	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
3a <sup>4</sup>	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
3c (3 à 11 éq) <sup>6</sup>	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
3c (12 éq) <sup>6</sup>	–		
3c (13 éq)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
3d	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
3e	-11 (large)	7 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-13,26 (fin)	93 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
4 (30 min)	-11 (large)	76 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-13,26 (fin)	24 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
4 (1 h)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
5a (4 à 8 éq) <sup>6</sup>	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
5a (9 et 10 éq)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
5a (11 éq)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
5d	-11 (large)	37 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-13,26 (fin)	63 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
6a (30 min et 1 h)	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
6a (1 h 30 ; 2 h ; 2 h 30 ; 3 h ; 3 h 30)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$

<sup>4</sup> La faible concentration en polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  et les conditions d'enregistrement de ces spectres expliquent la non-observation d'un signal attribuable au polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ .

Expérience	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
6b (30 min ; 1 h ; 1 h 30 ; 2 h)	-11 (large) -13,26 (fin)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
6c (30 min)	-11 (large) -13,26 (fin)	49 % 51 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
6c (1 h)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
6d (30 min)	-11 (large) -13,26 (fin)	40 % 60 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
6d (1 h)	-11 (large) -13,26 (fin)	93 % 7 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
6d (1 h 30)	-11 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
7	-13,27 (un peu large)		$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$

Tableau II.21 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  pour la plupart des solutions surnageantes des expériences 1 à 7

En ce qui concerne l'expérience 2a, compte tenu des conclusions que nous avons tirées au paragraphe III.1b et du résultat de l'expérience 2b qui a été conduite en l'absence du dodécaturngstate  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , nous pensons que le signal large à -2 ppm provient vraisemblablement d'un polyanion à structure de Keggin dans lequel il y a eu réarrangement des atomes de molybdène et de tungstène et réduction, polyoxométallate du type  $[\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}]^{4-}$ . Cependant, comme nous ne connaissons pas les caractéristiques en R.M.N. du phosphore 31 de toutes les espèces de ce type, nous ne sommes pas allés plus avant dans la caractérisation du produit responsable du pic large à -2 ppm.

Comme nous le montrent les expériences 1, 3a et 3d notamment, nous constatons que ces réactions sont lentes. Pour accélérer leur cinétique, nous avons été amenés, dans un premier temps, à envisager l'addition (parfois progressive) d'un excès des réactifs organiques de départ (expériences 2b, 3c et 5a). Dans certains cas, cette méthode nous a permis d'obtenir un produit unique (expériences 3c et 5a respectivement) après addition d'une quantité très importante de réactifs organiques (13 et 11 équivalents resp.) et après un très long temps de chauffage (11 et 12 jours resp.). Nous avons alors été conduits à envisager une activation par une voie différente de la simple activation thermique : l'irradiation micro-ondes.

Les expériences 6a et 6b nous permettent de constater que l'activation supplémentaire par irradiation micro-ondes ne suffit pas à rendre la réaction totale en moins de 2 heures, sous pression atmosphérique (expérience 6a) ou légèrement supérieure (expérience 6b). Par contre, nous arrivons à une conversion de 100 % (expériences 4, 6c et 6d) lorsque l'irradiation micro-ondes amène la solution à une température de 120°C et à une surpression comprise entre 0,8 et 2,2 bars.

La comparaison des expériences 3e et 4 ainsi que celles des manipulations 5d et 6d qui ont été réalisées avec des proportions identiques en réactifs de départ, démontre l'intérêt de l'irradiation micro-ondes à 120°C, 150 W et sous une surpression comprise entre 1 et 2,2 bars comme le résume le tableau II.22.

	2,6-diisopropyl-aniline	2,6-diméthyl-aniline
Activation thermique	Durée = 4 jours Conversion = 7 % Expérience 3e	Durée = 4 jours Conversion = 37 % Expérience 5d
Irradiation micro-ondes 120°C, 150 W 1 < P - P° < 2,2 bars	Durée = environ 1 heure Conversion = 100 % Expérience 4	Durée = environ 1 heure 30 Conversion = 100 % Expérience 6d

Tableau II.22 : Intérêt de l'irradiation micro-ondes

Ce tableau nous montre également que, sous simple activation thermique, les réactions sont plus rapides avec la N,N-diméthyl-hydrazine qu'avec la 2,6-diisopropyl-aniline.

Toutes les suspensions obtenues ont été filtrées puis évaporées à sec (évaporation à sec n°1). En ce qui concerne l'expérience 2a, une première fraction du brut a été reprise dans 10 mL d'acétone. Ensuite, pour la plupart des essais, le solide est solubilisé dans le minimum d'acétonitrile (2a, 3c, 5a, 5b, 5c et 7), ceci parfois dans le but de reprendre uniquement la partie violette du solide (3a, 3b et 3e). Divers procédés de cristallisation ont été utilisés : (i) à -30°C (2a, 3c, 5a et 5b), (ii) par évaporation lente (3b), (iii) par diffusion lente d'éther (3e et 7) et (iv) en surmontant de dichlorométhane (5c). Nous avons ainsi pu obtenir des cristaux (i) bleus (2a et 7), (ii) jaunes du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>VI</sup>O}] (3b), (iii) violets (3c, 3e, 5a, 5c et deux fractions pour 5b) et (iv) incolores (5c). Pour terminer, certaines manipulations ont été évaporées à sec (évaporation à sec n°2) qu'une filtration préalable des

cristaux ait été nécessaire (3b, 3c, 5a, 5b et 5c) ou non (3a). La majeure partie des produits obtenus ont été analysés par R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré.

Du point de vue de l'expérience 2a après addition de douze équivalents de 2,6-diméthyl-aniline et traitement de la suspension, nous ne retrouvons pas le signal large à -2 ppm que nous avons attribué à une espèce du type  $[\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}]^{4-}$ . Ce point est vérifié que cela soit au niveau des cristaux bleus obtenus dans l'acétonitrile ou de la solution qui surnage au-dessus de ces cristaux. Par contre, pour la solution surnageante, nous constatons la présence de singulets fins à -5,44 ppm ( $[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , d'intensité relative 8 %) et à -14,09 ppm ( $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , d'intensité relative 7 %) et d'un pic un peu large à 1,21 ppm ( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , d'intensité relative 85 %). En ce qui concerne les cristaux, seul le signal un peu large à 1,21 ppm est visible sur le spectre de R.M.N. du phosphore 31. Il est alors vraisemblable que les équilibres en solution font que le polyanion  $[\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}]^{4-}$  dont nous avons supposé l'existence et responsable du pic large à -2 ppm, se retransforme en un mélange des polyoxométallates  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ,  $[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .

L'analyse menée sur les produits des expériences 3a, 3b et 3d confirme que, lorsque nous solubilisons le brut de réaction dans le minimum d'acétonitrile nécessaire pour reprendre la fraction violette du solide, nous enrichissons le filtrat obtenu en l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ .

Tous les autres spectres confirment les interprétations que nous avons données au niveau des solutions surnageantes et sont en accord avec l'hypothèse émise au paragraphe III.1b concernant l'obtention d'un dérivé réduit.

### III.1c $\gamma$ ) Spectroscopie R.M.N. $^1\text{H}$

Les résultats de la R.M.N. du proton, dans l'acétonitrile deutéré, menée sur la majeure partie des échantillons après traitement, sont présentés dans le tableau II.23. Les expériences marquées d'un astérisque correspondent à des manipulations réalisées sous irradiation micro-ondes. Pour ces réactions, la R.M.N. du proton a été enregistrée sur les solutions surnageantes (0,3 mL d'acétonitrile pour 0,1 mL d'acétonitrile deutéré) en saturant au préalable le signal du solvant non deutéré donc sans traitement ultérieur.

Produit analysé	Signaux	Largeur du (des) pic(s)
<i>2,6-diisopropyl-aniline</i>	<i>6,98 ppm (d) ; 6,69 ppm (t) ; 3,99 (s, large) ; 2,96 ppm (m) ; 1,19 ppm (d)</i>	<i>4 signaux fins</i>
3c (cristaux)	7,48 ppm ; 7,35 ppm ; 1,20 ppm	3 signaux larges
3b et 3c (résidu de l'évaporation à sec n°2) 3e (cristaux) 4* (30 min et 1 h)	7,48 ppm ; 7,35 ppm ; 1,20 ppm <i>6,98 ppm ; 6,69 ppm</i>	3 signaux larges  <i>2 signaux fins</i>
3a (résidu de l'évaporation à sec n°2)	Pas de signaux dans la région des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm) Pas de signaux attribuables au groupe isopropyle (entre 1 et 2 ppm)	
<i>2,6-diméthyl-aniline</i>	<i>6,87 ppm (d) ; 6,52 ppm (t) ; 3,88 (s, large) ; 2,12 ppm</i>	<i>3 signaux fins</i>
5a (cristaux) 7 (cristaux)	7,22 ppm	1 signal large
5a, 5b et 5c (résidu de l'évaporation à sec n°2) 5b (première fraction de cristaux) 6a* (1 h 30 et 3 h) 6b* (30 min à 2 h) 6c* (30 min et 1 h) 6d* (1 h et 1 h 30)	7,22 ppm <i>6,87 ppm ; 6,52 ppm</i>	1 signal large  <i>2 signaux fins</i>
2a (surnageant des cristaux dans CH <sub>3</sub> CN évaporé à sec) 5b (deuxième fraction de cristaux)	<i>6,87 ppm ; 6,52 ppm</i>	<i>2 signaux fins</i>

Produit analysé	Signaux	Largeur du (des) pic(s)
2a (cristaux dans CH <sub>3</sub> CN) 5c (cristaux violets)	Pas de signaux dans la région des protons aromatiques (entre 7 et 8 ppm)	

Tableau II.23 : Données R.M.N. <sup>1</sup>H pour divers échantillons

En ce qui concerne les expériences (1 et 2) menées sur le polyanion [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, aucun signal n'est attribuable à un dérivé de l'aniline de départ. Analysons les manipulations réalisées avec les polyoxométallates [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>VI</sup>O}]<sup>3-</sup> et [PMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>. Pour les essais où la réduction est la plus avancée, le spectre de R.M.N. du proton montre des signaux dans la région des protons aromatiques, déblindés par rapport à ceux des anilines libres. Les produits obtenus sont parfois contaminés par ces dernières. Rappelons, au sujet des expériences 3b et 3e, que les produits analysés par R.M.N. du proton ont été obtenus en solubilisant la fraction violette du brut de réaction dans le minimum d'acétonitrile. Ce procédé a pour conséquence d'enrichir ces produits en l'espèce [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]<sup>4-</sup>. Il n'est donc pas incohérent d'observer des protons aromatiques dans les spectres de R.M.N. du proton de ces produits même si la réaction de réduction n'est pas très avancée dans le cas des essais 3b et 3e. Comme nous l'avons supposé au paragraphe III.1b, les données obtenues sont compatibles avec l'obtention d'un sel mixte du polyanion réduit [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]<sup>4-</sup> avec des cations tétrabutylammonium et C<sup>+</sup>. En effet, les signaux qui ne sont pas attribuables à l'aniline libre sont élargis, tout comme les signaux des cations tétrabutylammonium, preuve de l'interaction entre le dérivé de l'aniline de départ et le polyoxométallate renfermant du molybdène (V) paramagnétique. De même, de façon analogue à ce qui a été observé avec les hydrazines (paragraphe III.1b δ), le « pied » des trois signaux les plus blindés du cation tétrabutylammonium est important comme s'il y avait superposition de ces signaux avec ceux d'un dérivé de la DCC.

### III.1c δ) Spectroscopie R.P.E., infrarouge et étude cristallographique

Les spectres R.P.E. en bande X ont été réalisés pour des cristaux issus des expériences 4 et 6c. Pour ce faire, nous avons utilisé des cristaux issus d'une diffusion lente d'éther dans une solution concentrée du composé dans l'acétonitrile. A température ambiante, les spectres ont été enregistrés à partir d'une solution dans l'acétonitrile et à 77 K sur une solution gelée. Les spectres résultants sont analogues à ceux du composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}], ce

qui est logique si nous supposons avoir obtenu le composé de formule  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{C}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Les spectres infrarouge confirment globalement les résultats obtenus par R.M.N. du phosphore 31.

Les cristaux obtenus dans l'acétonitrile lors de l'expérience 2a se sont révélés instables hors de la solution mère vraisemblablement en raison de la perte de solvant de cristallisation. L'étude cristallographique a toutefois pu être menée à bien sur un cristal enrobé d'huile paratone et d'araldite. Elle confirme les résultats précédemment obtenus par spectroscopie R.M.N. du phosphore 31 et du proton quand à la nature des cristaux bleus obtenus dans l'acétonitrile au cours de l'expérience 2a : il s'agit du dérivé réduit à un électron  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . Le système cristallin est rhomboédrique, le groupe d'espace  $R\bar{3}$ . Lorsque la maille est indexée en hexagonal, les paramètres de maille sont  $a = 25,075 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,348 (5) \text{ \AA}$  et le volume  $V = 8357 (4) \text{ \AA}^3$ . L'unité asymétrique contient deux atomes de molybdène Mo(1) et Mo(2), un atome de phosphore P(1), deux ligands oxo terminaux O(i0) liés aux atomes de molybdène Mo(i), quatre ligands oxo O(ij) pontants entre les atomes de molybdène M(i) et M(j) et deux ligands oxo O(1ijk) pontants entre l'atome de phosphore et les atomes de molybdène Mo(i), Mo(j) et Mo(k). L'atome de phosphore se place sur un centre de symétrie. Or, le phosphore est, en réalité, dans un environnement tétraédrique et, par conséquent, non centrosymétrique. Les ligands oxo O(1ijk) sont donc en occupation 1/2 pour rendre compte de la composition chimique réelle du composé. En raison du désordre cristallographique et du désordre d'empilement, les cations et les molécules de solvant n'ont pas pu être localisés.

Aucune contrainte géométrique n'a été imposée. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour tous les atomes. L'affinement final des 87 paramètres variables à l'aide des 1908 réflexions a ainsi conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,0715$  et  $R_w = 0,0695$ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 3). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 3). Une représentation de l'anion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  est donnée dans l'annexe D (figure 3).

*III.1c ε) Spectrométrie de masse*

Des cristaux, obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée d'acétonitrile issue des expériences 4 et 6c, ont été resolubilisés. Cette solution a été introduite dans un piège à ions. Au cours de la recherche en mode négatif, nous avons observé des signaux analogues à ceux présentés par le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Par contre, l'analyse en mode positif montre, comme nous le constatons sur la figure II.5, en supplément du signal à  $m/z$  242 du cation tétrabutylammonium, un pic moléculaire supplémentaire qui peut être assigné à un cation dérivé de l'aniline oxydée et condensée avec la DCC dont la structure est représentée dans le tableau II.24. Signalons, ici encore, que les signaux observés en R.M.N. du proton et attribués à ce cation n'apparaissent pas sur les spectres obtenus après réaction des anilines correspondantes avec un équivalent de DCC, 1,5 équivalents de pyridine anhydre, dans l'acétonitrile distillé, à température ambiante, pendant une nuit et sans polyanion. Par conséquent, le polyoxométallate joue un rôle dans la formation de ce cation. En l'état actuel de nos connaissances, nous ne sommes cependant pas en mesure de détailler le mécanisme de la réaction.

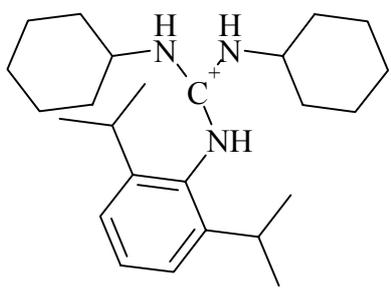
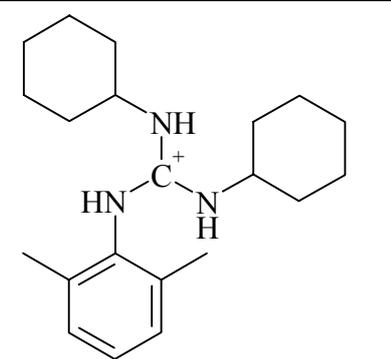
Expérience	Pic moléculaire supplémentaire (m/z)	Structure postulée
4	384	 $[C_{25}H_{42}N_3]^+$
6c	328	 $[C_{21}H_{34}N_3]^+$

Tableau II.24 : Pics moléculaires supplémentaires observés dans les spectres de masse en mode positif

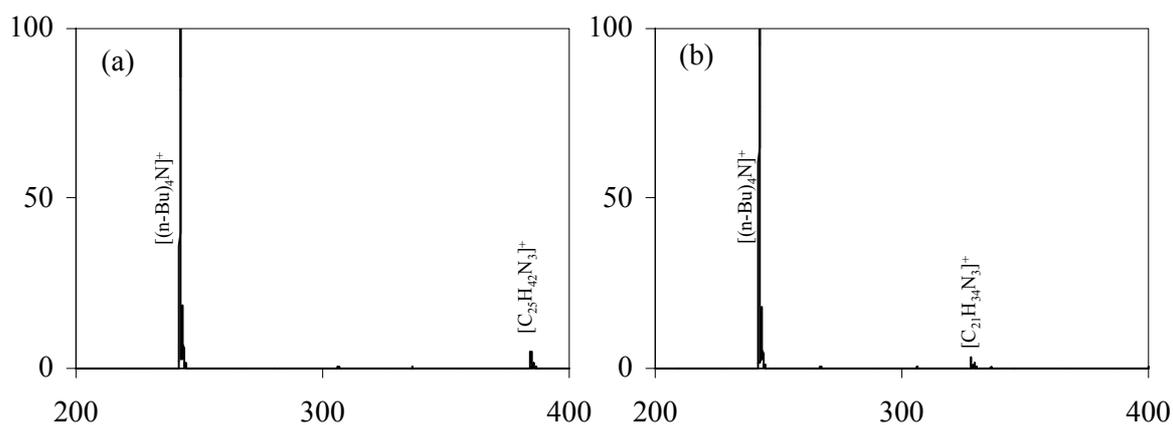


Figure II.5 : Spectres de masse en mode positif de cristaux issus des essais 4 (a) et 6c (b)

La MS<sup>2</sup> de ces cations confirme leur structure comme cela est présenté dans les tableaux II.25 et II.26 :

Pic moléculaire (m/z)	Cation postulé
384	$[C_{25}H_{42}N_3]^+$
302	$[C_{19}H_{32}N_3]^+ = [H_2NC(NHC_6H_{11})(NHC_{12}H_{17})]^+$
285	$[C_{19}H_{29}N_2]^+ = [(C_6H_{11}NH)C(NC_{12}H_{17})]^+$
220	$[C_{13}H_{22}N_3]^+ = [(H_2N)_2C(NHC_{12}H_{17})]^+$
203	$[C_{13}H_{19}N_2]^+ = [H_2NC(NC_{12}H_{17})]^+$
188	$[C_{13}H_{18}N]^+ = [HC(NC_{12}H_{17})]^+$
186	$[C_{13}H_{16}N]^+ = [CNC_{12}H_{16}]^+$
170	$[C_{12}H_{12}N]^+ = [CNC_{11}H_{12}]^+$
146	$[C_{10}H_{12}N]^+ = [H_2NC_{10}H_{10}]^+$
131	$[C_{10}H_{11}]^+$

 Tableau II.25 : Pics moléculaires observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 384)

Pic moléculaire (m/z)	Ion postulé
328	$[C_{21}H_{34}N_3]^+$
246	$[C_{15}H_{24}N_3]^+ = [H_2NC(NHC_6H_{11})(NHC_8H_9)]^+$
229	$[C_{15}H_{21}N_2]^+ = [(C_6H_{11}NH)C(NC_8H_9)]^+$
164	$[C_9H_{14}N_3]^+ = [(H_2N)_2C(NHC_8H_9)]^+$
147	$[C_9H_{11}N_2]^+ = [H_2NC(NC_8H_9)]^+$
132	$[C_9H_{10}N]^+ = [HCNC_8H_9]^+$
100	$[C_6H_{14}N]^+ = [H_3NC_6H_{11}]^+$
98	$[C_6H_{12}N]^+ = [H_3NC_6H_9]^+$

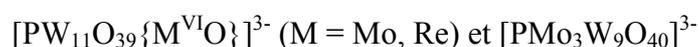
 Tableau II.26 : Pics moléculaires observés dans le spectre MS<sup>2</sup> (fragmentation de m/z 328)

Par conséquent, comme dans le cas d'une hydrazine présenté au paragraphe III.1b, la réaction des polyoxométallates complets  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$  et  $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$  avec une aniline stériquement encombrée en présence de DCC conduit non à la fonctionnalisation du polyanion recherchée initialement mais à la réduction de ce polyanion en les dérivés  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{4-}$  ou  $[PMo_3W_9O_{40}]^{4-}$  et à la formation d'un nouveau cation organique provenant de l'oxydation de l'aniline de départ et de sa condensation avec la DCC.

**III.2) Obtention d'un dérivé imido à partir d'un isocyanate ou d'une phosphinimine****III.2a) Protocole expérimental**

Polyanion	Réactifs organiques	Solvant	Température	Durée	Expérience
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	2 jours	1a
		pyridine anhydre	110°C	4 jours	1b
	1 éq Ph <sub>3</sub> PNPh	CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 nuit	2
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO + 3 éq pyridine anhydre	CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 nuit	3a
–	5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO + 3 éq pyridine anhydre	CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 nuit	3b
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	pyridine anhydre	110°C	4 jours	3c
	–	pyridine anhydre	110°C	1 jour	3d
	5 éq <i>p</i> BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	Pyridine anhydre	110°C	4 jours	4
$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$	5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO + 3 éq pyridine anhydre	CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 nuit	5a
	5 éq <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	Pyridine anhydre	110°C	4 jours	5b

Tableau II.27 : Action d'un isocyanate ou d'une phosphinimine sur les polyoxométallates



Nous avons cherché à tester les méthodes réactionnelles déjà évoquées au paragraphe II.2a sur les polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  (M = Mo, Re) et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ . Dans le cas présent, nous nous sommes limités à la réaction d'arylisocyanates et d'arylphosphinimines. En effet, les dérivés polyanioniques à structure de Lindqvist, fonctionnalisés par des ligands imido à l'aide de tels réactifs, sont connus pour être moins sensibles à l'hydrolyse que leurs analogues obtenus à partir des alkylisocyanates et des alkylphosphinimines. Les

manipulations qui sont explicitées dans le tableau II.27 viseront donc à synthétiser des polyoxométallates à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands imido.

Les résultats présentés ci-après, nous ont amenés à tester la stabilité (expériences 3b et 3d, respectivement) de deux des composés utilisés (*p*-tolyl-isocyanate et  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$ , resp.) dans les conditions réactionnelles (trois équivalents de pyridine anhydre dans l'acétonitrile distillé à reflux pendant une nuit et pyridine anhydre à 110°C pendant trois jours, resp.).

La réaction avec le *p*-bromo-phényl-isocyanate (expérience 4) a été menée dans le but d'obtenir des espèces plus facilement caractérisables par diffraction des rayons X sur monocristal. En effet, jusqu'à présent, avec la plupart de ces espèces, nous avons été confrontés à un problème de désordre au niveau des positions des atomes métalliques. Si ce désordre est maintenu au niveau du dérivé fonctionnalisé, il nous faudra rechercher des douzièmes d'atomes de carbone pour prouver la fonctionnalisation. Or, ceci revient à rechercher une densité électronique équivalente à celle des protons, ce qui est difficilement envisageable par diffraction des rayons X sur monocristal. Par contre, si nous introduisons un atome de brome, le détecter reviendra à rechercher une densité électronique intermédiaire entre celles de l'hélium et du lithium, ce qui est un peu plus réaliste. En fait, en ce qui nous concerne, la substitution par un atome d'iode aurait été plus pertinente. Malheureusement, les réactions réalisées entre le *p*-iodo-phényl-isocyanate et le polyanion  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$  à structure de Lindqvist ont conduit à l'obtention d'un mélange des isomolybdates  $\alpha$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  et  $\beta$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  [15]. Nous n'avons donc pas cherché à tester la réactivité de ce *p*-iodo-phényl-isocyanate avec les polyoxométallates de type Keggin.

### III.2b) Spectroscopie R.M.N. $^{31}P$

Le cas échéant, après évaporation à sec de la pyridine et resolubilisation dans l'acétonitrile, la majorité des solutions mères ont été caractérisées par R.M.N. du phosphore 31. Le tableau II.28 explicite les différents résultats obtenus dans des mélanges de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré.

Expérience	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Espèce de même déplacement chimique
1a	-18 (large)		$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
1b	-14,59 (large)	30 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-18 (large)	70 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
2	29,94 (fin si $-\{^1\text{H}\}$ )	4 %	$\text{Ph}_3\text{PO}$
	8,15 (fin si $-\{^1\text{H}\}$ )	42 %	–
	-14,59 (fin)	4 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-18 (large)	50 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
3a	-12,32 (fin)	4 %	–
	-12,41 (fin)	4 %	$[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-13,26 (fin)	92 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
3c	-11 (large)	57 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-13,27 (un peu large)	32 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$
	-14,09 (fin)	11 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
3d	-11 (large)	12 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-12,32 (fin)	2 %	–
	-12,41 (fin)	2 %	$[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-13,26 (fin)	80 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
	-14,09 (fin)	4 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
4	-11 (large)	26 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$
	-12,41 (fin)	12 %	$[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$
	-13,26 (fin)	49 %	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$
	-14,09 (fin)	13 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
5a	-11,58 (fin)	90 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$
	-12,41 (fin)	10 %	$[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$
5b	-9 (large)	8 %	–
	-11 (large)	13 %	–
	-12 (large)	17 %	–
	-13 (large)	18 %	–
	-13,27 (un peu large)	44 %	$[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$

Tableau II.28 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de la majorité des solutions mères obtenues par les expériences 1 à 5

Comme signalé précédemment, le fait que les signaux en R.M.N. du phosphore 31 soient au même déplacement chimique que les pics de l'espèce non fonctionnalisée correspondante, ne suffit pas à dire s'il y a eu ou non fonctionnalisation (cf. chapitre IV). Pour répondre à la question d'une fonctionnalisation éventuelle, il faut, au moins, envisager d'enregistrer les spectres de R.M.N. du proton.

Par comparaison des expériences 1a et 1b, nous constatons que la réduction du centre métallique rhénium (VI) en rhénium (V) est accélérée soit par la montée en température (de 82°C à 110°C), soit par le changement de solvant (passage de l'acétonitrile à la pyridine).

Dans le cas de l'expérience 1b, nous observons un signal à -14,59 ppm qui correspond selon toute vraisemblance soit au composé oxo  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ , soit au dérivé fonctionnalisé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe}\}]^{4-}$ . Or, ce pic est élargi, ce qui constitue un paradoxe pour une espèce contenant du rhénium au degré d'oxydation +V, diamagnétique. Cependant, des précédents existent dans la littérature pour lesquels un élargissement du signal lié à une espèce diamagnétique ( $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  par exemple [5]) est observé à cause de la présence d'un composé paramagnétique de même nature ( $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{7-}$  dans cet exemple).

Cette expérience 1b ainsi que la manipulation 2 nous permettent donc de constater un phénomène de réduction du centre métallique rhénium (VI) en rhénium (V) par mise en réaction avec un isocyanate ou une phosphinimine. Ce phénomène n'est pas surprenant car isocyanates et phosphinimines peuvent présenter des propriétés réductrices. Notons cependant que cette réduction est moins rapide qu'avec la N-méthyl-N-phényl-hydrazine (voir paragraphe III.1b), ce qui est logique car les hydrazines sont de bien meilleurs réducteurs que les isocyanates ou les phosphinimines.

Dans l'expérience 2, compte tenu de la discussion du paragraphe II.2b, nous attribuons le pic à 8,15 ppm à un composé résultant de l'évolution de la phosphinimine de départ dans les conditions de la manipulation.

Les expériences 3a, 3c et 4 semblent indiquer un réarrangement du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\}]^{3-}$  dans les conditions réactionnelles utilisées. Une expérience de contrôle

(3d), réalisée en l'absence d'isocyanate, confirme l'évolution du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  par chauffage dans la pyridine. Notons que, dans le paragraphe précédent, aucun réarrangement de ce type n'a été observé lors de la réaction d'une aniline encombrée avec le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  même lorsque les réactions sont conduites dans des conditions analogues à celles de l'expérience 3a. Ce dernier point met en évidence le rôle de l'isocyanate dans le réarrangement de l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ .

En ce qui concerne l'expérience 3a, nous nous attendons à ce que le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  se réarrange en le composé  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  suivant la réaction :



Il peut donc paraître étonnant que l'intensité mesurée en R.M.N. du phosphore 31 pour le polyoxométallate  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  soit supérieure à celle observée pour le dodécitungstate  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . Cependant, il est connu que les espèces très symétriques (comme le dodécitungstate  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) relaxent moins rapidement en R.M.N. du phosphore 31 que les composés moins symétriques (l'espèce  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  par exemple). Ceci a pour conséquence de diminuer artificiellement l'intégration des espèces de haute symétrie.

Au niveau de l'expérience 5a, notons que le polyanion  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  était présent comme impureté dans le produit de départ (voir chapitre I paragraphe II.2a).

Après analyse par R.M.N. du phosphore 31, la plupart des solutions mères sont mises à cristalliser sous atmosphère d'éther. Puis, les cristaux obtenus sont, à nouveau, analysés par R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré. En ce qui concerne les expériences 3c, 5a et 5b, seules les proportions des différentes espèces sont modifiées par rapport à ce qui a été observé au niveau de la solution mère. Pour ce qui est des essais 3a et 4, nous constatons également une disparition du signal fin à -12,41 ppm correspondant au composé  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  et du pic fin non attribué à -12,32 ppm (expérience 3a).

Au niveau de l'expérience 1b, nous constatons que l'enrichissement du mélange en  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  ou en  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe}\}]^{4-}$  (passage d'une intensité relative de 30 % au niveau de la solution mère à 49 % pour les cristaux) conduit à une diminution de la largeur du pic attribuable à ce composé. Ce phénomène est en faveur de l'hypothèse que nous avons avancée pour expliquer l'élargissement du signal de cette espèce diamagnétique : l'élargissement est lié à la présence du composé paramagnétique de même nature  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  ou  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe}\}]^{3-}$  en solution.

Dans le cas de l'expérience 2, nous remarquons que la cristallisation à l'éther a permis d'éliminer les composés purement organiques comme l'oxyde de triphénylphosphine (29,94 ppm) ou l'espèce résultant de l'évolution de la phosphinimine de départ dans les conditions de la manipulation (8,15 ppm).

### **III.2c) Spectroscopie R.M.N. $^1\text{H}$**

Pour savoir si les expériences 1 à 5 ont effectivement conduit à une fonctionnalisation ou pas, nous avons étudié les cristaux obtenus par diffusion d'éther par R.M.N. du proton dans l'acétonitrile deutéré, sauf pour l'expérience 3b. Pour cette manipulation 3b, le spectre référencé dans le tableau est celui de la fraction insoluble dans l'acétonitrile. De plus, en ce qui concerne l'expérience 3c, préalablement à la cristallisation par diffusion d'éther qui a fourni des cristaux violets, la solution mère avait permis l'obtention de cristaux incolores d'urée par cristallisation à  $-30^\circ\text{C}$ . L'analyse de ces cristaux incolores dans le DMSO deutéré est également présentée dans le tableau II.29.

Expérience	Signaux	Attribution
<i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	7,17 ppm (d) ; 7,05 ppm (d) ; 2,31 ppm (s) (trois signaux fins)	<i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO
1a	Pas de signaux dans la région des protons aromatiques ou des groupes méthyles	
1b	7,32 ppm (d) ; 7,11 ppm (d) ; 2,28 (s) (trois signaux fins)	( <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH) <sub>2</sub> CO
2	7,85 ppm ; 7,72 ppm (deux signaux élargis)	
3a	7,32 ppm (d) ; 7,11 ppm (d) ; 2,28 (s) (trois signaux fins)	( <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH) <sub>2</sub> CO
3b	7,32 ppm (d) ; 7,11 ppm (d) ; 2,28 ppm (s) (trois signaux fins)	( <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH) <sub>2</sub> CO
3c (cristaux incolores)	7,32 ppm (d) ; 7,07 ppm (d) ; 2,23 ppm (s) (trois signaux fins)	( <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH) <sub>2</sub> CO
3c (cristaux violets)	Pas de signaux dans la région des protons aromatiques ou des groupes méthyles	
4	Pas de signaux dans la région des protons aromatiques	
5a	7,42 ppm (d) ; 7,27 ppm (d) ; 2,32 ppm (s) ; 7,37 ppm (d) ; 7,07 ppm (d) ; 2,26 ppm (s) (six signaux fins)	
5b	7,39 ppm (d) ; 7,27 ppm (d) ; 2,34 ppm (s) ; 7,08 ppm (d) ; 2,26 ppm (s) (cinq signaux fins)	

Tableau II.29 : Données R.M.N. <sup>1</sup>H de divers composés obtenus lors des expériences 1 à 5

En ce qui concerne les cristaux incolores obtenus au cours de l'expérience 3c, l'attribution des signaux obtenus dans le DMSO deutéré à l'urée dérivée du *p*-tolyl-isocyanate ((*p*MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>2</sub>CO) a été réalisée par comparaison avec les spectres déjà publiés dans la littérature [16]. De plus, la réaction 3b conduit logiquement à cette di-*p*-tolyl-urée. Grâce à cette réaction 3b, nous avons donc un spectre de référence de ce produit dans l'acétonitrile deutéré. Dans tous les cas où nous avons attribué les signaux à la

di-*p*-tolyl-urée, un singulet large entre 7 et 9 ppm attribuable aux protons portés par les atomes d'azote et en équilibre avec l'eau a été observé.

Une simple lecture du tableau nous permet alors de conclure à l'absence de fonctionnalisation pour les expériences 1, 3a, 3c et 4.

Analysons maintenant les résultats obtenus pour l'expérience 2. Nous constatons que les déplacements chimiques sont identiques à ceux obtenus pour la manipulation 3 du paragraphe II.2. Par conséquent, si nous suivons le même raisonnement qu'au paragraphe II.2c, nous arrivons à la conclusion que ces signaux sont attribuables à une impureté purement organique. Cependant, un dernier point reste à éclaircir : pourquoi ces pics sont-ils élargis ? Cet élargissement témoigne d'une interaction de nature au moins électrostatique avec un polyanion paramagnétique comme  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$ . Nous pensons donc que cette « impureté organique » est en fait un cation. L'expérience 2 conduit donc elle aussi à une absence de fonctionnalisation.

Au niveau de l'expérience 5b, nous observons cinq signaux que nous ne sommes pas en mesure d'attribuer. Cependant ces pics sont fins alors qu'en R.M.N. du phosphore 31, tous les signaux attribuables à des espèces polyanioniques étaient élargis. Nous pensons donc qu'il n'y a pas eu, non plus, fonctionnalisation dans le cas de l'expérience 5b et que les pics non attribués correspondent à des impuretés organiques.

En ce qui concerne l'expérience 5a, les signaux non attribués correspondent à ceux de la manipulation 5b. Il est donc probable que ces pics proviennent des mêmes impuretés organiques que dans le cas précédent et qu'il n'y ait pas eu fonctionnalisation au cours de l'expérience 5a.

### III.2d) Spectroscopie infrarouge et étude cristallographique pour l'expérience 3c

L'enregistrement des spectres infrarouge confirme l'attribution réalisée par R.M.N. du phosphore 31 et du proton sur les deux types de cristaux issus de l'expérience 3c.

Les cristaux violets issus de l'expérience 3c sont instables hors de leur solution mère vraisemblablement en raison de la perte de solvant de cristallisation. La maille a toutefois pu être obtenue sur un cristal monté en tube dans l'éther. Lorsqu'elle est indexée en triclinique, les paramètres de maille sont  $a = 15,1 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,6 (7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,35 (1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112 (3)^\circ$ ,

$\beta = 110(2)^\circ$ ,  $\gamma = 107(3)^\circ$  et le volume  $V = 2800(200) \text{ \AA}^3$  et sont analogues à ceux obtenus en indexant la maille du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  en triclinique.

### III.2e) Spectrométrie de masse pour l'expérience 3c

Afin de confirmer le réarrangement du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  par échange d'atomes métalliques en les espèces  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ , nous avons solubilisé un échantillon des cristaux violets issus de l'expérience 3c et nous avons injecté la solution ainsi obtenue dans un piège à ions. Lorsque nous utilisons des conditions douces de désolvatation, en mode négatif, les pics observés sont attribués dans le tableau II.30.

Massif isotopique (m/z)	Anion postulé
959	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
930	$[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$
900	$[\text{HPMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$
870	$[\text{HPMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$
1561	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$
1517	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1471	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{HPMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{2-}$
1639	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1595	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{2-}$

Tableau II.30 : Massifs isotopiques observés dans le spectre de masse de cristaux violets issus de l'expérience 3c

Comme cela a déjà été signalé au chapitre I paragraphe II.8a, il peut y avoir une ambiguïté sur l'attribution de certains signaux, par exemple le massif à m/z 870 peut être attribué aux ions  $[\text{HPMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  ou  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ . Dans le tableau II.30, l'attribution a été réalisée en fonction des espèces détectées par R.M.N. du phosphore 31. Une ambiguïté subsiste pourtant en ce qui concerne le polyanion  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  qui n'a pas été observé par R.M.N. du phosphore 31 et dont l'état d'oxydation n'est donc pas connu. Cette difficulté peut toutefois être résolue. En effet, le massif isotopique à m/z 1595 ne peut être attribué qu'à l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{2-}$  contenant un atome de molybdène au degré d'oxydation +V. Les composés dont les pics sont à un rapport m/z 900 et 1471 doivent donc également

contenir un atome de molybdène (V) et sont attribués aux espèces  $[\text{HPMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{2-}$ .

Ce spectre de masse confirme donc l'évolution du polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  par échange d'atomes métalliques en les polyanions  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  au cours de la réaction avec l'isocyanate que nous avons supposée lors de l'analyse des spectres de R.M.N. du phosphore 31. En effet, cette évolution n'a pas lieu dans les conditions de la spectrométrie de masse puisqu'elle n'a jamais été observée dans les spectres du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  pur présentés au chapitre I paragraphe II.8a. Signalons pour terminer qu'un tel réarrangement est, à contrario, observé lorsqu'on cherche à enregistrer le spectre de masse dans l'eau d'un mélange du dodécitungstate  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et du dodécamolybdate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [17].

## Conclusion

Nos tentatives de fonctionnalisation directe d'un polyanion complet par un réactif approprié n'ont pas été probantes. Dans un premier temps, nous n'avons pas pu mener à bien la conversion du polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^{5-}$  en le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{5-}$ , précurseur du dérivé nitrure recherché  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$ . A l'heure actuelle et compte tenu des observations réalisées par l'équipe d'E. A. Maatta lors de la synthèse du composé  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}\}]^{8-}$  diamagnétique à structure de Dawson [18], il semble que nos difficultés viennent de la faible solubilité de l'azoture de sodium dans l'acétonitrile. En effet, la synthèse de l'espèce correspondante contenant un ligand azoture  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^{8-}$  est menée à bien par réaction du polyanion  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^{7-}$  avec l'azoture de tétrabutylammonium dans l'eau. Notons, à ce stade du raisonnement, que ce dernier azoture est bien soluble dans le solvant de réaction et que le ligand aqua semble pouvoir être substitué directement par le ligand azoture. Dans le cas d'un polyoxométallate à structure de Keggin, il semble donc maintenant opportun d'envisager la réaction du sel de potassium du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH}_2\}]^{4-}$  dont la synthèse a été décrite par C. M. Tourné et al. [19] avec l'azoture de tétrabutylammonium.

De plus, nous avons montré que la réaction directe d'un réactif organique précurseur de liaisons métal-azote multiples (hydrazine, aniline, isocyanate ou phosphinimine) avec un polyoxométallate complet ( $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MO}\}]^{n-}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$ ;  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ ;  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) est caractérisée par :

- une absence de réaction lorsque le centre métallique potentiellement réactif est au degré d'oxydation +V (cas des polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$ ).

- une réaction de réduction, dans la plupart des cas, lorsque le(s) métal (métaux) susceptible(s) de réagir est (sont) dans l'état d'oxydation +VI (cas des espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$ ;  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$ ;  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ).

L'absence de réactivité de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  incorporée dans un polyoxométallate est étonnante. En effet, le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  réagit avec la benzoyl-hydrazine et avec la tétra-phényl-phosphinimine pour donner respectivement les dérivés à ligands diazénido  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  [8] et imido  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [9] correspondants. Ces réactions n'ont pu être généralisées. La désactivation de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  est finalement similaire à celle observée pour la fonction  $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$ . Les autres fonctions  $\{\text{MO}\}^{n+}$  envisageables ne sont pas plus attractives. La fonction  $\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  est sujette à la

réduction tandis que quelques essais, réalisés au laboratoire, sur la fonction  $\{\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  semblent indiquer qu'elle ne réagit pas davantage avec un isocyanate.

Il apparaît également que les polyanions une fois réduits ne sont pas plus fonctionnalisables : le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  ne réagit pas avec une hydrazine ou une amine. Il ne suffit donc pas de s'affranchir des réactions de réduction. L'absence de réactivité ne peut s'expliquer par la présence du squelette tungstique puisque le composé  $[\text{W}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{2-}$  reste réactif [14]. Une explication pourrait être l'augmentation de la densité électronique locale sur le centre molybdène, défavorable à une attaque nucléophile du réactif organique. Le mécanisme des réactions mises en jeu n'étant pas connu, il est difficile de discuter beaucoup plus avant de cette hypothèse.

Nous avons également constaté que les réactions de réduction s'accompagnent parfois de la formation d'un nouveau cation organique issu de l'oxydation du réactif organique de départ et de sa condensation avec la DCC (réaction des polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  avec une hydrazine ou une aniline). Nous avons souligné, dans ce cas, l'importance de la spectrométrie de masse comme méthode de caractérisation des cations formés mais surtout pour confirmer ou infirmer la fonctionnalisation.

Devant l'échec de ces essais de fonctionnalisation directe d'un polyanion complet par un réactif approprié, nous avons été amenés à tester une deuxième méthode de fonctionnalisation qui consiste à incorporer une fonction {métal-ligand} préformée dans un polyoxométallate lacunaire. Les diverses expériences menées selon cette nouvelle stratégie feront l'objet des chapitres III, IV et V.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2073.
- [2] R. A. Eikey, S. I. Khan, M. M. Abu-Omar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, n°19, 3592.
- [3] K. B. Sharpless, D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2305.
- [4] S. K.-Y. Leung, J.-S. Huang, J. L. Liang, C.-M. Che, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, n°3, 340.
- [5] M. Kosik, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7627.
- [6] a) L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178 - 180, 1501.  
b) E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.*, **1998**, 273.
- [7] M. Koelsch, Stage de Maîtrise, **2000**.
- [8] T. Nicholson, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1988**, 7, 171.
- [9] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1972**, 549.  
b) G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.*, **1983**, Vol. 22, n°1, 157.
- [10] a) Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 345.  
b) A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 224, 81.  
c) J. B. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 639.  
d) T. R. Mohs, Y. Du, B. Plashko, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, **1997**, 1707.  
e) J. L. Stark, V. G. Young Jr, E. A. Maatta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 22, 2547.  
f) A. A. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, **2000**, 1793.
- [11] Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4083.
- [12] V. Artero, A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2393.
- [13] V. Artero, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2000**.
- [14] Y. Wei, M. Lu, C. Fung-chi Cheung, C. L. Barnes, Z. Peng, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5489.
- [15] V. Lahootun, Rapport de D.E.A. de l'Université Pierre et Marie Curie, **2003**.
- [16] a) A. F. M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta*, **1972**, 2637.  
b) A. F. M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 655.

- c) R. F. Smith, T. P. Fellz, *J. Heterocycl. Chem.*, **1981**, 201.
- d) Y. Tsuji, R. Takeushi, Y. Watanobe, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 290, 249.
- e) A. A. Hassan, A. F. E. Moured, *Indian J. Chem., Sect. B*, **1992**, 31, 277.
- [17] M. J. Deery, O. W. Howarth, K. R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4783.
- [18] E. A. Maatta, communication personnelle.
- [19] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.



## Partie expérimentale

### Synthèse de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$

On dissout 1,10 g (0,29 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}\}]^-$  et 117 mg (1,8 mmol, 6,3 équivalents) d'azoture de sodium dans 10 mL d'acétonitrile distillé sous atmosphère d'argon. On agite à température ambiante pendant une nuit. On obtient une suspension constituée d'un surnageant violet et d'un précipité blanc d'azoture de sodium et vraisemblablement de bromure de sodium. Cette suspension est filtrée sur coton. Puis, le surnageant obtenu par centrifugation est évaporé à sec à l'évaporateur rotatif. Le solide obtenu est repris dans le minimum d'acétonitrile et la solution résultante est placée sous atmosphère d'éther. Après une nuit, on recueille 1,06 g (0,280 mmol) de cristaux violets, ce qui correspond à un rendement hypothétique de 96,5 % en  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_3\}]^-$ . I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 334$  (f) ; 386 (m) ; 431 (f) ; 517 (f) ; 595 (f) ; 803 (F) ; 881 (F) ; 961 (F) ; 1027 (f) ; 1072 (F) ; 1090 (ép) ; 1153 (f) ; 1383 (f) ; 1484 (m) ; 2047 (m) ; 2874 (m) ; 2935 (m) ; 2962 (m). U.V.-visible ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) :  $\lambda_{\text{max}}^1 = 210$  nm,  $\varepsilon^1 = 104000$   $\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^1 = 23$  nm ;  $\lambda_{\text{max}}^2 = 262$  nm,  $\varepsilon^2 = 70600$   $\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^2 = 39$  nm ;  $\lambda_{\text{max}}^3 = 487$  nm,  $\varepsilon^3 = 392$   $\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^3 = 99$  nm. Analyse élémentaire expérimentale (%) : C 19,55 ; H 3,93 ; N 2,16. Composition calculée pour  $\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_7\text{W}_{11}\text{MnPKO}_{39}$  (%) : C 20,32 ; H 3,84 ; N 2,59.

### Essai de synthèse de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$

On chauffe, à 40°C, sous atmosphère d'argon, pendant 5 h 30, une suspension constituée de 385 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , de 82 mg (0,6 mmol, 6 équivalents) de benzoyl-hydrazine, de 79 mg (0,3 mmol, 3 équivalents) de triphénylphosphine, de 0,6 mL (0,6 mmol, 6 équivalents) d'acide chlorhydrique en solution à 1  $\text{mol.L}^{-1}$  dans l'éthanol et de 10 mL d'acétonitrile distillé. On filtre sur canule.

### Réactions de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ avec des isocyanates ou des phosphinimines

On porte à la température donnée dans le tableau II.a, sous atmosphère d'argon, pendant la durée indiquée une solution constituée de 385 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , du réactif organique approprié et du solvant.

Expérience	Réactif organique	Solvant	Température	Durée
1a	11 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de <sup>t</sup> BuNCO	10 mL de	70°C	2 jours
1b		CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 jour
1c		20 mL de pyridine distillée	70°C	2 jours
1d	34 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq) de <sup>t</sup> BuNCO	10 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 jour
1e	57 $\mu$ L (0,5 mmol, 5 éq) de <sup>t</sup> BuNCO	10 mL de pyridine distillée	25°C	3 jours
2a	13 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	20 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux puis 25°C	1 jour puis 2 jours
2b		20 mL de pyridine distillée	110°C puis 25°C	2 jours puis 1 jour
2c	63 $\mu$ L (0,5 mmol, 5 éq) de <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	20 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	3 jours
3	35 mg (0,1 mmol, 1 éq) de Ph <sub>3</sub> PNPh	10 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé	Reflux	1 nuit

Tableau II.a : Conditions de réaction du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}] avec un isocyanate ou une phosphinimine

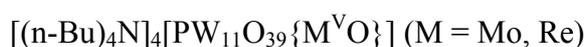
Dans le cas des réactions dans la pyridine, les solutions obtenues sont évaporées à sec sous pression réduite et les résidus sont repris dans 10 mL d'acétonitrile distillé. Toutes les solutions d'acétonitrile sont alors soumises à une diffusion lente d'éther après concentration éventuelle. Ces essais ont tous permis d'obtenir des cristaux.

### Réactions de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{M<sup>V</sup>O}] (M = Mo, Re) avec les amines et les hydrazines faisant intervenir la DCC comme agent de couplage

Signalons, tout d'abord, que, pour les expériences faisant intervenir la DCC comme agent de couplage, la formation de DCU est systématiquement observée. Celle-ci peut être facilement identifiée par son spectre infrarouge. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 348 (f) ; 382 (f) ; 417 (f) ; 447 (f) ; 537 (f) ; 641 (m) ; 802 (f) ; 843 (f) ; 892 (f) ; 952 (m) ; 1046 (f) ; 1068 (f) ; 1089 (m) ; 1159 (f) ; 1186 (f) ; 1230 (f) ; 1244 (m) ; 1272 (f) ; 1312 (m) ; 1346 (f) ; 1437 (m) ; 1449 (f) ; 1485 (f) ; 1536 (m) ; 1575 (F) ; 1627 (F) ; 2751 (F) ; 2918 (F) ; 2929 (F) ; 3327 (F).

Expérience	Polyanion	Réactifs organiques	Solvant	Durée
1	146 mg (0,0388 mmol, 1 éq de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{4-}$ )	8 mg (0,0388 mmol, 1 éq) de DCC + 6 mg (0,0388 mmol, 1 éq) de $pNO_2C_6H_4NHNH_2$ + 10 $\mu$ L (0,117 mmol, 3 éq) de pyridine anhydre	20 mL de $CH_3CN$ distillé	1 nuit
2	376 mg (0,1 mmol, 1 éq de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]^{4-}$ )	21 mg (0,1 mmol, 1 éq) de DCC + 12 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq) de pyridine anhydre	20 mL de $CH_3CN$ distillé	1 nuit
3	385 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{4-}$	21 mg (0,1 mmol, 1 éq) de DCC + 15 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $pNO_2C_6H_4NHNH_2$ + 24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq) de pyridine anhydre	20 mL de $CH_3CN$ distillé	3 jours
4	385 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{4-}$	21 mg (0,1 mmol, 1 éq) de DCC + 12 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub> + 24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq) de pyridine anhydre	20 mL de $CH_3CN$ distillé	3 jours
5	385 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{4-}$	21 mg (0,1 mmol, 1 éq) de DCC + 21 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	10 mL de $CH_3CN$	1 nuit

Tableau II.b : Réactivité des amines et hydrazines vis-à-vis du polyoxométallate



On chauffe à reflux, sous atmosphère d'argon sauf pour l'expérience 6, pendant la durée précisée dans le tableau II.b, un mélange constitué du polyanion, du réactif organique approprié, de la DCC, de pyridine et d'acétonitrile.

Les suspensions obtenues sont filtrées. Dans le cas de l'expérience 3, le filtrat est évaporé à sec à l'évaporateur rotatif et le résidu obtenu est lavé au dichlorométhane pour éliminer un dérivé marron qui est vraisemblablement de la *p*-nitro-phényl-hydrazine n'ayant pas réagi. Le solide est alors repris dans le minimum d'acétonitrile. La solution est placée sous atmosphère d'éther. Dans toutes les autres expériences, les filtrats de synthèse sont soumis à une diffusion lente d'éther après concentration éventuelle à l'évaporateur rotatif. Pour tous les essais, après une nuit, des cristaux apparaissent.

**Réactions avec un polyoxométallate à structure de Keggin renfermant une fonction potentiellement réactive  $\{M^{VI}O\}^{4+}$  ( $M = Mo, Re$ ), faisant intervenir la DCC comme agent de couplage**

Précisons avant toute chose que, pour toutes ces expériences dans lesquelles des réactions parasites d'oxydo-réduction sont observées, les spectres de R.M.N. du phosphore 31 doivent être enregistrés en deux temps. En effet, une fenêtre d'acquisition large qui implique un temps court entre deux *scans* permet d'atteindre un nombre élevé de *scans* nécessaire à l'observation des signaux élargis des polyanions paramagnétiques. Pour ce qui est des singulets fins des polyoxométallates diamagnétiques, il est impératif d'allonger la durée entre deux *scans* en diminuant la largeur de la fenêtre spectrale en vue d'autoriser leur relaxation. Dans ce cas et pour que les temps d'accumulation restent raisonnables, le nombre de *scans* est faible.

*Obtention de dérivés contenant des ligands diazénido*

On chauffe à la température d'ébullition de l'acétonitrile, sous atmosphère d'argon pendant la durée précisée dans le tableau II.c, un mélange formé du polyoxométallate, du réactif organique approprié, de la DCC, de pyridine et du solvant lorsque celui-ci n'est pas la pyridine.

Expérience	Polyanion	Réactifs organiques	Solvant	Durée
1	361 mg (0,1 mmol, 1 éq de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	21 mg (0,1 mmol, 1 éq) de DCC + 15 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $p\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ +	20 mL de $\text{CH}_3\text{CN}$ distillé	3 jours
2	352 mg (0,1 mmol, 1 éq de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	24 $\mu\text{L}$ (0,3 mmol, 3 éq) de pyridine anhydre		
3	1,87 g (0,735 mmol, 1 éq) de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	152 mg (0,735 mmol, 1 éq) de DCC + 123 mg (0,735 mmol, 1 éq) de $p\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$	9 mL de pyridine anhydre	2 jours

Tableau II.c : Réactions sur les composés  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  ( $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{M}' = \text{Mo}$ ,  
Re ou M,  $\text{M}' = \text{Mo}$ ) à la température de reflux de l'acétonitrile

En ce qui concerne les expériences 1 et 2, les suspensions obtenues sont filtrées puis évaporées à sec à l'évaporateur rotatif. Les résidus sont alors repris dans le minimum d'acétonitrile en vue d'induire une cristallisation par diffusion lente d'éther. Au niveau de l'expérience 2, un lavage au dichlorométhane et une étape de cristallisation par évaporation lente ont été réalisées préalablement à la cristallisation à l'éther. Ces deux étapes intermédiaires ont permis d'éliminer de la DCU. Le traitement de l'expérience 3 est, quant à lui, un peu différent. En effet, par évaporation à sec du mélange réactionnel, on obtient une huile qui est précipitée à l'éther.

#### *Obtention de dérivés contenant des ligands hydrazido*

Dans les conditions précisées dans le tableau II.5, on agite, sous atmosphère d'argon (sauf pour certaines étapes des expériences 6), un mélange obtenu à partir du polyanion, du réactif organique approprié, de la DCC et de pyridine dans 5 à 25 mL d'acétonitrile. Les proportions sont présentées dans le tableau II.d.

Expérience	Polyanion	Réactifs organiques	DCC	Pyridine anhydre
1	361 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}O\}]^{3-}$	12 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub>		
2	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	22 mg (0,1 mL, 1 éq) de (Ph)(Ph)NNH <sub>2</sub> .HCl + 14 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de NEt <sub>3</sub>	21 mg (0,1mmol, 1 éq)	24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq)
3a		12 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub>		
3b	879 mg (0,25 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	61 $\mu$ L (0,5 mmol, 2 éq) de (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub>	103 mg (0,5 mmol, 2 éq)	62 $\mu$ L (0,75 mmol, 3 éq)
3c	176 mg (0,05 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	12 $\mu$ L (0,1 mmol, 2 éq) de (Ph)(Me)NNH <sub>2</sub>	–	–
3d			21 mg (0,1mmol, 2 éq)	–
3e			–	12 $\mu$ L
3f			21 mg (0,1mmol, 2 éq)	(0,15 mmol, 3 éq)
4a	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	8 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	21 mg (0,1mmol, 1 éq)	24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq)
4b	879 mg (0,25 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	40 $\mu$ L (0,5 mmol, 2 éq) de (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	103 mg (0,5 mmol, 2 éq)	62 $\mu$ L (0,75 mmol, 3 éq)
4c	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq) de (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	63 mg (0,3 mmol, 3 éq)	24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq)

Expérience	Polyanion	Réactifs organiques	DCC	Pyridine anhydre
4d	176 mg (0,05 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	8 µL (0,1 mmol, 2 éq) de (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	–	–
4e			21 mg (0,1 mmol, 2 éq)	–
4f			–	12 µL
4g			21 mg (0,1 mmol, 2 éq)	(0,15 mmol, 3 éq)
5	334 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	16 µL (0,2 mmol, 2 éq) de (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	42 mg (0,2 mmol, 2 éq)	24 µL (0,3 mmol, 3 éq)
6a	255 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	n*4 µL (1≤n≤3) (n*0,05 mmol, n*0,5 éq) de (Me)(Me)NNH <sub>2</sub>	2*42 mg (2*0,2 mmol, 2*2 éq)	
6b			n*42 mg (n*0,2 mmol, n*2 éq)	
6c			n*42 mg (n*0,2 mmol, n*2 éq)	

Tableau II.d : Réactivité des hydrazines disubstituées vis-à-vis des espèces [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{M<sup>VI</sup>O}] (M = Mo, Re), [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>] et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] en présence de DCC

Les suspensions obtenues sont filtrées. Après concentration éventuelle du filtrat à l'évaporateur rotatif, deux techniques de cristallisation, successives ou non, ont été appliquées. Il s'agit des cristallisations par diffusion lente d'éther et par abaissement de la température à -30°C. Dans tous les cas, des cristaux sont obtenus. Dans le cas de la métathèse du cation C<sup>+</sup> par le cation tétrabutylammonium, nous avons ajouté 82 mg (0,25 mmol, 1 équivalent) de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à l'un des filtrats issus des expériences 3b, avant l'étape de cristallisation. De même, en vue de cristalliser le cation C<sup>+</sup> sous forme d'un sel de tétrafluoroborate, nous avons solubilisé 307 mg de cristaux provenant

des essais 3b et 29 mg (0,09 mmol) de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dans 10 mL d'acétonitrile. Après quelques minutes d'agitation, la solution violette obtenue est évaporée à sec à l'évaporateur rotatif et le résidu est lavé avec 10 mL de dichlorométhane. Les tentatives de cristallisation de ce filtrat n'ont pas été probantes.

*Obtention de dérivés contenant des ligands imido*

Sous atmosphère d'azote pour les manipulations réalisées en conditions micro-ondes ou d'argon, on agite, dans les conditions résumées dans le tableau II.20 de la discussion, un mélange de différents constituants. Il s'agit du polyoxométallate, du réactif organique approprié, de la DCC et de la pyridine le cas échéant dans 7 à 10 mL d'acétonitrile anhydre pour les expériences micro-ondes ou distillé. Les proportions des divers réactifs sont regroupées dans le tableau II.e.

Expérience	Polyanion	Réactif organique	DCC	Pyridine anhydre
1	255 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup> 90 mg (0,025 mmol, 0,25 éq) de [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	2*21 µL (2*0,1 mmol, 2*1 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	2*21 mg (2*0,1 mmol, 2*1 éq)	
2a	255 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup> 360 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	12+137 µL (0,1+1,1 mmol, 1+11 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	21+227 mg (0,1+ 1,1 mmol, 1+11 éq)	
2b	255 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	2*150 µL (2*1,2 mmol, 2*12 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	2*248 mg (2*1,2 mmol, 2*12 éq)	—
3a	260 mg (0,07 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	15 µL (0,07 mmol, 1 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	15 mg (0,08 mmol, 1 éq)	
3b		41 µL (0,2 mmol, 2 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	41 mg (0,2 mmol, 2 éq)	
3c	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	62+10*21 µL (0,3+10*0,1 mmol, 3+10*1 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	62+10*21 mg (0,3+ 10*0,1 mmol, 3+10*1 éq)	
3d		21 µL (0,1 mmol, 1 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	21 mg (0,1 mmol, 1 éq)	24 µL (0,3 mmol, 3 éq)

Expérience			DCC		
3e			42 mg (0,2 mmol, 2 éq)		
4	246 mg (0,07 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	14 $\mu$ L (0,07 mmol, 1 éq) de 2,6-diisopropyl-aniline	29 mg (0,14 mmol, 2 éq)	17 $\mu$ L (0,21 mmol, 3 éq)	
5a	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	50+7*12 $\mu$ L (0,4+7*0,1 mmol, 4+7*1 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	83+7*21 mg (0,4+ 7*0,1 mmol, 4+7*1 éq)	-	
5b		36+48+12+24 $\mu$ L (0,3+0,4+0,1+ 0,2 mmol, 3+4+1+2 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	63+84+21+ 42 mg (0,3+0,4+0,1+ 0,2 mmol, 3+4+1+2 éq)		
5c		36 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	63 mg (0,3 mmol, 3 éq)		24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq)
5d		12 $\mu$ L (0,1 mmol, 1 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	42 mg (0,2 mmol, 2 éq)		
6a	246 mg (0,07 mmol, 1 éq) de $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$	17 $\mu$ L (0,14 mmol, 2 éq) de 2,6-diméthyl-aniline	29 mg (0,14 mmol, 2 éq)	17 $\mu$ L (0,21 mmol, 3 éq)	
6b					
6c					
6d		9 $\mu$ L (0,07 mmol, 1 éq) de 2,6-diméthyl-aniline			
7	334 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$	25 $\mu$ L (0,2 mmol, 2éq) de 2,6-diméthyl-aniline	42 mg (0,2 mmol, 2 éq)	24 $\mu$ L (0,3 mmol, 3 éq)	

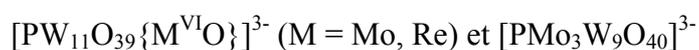
 Tableau II.e : Action d'une amine sur  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ,  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$  et  $[PMo_3W_9O_{40}]^{3-}$

Après filtration des suspensions obtenues, diverses méthodes de traitement déjà évoquées dans la discussion ont été mises en place.

**Réactions de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{M<sup>VI</sup>O}] (M = Mo, Re) et [PMo<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> avec un isocyanate ou une phosphinimine**

Expérience	Polyanion	Réactif organique	Pyridine anhydre	Solvant
1a	361 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	63 µL (0,5 mmol, 5 éq) de <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	–	10 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé
1b			10 mL de pyridine anhydre	
2	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	35 mg (0,1 mmol, 1 éq) de Ph <sub>3</sub> PNPh	–	10 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé
3a			24 µL (0,3 mmol, 3 éq)	
3b			–	
3c	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	63 µL (0,5 mmol, 5 éq) de <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	10 mL de pyridine anhydre	
3d	176 mg (0,05 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>		–	5 mL de pyridine anhydre
4	352 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Mo <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	99 µL (0,5 mmol, 5 éq) de <i>p</i> BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	10 mL de pyridine anhydre	
5a	334 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [PMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	63 µL (0,5 mmol, 5 éq) de <i>p</i> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NCO	24 µL (0,3 mmol, 3 éq)	10 mL de CH <sub>3</sub> CN distillé
5b			10 mL de pyridine anhydre	

Tableau II.f : Action d'un isocyanate ou d'une phosphinimine sur les polyoxométallates



Notons pour commencer que, dans les essais utilisant le *p*-tolyl-isocyanate, le précipité obtenu après réaction est, la plupart du temps, l'urée correspondante. Le spectre infrarouge de cette impureté est caractéristique. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 355$  (f) ; 388 (f) ; 465 (f) ; 506 (m) ; 569 (f) ; 641 (m) ; 728 (f) ; 752 (f) ; 785 (m) ; 815 (m) ; 1206 (f) ; 1239 (m) ; 1292 (f) ; 1309 (m) ; 1375 (f) ; 1405 (f) ; 1516 (m) ; 1564 (F) ; 1595 (F) ; 1617 (m) ; 1641 (F) ; 3306 (F).

Les quantités utilisées pour la préparation du mélange du polyanion, du réactif organique approprié, de pyridine anhydre et d'acétonitrile distillé le cas échéant sont explicitées dans le tableau II.f. Ce mélange est chauffé, sous atmosphère d'argon, à la température et pendant la durée précisées dans le tableau II.27 de la discussion.

Au niveau des réactions pour lesquelles la pyridine anhydre est utilisée comme solvant, celle-ci est évaporée à sec sous pression réduite et le résidu est repris dans 5 à 10 mL d'acétonitrile. La majorité des mélanges dans l'acétonitrile ainsi obtenus ou directement issus de la réaction sont filtrés. Après concentration éventuelle, la cristallisation de la plupart des filtrats est induite par diffusion lente d'éther. Dans le cas de l'expérience 3c, la cristallisation par abaissement de la température à  $-30^{\circ}\text{C}$ , préalable à la cristallisation à l'éther, n'a permis que l'obtention de cristaux de l'urée correspondant au *p*-tolyl-isocyanate.

**Chapitre III :**  
**Introduction d'une fonction {métal-diazénido} ou {rhénium-  
hydrazido}**

## Introduction

La seconde méthode pour fonctionnaliser un polyanion consiste à incorporer une fonction {métal-ligand} déjà formée dans un polyoxométallate lacunaire. Dans les chapitres III, IV et V, nous examinerons la condensation de composés mononucléaires fonctionnalisés avec des espèces lacunaires du type  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ . Dans ce chapitre, nous décrirons nos essais pour obtenir un polyoxométallate à structure de Keggin fonctionnalisé par un ligand diazénido ou hydrazido. Signalons que ces deux ligands ainsi que les ligands imido sont particulièrement attractifs parce qu'ils peuvent eux-mêmes porter une fonction résiduelle et conduire ainsi à des systèmes bifonctionnels. Dans le cas des ligands nitruro, il faudra, au préalable, étudier la réactivité de la fonction obtenue avant d'accéder à un système bifonctionnel. De plus, les ligands diazénido et hydrazido présentent une meilleure stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse que les ligands imido.

Nous commencerons par nous intéresser à des fonctions {rhénium-diazénido}. Dans un premier temps, il s'agira d'étudier la réaction de dérivés mononucléaires fonctionnalisés par des ligands dérivant d'aroylhydrazines et comportant donc une fonction  $\{ReN_2C(O)Ar\}$ . Compte tenu des difficultés rencontrées avec ces ligands diazénido, nous analyserons, dans un deuxième temps, les résultats des réactions analogues avec un dérivé issu de la phénylhydrazine et renfermant ainsi une fonction  $\{ReN_2Ph\}$ . Ensuite, nous décrirons la réactivité d'une espèce mononucléaire comprenant la fonction {rhénium-hydrazido}  $\{Re^V N_2 Ph_2\}^{3+}$ . Enfin, nous verrons qu'en ce qui concerne la fonction {molybdène-diazénido}, la situation est plus complexe encore dans la mesure où il n'existe pas, à notre connaissance, de réactif mononucléaire labile possédant ce type de fonction. Cependant, nous essaierons de développer une autre stratégie visant néanmoins à incorporer la fonction  $\{MoN_2C_6H_4pNO_2\}$  dans un polyoxométallate lacunaire.

## I) Introduction de la fonction diazénido $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ar}\}$

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe II.1a du chapitre II, une partie de ce travail tire son inspiration des matériaux donneurs/accepteurs fondés sur des interactions électrostatiques entre un sous-réseau de polyanions et un sous-réseau de molécules organiques partiellement oxydées de type T.T.F., développés par E. Coronado et al. et L. Ouahab et al. [1]. Notre but était de synthétiser des matériaux qui associeraient les deux sous-réseaux précédents par des liaisons covalentes et ce, afin d'augmenter leurs interactions. Il faut donc pouvoir disposer d'un polyanion fonctionnalisé porteur d'une fonction résiduelle susceptible de s'insérer dans les empilements de molécules de type T.T.F.. Du point de vue des dérivés à liaisons métal-azote multiples, l'hydrazine T.T.F.C(O)NHNH<sub>2</sub> précurseur d'une fonction diazénido semble être un bon candidat. L'enjeu consiste alors à étudier la réactivité de fonctions {rhénium-diazénido} issues d'aroylhydrazines vis-à-vis de polyoxométallates lacunaires.

### I.1) Vers le polyoxométallate fonctionnalisé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$

Nous avons cherché à tester la réaction du composé mononucléaire  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  avec le polyanion lacunaire  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ .

#### **I.1a) Synthèse et études autour du complexe monomère $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$**

##### *I.1a α) Synthèse de l'espèce $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$*

La synthèse du composé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  a été décrite par T. Nicholson et al. [2] à partir du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Ce dernier est obtenu par réaction entre le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , dont la synthèse a été présentée au chapitre I paragraphe I.3a, et la benzoyl-hydrazine  $\text{PhC}(\text{O})\text{NHNH}_2$ , en présence de triphénylphosphine et d'acide chlorhydrique dans un mélange dichlorométhane/éthanol porté au reflux. L'espèce  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  précipite alors sous forme d'un solide vert. Ce solide est alors repris dans le benzène et nous ajoutons de l'acétonitrile afin d'obtenir le composé recherché  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  de couleur marron. Signalons que nous devons poursuivre les synthèses jusqu'au stade de ce dernier complexe. En effet, le monomère

[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] n'est soluble ni dans l'acétonitrile, ni dans le dichlorométhane, ce qui rend difficile toute étude de réactivité de la fonction {rhénium-diazénido} vis-à-vis d'un polyanion lacunaire à partir de ce composé.

#### *1.1a β) Etude cristallographique du composé [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)]*

Nous avons cherché à remplacer le benzène par du toluène qui est un solvant moins toxique que le précédent. Cependant, l'introduction d'une molécule d'acétonitrile dans la sphère de coordination du rhénium n'a pas pu être observée dans ce cas. La solution reste verte, couleur caractéristique du complexe [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] et ne devient pas marron, couleur caractéristique du dérivé [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)]. Cependant, en suivant le protocole de cristallisation décrit par T. Nicholson et al. [2] par évaporation à sec et reprise de l'huile obtenue dans le dichlorométhane surmonté d'éther, nous avons obtenu, après trois jours, des monocristaux de l'espèce [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] susceptibles d'être analysés par diffraction des rayons X. Ces cristaux se sont révélés instables hors de leur solution mère vraisemblablement en raison de la perte de solvant de cristallisation. Au cours de l'enregistrement, des réflexions de référence ont été périodiquement testées pour un contrôle d'intensité et d'orientation. Une chute d'intensité de 52 % a ainsi été observée bien que le cristal ait été enrobé dans l'araldite.

Le composé cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille  $a = 12,484 (6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,616 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,066 (2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103,66 (1)^\circ$ ,  $\beta = 89,96 (3)^\circ$ ,  $\gamma = 113,67 (3)^\circ$ ,  $V = 2239 (1) \text{ \AA}^3$  et selon le groupe d'espace  $P \bar{1}$ . Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été calculés. Aucune contrainte géométrique n'a été imposée. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour tous les atomes. L'affinement final des 515 variables à l'aide des 7856 réflexions a conduit aux facteurs de fiabilité de  $R = 0,0398$  et  $R_w = 0,0470$ . En ce qui concerne la numérotation, les atomes de chlore sont numérotés Cl(1) et Cl(2) ; les atomes de carbone du ligand diazénido sont numérotés de C(1) à C(7), les atomes d'azote N(1) et N(2) et l'atome d'oxygène O(1) ; les atomes de carbone reliés à P(1) sont numérotés de C(1i) à C(3i) ; ceux reliés à P(2) sont numérotés de C(4i) à C(6i),  $i$  variant de 1 à 6.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 4). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison

sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 4). Une représentation du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  est donnée figure III.1.

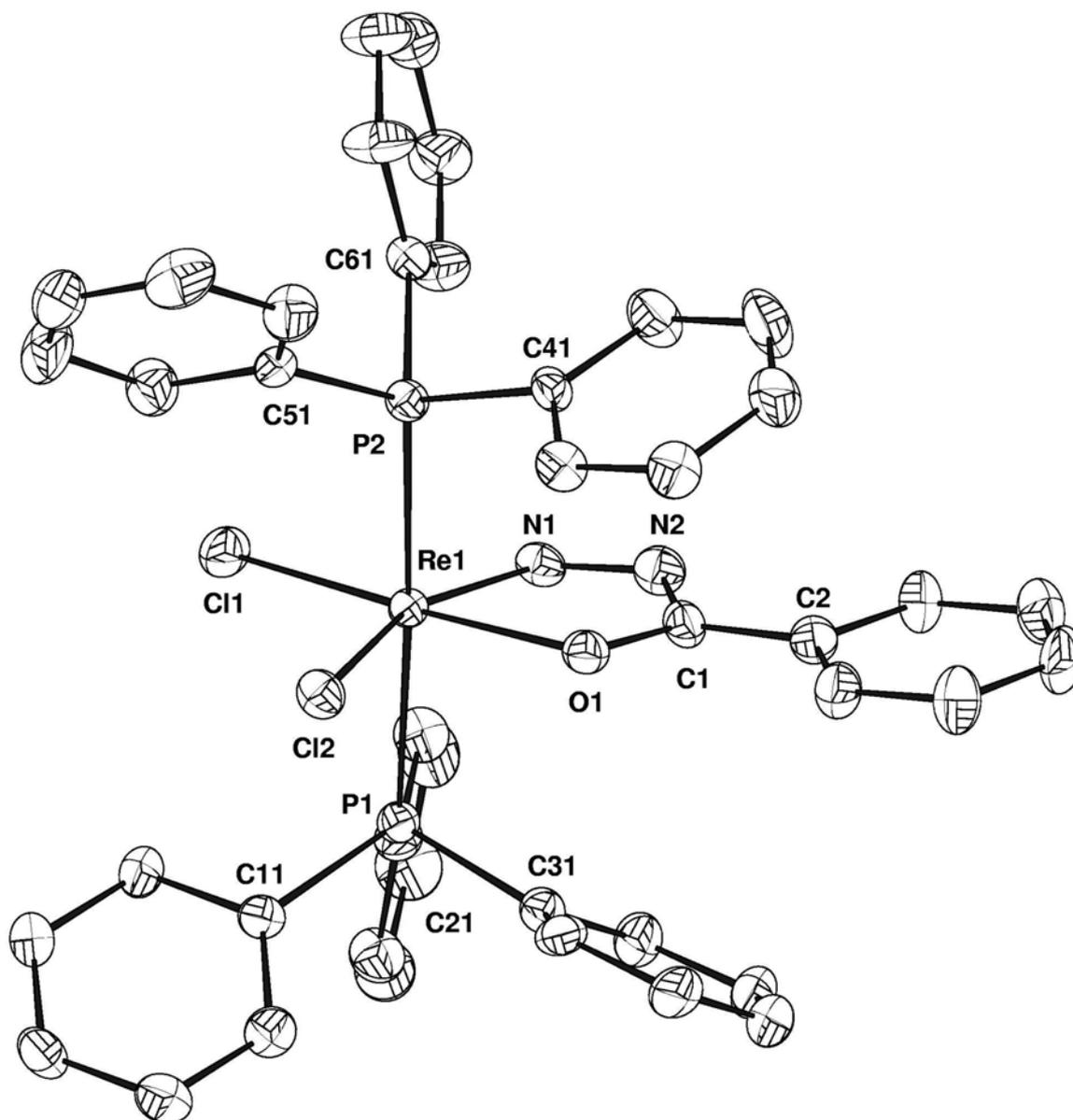


Figure III.1 : Vue CAMERON de la structure du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$

L'atome de rhénium central est en coordinence 6. Il est coordonné à deux ligands chlorure en cis et deux triphénylphosphine en trans. Pour satisfaire la coordinence 6 de l'atome de rhénium central, le ligand diazénido se coordine par un atome d'azote et par l'atome d'oxygène du groupe carbonyle.

La valeur de l'angle  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$  va nous permettre de déterminer l'état d'oxydation du rhénium dans le composé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Pour cela, rappelons que

le ligand diazénido est isoélectronique du ligand nitrosyle (NO). Ce dernier possède deux modes de coordination auxquels des charges formelles différentes sont associées : lorsque le fragment {MNO} est linéaire, le ligand est considéré sous sa forme  $\text{NO}^+$   $\sigma + \pi$  donneur alors que lorsqu'il est coudé, le ligand sera considéré sous sa forme  $\text{NO}^-$   $\sigma$  donneur. Cette variation de la charge formelle du ligand s'accompagne d'une variation du degré d'oxydation formel du centre métallique. C'est pourquoi il est parfois préférable d'employer le formalisme introduit par R. D. Feltham et J. H. Enemark [3] dans lequel le nombre d'électrons total  $n$  (des orbitales  $d$  du métal et  $\pi^*$  du ligand) du fragment {MNO} <sup>$n$</sup>  est indiqué. L'attribution d'une charge au ligand et, par conséquent, d'un degré d'oxydation au métal correspond à un choix de répartition des  $n$  électrons au sein de la fonction {métal-ligand}. Il en est de même pour le ligand diazénido. Dans l'espèce  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ , l'angle  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$  est de  $134,1(6)^\circ$ . La fonction {métal-diazénido} est donc coudée et nous lui associerons la forme  $\text{ArN}_2^-$ . Le rhénium est alors formellement au degré d'oxydation +III dans le dérivé mononucléaire  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ .

La distance  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)$  de  $1,793(6)$  Å est caractéristique d'une liaison rhénium-azote multiple. Ce point est surprenant puisque, pour une fonction {métal-diazénido} coudée comme c'est le cas ici, nous nous attendons à observer une liaison rhénium-azote simple. Cependant, la coordination de l'atome d'oxygène que porte le ligand diazénido utilisé, conduit à l'obtention d'un cycle à cinq atomes, compatible avec un fragment { $\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$ } coudé. En écrivant différentes formes mésomères comme cela est fait sur la figure III.2, nous pouvons faire apparaître une délocalisation des électrons qui induit un ordre de liaison intermédiaire entre un et deux pour la liaison rhénium-azote.

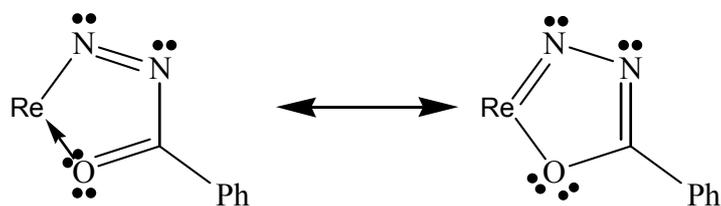


Figure III.2 : Formes mésomères du cycle à cinq atomes dans le composé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$

*I.1a  $\gamma$  Etude cristallographique et spectroscopies infrarouge et R.M.N.  $^{31}\text{P}$  du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$* 

L'analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu selon le protocole décrit par T. Nicholson et al. [2] ne nous a pas permis de retrouver la maille décrite. Nous avons donc dû poursuivre l'étude par l'enregistrement complet de la structure. Pendant l'enregistrement, des réflexions de référence ont été périodiquement testées pour un contrôle d'intensité et d'orientation. Une chute d'intensité de 16 % a ainsi été observée.

Le composé cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille  $a = 12,094(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 25,17(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,051(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,67(3)^\circ$ ,  $V = 4946(3) \text{ \AA}^3$  et selon le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$ . La résolution de la structure a été conduite de manière analogue à celle du paragraphe précédent si ce n'est que les atomes de carbone et d'oxygène ont été affinés de façon isotrope. L'affinement final des 267 variables à l'aide des 3406 réflexions a conduit aux facteurs de reliabilité de  $R = 0,0533$  et  $R_w = 0,0575$ . La numérotation utilisée au paragraphe précédent a été conservée. L'atome d'azote de la molécule d'acétonitrile a été numéroté N(3) et ses atomes de carbone C(8) et C(9).

Les données pour ce composé figurent dans les annexes D et E (tableaux 5). Une représentation du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  est donnée figure III.3.

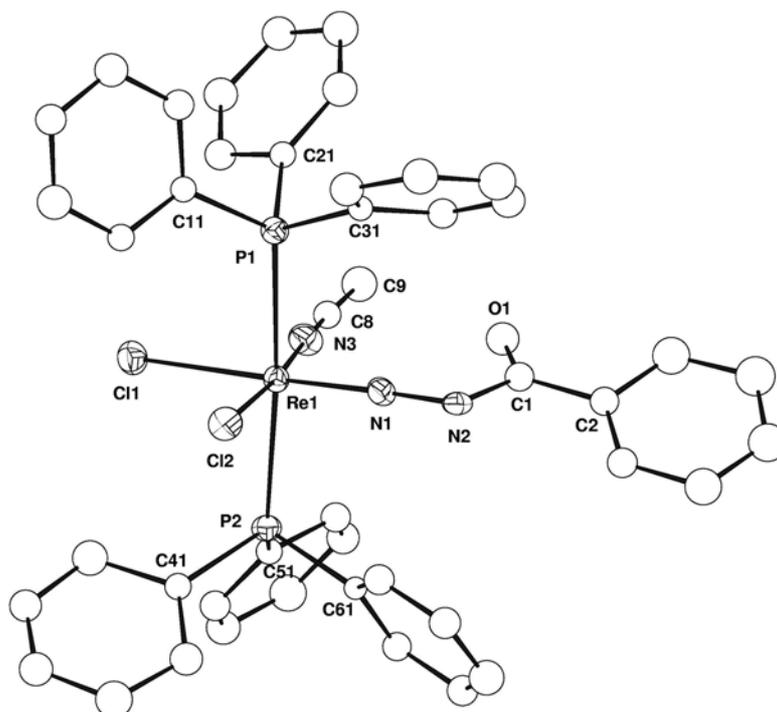


Figure III.3 : Vue CAMERON de la structure du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$

La structure obtenue nous a permis de confirmer la présence d'une molécule d'acétonitrile coordonnée. Cette molécule n'est pas détectée à partir du spectre infrarouge. Par rapport à ce qui a été décrit [2], nous observons la syncrystallisation de deux molécules d'eau, ce qui peut expliquer la différence des paramètres de maille obtenus. Par comparaison avec la structure cristallographique du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ , c'est l'atome d'oxygène du groupement carbonyle qui se décoordine pour laisser la place à la molécule d'acétonitrile. Dans l'espèce  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ , l'angle  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$  est de  $176,5 (13)^\circ$ . La fonction {rhénium-diazénido} est donc linéaire et nous associons la forme  $\text{ArN}_2^+$  au ligand diazénido. La distance  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)$  de  $1,719 (18) \text{ \AA}$  est caractéristique d'une liaison rhénium-azote multiple, ce qui est attendu pour une fonction {rhénium-diazénido} linéaire. Le rhénium est alors formellement au degré d'oxydation +I dans le dérivé mononucléaire  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Le passage pour le rhénium du degré d'oxydation +III à +I du composé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  au complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  correspond à un transfert formel d'électrons du ligand vers le métal.

Dans la littérature [2], ce composé est caractérisé uniquement par son analyse élémentaire et par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données du spectre infrarouge et des spectres R.M.N. du proton et du phosphore 31, ici indiquées dans la partie expérimentale sont donc importantes en vue de l'identification ultérieure du composé. Cependant, lors de la caractérisation du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  par R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange de 0,1 mL de chloroforme deutéré et de 0,2 mL de dichlorométhane, nous avons constaté une décomposition de l'espèce  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  qui ne concerne pas la perte d'un ligand triphénylphosphine. Le spectre initial du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  se caractérise par un signal à -2,51 ppm. Cependant, au fur et à mesure de l'acquisition du spectre R.M.N., nous constatons l'apparition d'un pic supplémentaire à -3,79 ppm, sans qu'aucun signal de la triphénylphosphine libre à -4,34 ppm n'apparaisse. De plus, le contenu du tube R.M.N. passe du marron (couleur caractéristique du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ ) au vert (couleur caractéristique du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ ). Dans la suite, nous attribuerons donc le pic à -3,79 ppm au composé «  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  ».

*I.1a δ) Mise en évidence de l'instabilité de l'espèce [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] dans l'acétonitrile*

Alors que nous cherchions à mettre en réaction le complexe [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] avec le polyanion lacunaire [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans l'acétonitrile, selon des modes opératoires habituellement utilisés pour ce type de synthèses, nous nous sommes aperçus que si le dérivé [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] se solubilise en début de réaction, un solide marron précipite, après environ cinq minutes. Le spectre infrarouge de ce solide marron présente un déplacement de la bande caractéristique du fragment diazénido : de 1507 cm<sup>-1</sup> pour le composé de départ [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] à 1521 cm<sup>-1</sup>. Comme ce composé est obtenu à partir de l'espèce [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] dans un mélange benzène/acétonitrile, nous avons examiné la stabilité du monomère [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] dans un mélange benzène/acétonitrile de plus forte proportion en acétonitrile que le mélange de synthèse. Le mélange utilisé est de un volume de benzène pour trois volumes d'acétonitrile. Une telle polarité est nécessaire pour la solubilisation ultérieure du polyanion lacunaire à l'intérieur duquel nous souhaitons incorporer la fonction {rhénium-diazénido}. La solution du composé [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] obtenue dans ce mélange de solvants est évaporée à sec à l'évaporateur rotatif. Le spectre infrarouge de ce brut présente également une bande à 1521 cm<sup>-1</sup>. Par conséquent, le complexe mononucléaire [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] n'est pas stable dans un mélange acétonitrile/benzène susceptible de solubiliser le polyanion. N'ayant pu caractériser plus avant le produit de transformation et en l'absence de réactivité apparente vis-à-vis du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], nous ne sommes pas allés plus loin dans cette voie.

Par contre, ainsi que nous l'avons décrit précédemment, l'étude par diffraction des rayons X menée sur un monocristal obtenu dans du dichlorométhane surmonté d'éther, nous montre que le dérivé [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] est stable dans le dichlorométhane. Ainsi, l'évolution observée par R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange dichlorométhane/chloroforme deutéré (cf. paragraphe I.1a γ) semble être liée à la présence du chloroforme deutéré. Il nous restait à mettre le complexe [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] en réaction avec un polyanion soluble dans ce solvant. L'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], synthétisée par ajout d'un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur une solution du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans l'acétonitrile, et le composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>5</sub>[HNaPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], obtenu par addition de six équivalents d'hydroxyde de

tétrabutylammonium à une suspension du dodéc tungstate  $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  dans l'acétonitrile que nous décrirons tous les deux au chapitre IV, remplissent cette condition.

### **I.1b) Mise en réaction du dérivé $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ avec un composé à structure de Keggin monovacant dans le dichlorométhane**

#### *I.1b α) Protocole expérimental*

Pour faire réagir un composé mononucléaire comme  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ , plusieurs stratégies se trouvent à notre disposition. Nous pouvons favoriser la réaction (i) en chauffant, (ii) en précipitant les ligands chlorure du précurseur de rhénium par action d'un sel d'argent et (iii) en ajoutant une base susceptible de capter les protons qui peuvent se libérer des polyanions de départ  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Cependant, la base couramment utilisée pour ce type de manipulations est la triéthylamine. Or, nous montrerons au chapitre IV que l'addition de trois équivalents de triéthylamine sur le polyanion  $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$  semble conduire à l'espèce une seule fois déprotonée  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  et ne semble pas aller jusqu'au stade du composé deux fois déprotoné  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ . Il est alors inutile de rajouter de la triéthylamine aux précurseurs polyanioniques  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  et  $[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  que nous avons retenus. Cette troisième stratégie n'a donc pas été explorée.

Les diverses conditions opératoires à partir d'une solution dans le dichlorométhane du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  qui ont été testées sont présentées dans le tableau III.1. Dans chaque cas, un mélange équimolaire dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ / polyoxométallate a été mis en réaction. Afin de dissocier les ligands chlorure, fortement coordinants, du centre métallique, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à un sel dont l'anion ne présente pas de propriétés coordinantes particulières : le tétrafluoroborate d'argent. Nous verrons dans la suite que l'utilisation d'un excès de ce sel d'argent amène des problèmes de réarrangement du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  de départ. Dans un deuxième temps, nous avons mis en réaction un sel d'argent dont l'anion possède des propriétés complexantes : le triflate d'argent.

Polyanion	Température	Réactif supplémentaire	Expérience
$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$	Ambiante	–	1a
$[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$	Ambiante	–	1b
$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$	Reflux	–	2
$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$	Ambiante	$\text{AgBF}_4$	3a
$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$	Ambiante	$\text{AgO}_3\text{SCF}_3$	3b

Tableau III.1 : Conditions de réaction du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  avec un polyoxométallate lacunaire dans le dichlorométhane

Dans tous les cas, nous obtenons une suspension.

*1.1b β) Etude préalable de l'effet des sels d'argent sur le composé mononucléaire  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$*

Analysons, par R.M.N. du phosphore  $^{31}\text{P}$ , les conséquences de l'addition des sels d'argent sur une solution du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  dans le dichlorométhane à l'aide du tableau III.2. Tous les signaux sont des singulets. Les spectres obtenus dans le mélange de solvants acétonitrile/acétonitrile deutéré proviennent d'un échantillon du mélange réactionnel préalablement évaporé à sec sous pression réduite.

Sel d'argent	Mélange de solvants	Déplacement chimique (ppm) et attribution	Couleur
2 éq $\text{AgBF}_4$	0,2 mL $\text{CH}_3\text{CN}$ / 0,1 mL $\text{CD}_3\text{CN}$	4,92 $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]\text{BF}_4$ -1,93 $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$	Marron
$\text{AgBF}_4$ excès	0,2 mL $\text{CH}_3\text{CN}$ / 0,1 mL $\text{CD}_3\text{CN}$	16,12 3,08 -4,55 $\text{PPh}_3$ (minoritaire)	Verte
2 éq $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$	0,2 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / 0,1 mL $\text{CDCl}_3$	15,71 (minoritaire) 3,39 (minoritaire) -8,96 $[\text{Re}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$	Verte

Tableau III.2 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de la réaction d'un sel d'argent sur le complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  en solution dans le dichlorométhane

Comme nous le constatons à la lecture du tableau III.2, nous n'avons pas été en mesure d'attribuer les signaux qui apparaissent à 16,12 et à 3,08 ppm par action d'un excès de tétrafluoroborate d'argent sur une solution dans le dichlorométhane du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Cependant, nous pensons que, dans ce cas, nous obtenons un dérivé tétracoordiné qui se réarrange. Ainsi, l'une des deux hypothèses pour l'attribution du spectre de R.M.N. du phosphore 31 est que les deux atomes de phosphore deviendraient non équivalents. Une autre hypothèse serait que nous obtenons un mélange des espèces mono- et dicationiques. Si nous nous plaçons dans le cadre de la première hypothèse, par utilisation des anions triflate complexants, nous espérons stabiliser la structure intermédiaire obtenue par arrachement de deux anions chlorure à l'espèce  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ , ce qui explique l'attribution donnée dans le tableau III.2 lorsque la réaction est réalisée avec le triflate d'argent. Dans ce cas, nous pensons que les deux pics minoritaires non attribués sont analogues à ceux observés à 16,12 et à 3,08 ppm lors de la réaction d'un excès de tétrafluoroborate d'argent. Même si nous n'avons pas caractérisé plus avant les composés obtenus, les filtrats de ces expériences ont été mis en réaction avec le polyanion lacunaire  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  comme cela est précisé dans le tableau III.1.

#### *I.1b γ) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$ des solutions surnageantes*

Les résultats de l'analyse par R.M.N. du phosphore 31 des solutions surnageantes obtenues à partir des expériences 1 à 3 sont présentés dans le tableau III.3. Pour les spectres obtenus dans le mélange acétonitrile/acétonitrile deutéré, une prise d'essai de la solution surnageante a été évaporée à sec sous pression réduite puis reprise dans ce mélange de solvants.

Expérience	Mélange de solvants	Déplacement chimique (ppm)	Intensité relative	Attribution
1a	0,3 mL CH <sub>3</sub> CN/ 0,1 mL CD <sub>3</sub> CN	-1,93 -4,55 -11,7	3 1 1,5	[ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)(N <sub>2</sub> COPh)] PPh <sub>3</sub> –
1b	0,2 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	-2,51 -3,79 -4,34 -10,30	2 1 1 1	[ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)(N <sub>2</sub> COPh)] « [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COPh)] » PPh <sub>3</sub> [NaH <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>4-</sup>
2	0,3 mL CH <sub>3</sub> CN/ 0,1 mL CD <sub>3</sub> CN	-1,93 -3,45 -4,55	1,5 0,2 1	[ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)(N <sub>2</sub> COPh)] « [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COPh)] » PPh <sub>3</sub>
3b	0,2 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	15,71 -2,51 -3,79 -16,51	17 % 60 % 17 % 6 %	– [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)(N <sub>2</sub> COPh)] « [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COPh)] » –

Tableau III.3 : Données R.M.N. <sup>31</sup>P pour la plupart des solutions surnageantes obtenues au cours des essais d'introduction de la fonction {ReN<sub>2</sub>C(O)Ph} dans une espèce polyanionique monovacante

Dans le cas de l'expérience 1a, le signal observé à -11,7 ppm est, en fait, un massif complexe qui nous semble probablement constitué de la superposition de deux signaux : l'un à -11,5 ppm c'est-à-dire au déplacement chimique du polyanion [H<sub>2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> et l'autre à -11,7 ppm. Tout d'abord, le déplacement chimique à -11,7 ppm de ce massif complexe n'est pas en faveur d'une structure de Keggin ayant incorporé la fonction {rhénium-diazénido}. En effet, ce signal se trouve dans la région des espèces de type [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>. Or, lorsque la lacune est comblée, même partiellement, par un atome métallique, nous observons généralement un blindage d'environ 2 ppm. Ainsi, dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] présente un signal à -12,04 ppm alors que le polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}] apparaît à -14,59 ppm (comme nous l'avons vu au chapitre I paragraphe II.2a). Le comblement de la lacune est, dans ce cas, complet. De plus, V. Artero a obtenu dans sa thèse [4] le composé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Ru(η<sup>6</sup>-pMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>i</sup>Pr)(H<sub>2</sub>O)}]<sup>5-</sup> dans lequel la lacune n'est que partiellement

comblée. Dans un mélange de 0,2 mL d'eau et de 0,1 mL d'eau lourde, le composé  $K_{7-x}Na_x[PW_{11}O_{39}] \cdot 14 H_2O$  présente un signal à -10,23 ppm en R.M.N. du phosphore 31 alors que cette nouvelle espèce donne un pic à -12,05 ppm. Le signal à -11,7 ppm pourrait alors être celui d'une espèce à structure de Keggin monolacunaire avec un contre-cation dérivé du monomère  $[ReCl_2(PPh_3)_2(CH_3CN)(N_2COPh)]$ . Le déplacement chimique serait alors très proche de celui du composé  $[H_2PW_{11}O_{39}]^{5-}$  de départ ce qui explique la complexité du signal obtenu.

En outre, dans le spectre de R.M.N. du phosphore 31 des essais 1 et 2, la présence du signal de la triphénylphosphine libre implique qu'une partie du composé  $[ReCl_2(PPh_3)_2(CH_3CN)(N_2COPh)]$  de départ a perdu ses ligands triphénylphosphine. Il se forme ainsi dans cette manipulation des espèces contenant du rhénium mais aucun ligand phosphoré. Ces espèces sont donc non détectables par R.M.N. du phosphore 31. Remarquons que ces dérivés peuvent également avoir perdu tout ou partie de leurs ligands chlorure. La charge de ces édifices est alors une ou deux fois positive. Si de tels cations interagissent avec les polyoxométallates lacunaires que nous utilisons, nous comprenons pourquoi seul le signal du composé polyanionique est observé sur les spectres de R.M.N. du phosphore 31 pour ces agrégats polyanion-cation.

Pour ce qui est de l'expérience 1b, le signal à -10,30 ppm a été attribué à une espèce du type  $[NaH_2PW_{11}O_{39}]^{4-}$  comme nous pouvons le constater dans le tableau III.3. En effet, le composé  $[NaHPW_{11}O_{39}]^{5-}$  a un déplacement chimique de -9,69 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL de dichlorométhane et de 0,1 mL de chloroforme deutéré (cf. chapitre IV). Or, comme nous le verrons au chapitre IV, un blindage de 0,61 ppm est compatible avec une protonation supplémentaire du polyanion  $[NaHPW_{11}O_{39}]^{5-}$  de départ.

En ce qui concerne les essais 1b et 3b, il est probable que la formation du complexe «  $[ReCl_2(PPh_3)_2(N_2COPh)]$  » intervienne en raison de l'utilisation de chloroforme deutéré pour l'enregistrement des spectres de R.M.N. du phosphore 31. Cependant, dans le cas de l'expérience 2, ce solvant n'est pas employé. Nous pouvons alors supposer que l'obtention du dérivé «  $[ReCl_2(PPh_3)_2(N_2COPh)]$  » a été favorisée par le chauffage au reflux. De plus, lorsque le résidu de l'évaporation à sec du surnageant de cet essai est repris dans le mélange acétonitrile/acétonitrile deutéré, nous passons d'un solide vert à une solution marron. Ceci semble confirmer l'attribution du pic à -3,45 ppm au dérivé vert «  $[ReCl_2(PPh_3)_2(N_2COPh)]$  »

puisque'il est tout à fait logique qu'une molécule d'acétonitrile entre dans la sphère de coordination du rhénium lorsque ce composé est solubilisé dans ce solvant, ce qui redonne l'espèce marron  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Remarquons que, dans cette expérience 2, le polyoxométallate a complètement disparu de la solution surnageante.

Au niveau de l'expérience 3b, le signal non attribué à -15,71 ppm est analogue à celui obtenu par action de deux équivalents de triflate d'argent sur le complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  en l'absence de toute espèce polyanionique (cf. paragraphe I.1b  $\beta$ ). Dans le spectre obtenu pour cet essai, nous ne pouvons expliquer la présence des pics assignables aux composés  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  et «  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  ». En effet, dans cette expérience, les ligands chlorure ont été précipités, par action préalable du triflate d'argent, sous forme de chlorure d'argent qui a été éliminé par filtration. De plus, les mécanismes de formation de chlore à partir du dichlorométhane sont plutôt des mécanismes radicalaires qui libèrent des radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  plutôt que des ligands  $\text{Cl}^-$  nécessaires pour reformer les dérivés  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  et «  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  ». Signalons que, dans ce spectre, un quatrième signal, non attribué mais peu intense, est observé à -16,51 ppm.

*I.1b  $\delta$ ) Spectroscopies infrarouge, R.M.N.  $^{31}\text{P}$  et étude cristallographique des précipités*

Comme nous l'avons signalé au paragraphe I.1b  $\alpha$ , tous les essais d'incorporation de la fonction  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}$  dans un composé lacunaire à structure de Keggin ont conduit à l'obtention de suspensions. Le tableau III.4 résume les résultats obtenus en caractérisant les précipités correspondants par spectroscopie infrarouge et par R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré.

Expérience	Composé de spectre infrarouge analogue	Déplacement chimique (ppm)	Espèce de même déplacement chimique
1a	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$		
1b	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]$ + 1236 $\text{cm}^{-1}$ (peu intense)	-11,12	–
2	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ + 1079 ; 1027 ; 1262 $\text{cm}^{-1}$ (peu intenses)	-12,04	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$
3a	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ + 1206 ; 1249 ; 1347 $\text{cm}^{-1}$ (peu intenses)	-12,04 -12,88 -14,59	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ – $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$
3b	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	-12,04 (86 %) -21,14 (14 %)	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ –

Tableau III.4 : Données infrarouge et R.M.N.  $^{31}\text{P}$  pour les précipités obtenus lors des expériences d'incorporation de la fonction  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}$  dans un polyanion monolacunaire

Dans le cas de l'expérience 3a, le spectre infrarouge est celui d'un mélange à peu près équimolaire d'espèces, compte tenu de ce qui est observé en R.M.N. du phosphore 31. Nous n'approfondirons donc pas l'analyse de ce spectre. Au niveau de la R.M.N. du phosphore 31, le pic à -12,88 ppm correspond, sans doute, à une espèce de type  $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$  dont la charge négative est partiellement compensée par un cation dérivé du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ . De plus, le signal à -14,59 ppm est vraisemblablement attribuable au polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . En effet, comme nous l'avons expliqué au chapitre II paragraphe II.1c, compte tenu de la différence de degré d'oxydation du rhénium entre les deux composés, il est fortement improbable que l'espèce recherchée  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$  résonne à la même fréquence que le composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Soulignons, tout de même, que l'obtention du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  pose le problème de l'oxydation du rhénium qui passe du degré d'oxydation +I ou +III à +V. Cependant, dans cette synthèse, les ions argent sont susceptibles de jouer le rôle d'oxydant. Par conséquent, la R.M.N. du phosphore 31 indique qu'il est très peu probable que la fonction {rhénium-diazénido} se soit insérée, sans dégradation, dans la lacune du polyanion  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ .

Ce précipité violet très pâle issu de l'expérience 3a a été repris dans l'acétonitrile et mis à recristalliser par diffusion lente d'éther. Cette recristallisation nous a fourni des monocristaux dont le spectre de R.M.N. du phosphore 31 fait apparaître un signal supplémentaire à -12,20 ppm (qui est peut être attribuable au dérivé  $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$  en interaction avec un cation provenant de l'espèce  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ ). Ces monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X. Malheureusement, la maille obtenue est analogue à celles des polyanions  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . L'étude du volume de la maille est, là encore, un autre point en faveur de l'absence de fonctionnalisation au niveau du précipité initial.

Au niveau des essais 1a, 2 et 3b, le spectre infrarouge est analogue à celui du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et il est donc vraisemblable que le précipité soit constitué au moins majoritairement du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  de départ qui n'a pas réagi. En effet, ce polyoxométallate n'est que partiellement soluble dans le dichlorométhane avec les proportions que nous utilisons pour ce type de réactions. Si aucune réaction ne permet le déplacement de son équilibre de solubilisation dans ce solvant, le précipité, présent au début de la mise en réaction, reste en suspension. En ce qui concerne les expériences 2 et 3b, cette hypothèse est toutefois en désaccord avec le spectre de R.M.N. du phosphore 31 qui présente un signal attribuable à l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Par conséquent, le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  semble suffisamment basique pour se reprotoner à l'air en le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Par extension, dans le cas des expériences 1a, 2 et 3, le précipité est, au moins partiellement, constitué du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Au niveau de l'expérience 2, les quelques bandes supplémentaires à 1079 ; 1027 ; 1262  $\text{cm}^{-1}$  peu intenses et observées par spectroscopie infrarouge proviennent alors certainement d'une légère contamination du précipité faiblement coloré par la solution surnageante.

Ce précipité provenant de l'expérience 2 a été recristallisé à partir d'une solution concentrée dans l'acétonitrile soumise à une diffusion lente d'éther. La R.M.N. du phosphore 31 montre qu'il n'y a pas d'évolution au niveau du processus de cristallisation. A partir de ces cristaux (qui se décomposent rapidement vraisemblablement en raison de la perte du solvant de cristallisation et qui ont donc dû être protégés dans l'huile paratone et dans l'araldite afin de mener à bien l'étude cristallographique), nous avons pu obtenir les paramètres de maille du polyoxométallate lacunaire  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  :  $a = 17,668 (9) \text{ \AA}$  et  $V = 5515 (5) \text{ \AA}^3$  lorsque la maille est affinée en cubique I. L'examen du volume de la maille confirme

l'absence de fonctionnalisation au niveau du précipité initial. En effet, ce volume est insuffisant pour pouvoir considérer qu'une fonction {rhénium-diazénido} puisse être incorporée dans la lacune du polyanion.

En ce qui concerne l'expérience 1b, là encore, le précipité marron paraît se caractériser par l'absence d'incorporation de la fonction {rhénium-diazénido}. Tout d'abord, son spectre infrarouge est très proche de celui du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]$  de départ. Nous constatons, toutefois, la présence d'une bande peu intense à  $1236\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être assignée au ligand diazénido présent au niveau d'un contre-cation. De plus, cette hypothèse semble confirmée par l'enregistrement du spectre de R.M.N. du phosphore 31. En effet, dans le cas de la solution surnageante de l'expérience 1a (cf. paragraphe I.1b  $\gamma$ ), nous avons attribué le signal à  $-11,7\text{ ppm}$  à un composé de type  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  associé à un contre-ion dérivé du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Rappelons que le pic attribué à l'espèce  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  se trouve à  $-11,52\text{ ppm}$ . En ce qui concerne la réaction 1b, sachant que le polyanion lacunaire  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$  est supposé avoir un déplacement chimique aux alentours de  $-11\text{ ppm}$  (pour des raisons que nous évoquerons au chapitre IV), il semble alors vraisemblable que le signal à  $-11,12\text{ ppm}$  puisse être associé à ce polyoxométallate en interaction avec un cation issu du dérivé mononucléaire de rhénium de départ.

Notons, pour terminer avant de récapituler les conclusions obtenues dans le tableau III.5 que, dans l'expérience 3b, un singulet, non attribué est présent à  $-21,14\text{ ppm}$  dans le spectre de R.M.N. du phosphore 31.

Expérience	Attribution
1a	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^1$
1b	$\{\text{C}^+ ; [\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}\}^2$
2	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^1$ Contamination par la solution surnageante
3a	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^1 ; \{\text{C}^+ ; [\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}\}^2 ;$ $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$
3b	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^1$ Contamination par une espèce dont le signal est à -21,14 ppm

Tableau III.5 : Récapitulatif des espèces constituant les précipités obtenus lors des essais d'insertion de la fonction  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}$  dans un polyoxométallate monovacant

### 1.1b ε) Conclusion

Par conséquent, en l'absence de toute activation spécifique, l'incorporation de la fonction  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}$  dans les polyanions lacunaires à structure de Keggin  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]$  ne semble pas possible. Cette condensation avec le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  n'est pas davantage favorisée par activation thermique ou par précipitation préalable des ligands chlorure du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  par le tétrafluoroborate d'argent. Dans le cas où cette précipitation est réalisée à l'aide du triflate d'argent, en R.M.N. du phosphore 31, deux signaux minoritaires à -16,51 et -21,14 ppm n'ont pas été attribués. Nous ne pensons pas avoir obtenu le dérivé fonctionnalisé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}]^{5-}$  recherché pour autant. En effet, ces signaux ne sont pas dans la région comprise entre -13 et -15 ppm dans laquelle nous attendons les espèces complètes de type Keggin.

### I.2) Vers les polyanions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}]^{5-}$ (X = OMe, Cl)

Nous avons alors cherché à utiliser un solvant qui pourrait nous permettre d'atteindre une température de reflux supérieure à celle du dichlorométhane mais dans lequel les composés mononucléaires soient solubles. Nous avons alors choisi le 1,2-dichloroéthane. Les

<sup>1</sup> provenant de la reprotonation à l'air du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  de départ n'ayant pas réagi.

<sup>2</sup> avec  $\text{C}^+$  un cation provenant du dérivé mononucléaire  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ .

espèces neutres  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pX})]$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ) semblent être bien adaptées à l'utilisation de ce solvant.

### **I.2a) Synthèse des dérivés monomériques $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pX})]$ ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ )**

J. Chatt et al. obtiennent les espèces neutres  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pX})]$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ) à partir du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [5]. Comparativement à la synthèse du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ , décrite au paragraphe I.1a  $\alpha$ , dans le cas des dérivés substitués en para, le solvant de réaction est l'éthanol seul plutôt qu'un mélange éthanol/dichlorométhane. Une deuxième différence réside dans le fait qu'au lieu de protoner l'hydrazine in situ, c'est le chlorure d'hydrazinium qui est introduit. Il est obtenu par action d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther sur une solution de l'hydrazine dans un mélange éthanol/éther [6]. En ce qui concerne le composé chloré en para, la réaction est parfois un peu plus lente que décrite dans la littérature. Pour arriver à la conversion totale, il est alors nécessaire d'augmenter le temps de reflux.

Les deux précipités verts ainsi obtenus ont été caractérisés par leur spectre infrarouge dans le nujol et/ou sous forme de pastille de bromure de potassium. Ces spectres présentent de très fortes analogies avec celui du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$ .

Par ailleurs, l'espèce chlorée en para présente un déplacement chimique à -1,91 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée et à -2,05 ppm dans l'acétonitrile deutéré. Ces données qui n'apparaissent pas dans la publication de J. Chatt et al. [8], nous seront utiles lorsqu'il s'agira de suivre les réactions d'incorporation de ce dérivé mononucléaire dans un polyanion lacunaire par R.M.N. du phosphore 31.

### **I.2b) Expériences de condensation des complexes $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pX})]$ ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ) avec le polyoxométallate monolacunaire de type Keggin $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$**

#### *I.2b $\alpha$ ) Protocole expérimental*

Le tableau III.6 regroupe les essais réalisés en vue d'introduire la fonction  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ) dans la lacune du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ .

Complexe	Température	Réactif supplémentaire	Aspect après 1 h	Expérience
1 éq de [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pOMe)] dans ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ambiante	Excès de NEt <sub>3</sub>	Suspension marron	1
1 équivalent de [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pCl)] dans ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ambiante	Excès de NEt <sub>3</sub>	Solution marron	2a
1 équivalent de [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pCl)] dans CH <sub>3</sub> CN	Ambiante	Excès de NEt <sub>3</sub>	Solution marron	2b
1 équivalent de [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pCl)] dans ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Reflux	Excès de NEt <sub>3</sub>	Solution	3
	Ambiante	3 éq LiOMe	Suspension	4

Tableau III.6 : Réactivité des dérivés [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pX)] (X = OMe, Cl) vis-à-vis du composé lacunaire [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]

Nous voyons donc qu'après avoir testé les réactions à température ambiante, nous avons cherché à les activer par chauffage à reflux (expérience 3) ou en rendant la lacune du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] de départ plus réactive (expérience 4). Pour ce faire, nous avons ajouté goutte à goutte trois équivalents de méthanolate de lithium en solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthanol. En effet, nous verrons au chapitre IV que l'addition de trois équivalents de méthanolate de lithium ne dégrade pas davantage la structure des composés de type [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>.

En ce qui concerne l'expérience 2a, diverses méthodes de traitement ont été appliquées aux solutions mères et aux produits obtenus après traitement de celles-ci : (i) évaporation à sec, (ii) lavages à l'éthanol et à l'éther, (iii) cristallisation par diffusion d'éther dans une solution d'acétonitrile et (iv) évolution dans l'acétonitrile.

I.2b  $\beta$ ) Spectroscopies R.M.N.  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  des solutions mères et des solutions surnageantes

Expérience	Durée	Solvant	Déplacement chimique (ppm)	Attribution
1	1 h	CD <sub>3</sub> CN	-4,55 -11,52	PPh <sub>3</sub> [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [NEt <sub>3</sub> H][H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ]
2a	1 h	CD <sub>3</sub> CN	1,35 -11,4 -11,52 -14,59	– {C <sup>+</sup> ; [HPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>6-</sup> } <sup>3</sup> [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [NEt <sub>3</sub> H][H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}]
		0,2 mL ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl/ 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	28,70 -5,13 -12,28	OPPh <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> {C <sup>+</sup> ; [HPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>6-</sup> } <sup>3</sup>
	19 h	0,2 mL ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl/ 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	28,70 (14 %) -5,13 (82 %) -12,28 (4 %)	OPPh <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> {C <sup>+</sup> ; [HPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>6-</sup> } <sup>3</sup>
		CD <sub>3</sub> CN	-2,05 (34 %) -4,55 (29 %) -11,52 (37 %)	[ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pCl)] PPh <sub>3</sub> [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [NEt <sub>3</sub> H][H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ]
3	1 h	0,2 mL ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl/ 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	28,70 (6 %) -5,13 (79 %) -12,28 (15 %)	OPPh <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> {C <sup>+</sup> ; [HPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>6-</sup> } <sup>3</sup>
		0,2 mL ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl/ 0,1 mL CDCl <sub>3</sub>	28,70 (34 %) -5,13 (62 %) 20,31 (4 %)	OPPh <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> –
4	1 h	CD <sub>3</sub> CN	-2,05 -4,55 -21,21	[ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pCl)] PPh <sub>3</sub> –

Tableau III.7 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  des solutions mères ou surnageantes obtenues lors des expériences de condensation des fonctions {ReN<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pX} (X = OMe, Cl) avec l'espèce monovacante [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]

<sup>3</sup> avec C<sup>+</sup> un cation dérivé du monomère [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pCl)].

Les solutions mères et les solutions surnageantes obtenues au cours des essais 1 à 4 ont été analysées par R.M.N. du phosphore 31, éventuellement après évaporation à sec et resolubilisation d'une prise d'essai dans l'acétonitrile deutéré. Analysons les données issues de cette méthode de caractérisation à l'aide du tableau III.7. L'attribution des différents signaux a été réalisée en tenant compte des remarques discutées au paragraphe I.1b.

Dans le cas des expériences 2a conduites pendant 1 heure, les produits obtenus par les différentes méthodes de traitement dont nous avons parlé au paragraphe I.2b  $\alpha$  ont été étudiés par R.M.N. du phosphore 31. Aucun signal supplémentaire n'est observé par rapport à ceux obtenus lors de l'analyse de la solution mère. Par contre, les intensités relatives de ces différents singulets peuvent être modifiées. Notons que le lavage à l'éthanol du résidu issu de l'évaporation à sec d'une solution mère conduit à l'élimination d'un produit qui présente un déplacement chimique à -8,76 ppm dans l'acétonitrile deutéré. Cette valeur semble pouvoir être rapprochée de celle du dérivé  $[\text{Re}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  qui est caractérisé par un déplacement chimique de -8,96 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL de dichlorométhane et de 0,1 mL de chloroforme deutéré (cf. paragraphe I.1b  $\beta$ ). De plus, nous avons recherché le déplacement chimique du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  dans le mélange 1,2-dichloroéthane/chloroforme deutéré. Pour cela, nous avons solubilisé partiellement l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  dans le 1,2-dichloroéthane en présence d'un excès de triéthylamine dans les proportions utilisées pour les réactions de condensation. Nous obtenons alors un singulet à -12,37 ppm, ce qui explique l'attribution du signal à -12,28 ppm à une espèce de type  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$  dont la charge est partiellement compensée par un cation issu du complexe  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pCl})]$ .

Enfin, le dernier point observé sur les produits obtenus après 1 heure de réaction au cours des essais 2a est que les spectres de R.M.N. du proton des résidus ou des cristaux obtenus après les différentes étapes de lavage (à l'éthanol et à l'éther) et de cristallisation (sous atmosphère d'éther à partir d'une solution dans l'acétonitrile) présentent des signaux situés entre 7 et 8 ppm. Deux explications sont envisageables : soit ces pics sont attribuables au dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}\}]^{5-}$  recherché, soit ils confirment la contamination, déjà supposée au niveau de la R.M.N. du phosphore 31, par la triphénylphosphine libre. Nous retenons plutôt la deuxième hypothèse qui est celle de l'existence d'une impureté. En effet, l'intensité de ces signaux diminue au cours des différents traitements, ce qui n'est pas

compatible avec l'obtention d'une espèce de type Keggin fonctionnalisée par un ligand diazénido.

En ce qui concerne l'essai 4, le signal non attribué à -21,21 ppm est à rapprocher du pic observé à -21,14 ppm dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré au paragraphe I.1b  $\delta$ . Rappelons que ce singulet avait été obtenu au cours de l'essai d'incorporation dans la lacune d'un polyoxométallate à structure de Keggin du monomère  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  avec lequel nous avons, au préalable, fait réagir du triflate d'argent afin de précipiter les ligands chlorure.

*I.2b  $\gamma$ ) Spectroscopies infrarouge, R.M.N.  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  et étude cristallographique des précipités*

Au niveau des expériences 2a et 3, afin de favoriser la réaction d'incorporation de la fonction {rhénium-diazénido} dans la lacune du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , nous avons cherché à prolonger le temps de réaction. Pour l'essai 2a, après 2 heures 20 d'agitation, nous observons un début de précipitation. Dans le cas de l'expérience 3, après 19 heures de reflux, le mélange réactionnel est constitué d'une suspension. Les résultats obtenus par enregistrement des spectres de R.M.N. du phosphore 31 des différents précipités obtenus au cours des essais 1 à 4 sont présentés dans le tableau III.8. Ici encore, les attributions s'inspirent de ce qui a été discuté au paragraphe I.1b.

Expérience	Durée	Solvant	Déplacement chimique (ppm)	Attribution
1	1 h	CD <sub>3</sub> CN	2,22 -11,52 -14,59	– [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [NEt <sub>3</sub> H][H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}]
2a	2 h 20	0,2 mL CH <sub>3</sub> CN/ 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	-11,25 -14,22	[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [NEt <sub>3</sub> H][H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}]
	19 h	0,2 mL CH <sub>3</sub> CN/ 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2,51 (31 %) -4,31 (12 %) -11,14 (46 %) -14,22 (11 %)	– PPh <sub>3</sub> {C <sup>+</sup> ; [HPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>6-</sup> } <sup>4</sup> [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}]
3	19 h	0,2 mL CH <sub>3</sub> CN/ 0,1 mL (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	27,11 (39 %) -11,25 (29 %) -14,22 (32 %)	OPPh <sub>3</sub> [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [NEt <sub>3</sub> H][H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] [(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}]
4	1 h	CD <sub>3</sub> CN	-10,03	[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> Li[HLiPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ]

Tableau III.8 : Données R.M.N. <sup>31</sup>P des précipités formés au cours des essais d'incorporation des fonctions {ReN<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pX} (X = OMe, Cl) dans la lacune du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]

En ce qui concerne l'expérience 1, précisons que le spectre de R.M.N. du phosphore 31 ne reflète pas la constitution exacte du précipité obtenu. En effet, ce solide n'est que partiellement soluble dans l'acétonitrile deutéré et sa solubilisation conduit à un résidu blanc surmonté d'une solution violette. C'est cette solution qui a été analysée par R.M.N. du phosphore 31. Cependant, le composé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{ReN<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pCl}]<sup>5-</sup> recherché devrait être soluble dans l'acétonitrile. Nous n'avons donc pas cherché à caractériser davantage le résidu blanc.

Dans le cas de l'expérience 2a après 19 heures, la fraction du précipité la plus soluble dans l'acétonitrile est laissée à cristalliser par évaporation lente. Après deux jours, des cristaux sont apparus. Nous avons ainsi pu obtenir la maille de ces cristaux. Lorsque celle-ci est affinée en rhomboédrique et indexée en hexagonal, les paramètres de maille obtenus sont

<sup>4</sup> avec C<sup>+</sup> un cation dérivé du monomère [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pCl)].

$a = 25,163 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,416 (4) \text{ \AA}$  et  $V = 8458 (4) \text{ \AA}^3$ . Cependant, compte tenu de l'absence de signal dans la région des protons aromatiques en R.M.N. du proton, il est fortement improbable que ces cristaux soient constitués d'un polyoxométallate de type Keggin fonctionnalisé par un ligand diazénido et nous n'avons donc pas poursuivi l'étude cristallographique par l'enregistrement de la structure.

La R.M.N. du proton révèle également la présence, dans ces cristaux, d'une (de plusieurs) espèce(s) paramagnétique(s) constitutive(s). En effet, les signaux des cations tétrabutylammonium sont élargis. Cette hypothèse est confirmée par l'enregistrement du spectre de R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré puisque ce spectre présente un signal large à -19 ppm. Nous verrons dans la partie III de ce chapitre que nous observons, dans des conditions analogues, un pic large à -19 ppm en ce qui concerne l'incorporation d'une fonction {rhénium-hydrazido} dans un polyanion lacunaire. Compte tenu de ce qui sera alors observé par spectrométrie de masse, nous pensons que ce singulet large est attribuable aux dérivés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{5-}$  ou  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ . Il ne peut, en effet, pas s'agir du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  puisque celui-ci présente un déplacement chimique de -18 ppm dans les mêmes conditions que précédemment. L'attribution de ce signal large à -19 ppm à l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , probablement plus stable que le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{5-}$ , serait d'ailleurs en accord avec le spectre infrarouge des cristaux pour lequel la bande caractéristique des vibrations phosphore-oxygène est située à  $1071 \text{ cm}^{-1}$  (cf. chapitre V). Signalons que le signal large à -19 ppm n'était pas observé dans le spectre de R.M.N. du phosphore 31 du précipité avant recristallisation en raison d'un nombre de *scans* trop faible pour que ce pic ne soit pas confondu avec le bruit de fond.

### 1.2b $\delta$ ) Conclusion

Ainsi, la caractérisation des différents produits obtenus au cours des réactions de condensation des fonctions  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ) avec le composé monovacant  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  traduit l'absence de fonctionnalisation. Ce fait expérimental est observé quels que soient le monomère de départ, le solvant et le temps de réaction ou que la réaction soit ou non activée thermiquement ou par déprotonation du polyoxométallate monolacunaire de départ. En effet, les signaux non attribués en R.M.N. du phosphore 31 se situent à des déplacements chimiques de 20,31 (3), 2,51 (2a), 2,22 (1), 1,35 (2a), -8,76 (2a) et -21,21 (4) ppm c'est-à-dire en dehors de la zone allant de -13 à -15 ppm attendue pour les polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}]^{5-}$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ) recherchés.

Dans tous les cas, une partie des réactifs de départ a été retrouvée après réaction. Du point de vue des complexes  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4p\text{X})]$  ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Cl}$ ), nous avons constaté une décoordination des ligands triphénylphosphine qui se traduit par l'observation de signaux attribuables à la triphénylphosphine libre ou à son oxyde dans les spectres de R.M.N. du phosphore 31. En ce qui concerne les composés polyanioniques, la charge de l'espèce  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  peut parfois être compensée par un cation différent des cations tétrabutylammonium ou triéthylammonium et issu du complexe de départ.

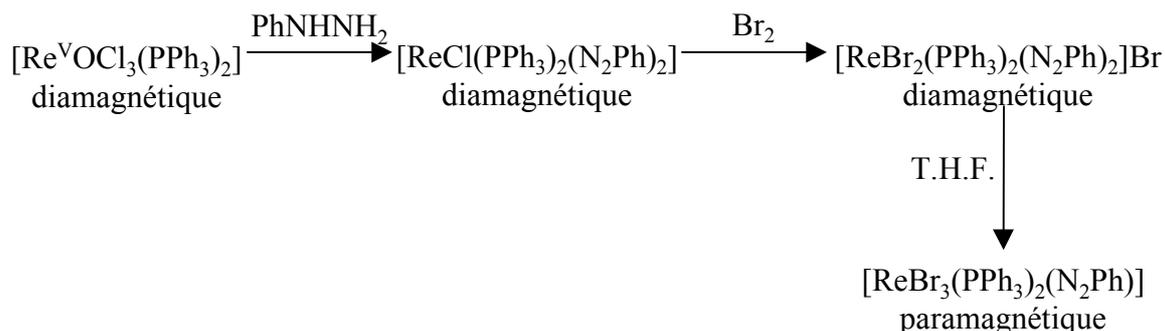
Enfin, dans certaines expériences, nous avons pu observer la formation des espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{5-}$  ou  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ . Ce dernier point semble remettre en question la bonne stabilité attendue pour les fonctions {rhénium-diazénido}. Nous nous sommes alors demandés si les difficultés ne venaient pas de la fonction carbonyle présente au niveau des aroylhydrazines. Pour répondre à cette question, nous nous sommes attachés à étudier la réaction de la fonction diazénido { $\text{ReN}_2\text{Ph}$ } dérivée d'une hydrazine et cela constituera le sujet de la deuxième partie de ce chapitre III.

## II) Introduction de la fonction diazénido {ReN<sub>2</sub>Ph}

### II.1) Synthèse du composé mononucléaire de rhénium [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)]

La synthèse de ce dérivé fonctionnalisé paramagnétique est décrite [7] par transformation spontanée du sel bifonctionnalisé diamagnétique [ReBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]Br lorsqu'il est mis en suspension dans le T.H.F.. Par rapport à ce qui est rapporté par M. T. A. R. S. da Costa et al. [7], nous pensons qu'il est nécessaire de doubler le volume de T.H.F. pour augmenter le taux de conversion de cette réaction. Dans notre cas, la réaction reste toutefois incomplète puisque nous retrouvons, par R.M.N. du phosphore 31, des signaux attribuables au réactif de départ [ReBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]Br. Cette contamination ne nous a toutefois pas empêchés de tester la réactivité du dérivé [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] avec un polyanion monovacant à structure de Keggin comme nous le verrons au paragraphe II.2. En effet, deux hypothèses peuvent être envisagées. La première est que le ligand diazénido n'est pas un suffisamment bon groupe partant pour que l'impureté bifonctionnalisée [ReBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]Br puisse s'incorporer dans la lacune du polyoxométallate qui ne peut s'accommoder que d'une monofonction. L'espèce [ReBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]Br sera alors non réactive. La deuxième hypothèse est que l'un des deux ligands diazénido est susceptible de quitter facilement la sphère de coordination du rhénium. Le dérivé fonctionnalisé recherché [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{ReN<sub>2</sub>Ph}]<sup>5-</sup> sera ainsi obtenu à la fois à partir du complexe [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] et de son impureté [ReBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]Br.

Le protocole d'obtention de l'espèce bifonctionnalisée [ReBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]Br a été rapporté par M. T. A. R. S. da Costa et al. [7] par oxydation de l'espèce neutre [ReCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] par le dibrome. Cette espèce chlorée est synthétisée par réaction de la phényl-hydrazine sur le complexe [Re<sup>V</sup>OC<sub>13</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] au reflux du méthanol et en présence de triphénylphosphine. La synthèse du composé paramagnétique [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] recherché, présentée sur la figure III.4, ne pose donc pas a priori de difficulté particulière.


 Figure III.4 : Schéma réactionnel conduisant au complexe  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$ 

Toutefois, les spectres de R.M.N. du phosphore 31 publiés par M. T. A. R. S. da Costa et al. [7] sont référencés par rapport à la triméthoxyphosphine. En ce qui concerne nos propres spectres, le composé dont le déplacement chimique est nul est l'acide phosphorique à 85 %. Le tableau III.9 attribue donc les déplacements chimiques dans le chloroforme deutéré par rapport à ce composé de référence et ce dans le but de faciliter l'analyse des spectres ultérieurs. La présence de plusieurs singulets dans ces spectres est liée à l'existence d'isomères de position.

Espèce	Déplacement chimique (ppm)
$[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]$	18,10 (28 %)
	15,13 (72 %)
$[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$	-0,39 (14 %)
	-4,91 (72 %)
	-9,47 (14 %)

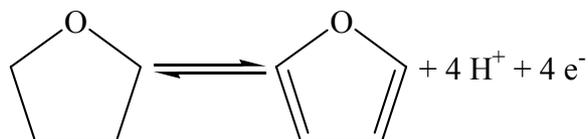
 Tableau III.9 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %

Analysons maintenant le degré d'oxydation du rhénium dans ces composés mononucléaires. La structure cristallographique du complexe  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$  est connue [8]. Ce dérivé fonctionnalisé est caractérisé par un angle  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$  de  $170(1)^\circ$  et renferme donc une fonction {métal-diazénido} linéaire c'est-à-dire que le ligand diazénido est du type  $\text{PhN}_2^+$ . Le rhénium est alors au degré d'oxydation +II dans cette espèce et c'est un ion métallique de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^0 5d^5$  ce qui justifie, à la fois, le caractère paramagnétique du dérivé, la non-observation de son signal par R.M.N. du phosphore 31 et la largeur des pics observés par R.M.N. du proton. De plus, l'espèce  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$  est

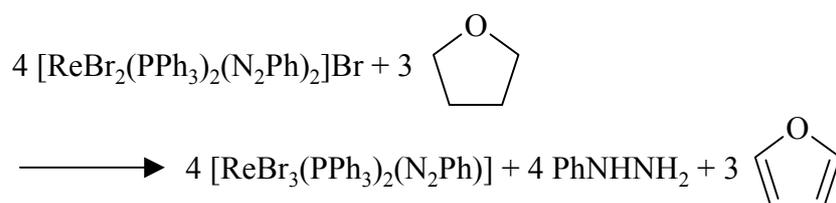
obtenue à partir du composé  $[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$  par une réaction d'oxydo-réduction dont la demi-équation est :



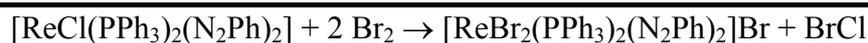
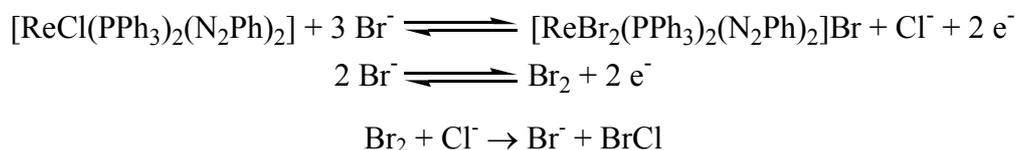
Dans le milieu réactionnel, le solvant qui est le T.H.F. joue le rôle de réducteur suivant la demi-équation :



Ces deux demi-équations conduisent au bilan réactionnel :



Cependant, comme nous ne connaissons pas la géométrie du dérivé  $[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$ , nous ne pouvons pas conclure sur le degré d'oxydation du rhénium dans cette espèce. En ce qui concerne le composé  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]$ , nous pouvons également écrire la réaction d'oxydo-réduction qui le convertit en  $[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$ .



Toutefois, en admettant que la structure cristallographique de l'espèce bifonctionnalisée  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]$  est analogue à celle du dérivé  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pBr})_2]$  [9], nous pouvons déterminer le degré d'oxydation du rhénium dans ces composés. Dans le complexe  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pBr})_2]$ , les angles  $\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$  et  $\text{Re}(1)\text{-N}(3)\text{-N}(4)$  sont respectivement de  $172,0 (27)^\circ$  et de  $164,7 (18)^\circ$ . Les fragments  $\{\text{Re}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)\}$  et  $\{\text{Re}(1)\text{-N}(3)\text{-N}(4)\}$  sont donc linéaires et associés au ligand diazénido  $p\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ . Nous pouvons alors admettre que le rhénium est au degré d'oxydation -I dans les espèces neutres  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]$  et  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pBr})_2]$ .

## **II.2) Expérience de condensation du dérivé [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] avec le polyanion monovacant de type Keggin [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]**

Afin de tester la réactivité du complexe [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] vis-à-vis du polyoxométallate lacunaire [H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>4-</sup>, nous avons utilisé un mode opératoire analogue à celui mis en œuvre pour la synthèse du dérivé fonctionnalisé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}]<sup>4-</sup> (synthèse que nous détaillerons au chapitre IV). Nous avons ainsi chauffé à reflux pendant une heure un mélange équimolaire du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] et du monomère [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] dans l'acétonitrile distillé en présence de trois équivalents de triéthylamine. Cette réaction conduit, dès les premiers temps du chauffage, à une suspension orange. Le spectre infrarouge du précipité obtenu ne présente aucune des bandes caractéristiques des polyoxométallates à structure de Keggin. Par contre, il témoigne de la présence de triphénylphosphine libre ou complexée. Ce point est confirmé par l'enregistrement du spectre de R.M.N. du phosphore 31 de ce précipité dans le chloroforme deutéré. Les déplacements chimiques ainsi que les intensités relatives des différents pics sont regroupés dans le tableau III.10. Tous ces signaux sont des singulets fins.

Déplacement chimique (ppm)	Intensité relative
-4,85	10 %
-6,23	39 %
-7,58	10 %
-9,15	41 %

Tableau III.10 : Données R.M.N. <sup>31</sup>P du précipité obtenu par réaction du composé [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] avec le polyanion monovacant [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]

Dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne sommes pas en mesure d'attribuer ces signaux. Cependant, la région de -4 à -10 ppm à laquelle ils appartiennent est caractéristique de composés de rhénium comprenant des ligands triphénylphosphine. Le complexe [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] de départ étant paramagnétique, nous avons également recherché par R.M.N. du phosphore 31, d'éventuels pics de produits paramagnétiques. Dans des conditions d'acquisition adaptées à de telles études, aucun signal n'a pu être visualisé mais il faut noter que le précurseur [ReBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)] lui-même n'est pas détectable par R.M.N. du phosphore 31, du fait de son paramagnétisme.

Par ailleurs, un échantillon de la solution surnageante a été évaporé à sec. Le spectre infrarouge du résidu ainsi obtenu présente les bandes caractéristiques du dodécacungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . La présence de ce polyanion dans la solution surnageante est confirmée par l'enregistrement de son spectre de R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré. Il présente des pics majoritaires à 29,94, -4,55, -11,52 et -14,09 ppm, attribués à l'oxyde de triphénylphosphine, à la triphénylphosphine et aux polytungstates  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . Le dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}_2\text{Ph}\}]^{n-}$  recherché est un polyanion à structure de Keggin fermée. S'il était diamagnétique, son signal devrait donc se situer dans la région de -13 à -15 ppm. Or, les autres pics observés dans cette zone du spectre à -12,81, -13,04 et -13,35 ppm sont largement minoritaires. Lorsque les spectres de R.M.N. du phosphore 31 sont enregistrés dans des conditions adaptées à la détection d'espèces paramagnétiques, aucun singulet large supplémentaire n'a pu être visualisé.

Par conséquent, il semble que la condensation du monomère  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$  ne soit pas encore acquise.

### III) Introduction de la fonction hydrazido $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}^{3+}$

#### III.1) Synthèse de l'espèce monomère $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

J. R. Dilworth et al. décrivent [10] la synthèse du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par chauffage au reflux pendant une heure d'un mélange constitué du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et d'un excès de chlorure de N,N-diphényl-hydrazinium dans le méthanol. Nous avons cependant constaté, par spectroscopie infrarouge, qu'après 1 heure de reflux la conversion n'était pas totale et qu'il restait une partie du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  n'ayant pas réagi. Nous avons alors décidé d'allonger le temps de réaction et de suivre l'évolution du rapport  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par R.M.N. du phosphore 31. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.11.

Temps de reflux	$[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$
2 h	2,7
3 h	7,3
4 h	10,1
5 h	4,6

Tableau III.11 : Proportion du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par rapport au complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en fonction du temps de reflux

L'allongement du temps de reflux permet donc d'améliorer la proportion de l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par rapport au monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , sans toutefois aller jusqu'à la disparition totale du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Nous avons alors décidé de jouer sur un autre paramètre : la quantité de chlorure de N,N-diphényl-hydrazinium. Les rapports  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , calculés à partir du spectre de R.M.N. du phosphore 31, lorsque nous faisons varier ce nouveau paramètre, tout en conservant un temps de reflux de 5 heures, sont détaillés dans le tableau III.12.

Nombre d'équivalents de chlorure de N,N-diphényl-hydrazinium	$[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	Rendement
4,7	4,6	42 %
5,7	6,7	22 %
9,4	2,4	17 %

Tableau III.12 : Influence du nombre d'équivalents de chlorure de N,N-diphényl-hydrazinium introduits sur la réaction de synthèse du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Là encore, l'augmentation du nombre d'équivalents de chlorure de N,N-diphényl-hydrazinium ne permet pas d'atteindre la disparition totale du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et fait, de plus, chuter le rendement de la réaction. Signalons que pour cette réaction le rendement théorique n'est pas de 100 %. En effet, au cours de la réaction, les dérivés  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)(\text{N})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$  se forment de façon concomitante.

Rappelons que l'espèce neutre  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  existe en solution sous forme de deux isomères, comme nous pouvons le constater par l'enregistrement du spectre de R.M.N. du phosphore 31 qui présente deux singulets à -10,13 ppm et à -18,44 ppm d'intensités relatives respectives 41 % et 59 % dans le dichlorométhane deutéré. Or, au cours de la transformation du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , tout se passe comme si l'isomère dont le signal se trouve à -18,44 ppm réagissait plus lentement. Insistons sur le fait que ce pic à -18,44 ppm ne peut pas être attribué à une impureté puisque la réaction de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  sur le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  conduit à l'obtention du produit  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  seul comme nous le verrons dans le chapitre IV. Nous avons alors recherché dans la littérature les études de stéréoisoméries [11] menées sur le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Signalons tout d'abord que le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  peut exister sous forme de trois isomères comme le représente la figure III.5.

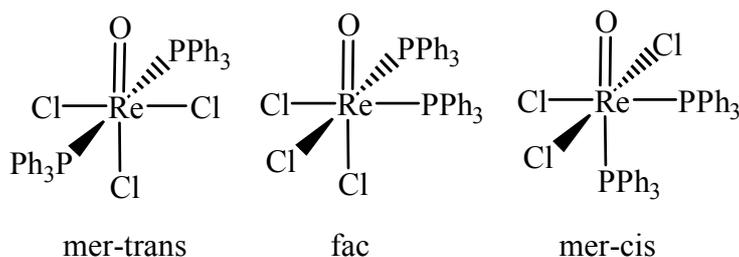


Figure III.5 : Différents isomères de l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Les deux premiers isomères contiennent deux ligands triphénylphosphine équivalents qui résonnent donc à la même fréquence en R.M.N. du phosphore 31. Ce n'est pas le cas de la dernière forme qui présente deux ligands triphénylphosphine non équivalents et pour laquelle nous attendons donc deux pics d'égale intensité à moins que la réaction d'échange entre ces deux ligands triphénylphosphine n'ait un temps caractéristique beaucoup plus court que celui de la R.M.N. du phosphore 31. Dans ce dernier cas, tous les isomères présenteraient un seul singulet. Nous interprétons alors le spectre que nous avons obtenu comme révélateur de la présence de deux des trois isomères seulement en solution. Ce résultat peut sembler en contradiction avec les observations réalisées par A.-M. Lebuis et al. [11a]. En effet, ils n'observent qu'un seul signal dans le dichlorométhane deutéré pour l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  à -15,8 ppm. Signalons que ce signal semble correspondre au singulet que nous observons à -18,44 ppm. L'écart entre la valeur de déplacement chimique que nous observons et celle mesurée par A.-M. Lebuis et al. [11a] provient vraisemblablement d'un problème de calibration des spectres de R.M.N. du phosphore 31. Du point de vue du nombre de signaux observés, en ce qui les concerne, les spectres de R.M.N. du phosphore 31 ont été enregistrés à partir de cristaux redissous alors que notre spectre est celui d'un brut. Il est donc tout à fait probable que le processus de cristallisation soit plus favorable pour l'un des deux isomères : l'isomère mer-trans caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'obtention d'un mélange d'isomères au niveau du produit brut est d'ailleurs en accord avec les mesures de moment dipolaire réalisées par J. Chatt et al. [11b]. En effet, ils observent un moment dipolaire de 2,5 D pour le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  brut. Or, nous nous attendons à obtenir un moment dipolaire de 1,7 D pour l'isomère mer-trans et de 10,8 D pour un isomère cis (fac ou mer-cis), par comparaison avec ce qui est obtenu dans le cas du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPhEt}_2)_2]$ .

Grâce aux données de A.-M. Lebuis et al. et de J. Chatt et al. [11], nous pouvons donc attribuer le signal à -18,44 ppm dans le dichlorométhane deutéré à l'isomère mer-trans, le pic à -10,13 ppm correspondant alors à un isomère cis pour lequel nous ne sommes pas en mesure d'affirmer s'il s'agit de l'isomère fac ou cis-mer. De plus, cette attribution est en accord avec l'enregistrement du spectre de R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange constitué de 0,2 mL de dichlorométhane et de 0,1 mL d'acétone deutérée. En effet, l'acétone étant un solvant plus polaire que le dichlorométhane, l'addition de ce solvant favorise la solubilisation des espèces de fort moment dipolaire (les isomères cis, dans le cas présent). Or, le spectre obtenu présente un signal à -9,30 ppm pour l'isomère cis dont l'intensité relative a augmenté de 41 % à 69 %

par rapport à ce qui avait été observé dans le dichlorométhane deutéré. Dans ce mélange de solvants, le pic de l'isomère mer-trans se situe à -17,82 ppm. A l'heure actuelle, ni les caractéristiques expérimentales que nous avons recueillies, ni les données de la littérature ne nous permettent d'avancer davantage dans l'attribution des pics observés par R.M.N. du phosphore 31 aux différents isomères du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Enfin, ces hypothèses peuvent nous permettre d'interpréter la divergence qui existe entre nos résultats et ceux présentés par J. R. Dilworth et al. [10] en ce qui concerne la conversion totale de l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Une légère différence semble se dégager entre les deux méthodes utilisées pour préparer le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . En effet, si J. R. Dilworth et al. [10] utilisent le perrhénate de sodium comme précurseur de rhénium, nous appliquons, quant à nous, une variante du mode opératoire décrit par J. Chatt et al. [11b] en partant de perrhénate de potassium. Or, même si cela n'est pas discuté par J. Chatt et al. [11b], le cation du sel de départ pourrait alors avoir une influence sur la proportion des deux isomères dans le produit brut  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Etant donné les différences observées entre les résultats que nous avons obtenus et ceux décrits par J. R. Dilworth et al. [10] et les nôtres, nous avons souhaité enregistrer la structure cristallographique du composé obtenu afin de nous assurer qu'il est bien constitué du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Des monocristaux, susceptibles d'être analysés par diffraction des rayons X, ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de dichlorométhane. Le système cristallin est monoclinique, le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Les paramètres de maille sont  $a = 18,137 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3014 (8) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,143 (3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,30 (1)^\circ$  et le volume  $V = 4190 (1) \text{ \AA}^3$ . L'atome de rhénium central est en coordinence 6. Il est coordonné à un ligand hydrazido, trois ligands chlorure et deux triphénylphosphine en trans.

Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été calculés. Aucune contrainte géométrique n'a été imposée. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour les atomes qui ne sont pas des atomes de carbone. L'affinement final des 267 paramètres variables à l'aide des 3591 réflexions a ainsi conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,0559$  et  $R_w = 0,0582$ . En ce qui concerne la numérotation, les atomes de chlore sont numérotés Cl(1) à Cl(3) ; les atomes de carbone du ligand hydrazido sont numérotés C(1i) et C(2i) et les atomes d'azote N(1) et N(2) ; les atomes de carbone reliés à P(1) sont numérotés de C(3i) à C(5i) ; ceux reliés à P(2) sont numérotés de C(6i) à C(8i), i variant de 1 à 6.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 6). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 6). Une représentation du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  est donnée figure III.6.

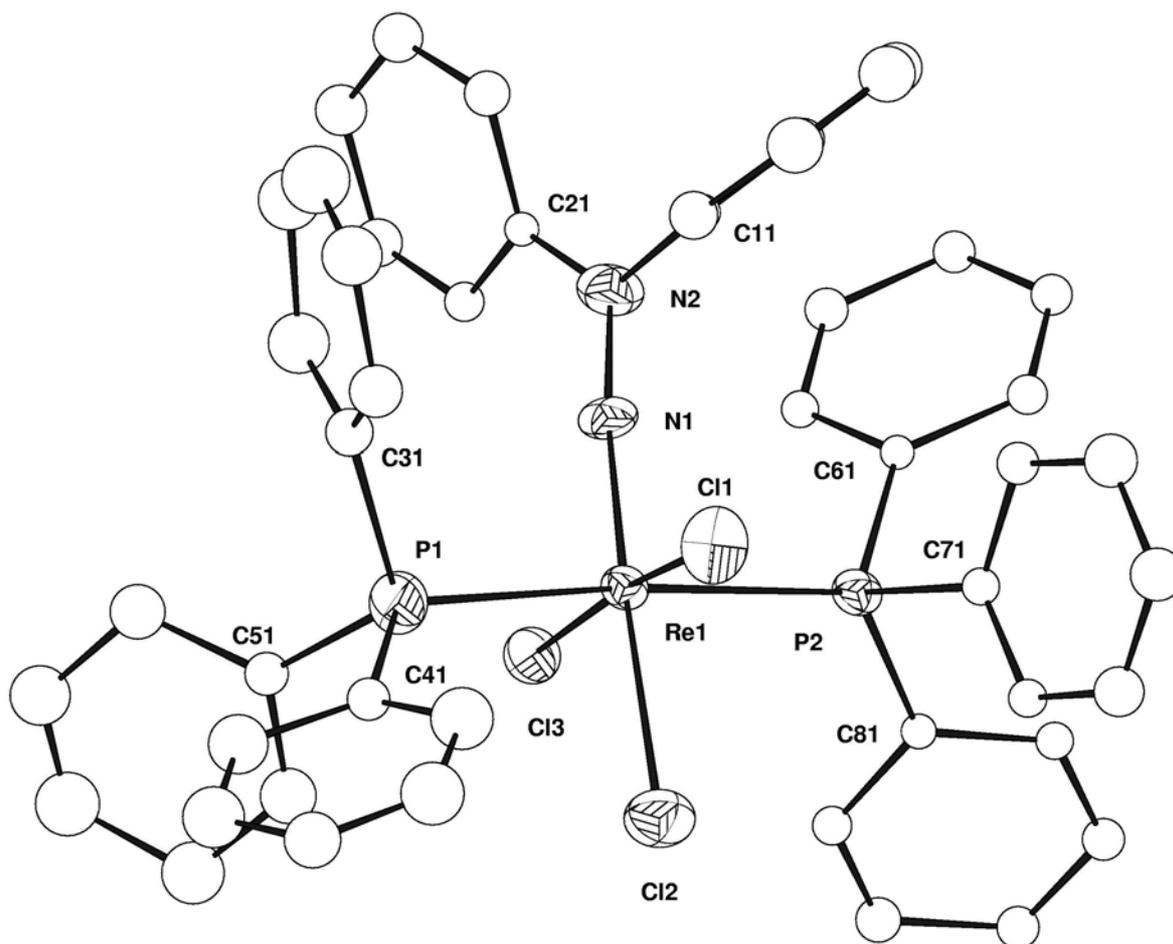


Figure III.6 : Vue CAMERON de la structure du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Par conséquent, il apparaît difficile de synthétiser le dérivé fonctionnalisé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  pur. Or, si la condensation de ce composé contaminé avec le polyanion lacunaire  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  a lieu, elle conduira inévitablement à l'obtention d'un mélange des polyoxométallates  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  isocharges et donc difficilement séparables (voir chapitre IV). Nous avons cependant décidé de tester la réaction du composé mononucléaire de rhénium

$[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  contaminé avec l'espèce monovacante  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  afin de déterminer la réactivité de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}$ .

### **III.2) Mise en réaction du complexe $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec le polyoxométallate monolacunaire à structure de Keggin $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$**

#### **III.2a) Mode opératoire**

Cet essai a été réalisé dans des conditions analogues à celles utilisées pour la synthèse du polyanion fonctionnalisé par un ligand imido  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  que nous verrons au chapitre IV. Il s'agit de chauffer à reflux pendant une heure une suspension marron constituée de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , de triéthylamine et du dérivé mononucléaire de rhénium, dans ce cas contaminé par le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , dans l'acétonitrile. Nous obtenons très rapidement une solution violette qui est analysée par R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré. Les valeurs des déplacement chimique des signaux, leur intensité ainsi que leur attribution sont regroupées dans le tableau III.13.

Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
29,94 (fin si $-\{^1\text{H}\}$ )	1 %	$\text{Ph}_3\text{PO}$
-4,55 (fin si $-\{^1\text{H}\}$ )	15 %	$\text{Ph}_3\text{P}$
-11,52 (fin)	2 %	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NET}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$
-19 (large)	82 %	—

Tableau III.13 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de la solution mère obtenue après 1 heure de reflux

Le signal à -11,52 ppm nous indique que la réaction n'est pas totale. Compte tenu de la contamination du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , il est, en effet, difficile d'introduire une quantité stœchiométrique du composé de rhénium fonctionnalisé par rapport au polyoxométallate lacunaire. Nous ajoutons donc une deuxième fraction du mélange  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et la suspension obtenue est, à nouveau, chauffée à reflux pendant une heure pour conduire à une solution qui est ensuite soumise à une diffusion lente d'éther. Nous obtenons des cristaux caractérisés par R.M.N. du phosphore 31 et du proton et par spectrométrie de masse.

**III.2b) Spectroscopies R.M.N.  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  des cristaux**

Le tableau III.14 présente les résultats de l'analyse par R.M.N. du phosphore 31 des cristaux partiellement purifiés par cristallisation puis resolubilisés dans l'acétonitrile deutéré.

Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
-11,52 (fin)	5 %	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$
-14,59 (fin)	5 %	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$
-19 (large)	90 %	—

Tableau III.14 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  des cristaux obtenus par diffusion lente d'éther

Tout d'abord, nous constatons que le second ajout du mélange  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  n'a pas été suffisant puisque le signal à -11,52 ppm n'a pas complètement disparu. Nous voyons ensuite que la contamination par le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  est responsable de l'apparition du pic à -14,59 ppm puisque la réaction est réalisée dans des conditions extrêmement favorables en ce qui concerne la synthèse du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Ce singulet n'apparaissait pas dans le spectre de la solution mère après 1 heure de reflux vraisemblablement à cause de la limite de détection des signaux par R.M.N. du phosphore 31. De plus, nous confirmons que la cristallisation a bien rempli son rôle d'élimination d'au moins une partie des impuretés purement organiques puisque les pics attribuables à la triphénylphosphine libre et à l'oxyde de triphénylphosphine ont disparu du spectre de R.M.N. du phosphore 31 après cristallisation. Enfin, le singulet large à -19 ppm est à rapprocher de celui qui a été observé au même déplacement chimique lors de l'essai d'incorporation de la fonction  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}\}$  dans la lacune du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  à température ambiante, la réaction étant conduite pendant une durée relativement longue (cf. paragraphe I.2b  $\gamma$ ). Rappelons qu'il ne peut pas s'agir du signal du polyanion oxydé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  qui présente un déplacement chimique à -18 ppm dans ce type de milieu.

Dans la région des protons aromatiques, la R.M.N. du proton montre la présence d'un signal à 7,38 ppm potentiellement attribuable au dérivé oxydé et fonctionnalisé par un ligand hydrazido  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}]$ .

### III.2c) Spectrométrie de masse

Pour confirmer ou infirmer cette attribution, nous avons introduit une solution, obtenue à partir des cristaux précédents, dans un piège à ions. En mode négatif, nous observons des massifs isotopiques à  $m/z$  960 (majoritaire), 1559 et 1682. D'après l'écart de 0,33 existant entre deux pics consécutifs du massif isotopique à  $m/z$  960, la première hypothèse est que ce massif est attribuable à un anion triplement chargé du type  $[\text{H}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{3-}$ . Etant donné les degrés d'oxydation du rhénium qui sont observés lors de l'étude électrochimique du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (cf. chapitre I paragraphe II.10c), quatre attributions peuvent être données au massif isotopique à  $m/z$  960. Il s'agit des ions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ ,  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$ ,  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{3-}$  et  $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{III}}\text{O}\}]^{3-}$ . L'observation d'un signal large par R.M.N. du phosphore 31 implique l'existence d'une espèce paramagnétique et exclut l'attribution du massif isotopique à  $m/z$  960 à l'anion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$ . De plus, le déplacement chimique de ce signal qui est de -19 ppm n'autorise pas l'assignation de ce massif isotopique à l'ion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  (-18 ppm). L'attribution la plus vraisemblable est alors que le massif isotopique à  $m/z$  960 correspond à l'anion  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{3-}$ . Il en découle que les signaux à  $m/z$  1559 et 1682, respectivement, sont associés aux ions  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{2-}$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{2-}$ . Ainsi le produit obtenu majoritairement lors d'un essai d'incorporation de la fonction hydrazido  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}$  dans le composé lacunaire  $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  pourrait être  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{5-}$ .

L'autre hypothèse est que les pics à  $m/z$  960, 1559 et 1682 seraient associés aux ions  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{3-}$ ,  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{2-}$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{2-}$ . En effet, compte tenu de la largeur des massifs isotopiques obtenus et de la faible différence de masse existant entre ces composés, il est impossible de discerner l'anion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{3-}$  des ions de type  $[\text{H}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{3-}$  (cf. chapitre V). Cette deuxième hypothèse serait d'ailleurs compatible avec la valeur du déplacement chimique de -19 ppm observée dans cet essai (cf. chapitre V). Le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  pourrait donc être majoritairement obtenu au cours des expériences de condensation du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  avec le polyanion monovacant  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Cette hypothèse implique la rupture d'une liaison azote-azote du même type que celle qui est constatée lors de la réaction de synthèse du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  à partir soit du dichlorhydrate d'hydrazine, soit du chlorhydrate de phényl-hydrazine (cf. chapitre V).

En mode positif, seul le signal à  $m/z$  242 des cations tétrabutylammonium est présent. Par conséquent, le signal observé à 7,38 ppm, par R.M.N. du proton dans l'acétonitrile, semble correspondre à une impureté purement organique qui n'a pas pu être éliminée au cours du processus de cristallisation par diffusion lente d'éther. Ce dernier point est d'ailleurs en accord avec la relative finesse (même si le signal est globalement mal résolu) de ce pic à 7,38 ppm par rapport à la largeur des signaux des cations tétrabutylammonium qui sont en interaction avec le centre rhénium (IV) ou rhénium (VI) paramagnétique.

Par conséquent, nous n'avons pas été en mesure d'incorporer la fonction hydrazido  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}^{3+}$  dans le polyanion monovacant de type Keggin  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Nous avons, au contraire, obtenu de façon majoritaire les polyoxométallates  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{5-}$  ou  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ . La présence de deux groupements phényles stériquement encombrants sur cette fonction hydrazido particulière est peut-être responsable de cette évolution de la fonction {rhénium-hydrazido}. Il faudrait alors envisager de tester la réaction avec une fonction {rhénium-hydrazido} moins encombrée telle que les fonctions  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2(\text{Ph})(\text{Me})\}^{3+}$  ou  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Me}_2\}^{3+}$ . Cependant, à notre connaissance, les complexes mononucléaires de rhénium  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{PhMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Me}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , nécessaires à une telle étude, n'ont pas été décrits à l'heure actuelle.

## IV) Introduction de la fonction diazénido $\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}$

### IV.1) Synthèse d'un dérivé mononucléaire de molybdène fonctionnalisé par un ligand diazénido

#### IV.1a) Mode opératoire

L'objectif est de synthétiser un composé monomère fonctionnalisé et dont les ligands ancillaires sont susceptibles de se décoordonner facilement en vue d'autoriser l'incorporation ultérieure de la fonction {molybdène-diazénido} dans la lacune d'un polyanion. Quelques composés de ce type ont déjà été décrits dans la littérature. Par exemple, les complexes  $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{Ar})(\text{dedtc})_3]$  où *dedtc* désigne le ligand diéthylthiocarbamate ( $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ ) sont connus [12]. Cependant, ces ligands diéthylthiocarbamate sont trop fortement coordinants et le dérivé obtenu est par-là même trop stable pour être réactif vis-à-vis de la lacune d'un polyoxométallate. Nous nous sommes alors intéressés à la synthèse de l'espèce  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2)(\text{acac})_3]$ . J. Li-Kao et al. et D. Carrillo [13] ont montré que la synthèse directe à partir du monomère  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{acac})_2]$  en milieu méthanol ou acétonitrile conduit à l'obtention du dérivé  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ar})_2(\text{acac})_2]$  mais pas au composé attendu  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ar})(\text{acac})_3]$ .

Nous avons alors cherché à obtenir un dérivé fonctionnalisé  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ar})(\text{acac})_3]$  par une autre voie. Les polyanions lacunaires à structure de Lindqvist, fonctionnalisés par un ligand diazénido,  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{ArN}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  [14], sont obtenus par dégradation basique contrôlée des polyoxométallates complets  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{Ar}\}]$  selon un processus analogue à celui qui transforme l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoNO}\}]$  en  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{ONMo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  [15]. Ces polyoxométallates lacunaires sont connus pour libérer des fragments  $\{\text{MoN}_2\text{Ar}\}$  lorsqu'ils sont solubilisés dans l'acétonitrile ou dans le D.M.F.. Nous avons donc solubilisé l'une de ces espèces lacunaires dans le D.M.F. en présence d'acétylacétonate de sodium et d'acétylacétone en vue de synthétiser le complexe  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ar})(\text{acac})_3]$  recherché. Plus précisément, nous avons testé cette réaction sur le polyanion à structure de Lindqvist fonctionnalisé par un ligand diazénido issu de la *p*-nitro-phényl-hydrazine. En effet, avec cette hydrazine particulière, C. Bustos et al. [16] obtiennent un des meilleurs rendements en dérivé complet  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{Ar}\}]$ .

#### IV.1b) Caractérisations

Après réaction, nous obtenons une solution rouge qui est mise à cristalliser par évaporation lente, ce qui conduit à l'obtention de deux fractions de cristaux. La première, qui est constituée de plaquettes claires, est identifiée, grâce à son spectre infrarouge, à un mélange d'isopolymolybdates. Quant à la seconde fraction de cristaux, son spectre infrarouge n'est analogue ni à ce mélange d'isopolymolybdates, ni à l'acétylacétonate de sodium, ni au complexe  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{acac})_2]$  (ce dernier étant susceptible de se former dans le milieu réactionnel car la dégradation du polyoxométallate monovacant  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{ArN}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  libère également des fragments  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$ ).

Les cristaux de cette deuxième fraction ont conduit à une étude cristallographique. Le système cristallin est monoclinique, le groupe d'espace C2/c. Les paramètres de maille sont  $a = 12,336 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,436 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,409 (4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,75 (3)^\circ$  et le volume  $V = 1244,7 (7) \text{ \AA}^3$ . L'unité asymétrique contient le motif acétate de sodium trihydrate, ce qui implique une rupture de liaison au niveau de l'acétylacétonate de sodium ou de l'acétylacétone, rupture de liaison qui est nécessairement catalysée par un composé molybdique.

Les atomes d'hydrogène ont été calculés. Aucune contrainte géométrique n'a été imposée. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour tous les atomes. L'affinement final des 76 paramètres variables à l'aide des 922 réflexions a ainsi conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,0651$  et  $R_w = 0,0736$ . En ce qui concerne la numérotation, l'atome de sodium porte le numéro Na(1) ; pour l'anion acétate, les atomes de carbone sont numérotés C(1) et C(2) et les atomes d'oxygène O(1) et O(2) ; les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont numérotées O(i), i allant de 3 à 6.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 7). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 7). Une représentation de l'espèce  $\text{NaO}_2\text{CCH}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  est donnée figure III.7.

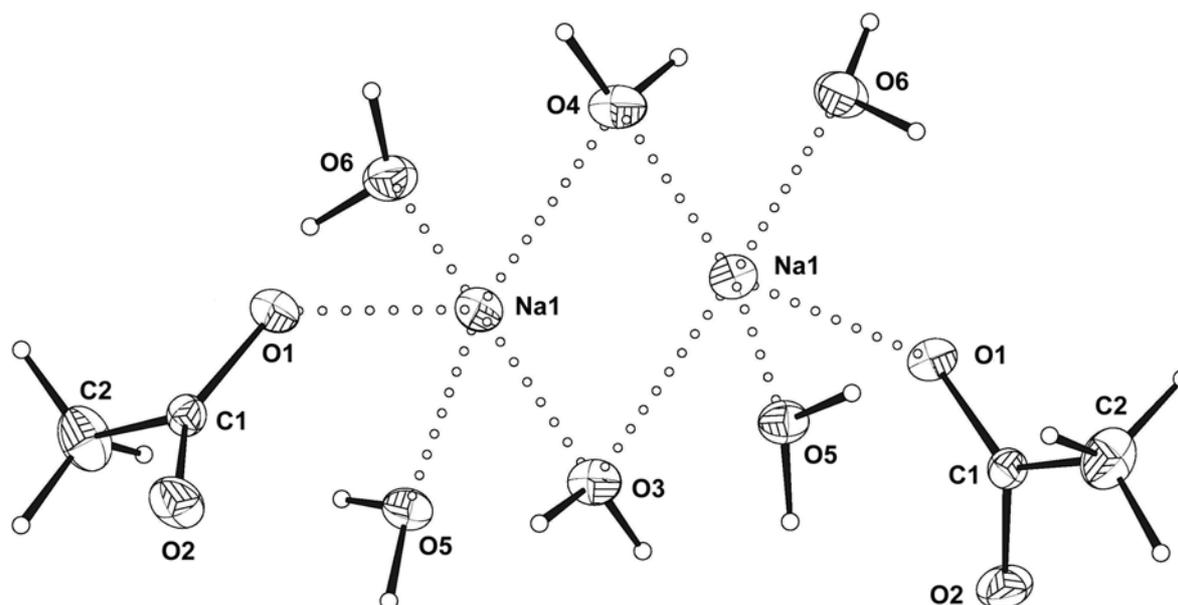


Figure III.7 : Vue CAMERON de la structure de l'acétate de sodium trihydrate

Par conséquent, nous n'avons pas été en mesure d'isoler le composé  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2)(\text{acac})_3]$  recherché en vue de la condensation avec le polyoxométallate lacunaire à structure de Keggin  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Nous avons cependant pu mettre en évidence une rupture de liaison carbone-carbone au niveau du fragment acétylacétonate catalysée par un atome de molybdène.

#### **IV.2) Expériences de condensation d'un composé monolacunaire de type Keggin avec des fragments issus de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{pO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$**

Comme nous venons de l'expliquer, la dégradation du dérivé à structure de Lindqvist  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{pO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  dans l'acétonitrile ou dans le D.M.F. libère des fragments  $\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}$  dans le milieu réactionnel. Une deuxième stratégie visant à l'obtention du polyanion fonctionnalisé à structure de Keggin  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{4-}$  est alors d'ajouter dans le milieu réactionnel un composé monovacant de type Keggin susceptible de capter ces fragments. Cette méthode a d'ores et déjà été validée en ce qui concerne les dérivés renfermant un ligand nitrosyle. Ainsi, le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoNO}\}]^{4-}$  a été synthétisé par mise en réaction du polyoxométallate lacunaire de type Lindqvist  $[\{\text{ONMo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]^{2-}$  avec une espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  à structure de Keggin, générée in situ [17].

#### IV.2a) Synthèse du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}]

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe IV.1a, le composé lacunaire fonctionnalisé à structure de Lindqvist s'obtient par dégradation basique contrôlée du polyanion complet correspondant [14]. En ce qui nous concerne, nous avons synthétisé cette espèce hexamolybdique en adaptant le mode opératoire général décrit [16] et ce en vue d'augmenter légèrement le rendement de la réaction de 75 % à 83 %. Nous avons ainsi doublé la concentration de la solution de synthèse et allongé le temps de reflux de 30 minutes à 3 heures. L'addition contrôlée d'une solution de soude méthanolique à une solution du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}] dans le méthanol conduit, après chauffage au reflux pendant 1 heure, au polyoxométallate lacunaire recherché avec un rendement de 71 %.

#### IV.2b) Expérience de condensation à température ambiante

##### IV.2b α) Mode opératoire

Pour cet essai, nous nous sommes placés dans des conditions analogues à celles mises au point pour la synthèse du polyanion fonctionnalisé par un ligand nitrure [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]<sup>4-</sup> que nous détaillerons au chapitre V. Après une nuit d'agitation dans l'acétonitrile, la solution équimolaire des polyanions [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}] en présence d'un large excès de triéthylamine passe du rouge bordeaux au violet. Par cristallisation par diffusion lente d'éther, au moins trois types cristaux sont obtenus à partir de cette solution mère : (i) des cristaux en forme de plaquettes et parallélépipèdes rouges, (ii) d'autres en forme d'aiguilles bleues et (iii) les derniers « en échelle » violets.

##### IV.2b β) Etude cristallographique des cristaux en forme de plaquettes et de parallélépipèdes rouges

Un monocristal de ce type a été étudié par diffraction des rayons X. Cette méthode de caractérisation montre qu'il s'agit du polyanion à structure de Lindqvist fonctionnalisé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]. Le système cristallin est orthorhombique, le groupe d'espace Pmcn. Les paramètres de maille sont a = 16,953 (7) Å, b = 17,913 (5) Å, c = 23,943 (7) Å et le volume V = 7271 (4) Å<sup>3</sup>. L'unité asymétrique contient un demi anion et

un cation tétrabutylammonium et demi. Ce demi anion et le demi cation tétrabutylammonium sont placés sur un plan miroir. Un premier enregistrement a été réalisé entre 1 et 20°. Il a ensuite été poursuivi entre 20 et 25° mais le nombre de taches de diffraction entre 20 et 25° est insuffisant pour améliorer les données de façon significative. Par conséquent, pour le cation tétrabutylammonium situé dans le plan de symétrie, seuls l'atome d'azote et les quatre premiers atomes de carbone sont visibles.

Dans le cas présent, l'angle Mo(4)-N(1)-N(2) vaut 175,2 (20)°. La fonction {molybdène-diazénido} est donc linéaire et associée au ligand diazénido  $\text{ArN}_2^+$ . Le molybdène est alors au degré d'oxydation +II.

Des réflexions de référence ont été périodiquement testées pour un contrôle d'intensité et d'orientation. Une chute d'intensité inférieure à 1 % a ainsi été observée. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été recherchés. Des contraintes géométriques sur les distances et sur les angles du groupement nitro et du cation tétrabutylammonium situé hors du plan de symétrie ont été imposées. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour tous les atomes du squelette  $\{\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}$ . L'affinement final des 233 paramètres variables à l'aide de 2044 réflexions a ainsi conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,0751$  et  $R_w = 0,0878$ . En ce qui concerne la numérotation, les atomes de carbone du ligand diazénido sont numérotés de C(1) à C(6) et ses atomes d'azote N(1) et N(2) ; l'atome d'azote du groupe nitro porte le numéro N(3) et ses atomes d'oxygène O(1) et O(2) ; les atomes de molybdène sont numérotés Mo(i) i allant de 1 à 4 ; l'atome d'oxygène terminal lié à l'atome de molybdène Mo(i) porte le numéro O(i0) ; l'atome d'oxygène pontant entre les atomes Mo(i) et Mo(j) est numéroté O(ij) et l'atome d'oxygène central O(123).

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 8). Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 8). Une représentation de l'anion  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{3-}$  est donnée figure III.8.

Figure III.8 : Vue CAMERON de la structure du polyanion  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{3-}$

Signalons pour terminer que l'obtention du polyoxométallate complet et fonctionnalisé à structure de Lindqvist  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$  n'est pas surprenante ici. En effet, les fragments libérés lors de la solubilisation du composé monolacunaire correspondant dans l'acétonitrile peuvent se recombinaient certes avec un polyanion monovacant à structure de Keggin pour conduire au dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{4-}$  recherché mais également entre eux redonnant ainsi l'espèce complète de type Lindqvist.

#### *IV.2b $\gamma$ ) Spectroscopie infrarouge des cristaux en forme d'aiguilles bleues*

Le spectre infrarouge de ces cristaux a été enregistré sous forme de pastille de bromure de potassium. Il présente notamment deux bandes : l'une à  $972\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration des liaisons tungstène-oxygène terminal et l'autre à  $810\text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons tungstène-oxygène pontant. Ces bandes sont attribuables au polyanion tungstique à structure de Lindqvist  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$  dont la couleur est toutefois inhabituelle.

*IV.2b δ) Spectroscopies infrarouge et R.M.N.  $^1\text{H}$  des cristaux en « échelles » violets*

Pour ces cristaux, le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques d'une espèce à structure de Keggin et des bandes attribuables à la fonction {molybdène-diazénido}, de très faible intensité toutefois. La R.M.N. du proton indique un caractère diamagnétique majoritaire. En effet, les signaux des cations tétrabutylammonium sont bien résolus. La R.M.N. du proton témoigne également de la non-observabilité de protons aromatiques : la fonction diazénido n'est donc pas présente dans les proportions attendues et il ne peut s'agir du dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{4-}$ . Par conséquent, ces cristaux sont vraisemblablement constitués d'un polyoxométallate de type Keggin et contaminés en surface par un composé renfermant la fonction {molybdène-diazénido}. Il pourrait s'agir du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$ . De plus, la couleur violette de ces cristaux semble être révélatrice de la présence de dérivés réduits. Compte tenu des difficultés que pose le tri manuel des cristaux, il n'est pas envisageable de séparer une quantité suffisamment importante de ces cristaux « en échelle » violets pour pouvoir enregistrer les spectres de R.M.N. du phosphore 31.

*IV.2b ε) Spectroscopie R.M.N.  $^{31}\text{P}$  du mélange de cristaux*

Cette technique d'analyse, mise en œuvre sur une solution de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, laisse apparaître des signaux fins (ce qui confirme le caractère diamagnétique des espèces majoritaires obtenues) entre -8 et -9 ppm. Ces pics sont à rapprocher de ceux observés dans la même gamme de déplacement chimique lors de la caractérisation de la solution mère par R.M.N. du phosphore 31. Cette zone de déplacement chimique correspond à la région des composés  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ . Cependant, nous n'avons pas cherché à caractériser plus avant ces composés.

Signalons qu'au niveau du mélange de cristaux, l'existence d'une très faible quantité du dérivé réduit  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ne peut être exclue. En effet, le spectre de R.M.N. du phosphore 31 précédent montre un signal large d'intensité faible à -11 ppm, ce pic ne pouvant pas être observé sur le spectre de la solution mère compte tenu du faible nombre de *scans* utilisé dans ce deuxième cas.

#### IV.2c) Expérience au reflux de l'acétonitrile

Pour favoriser la formation d'un produit unique, nous avons décidé d'activer la réaction en chauffant au reflux pendant 1 heure. La R.M.N. du phosphore 31 a été enregistrée sur la solution mère violette ainsi obtenue dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Nous observons deux signaux : le premier, fin et d'intensité relative 38 %, se situe à -8 ppm c'est-à-dire, une fois encore, dans la région des polyanions trilacunaires à structure de Keggin de type  $[PW_9O_{34}]^{9-}$  ; le second, large et d'intensité relative 62 %, est à -11 ppm c'est-à-dire au même déplacement chimique que l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$ .

La cristallisation de la solution mère par diffusion lente d'éther conduit à un mélange de cristaux constitués notamment d'hexagones violets. L'affinement de la maille des cristaux en forme d'hexagones indique que le système cristallin est rhomboédrique. Lorsque la maille est indexée en hexagonal, les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 25,148 (7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,393 (4) \text{ \AA}$  et  $V = 8431 (4) \text{ \AA}^3$  ; ceux obtenus pour le dérivé réduit  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$  dans les mêmes conditions sont  $a = 25,16 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,42 (2) \text{ \AA}$  et  $V = 8450 (20) \text{ \AA}^3$ . Cette analogie cristallographique s'ajoute aux données de R.M.N. du phosphore 31 concernant la solution mère et au spectre infrarouge, ce qui nous permet de déduire que les cristaux en forme d'hexagones violets sont constitués du dérivé réduit  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$ . L'étude cristallographique n'a donc pas été poursuivie par l'enregistrement complet de la structure.

Ce mélange de cristaux a été repris dans l'acétonitrile et recristallisé par évaporation lente du solvant. Après élimination d'une poudre blanche soluble dans l'eau, des cristaux de deux couleurs différentes se déposent : (i) les premiers sont légèrement bleutés et (ii) la couleur des autres va du vieux-rose au violet. Les cristaux bleutés possèdent un spectre infrarouge qui les identifie à l'hexatungstate  $[(n-Bu)_4N]_2[W_6O_{19}]$ , ici encore avec une couleur surprenante. Les spectres infrarouge et R.M.N. du phosphore 31 (caractérisé par un signal large à -11 ppm dans l'acétonitrile deutéré) des cristaux dont la couleur varie du vieux-rose au violet indiquent qu'ils sont constitués du dérivé réduit  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V O\}]$ . De plus, le spectre de R.M.N. du proton de ces derniers cristaux ne comporte aucun pic dans la région des protons aromatiques, ce qui confirme également l'absence de fonctionnalisation.

#### IV.2d) Expérience en présence d'un excès du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]

##### IV.2d α) Mode opératoire

Nous venons de constater que le chauffage à reflux favorise la formation de dérivés réduits. Le dernier essai que nous effectuerons sera donc réalisé à température ambiante. De plus, la formation de l'hexatungstate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] témoigne d'une dégradation de la structure de Keggin. Celle-ci est peut-être reliée à la trop forte basicité du milieu réactionnel. Dans cet essai, nous allons ainsi diminuer la quantité de triéthylamine en passant de vingt-huit à cinq équivalents par rapport au polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]. Enfin, le premier essai, réalisé à température ambiante nous a conduit à l'obtention du dérivé fonctionnalisé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}] provenant de la recondensation des fragments issus du polyanion lacunaire fonctionnalisé. Ceci semble indiquer que la proportion du polyoxométallate à structure de Keggin par rapport à celui à structure de Lindqvist n'est pas suffisamment importante pour que les fragments obtenus par dégradation dans l'acétonitrile de l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}] s'incorporent dans la lacune du polyanion de type Keggin. Cet essai a donc été réalisé avec un rapport composé à structure de Keggin/espèce de type Lindqvist de 3/1.

Après une nuit d'agitation et cristallisation de la solution mère violette par diffusion lente d'éther, nous obtenons, une fois encore, un mélange de cristaux : (i) des cristaux en forme de plaquettes ou de parallélépipèdes à face losange vieux rose et majoritaires, (ii) d'autres en forme d'aiguilles bleues et (iii) les derniers en « échelles » violets.

##### IV.2d β) Spectroscopies infrarouge, R.M.N. <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P et étude cristallographique des cristaux en forme de plaquettes ou de parallélépipèdes à face losange vieux rose

Le spectre infrarouge est compatible soit avec un polyanion de type Keggin contaminé par l'hexamolybdate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}], soit avec le composé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]<sup>4-</sup> recherché. Les bandes du groupement diazénido sont toutefois d'intensité extrêmement faible. Par R.M.N. du proton, nous constatons que les signaux des cations tétrabutylammonium sont élargis. Ceci révèle le paramagnétisme de l'espèce constitutive. La R.M.N. du proton montre également l'absence de protons aromatiques. La fonction diazénido ne semble donc pas exister au niveau du composé cristallisé : il ne peut alors pas s'agir du dérivé recherché [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]<sup>4-</sup>. La R.M.N. du phosphore <sup>31</sup>P confirme cette absence de fonctionnalisation puisqu'elle indique, par un pic large à

-11 ppm dans l'acétonitrile deutéré, que ces cristaux sont ceux du dérivé réduit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , sans doute contaminés par une très faible fraction du produit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$ . Cette impureté mineure justifie l'observation de quelques bandes attribuables au ligand diazénido en spectroscopie infrarouge tout en étant trop peu concentrée pour conduire à l'observation de protons aromatiques par R.M.N. du proton.

De plus, la nature de ces cristaux est confirmée par l'analogie entre la maille obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal et celle du dérivé réduit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Dans ce cas, nous avons tout de même essayé d'obtenir la structure cristallographique du composé en limitant l'enregistrement à une couronne à  $16^\circ$ . Le système cristallin est rhomboédrique, le groupe d'espace  $R\bar{3}$ . Les paramètres de maille lorsque celle-ci est indexée en hexagonal sont  $a = 24,804 (40) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,217 (6) \text{ \AA}$  et le volume  $V = 8108 (20) \text{ \AA}^3$ . Les deux atomes métalliques contenus dans l'unité asymétrique conduiraient à une espèce du type  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  mais, compte tenu de la limitation de l'enregistrement à une couronne, la résolution complète de la structure n'a pu être menée à bien.

#### *IV.2d γ) Spectroscopie infrarouge des cristaux en forme d'aiguilles bleues*

Le spectre obtenu est révélateur de la cristallisation de l'hexatungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$  sous forme d'aiguilles bleues, couleur une fois encore étonnante pour ce composé.

#### *IV.2d δ) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$ du mélange de cristaux*

Dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, le spectre de R.M.N. du phosphore 31 présente, tout d'abord, un premier singulet large d'intensité relative 93 % dans la zone de déplacement chimique du dérivé réduit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$  à -11 ppm. Le second signal constitutif de ce spectre est attribué à l'espèce complète  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  puisqu'il est fin et situé à -14,09 ppm. La formation de ce dernier composé semble liée au fait que nous utilisons moins de triéthylamine dans ce nouvel essai. En effet, une diminution locale du pH est connue pour transformer le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  en le dodécitungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ .

La recristallisation fractionnée de ce mélange de cristaux, par évaporation lente d'une solution d'acétonitrile, nous a permis d'obtenir des cristaux violets du dérivé réduit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Ce dernier a été identifié par ses spectres (i) infrarouge, (ii) R.M.N. du phosphore 31 qui présente un singulet vers -11 ppm dans l'acétonitrile deutéré et (iii) R.M.N. du proton qui se caractérise par l'absence de signaux dans la région des protons aromatiques.

La synthèse du polyanion de type Keggin fonctionnalisé par un ligand diazénido  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{4-}$  pose donc des difficultés. Tout d'abord, la formation d'hexatungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$  est caractéristique d'une dégradation de la structure de Keggin et semble indiquer que la quantité de triéthylamine que nous avons introduite est trop importante. Cependant, dans la troisième expérience alors même que nous avons diminué la proportion de base ajoutée, nous observons à la fois la formation d'hexatungstate et du dodécaturungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . Habituellement, la formation de ce dernier est plutôt caractéristique d'une acidité trop importante au niveau du milieu réactionnel. Ainsi, la quantité de triéthylamine ne semble pas être le seul facteur qui influence la formation de l'hexatungstate. Signalons que des difficultés analogues ont été rencontrées par A. Proust dans sa thèse [18] lors d'essais de synthèse du polyoxométallate de type Keggin fonctionnalisé par le ligand nitrosyle  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoNO}\}]^{4-}$  à partir des polyanions lacunaires  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{\text{ONMo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  en l'absence de triéthylamine. Dans ce cas, seules les espèces complètes homonucléaires  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoNO}\}]$  sont obtenues. Pour terminer, nous souhaitons ajouter qu'aucun des signaux non attribués en R.M.N. du phosphore 31 ne peut être attribué au dérivé recherché  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]^{4-}$ . Comme cela a été effectivement discuté aux paragraphes I.1b  $\epsilon$  et I.2b  $\delta$ , les singulets observés entre -8 et -9 ppm ne correspondent pas à la zone de déplacements chimiques attendue pour ce composé fonctionnalisé.

## Conclusion

L'incorporation d'une fonction {métal-diazénido} ou {rhénium-hydrazido} intacte dans la lacune d'un polyoxométallate à structure de Keggin pose de nombreuses difficultés. Ceci semble vérifié lorsque le métal est aussi bien du rhénium que du molybdène et quand le ligand dérive d'une hydrazine simple ou d'une aroylhydrazine. Ce type de réactions nécessite un complexe monomère fonctionnalisé et contenant de bons groupes partants. Se pose alors le problème du choix ou de la disponibilité des bons précurseurs. Ainsi, l'absence d'incorporation de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}_2\text{Ph}_2\}^{3+}$  est surprenante puisque le dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  est isoélectronique du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  qui conduit au polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  avec de bons rendements comme nous l'avons décrit au chapitre I. Le choix du monomère de départ ne semble donc pas pouvoir être guidé uniquement par la répartition des électrons sur le métal. De plus, en ce qui concerne les ligands diazénido, les complexes adéquats sont peu nombreux dans le cas du rhénium, voire inexistantes et difficilement accessibles pour ce qui est du molybdène. Par conséquent, en vue d'introduire la fonction {molybdène-diazénido}, nous avons dû tester une autre stratégie de fonctionnalisation qui consiste à libérer in situ des fragments fonctionnalisés susceptibles de se condenser avec la lacune d'un polyanion de type Keggin.

En outre, les différentes études réalisées dans ce chapitre nécessitent une investigation de la chimie de coordination du rhénium pour la synthèse et la caractérisation des précurseurs. Nous avons notamment pu obtenir la structure cristallographique des complexes  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  qui ne sont, à l'heure actuelle, pas décrites. Nous avons également diversifié les méthodes de caractérisation des dérivés mononucléaires renfermant les fonctions  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{Cl}$ ).

Enfin, les ligands diazénido et hydrazido sont connus pour être peu sensibles à l'hydrolyse. Cependant, dans le cas où du rhénium et du molybdène ont été incorporés, nous avons finalement conclu à la perte de la fonction diazénido ou hydrazido au cours de la réaction de condensation. Ce sont ainsi les polyoxométallates  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  (à partir des complexes contenant les fonctions  $\{\text{ReN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{pX}\}$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{Cl}$ ),  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}\}]^{5-}$  ou  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  (avec les monomères  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pCl})]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ) et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  qui ont été obtenus. L'obtention de ces composés remet donc en question le maintien de l'intégrité de la fonction {métal-ligand} utilisée dans les conditions de la réaction. Nous remarquons, pour

finir, que le degré d'oxydation du rhénium dans les espèces complètes à structure de Keggin obtenues est étonnant et que leur mécanisme de formation reste à approfondir.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178 - 180, 1501.  
b) E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.*, **1998**, 273.
- [2] T. Nicholson, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1988**, 7, 171.
- [3] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 13, 339.
- [4] V. Artero, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2000**.
- [5] J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, V. D. Gupta, *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.*, **1973**, (A), 2631.
- [6] G. Struve, *J. für Praktische Chemie*, **1834**, 295.
- [7] M. T. A. R. S. da Costa, J. R. Dilworth, M. T. Duarte, J. J. R. Fraústo da Silva, A. M. Galvão, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2405.
- [8] M. T. A. Ribero, A. J. L. Pombeiro, J. R. Dilworth, Y. Zheng, J. R. Miller, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 211, 131.
- [9] T. Nicholson, P. Lombardi, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1987**, Vol. 6, n°7, 1577.
- [10] J. R. Dilworth, P. Jobanputra, J. R. Miller, S. J. Parrott, Q. Chen, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1993**, 5, 513.
- [11] a) A.-M. Lebuis, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **1993**, 71, 441.  
b) J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4019.
- [12] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, C59, 73.
- [13] a) J. Li-Kao, C. Bustos, D. Carrillo, F. Robert, P. Gouzerh, *Trans. Met. Chem.*, **1993**, 18, 265.  
b) D. Carrillo, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **2000**, Série IIc 3, 175.
- [14] C. Bustos, communication personnelle.
- [15] P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1363.
- [16] C. Bustos, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, J. Vaissermann, A. Proust, P. Gouzerh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2757.
- [17] A. Proust, M. Fournier, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 215, 61.
- [18] A. Proust, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **1992**.

## Partie expérimentale

### Synthèse de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})]$

On chauffe à reflux pendant 30 min sous atmosphère d'azote 1 g (1,20 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , 1 g (7,34 mmol, 6,1 équivalents) de benzoyl-hydrazine, 1 g (3,81 mmol, 3,2 équivalents) de triphénylphosphine, 7,5 mL d'acide chlorhydrique 1 mol.L<sup>-1</sup> en solution dans l'éthanol et 25 mL de dichlorométhane distillé. Le précipité vert pâle ainsi obtenu est lavé au méthanol et séché à l'air pendant une nuit. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 318$  (f) ; 518 (F) ; 693 (F) ; 746 (m) ; 999 (f) ; 1025 (f) ; 1067 (f) ; 1094 (F) ; 1164 (F) ; 1184 (f) ; 1434 (F) ; 1461 (f) ; 1483 (m) ; 3057 (f). Maille : triclinique P  $\bar{1}$ . Paramètres de maille (Å) : a = 12,484 (6) ; b = 12,616 (3) ; c = 16,066 (2) ; (°)  $\alpha = 103,66$  (1) ;  $\beta = 107,67$  (3) ;  $\gamma = 113,67$  (3) ; (Å<sup>3</sup>) V = 2239 (1).

### Synthèse de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$

$[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_5)]$  est dissout dans le minimum de benzène. A cette solution, on ajoute, en chauffant doucement, de l'acétonitrile jusqu'à obtention d'une solution rouge marron. Les solvants sont alors évaporés à l'évaporateur rotatif. On obtient une huile qui est dissoute dans le minimum de dichlorométhane et la solution ainsi obtenue est surmontée d'éther. Des cristaux bruns se forment en un jour. 531 mg (0,55 mmol) ont été recueillis, ce qui correspond à un rendement de 46,2 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 279$  (f) ; 519 (F) ; 636 (f) ; 694 (F) ; 747 (m) ; 843 (f) ; 1018 (F) ; 1046 (F) ; 1073 (f) ; 1093 (m) ; 1169 (m) ; 1231 (F) ; 1309 (f) ; 1434 (m) ; 1483 (m) ; 1507 (m) ; 1576 (f) ; 1636 (m) ; 3057 (m). R.M.N. <sup>1</sup>H (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ppm) :  $\delta = 2,08$  (s, I = 3, CH<sub>3</sub>CN) ; 7,32 ; 7,85 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> de PPh<sub>3</sub>) ; 7,5 (N<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ppm) :  $\delta = -2,52$  (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 0,1 mL CD<sub>3</sub>CN/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN, 25 °C, ppm) :  $\delta = -1,93$  (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 0,1 mL CDCl<sub>3</sub>/0,2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, ppm) :  $\delta = -2,51$  (s). Maille : monoclinique P2<sub>1</sub>/C. Paramètres de maille (Å) : a = 12,094 (4) ; b = 25,17 (1) ; c = 17,051 (5) ; (°)  $\beta = 107,67$  (3) ; (Å<sup>3</sup>) V = 4946 (3).

### Mise en évidence de l'instabilité de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ dans un mélange benzène/acétonitrile de proportions 0/1 ou 1/3

Dans 5 mL d'acétonitrile ou dans un mélange constitué de 1,25 mL de benzène et de 3,75 mL d'acétonitrile, on solubilise 48 mg (0,05 mmol) de  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ . Dans le premier cas, après 5 min d'agitation, un produit marron précipite. On le filtre sur fritté. Dans le second cas, après 5 min d'agitation, on évapore à sec à l'évaporateur rotatif.

### Réactions de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$ avec un composé à structure de Keggin monovacant dans le dichlorométhane

Tous les essais sont réalisés à partir de 96 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  et de 10 à 20 mL de dichlorométhane distillé. Les quantités des autres réactifs sont présentées dans le tableau III.a.

Expérience	Polyanion	Base	Réactif supplémentaire	Température
1a	365 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$	0,1 mL (0,1 mmol, 1 éq) de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{OH}$	–	Ambiante
1b	416 mg (0,1 mmol, 1 eq) de $[\text{HNaPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$	–		Reflux
2	365 mg (0,1 mmol, 1 éq) de $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$	0,1 mL (0,1 mmol, 1 éq) de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{OH}$	39+74 mg (0,2+0,38 mmol, 2+3,8 éq) de $\text{AgBF}_4$	Ambiante
3a			51 mg (0,2 mmol, 2 éq) de $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$	
3b				

Tableau III.a : Conditions de réaction du dérivé  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  avec un polyoxométallate lacunaire dans le dichlorométhane

En ce qui concerne les réactions dont le polyanion de départ est  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , celui-ci est solubilisé dans 10 mL d'acétonitrile distillé. A la

solution obtenue, on ajoute l'hydroxyde de tétrabutylammonium afin de préparer in situ  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . La solution est alors évaporée à sec sous pression réduite. Pour ce qui est des expériences 2,  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})]$  et le sel d'argent sont introduits dans 10 mL de dichlorométhane distillé. Après agitation, le filtrat obtenu est ajouté soit à  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  solide dans le cas du tétrafluoroborate d'argent, soit à une suspension de ce polyoxométallate dans 10 mL de dichlorométhane distillé pour la réaction avec le triflate d'argent.

### Synthèse du chlorure de *p*-méthoxy-benzoyl-hydrazinium

On solubilise 0,5 g (3 mmol, 1 équivalent) de *p*-méthoxy-benzoyl-hydrazine finement broyée dans un mélange de 25 mL d'éther et de 25 mL d'éthanol. On ajoute 1,5 mL (3 mmol, 1 équivalent) d'une solution à 2 mol.L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique dans l'éther. La précipitation du chlorure d'hydrazinium recherché est induite par abaissement de la température à 0°C et par addition de 50 mL d'éther. Par filtration sur fritté, on recueille 0,35 g (1,72 mmol) de chlorure d'hydrazinium, ce qui correspond à un rendement de 57,4 %.

### Synthèse de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pOMe})]$

On introduit 0,43 g (0,521 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , 0,51 g (2,52 mmol, 4,83 équivalents) de chlorure de *p*-méthoxy-benzoyl-hydrazinium, 0,44 g (1,67 mmol, 3,2 équivalents) de triphénylphosphine et 50 mL d'éthanol sous atmosphère d'azote. On chauffe à reflux pendant 10 min la suspension obtenue. Par filtration sur fritté et séchage sous succion, on récupère 0,29 g (0,307 mmol) d'un solide vert émeraude, ce qui correspond à un rendement de 58,9 %. I.R. (Nujol ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 694$  (m) ; 706 (f) ; 735 (f) ; 747 (m) ; 754 (f) ; 842 (f) ; 999 (f) ; 1009 (f) ; 1036 (m) ; 1084 (f) ; 1097 (m) ; 1152 (F) ; 1176 (f) ; 1257 (m) ; 1308 (f) ; 1377 (F) ; 1457 (F) ; 1604 (m).

### Synthèse du chlorure de *p*-chloro-benzoyl-hydrazinium

On solubilise 0,5 g (2,93 mmol, 1 équivalent) de *p*-chloro-benzoyl-hydrazine dans un mélange de 25 mL d'éther et de 25 mL d'éthanol. On ajoute 1,47 mL (2,93 mmol, 1 équivalent) d'une solution à 2 mol.L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique dans l'éther. Le chlorure d'hydrazinium recherché précipite. Par filtration sur fritté suivie d'un lavage avec 50 mL d'éther et séchage sous succion, on obtient 0,54 g (2,61 mmol) de chlorure d'hydrazinium, ce qui correspond à un rendement de 89,0 %.

### Synthèse de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pCl})]$

On introduit 0,45 g (0,54 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , 0,54 g (2,61 mmol, 4,83 équivalents) de chlorure de *p*-chloro-benzoyl-hydrazinium, 0,45 g (1,73 mmol, 3,2 équivalents) de triphénylphosphine et 50 mL d'éthanol sous atmosphère d'azote. On chauffe à reflux pendant 30 min la suspension obtenue. Par filtration sur fritté et séchage sous succion, on recueille 0,42 g (0,44 mmol) d'un solide vert émeraude, ce qui correspond à un rendement de 81,9 %. I.R. (Nujol ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 692$  (m) ; 706 (f) ; 741 (m) ; 747 (f) ; 839 (f) ; 1014 (m) ; 1093 (m) ; 1108 (m) ; 1156 (m) ; 1179 (m) ; 1262 (f) ; 1377 (F) ; 1404 (m) ; 1435 (F) ; 1462 (F) ; 1595 (f). I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 323$  (m) ; 415 (f) ; 455 (f) ; 495 (m) ; 508 (m) ; 519 (F) ; 556 (f) ; 618 (f) ; 692 (F) ; 707 (m) ; 741 (m) ; 746 (m) ; 805 (f) ; 839 (f) ; 915 (f) ; 969 (f) ; 998 (f) ; 1014 (f) ; 1029 (f) ; 1073 (f) ; 1094 (F) ; 1108 (f) ; 1158 (F) ; 1181 (m) ; 1261 (f) ; 1276 (f) ; 1313 (f) ; 1335 (f) ; 1405 (f) ; 1435 (F) ; 1447 (f) ; 1483 (m) ; 1573 (f) ; 1595 (f) ; 3056 (f). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm) :  $\delta = -2,05$  (s). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm) :  $\delta = -1,91$  (s).

### Réactions de $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{pX})]$ (X = OMe, Cl) avec $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

Dans tous les cas, 365 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  ont été mis à réagir avec les différents réactifs indiqués dans le tableau III.b.

Expérience	Complexe	Base	Solvant	Température
1	94 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pOMe)]	0,2 mL (1,4 mmol, 14 éq) de NEt <sub>3</sub>	10 mL de ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Ambiante
2a		0,4 mL (2,8 mmol, 28 éq) de NEt <sub>3</sub>	10 mL de CH <sub>3</sub> CN	
2b		0,2 mL (1,4 mmol, 14 éq) de NEt <sub>3</sub>	10 mL de ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Reflux
3		95 mg (0,1 mmol, 1 éq) de [ReCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pCl)]	0,3 mL (0,3 mmol, 3 éq) de LiOMe dans MeOH	
4				

Tableau III.b : Réactivité des dérivés [ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pX)] (X = OMe, Cl) vis-à-vis du composé lacunaire [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]

Selon les essais, différentes méthodes de traitement, déjà explicitées dans la discussion, ont été appliquées.

### Synthèse de [ReCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]

On introduit 2 g (2,4 mmol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et 1 g (3,8 mmol, 1,6 équivalent) de triphénylphosphine sous atmosphère d'argon. On ajoute 10 mL de méthanol distillé et 2 mL (20,3 mmol, 8,5 équivalents) de phényl-hydrazine. On chauffe à reflux pendant 2 h. Le précipité orange obtenu est filtré, lavé avec deux fois 10 mL d'un mélange méthanol/éther = 1/1 en volume et avec deux fois 10 mL de dichlorométhane. Il est ensuite séché sous pression réduite pendant plusieurs jours. On récupère 1,65 g (1,73 mmol) de [ReCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>], ce qui correspond à un rendement de 71,9 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 420$  (f) ; 447 (f) ; 517 (F) ; 582 (f) ; 618 (f) ; 692 (F) ; 708 (m) ; 743 (m) ; 802 (f) ; 910 (f) ; 956 (f) ; 998 (f) ; 1028 (f) ; 1071 (f) ; 1097 (m) ; 1145 (f) ; 1184 (f) ; 1386 (m) ; 1434 (F) ; 1471 (F) ; 1507 (F) ; 1548 (F) ; 1603 (f) ; 3055 (f). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ppm) :  $\delta = 18,10$  (s, I = 28 %) ; 15,13 (s, I = 72 %).

### Synthèse de $[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$

A une suspension agitée de 1 g (1,05 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{ReCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]$  dans 5 mL de dichlorométhane distillé, on ajoute 8,4 mL d'une solution à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de dibrome dans le dichlorométhane distillé. Après 15 min, la solution vert foncé est évaporée à sec sous pression réduite. On ajoute du méthanol distillé. Le solide vert résiduel est lavé avec un mélange méthanol/éther = 1/1 en volume et séché sous pression réduite. On obtient 1,097 g (0,945 mmol) de  $[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$ , ce qui correspond à un rendement de 90,0 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 421 (f) ; 457 (f) ; 494 (m) ; 509 (m) ; 521 (F) ; 563 (m) ; 583 (f) ; 608 (f) ; 677 (m) ; 693 (F) ; 745 (F) ; 798 (f) ; 911 (f) ; 999 (m) ; 1025 (f) ; 1071 (f) ; 1090 (m) ; 1160 (f) ; 1187 (f) ; 1287 (f) ; 1307 (f) ; 1434 (f) ; 1453 (f) ; 1479 (F) ; 1573 (m) ; 1582 (f) ; 1754 (f) ; 3057 (f). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ppm) :  $\delta$  = -0,39 (s, I = 14 %) ; -4,91 (s, I = 72 %) ; -9,47 (s, I = 14 %).

### Synthèse de $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$

Une suspension de 750 mg (0,646 mmol) de  $[\text{ReBr}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$  dans 38 mL de T.H.F. distillé est agitée sous atmosphère d'argon. Après quatre jours, il reste du précipité. On ajoute 37 mL de T.H.F. distillé. Trois jours d'agitation supplémentaires conduisent à une solution vert foncée qui est concentrée sous pression réduite. On obtient un solide cristallin vert. Il est filtré, lavé au pentane et séché sous pression réduite. On recueille 424 mg (0,402 mmol) de  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$ , ce qui correspond à un rendement hypothétique de 62,2 % en  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$  pur. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 276 (m) ; 302 (f) ; 324 (f) ; 428 (f) ; 444 (f) ; 456 (f) ; 493 (m) ; 518 (F) ; 587 (f) ; 615 (f) ; 692 (F) ; 743 (m) ; 752 (m) ; 908 (f) ; 999 (m) ; 1028 (f) ; 1068 (m) ; 1090 (m) ; 1156 (f) ; 1186 (f) ; 1289 (f) ; 1435 (F) ; 1483 (m) ; 1507 (f) ; 1541 (f) ; 1577 (m) ; 1704 (F) ; 3057 (f).

### Réaction de $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$ avec $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

On introduit 53 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{Ph})]$  et 183 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 5 mL d'acétonitrile distillé puis 0,02 mL (0,15 mmol, 3 équivalents) de triéthylamine. On chauffe à reflux pendant 1 h. On obtient une suspension orange.

### Synthèse de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

On introduit 0,4 g (0,48 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et 0,5 g (2,27 mmol, 4,73 équivalents), 0,6 g (2,72 mmol, 5,66 équivalents) ou 1 g (4,52 mmol, 9,4 équivalents) de chlorure de N,N-diphényl-hydrazinium sous atmosphère d'argon. On chauffe à reflux dans 40 mL de méthanol distillé pendant 2, 3, 4 ou 5 heures. Le solide marron obtenu est filtré sur fritté puis lavé à l'éther. On récupère 210 mg (0,210 mmol) de solide marron, ce qui correspond à un rendement hypothétique de 43,8 % en  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  pur. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 294$  (m) ; 315 (f) ; 341 (f) ; 452 (f) ; 508 (m) ; 520 (F) ; 542 (f) ; 618 (f) ; 647 (f) ; 691 (F) ; 706 (m) ; 744 (m) ; 803 (f) ; 908 (f) ; 998 (f) ; 1028 (f) ; 1096 (m) ; 1158 (f) ; 1186 (f) ; 1262 (f) ; 1413 (m) ; 1435 (F) ; 1465 (f) ; 1482 (m) ; 1561 (f) ; 1572 (f) ; 1587 (f) ; 1655 (f) ; 3057 (f). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, ppm) :  $\delta = -25,50$  (s).

### Réaction de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

On introduit 183 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 5 mL d'acétonitrile distillé puis 0,02 mL (0,15 mmol, 3 équivalents) de triéthylamine et enfin 58 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en mélange avec  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . On chauffe à reflux pendant 1 h. La suspension devient très rapidement une solution. Comme on constate par R.M.N. du phosphore 31 qu'il reste du  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NET}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , on ajoute à nouveau 10 mg de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en mélange avec  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et on poursuit le reflux pendant 1 h. Par diffusion lente d'éther dans la solution mère, en une nuit, des cristaux sont apparus.

### Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$

Dans un ballon de 250 mL, 8,8 g (4,0 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$  et 1,23 g (8,0 mmol, 2 équivalents) de *p*-nitro-phényl-hydrazine sont ajoutés et le mélange est chauffé à reflux dans l'acétonitrile pendant 3 h sous atmosphère d'azote. On obtient une solution verte qu'on laisse revenir à température ambiante. Puis, on l'évapore à sec à l'évaporateur rotatif. Le solide obtenu est lavé avec du chloroforme jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Ensuite, il est lavé avec 50 mL d'acétone suivis de 100 mL d'éther. On essaye de reprendre le solide violet obtenu dans 40 mL d'un mélange D.M.F./méthanol = 1/1 en volume à 50 °C. La solution est filtrée à chaud. On récupère une grande partie du solide initial. Quand le filtrat est revenu à température ambiante, on ajoute lentement deux fois 75 mL d'éther. On observe la précipitation de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$  sous

forme microcristalline. On filtre pour récupérer le solide violet. On recommence l'opération huit fois. On obtient 5,78 g (3,32 mmol) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$ , ce qui correspond à un rendement de 83,0 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 366$  (f) ; 430 (f) ; 460 (f) ; 584 (f) ; 762 (F) ; 790 (F) ; 841 (f) ; 943 (F) ; 966 (m) ; 998 (f) ; 1102 (m) ; 1168 (m) ; 1243 (F) ; 1296 (F) ; 1324 (f) ; 1383 (m) ; 1484 (m) ; 1586 (m) ; 1655 (f) ; 2874 (f) ; 2962 (m).

#### Synthèse de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{p\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$

Dans 10 mL de méthanol, 1,74 g (1 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$  et 4,35 mL (1 mmol, 1 équivalent) de soude méthanolique à  $0,23 \text{ mol.L}^{-1}$  sont introduits. Le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h. On obtient une solution rouge bordeaux. Le volume de la solution est ensuite réduit à 4-5 mL par évaporation à l'évaporateur rotatif. On ajoute de l'éther jusqu'à début de précipitation. Le tout est gardé au congélateur durant une nuit. Le lendemain, on observe l'apparition de petits cristaux rouges. Ils sont filtrés sur fritté et lavés avec de l'éther. On recueille 1,07 g de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{p\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  (0,712 mmol), ce qui correspond à un rendement de 71,2 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 367$  (f) ; 391 (f) ; 426 (f) ; 452 (f) ; 518 (f) ; 570 (m) ; 693 (F) ; 751 (ép) ; 789 (ép) ; 887 (m) ; 904 (F) ; 925 (m) ; 941 (f) ; 1036 (m) ; 1105 (F) ; 1167 (m) ; 1239 (m) ; 1298 (F) ; 1382 (f) ; 1419 (m) ; 1449 (m) ; 1482 (m) ; 1588 (m) ; 2811 (f) ; 2874 (f) ; 2934 (m) ; 2961 (m).

#### Essai de synthèse de $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2)(\text{acac})_3]$

427 mg (3,5 mmol, 14 équivalents) d'acétylacétonate de sodium et 375 mg (0,25 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\{p\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Mo}\}\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]$  sont solubilisés dans 5 mL de D.M.F.. 0,36 mL (3,5 mmol, 14 équivalents) d'acétylacétone sont ajoutés et le mélange est agité à température ambiante. Une solution rouge violette est obtenue.

**Expériences de condensation entre [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}]**

*A température ambiante*

270 mg (0,07 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] sont introduits dans un Schlenk purgé par de l'azote, suivis de 8 mL d'acétonitrile distillé. 0,29 mL (2,06 mmol, 28 équivalents) de triéthylamine sont ensuite ajoutés puis 110 mg (0,07 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}]. On obtient une solution rouge bordeaux. Le mélange est agité pendant une nuit. Le lendemain, la solution est violette. On l'évapore à sec à l'évaporateur rotatif. Un solide violet qu'on reprend dans un minimum d'acétonitrile, est obtenu. La solution résultante est placée sous atmosphère d'éther. Des cristaux de différentes morphologies et de différentes couleurs apparaissent.

*Au reflux de l'acétonitrile*

0,37 g (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], 0,4 mL (2,8 mmol, 28 équivalents) de triéthylamine, 0,15 g (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}] et 10 mL d'acétonitrile distillé sont utilisés. On chauffe à reflux pendant 1 h. La solution mère est soumise à une diffusion lente d'éther. Un mélange de cristaux qui peuvent être recristallisés ultérieurement par évaporation lente d'une solution d'acétonitrile, est obtenu.

*En présence d'un excès du polyanion de type Keggin*

2,74 g (0,75 mmol, 3 équivalents) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], 0,38 g (0,25 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[{pO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mo}Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OMe)<sub>4</sub>{Na(MeOH)}], 0,53 mL (3,75 mmol, 5 équivalents) de triéthylamine et 25 mL d'acétonitrile distillé sont mis en réaction pendant une nuit. La solution violette obtenue est concentrée puis soumise à une diffusion lente d'éther. On obtient un mélange de cristaux qui sont recristallisés postérieurement par évaporation lente d'une solution d'acétonitrile.



**Chapitre IV :**  
**Introduction d'une fonction {rhénium-imido}**

## Introduction

Comme nous venons de le voir dans le chapitre III, les essais d'incorporation des fonctions {rhénium-diazénido}, {rhénium-hydrazido} et {molybdène-diazénido} n'ont pas été probants. Ceci alors même que ces fonctions sont connues pour être relativement stables vis-à-vis de l'hydrolyse. Cette réaction parasite ne semble donc pas être la cause des difficultés rencontrées. Dès lors, nous pouvons envisager de tester la réactivité, en présence d'un polyanion lacunaire de type Keggin, d'une fonction potentiellement un peu plus sensible à l'hydrolyse : la fonction {rhénium-imido}.

L'étude des ligands imido  $\text{RN}^{2-}$  ou  $\text{ArN}^{2-}$  est à associer à la modélisation de la réaction d'ammoxydation du propène [1] dont nous avons parlé dans l'introduction générale. De plus, ce sont des ligands imido qui sont transférés, selon une réaction d'aziridination, par le dérivé  $[(\text{TMP})(\text{CF}_3\text{COO})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NCOCF}_3)]$ , par le composé  $[\{\text{RNOs}^{\text{VIII}}\}\text{O}_3]$ , avec R qui peut être le groupe ter-butyle ou 1-adamantyle, et par l'espèce  $[(\text{por})(\text{HO})\text{Ru}^{\text{IV}}\text{N}]$  en présence d'acide trifluoroacétique, où por peut être soit la tétraphénylporphyrine, soit la tétrakis(*p*-tolyl)porphyrine [2]. Enfin, tout comme les ligands diazénido et hydrazido, les ligands imido peuvent permettre d'associer un polyoxométallate à une autre fonction, en jouant sur les substituants portés par la partie carbonée du ligand. Le système obtenu est alors bifonctionnel. Quelques exemples d'espèces bifonctionnelles basées sur des ligands imido ont ainsi été décrites. Ainsi, le composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{N}^{\text{Fc}}\}]$  [3] allierait les propriétés du polyoxométallate à celles du groupement ferrocène et grâce à des interactions de transfert de charge serait susceptible d'être utilisé dans des réactions photocatalytiques. De même, le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  [4] permet d'obtenir, par copolymérisation, un matériau polymère dont les propriétés devraient conjuguer celles du polystyrène et de l'hexamolybdate.

Tout d'abord, nous montrerons que l'incorporation de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  dans un polyanion lacunaire du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  conduit à l'obtention du dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  recherché en mélange toutefois avec le composé oxo associé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Nous montrerons ensuite comment nous avons cherché à optimiser la synthèse de l'espèce fonctionnalisée  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$  en modifiant la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}^{3+}$  à introduire. Enfin, nous verrons que l'état de protonation du précurseur  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  utilisé peut être à l'origine des difficultés rencontrées pour l'introduction de la

fonction {rhénium-imido}. Nous avons donc cherché à le modifier, toujours avec l'objectif d'obtenir le composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$  pur.

## I) Introduction de la fonction $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$ – Caractérisation du polyoxométallate $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$

### I.1) Synthèse du composé mononucléaire de rhénium $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

La synthèse du complexe fonctionnalisé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  à partir de l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et de la phosphinimine correspondante est décrite par J. Chatt et al. et G. V. Goeden et al. [5]. La seule modification que nous avons apportée dans ce mode opératoire est l'utilisation du toluène en lieu et place du benzène afin d'utiliser un solvant moins toxique que ce dernier. Cette modification a pour conséquence de faire précipiter une partie du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  alors qu'il reste en solution dans le cas du benzène. En collectant différentes fractions, nous obtenons le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , de couleur verte, avec un rendement de 81,6 %.

Nous avons également montré que le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  peut être synthétisé par réaction de l'isocyanate correspondant sur le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans les mêmes conditions que précédemment. Nous avons constaté que la réaction est cependant plus lente lorsque nous utilisons le *p*-tolyl-isocyanate (la réaction n'est complète qu'après 5 heures 30 de reflux) qu'avec la tétra-phényl-phosphinimine (la conversion totale est atteinte après 1 heure 30 de reflux). Ce fait expérimental est surprenant puisque la réaction de l'hexamolybdate  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  semble être plus rapide avec un isocyanate qu'avec une phosphinimine.

### I.2) Synthèse et caractérisation du polyanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$

#### I.2a) Mode opératoire

Divers essais de condensation du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , peu soluble dans l'acétonitrile, avec un polyanion monovacant de type Keggin ont été réalisés en faisant varier (i) la température (la réaction peut se faire à 25°C, à 70°C ou au reflux de l'acétonitrile), (ii) la durée de la réaction qui peut aller de 1 heure à 4 jours et (iii) la nature du composé à structure de Keggin monolacunaire. En ce qui concerne ce dernier point, le précurseur peut être isolé à l'état solide comme c'est le cas pour les composés  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  ou  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Cette dernière espèce, peu soluble dans l'acétonitrile, a été obtenue par métathèse des cations du polyoxométallate  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ , en

solution dans l'eau, par une solution aqueuse de bromure de tétrabutylammonium. Nous pouvons également essayer de générer in situ le polyanion lacunaire de type Keggin par dégradation basique de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par l'hydroxyde de tétrabutylammonium [6]. Pour certains essais, trois équivalents de triéthylamine ont été ajoutés pour se placer dans des conditions analogues à celles de la synthèse du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (cf. chapitre I paragraphe I.3a). Dans chaque cas, un équivalent de polyanion est mis à réagir avec un équivalent du précurseur {rhénium-imido}, dans l'acétonitrile, et le composé recherché est  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$ . Les différents essais réalisés sont présentés dans le tableau IV.1.

Composé monovacant	Température	Durée	Précipité	Expérience
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] + 3 \text{NEt}_3$	25°C	4 h	Vert	1
		22 h	Vert	2
	70°C	1 h	Non	3
	Reflux	1 h	Non	4
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	25°C	4 jours	Blanc mêlé de vert	5
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] + 5 [(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{OH}$	25°C	18 h	Non	6

Tableau IV.1 : Réactions du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  avec des polyanions monovacants de type Keggin dans l'acétonitrile distillé

Après filtration éventuelle du précipité, nous obtenons, dans tous les cas, une solution violette de couleur plus ou moins intense. Des cristaux ont alors été obtenus par diffusion lente d'éther dans le filtrat correspondant.

Les résultats que nous détaillerons dans la suite, nous ont amenés à considérer l'influence des protons présents sur le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Par conséquent, les expériences 5 et 6 ont été conduites dans l'espoir d'utiliser un composé polyanionique de départ non protoné.

### I.2b) Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur des cristaux issus des expériences 3, 4 et 6. Pour les expériences 3 et 4, nous observons une légère modification de la région du spectre correspondant aux vibrations des liaisons phosphore-oxygène par rapport à ce qui est observé

pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Le spectre du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  est caractérisé par une bande à  $1076\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $1058\text{ cm}^{-1}$  (cf. chapitre I paragraphe II.1). Sur le spectre des cristaux provenant des expériences 3 et 4, nous observons la disparition de l'épaulement à  $1058\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une nouvelle bande d'intensité faible à  $1045\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, une telle évolution n'est pas observée dans le cas de l'expérience 6.

### I.2c) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$

L'étude par spectroscopie R.M.N. du phosphore 31 a été réalisée sur le mélange obtenu en fin de réaction après filtration du précipité éventuel. Analysons les résultats obtenus grâce au tableau IV.2. Tous les spectres ont été enregistrés dans un mélange constitué de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré et de 0,2 mL d'acétonitrile sauf celui de l'expérience 6 pour lequel nous avons utilisé un mélange de 0,1 mL d'acétone deutérée et de 0,2 mL d'acétonitrile.

Expérience	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
1	-11,52		$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$
2	-4,55		$\text{PPh}_3$
	-11,52		$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$
3	-4,55		$\text{PPh}_3$
	-14,59		Déplacement chimique de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$
4	-4,55		$\text{PPh}_3$
	-14,59		Déplacement chimique de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$
5	–		
6	-4,31	70%	$\text{PPh}_3$
	-8,65	10 %	–
	-9,95	10 %	–
	-14,22	9 %	Déplacement chimique de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$

Tableau IV.2 : Données R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de la solution obtenue à partir du mélange réactionnel après réaction du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  avec un polyoxométallate lacunaire

L'absence de signaux pour l'expérience 5 peut s'expliquer par une très faible solubilité du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  dans l'acétonitrile, ce qui est d'ailleurs en accord avec la présence d'un précipité blanc en suspension même après 4 jours de réaction (si la réaction qui devrait permettre le déplacement de l'équilibre de solubilisation de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  dans ce solvant, n'est pas suffisamment rapide, le précipité, présent au début de la mise en réaction, reste en suspension). Par contre, la coloration de la solution montre la formation, même minoritaire, d'un dérivé polyanionique renfermant du rhénium,  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  ou  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Tous les signaux sont des singulets. La réaction libre de la triphénylphosphine dans le milieu réactionnel, identifiée à -4,55 ppm dans le mélange acétonitrile/acétonitrile deutéré et à -4,31 ppm dans le mélange acétonitrile/acétone deutérée. Nous discuterons de l'état supposé de protonation du polyanion monovacant  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  n'ayant pas réagi dans la partie III de ce chapitre. Le signal à -11,52 ppm est ainsi attribué à l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  n'ayant pas réagi.

De plus, si nous voulons croire à l'incorporation de la fonction {rhénium-imido} dans la lacune du polyoxométallate, il faut supposer que les dérivés  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  résonnent à la même fréquence en R.M.N. du phosphore 31. Ceci ne serait toutefois pas surprenant puisque l'atome de phosphore et l'atome qui est modifié par la fonctionnalisation, c'est-à-dire l'atome d'oxygène qui serait formellement remplacé par le ligand imido, sont séparés par trois liaisons. Il est donc tout à fait envisageable que l'atome de phosphore soit peu perturbé par la fonctionnalisation. L'incorporation de la fonction {rhénium-imido} a été confirmée par R.M.N. du proton, de l'azote 14, par spectrométrie de masse et par électrochimie, comme nous le verrons par la suite.

Les pics à -8,65 et -9,95 ppm peuvent être corrélés aux signaux observés lors de la dégradation basique du dodécaturtungstate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par l'hydroxyde de tétrabutylammonium (voir partie III) et indiquent la présence de polyanions multivacants n'ayant pas incorporé de rhénium. L'absence de précipité semble indiquer la conversion totale du monomère de rhénium. Or, nous introduisons une quantité stœchiométrique du polyanion et du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Cependant, il est possible que l'action d'un excès d'hydroxyde de tétrabutylammonium ait pour effet d'éliminer les ligands triphénylphosphine de la sphère de coordination du rhénium et de solubiliser ainsi complètement le dérivé monomère de rhénium dans l'acétonitrile. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les

intégrations approchées. En effet, nous retrouvons la proportion d'un équivalent de polyoxométallate pour deux équivalents de triphénylphosphine qui est la proportion introduite au départ.

En ce qui concerne l'expérience 6, l'incorporation d'une fonction contenant du rhénium (qu'il s'agisse de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  ou de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$ ) dans la lacune du polyanion formé in situ est en compétition avec la dégradation du polyanion en présence d'une base dont nous parlerons dans la partie III. Pour les autres expériences, l'obtention d'une solution ou d'une suspension après réaction ainsi que l'étude par R.M.N. du phosphore 31 indiquent que l'incorporation d'une fonction contenant du rhénium est accélérée par activation thermique.

Le spectre de R.M.N. du phosphore 31 des cristaux obtenus à partir de l'expérience 4 a également été enregistré. Il indique que le processus de cristallisation permet d'éliminer, au moins partiellement, la triphénylphosphine libérée par la réaction et que le signal situé au même déplacement chimique que celui du polyanion  $[(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]]$  est conservé après cristallisation.

### I.2d) Spectroscopie R.M.N. $^{183}\text{W}$

Les spectres R.M.N. du tungstène 183 de solutions obtenues par dissolution soit de cristaux issus de l'expérience 3, soit des cristaux du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , dans un mélange constitué de 2 mL de D.M.F. et de 0,3 mL d'acétone deutérée, sont très semblables comme le montre le tableau IV.3.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$	Intensité	Cristaux issus de l'expérience 3
-87,6 ppm	2	-87,2 ppm
-102,4 ppm	2	-102,5 ppm
-105,6 ppm	1	-105,7 ppm
-199,3 ppm	2	-199,4 ppm
-288,0 ppm	2	-288,3 ppm
-309,0 ppm	2	-309,3 ppm

Tableau IV.3 : Comparaison des spectres de R.M.N.  $^{183}\text{W}$  du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et des cristaux obtenus lors de l'expérience 3

La seule différence réellement observée est, en fait, la largeur du pic d'intensité 1 qui serait plus importante dans le cas des cristaux provenant de l'expérience 3. Cet atome de tungstène est en position diamétralement opposée à l'atome de rhénium incorporé. Nous ne comprenons donc pas pourquoi ce serait cet atome de tungstène qui serait le plus influencé par la substitution « formelle » du ligand oxo de l'atome de rhénium du polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  par un ligand imido.

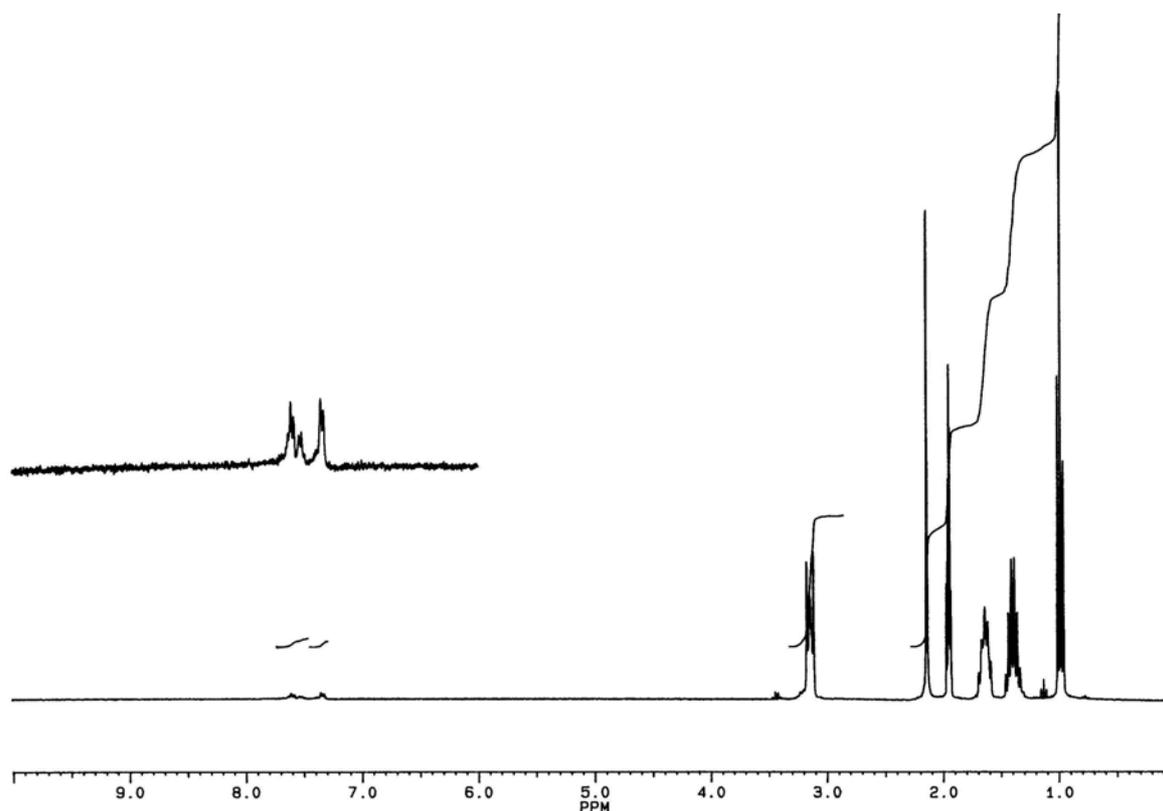
Ainsi, tout comme les études de R.M.N. du phosphore 31, les spectres de R.M.N. du tungstène 183 semblent indiquer que les atomes de tungstène qui sont également séparés par au moins trois liaisons de l'atome qui est remplacé par la fonctionnalisation, sont peu perturbés par cette transformation.

### I.2e) Spectroscopie R.M.N. $^1\text{H}$

Les spectres de R.M.N. du proton ont été enregistrés après solubilisation de cristaux, provenant des expériences 3, 4 et 6, dans l'acétonitrile deutéré. Les signaux observés sur le spectre de la figure IV.1 (7,59 ; 7,44 et 7,34 ppm) peuvent être plus ou moins bien résolus selon les spectres et sont attribuables à des protons aromatiques. L'enregistrement des spectres R.M.N. du proton de l'aniline (7,11 ; 7,06 et 6,64 ppm) et du sulfate d'anilinium (7,55 ; 7,52 et 7,41 ppm) permet d'éliminer l'hypothèse d'une cocrystallisation d'un produit d'hydrolyse de la fonction  $\{\text{ReNPh}\}^{3+}$  et du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . De plus, dans le spectre de l'aniline (4,09 ppm) et dans celui de l'anilinium<sup>1</sup> (5,36 ppm), nous voyons apparaître un singulet large attribuable aux protons situés sur l'atome d'azote et en échange avec les protons de l'eau. Aucun signal de ce type n'existe dans le spectre des cristaux issus des expériences de condensation du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , ce qui est en faveur du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . Cependant, l'intégration des signaux conclut toujours à un rapport protons aromatiques/protons  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$  du cation tétrabutylammonium inférieur à 5/32. Remarquons également que certains spectres témoignent de la contamination par le chlorure de triéthylammonium qui se forme pendant le processus réactionnel.

---

<sup>1</sup> Cet anilinium est préparé par addition de 1 mL d'acide sulfurique concentré dans 1 mL d'aniline. Un solide blanc précipite.

Figure IV.1 : Spectre R.M.N.  $^1\text{H}$  de cristaux provenant de l'expérience 3

Les spectres de R.M.N. du proton sont donc plutôt en faveur de l'obtention d'un mélange des dérivés  $[(n\text{-Bu}_4\text{N})]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et  $[(n\text{-Bu}_4\text{N})]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (dans des proportions, variables selon les échantillons, de 3 pour 1 environ). Cependant, à ce stade du raisonnement, nous ne pouvons pas affirmer que les signaux observés ne sont pas ceux d'un cation organique qui se substituerait au cation tétrabutylammonium pour compenser la charge du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ , comme c'est le cas au chapitre II.

### I.2f) Spectroscopie R.M.N. $^{14}\text{N}$

Outre le singulet fin à -315,0 ppm dû aux cations tétrabutylammonium, les spectres de R.M.N. de l'azote 14 à 300 K d'une solution provenant de la dissolution, dans un mélange de 2 mL de D.M.F. et de 0,3 mL d'acétone deutérée, de cristaux issus des expériences 3 et 4 révèlent un pic large à 30 ppm, comme nous pouvons le constater sur le spectre de la figure IV.2. Le signal à 30 ppm ne peut pas être attribué à une impureté azotée présente dans le D.M.F. puisque ce pic n'apparaît pas dans le spectre de R.M.N. de l'azote 14 de ce solvant seul. Nous avons cherché à comparer cette valeur de déplacement chimique à celle de l'atome

d'azote dans le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  de départ. Cependant l'azote 14 dont le spin nucléaire est de 1, présente un effet quadripolaire. De plus, ce composé est faiblement soluble même dans le mélange dichlorométhane/dichlorométhane deutéré qui permet l'enregistrement de son spectre de R.M.N. du phosphore 31. Il ne nous a donc pas été possible d'observer le spectre de R.M.N. de l'azote 14 de l'espèce neutre  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Ce signal à 30 ppm est toutefois en accord avec les déplacements chimiques observés pour la fonction  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NPh}\}^{4+}$  des composés  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NPh}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{17}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NPh}\}_2]$  (31 et 33 ppm, dans un mélange constitué de 90 % en volume d'acétonitrile et de 10 % d'acétone deutérée à 297 K) [7]. En outre, le pic à 30 ppm ne peut pas être attribué à l'aniline qui se formerait par hydrolyse de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  puisque cette amine se caractérise par un singulet un peu large à -324,0 ppm en R.M.N. de l'azote 14. Cependant, comme pour la R.M.N. du proton, l'intégration est inférieure au rapport de 1/4 attendu pour l'atome d'azote du ligand imido par rapport aux atomes d'azote des cations tétrabutylammonium de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ .

Signalons que certains spectres indiquent la contamination des cristaux obtenus par du chlorure de triéthylammonium formé au cours de la réaction et caractérisé par un signal un peu large à -323,0 ppm. Notons également que lorsque les spectres sont enregistrés dans un mélange acétonitrile/acétonitrile deutéré, la plus faible solubilité des cristaux obtenus, dans ce solvant par rapport à celle constatée dans le D.M.F., alliée à la largeur du signal ne nous permettent pas d'observer le signal à 30 ppm.

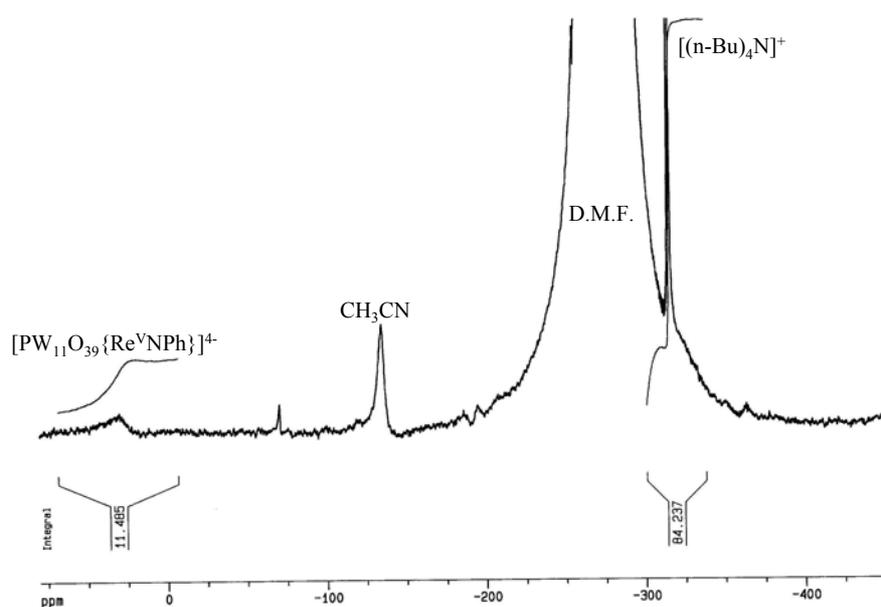


Figure IV.2 : Spectre R.M.N.  $^{14}\text{N}$  de cristaux issus de l'expérience 3

Par conséquent, la comparaison des études réalisées par R.M.N. de l'azote 14 sur les composés fonctionnalisés à structure de Lindqvist et sur le produit que nous avons obtenu nous conforte dans l'idée que nous avons obtenu un mélange de l'espèce fonctionnalisée recherchée  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et de l'espèce parente  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

### I.2g) Spectroscopie U.V.-visible

Le spectre U.V.-visible de cristaux issus de l'expérience 4 a été enregistré en solution dans l'acétonitrile. Le tableau IV.4 va nous permettre de comparer les bandes observées aux bandes qui caractérisent le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Composé	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$	Cristaux issus de l'expérience 4
$\lambda^1_{\text{max}}$ (nm)	688	728
$\varepsilon^1$ (mol.L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	1580	1397
$\Delta\lambda^1_{1/2}$ (nm)	108	64
$\lambda^2_{\text{max}}$ (nm)	510	532
$\varepsilon^2$ (mol.L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	3234	3183
$\Delta\lambda^2_{1/2}$ (nm)	106	126
$\lambda^3_{\text{max}}$ (nm)	387	
$\varepsilon^3$ (mol.L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	510	–
$\Delta\lambda^3_{1/2}$ (nm)	688	

Tableau IV.4 : Comparaison des spectres U.V.-visible du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et de cristaux provenant de l'expérience 4

Tout d'abord, la troisième bande qui apparaît dans le spectre du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et qui est attribuable à une transition d-d en raison de son coefficient d'extinction molaire, ne se retrouve pas dans le spectre de cristaux obtenus lors de l'expérience 4. Dans le spectre du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , la bande, très intense et située dans l'ultraviolet, attribuable au transfert de charge ligand → métal commence à 350 nm environ tandis que, dans le cas des cristaux issus de l'expérience 4, le « pied » de cette bande s'étend jusqu'à 450 nm. Il est donc vraisemblable que cette bande de

transfert de charge masque la bande de la transition d-d au niveau du spectre des cristaux provenant de l'expérience 4.

P. T. Meiklejohn et al. [8] attribuent les deux premières bandes à des transitions d'intervalence rhénium (V)  $\rightarrow$  tungstène (VI). Nous constatons un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde (40 nm pour la première bande et 22 nm pour la deuxième) lorsque nous passons de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  aux cristaux obtenus à partir de l'expérience 4. Dans le cas des dérivés imido à structure de Lindqvist  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NPh}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{17}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NPh}\}_2]$ , un effet bathochrome analogue a été observé ( $\lambda_{\text{max}}^1 = 342$  nm) par rapport à l'hexamolybdate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  ( $\lambda_{\text{max}}^1 = 325$  nm) [7]. Cependant dans ce cas, la bande dont il est ici question, est attribuée à une transition de transfert de charge des orbitales  $\pi$  des ligands oxo vers les orbitales  $\pi^*$  des atomes de molybdène. Lorsque un ligand oxo est remplacé par un ligand imido plus donneur  $\pi$ , les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  deviennent d'énergie plus élevée, l'écart entre les deux diminuant. La transition de transfert de charge a alors lieu avec une énergie plus faible soit à une plus grande longueur d'onde. En ce qui concerne les polyoxométallates  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ , c'est la HOMO du rhénium qui passe à une énergie plus élevée par interaction avec le ligand imido plus donneur  $\pi$  que le ligand oxo. La transition d'intervalence qui a lieu entre cette HOMO du rhénium et la LUMO du tungstène se fait alors à plus basse énergie et donc à plus grande longueur d'onde.

Les spectres U.V.-visible obtenus sont donc tout à fait compatibles avec l'obtention, au moins partielle du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ .

## **I.2h) Etude cristallographique**

### *I.2h $\alpha$ ) Etude cristallographique sur monocristal*

Les cristaux obtenus au cours de l'expérience 3 se ternissent dès qu'ils sont exposés à l'air (probablement en raison de la perte de solvant de cristallisation). Il faut donc envisager de les enrober dans l'huile et dans l'araldite avant de les monter en tube. Malheureusement, ils semblent se solubiliser partiellement dans l'huile utilisée. L'étude cristallographique d'un des cristaux insolubles dans l'huile nous a conduit à l'obtention des paramètres de maille  $a = 17,719$  (7) Å et  $V = 5563$  (4) Å<sup>3</sup> lorsque la maille est affinée en cubique I. Cette maille est analogue à celle du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (cf. chapitre I paragraphe

II.9a). L'examen de son volume indique l'absence de fonctionnalisation pour ce cristal, insoluble dans l'huile. En effet, ce volume est insuffisant pour pouvoir considérer que, dans l'espèce constitutive de ces cristaux, une fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  a été incorporée dans la lacune du polyanion. Par conséquent, il semble que les cristaux concernés par la fonctionnalisation soient plutôt ceux qui se solubilisent dans l'huile utilisée.

Là encore, l'hypothèse d'un mélange des polyoxométallates  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  semble se confirmer.

### *I.2h β) Etude cristallographique sur poudre*

Comme nous venons de le voir lors de l'étude sur monocristal, nous supposons plutôt une cocrystallisation du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et du dérivé fonctionnalisé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  dont les cristaux semblent se solubiliser dans l'huile. Par l'étude de diffraction des rayons X sur poudre, nous nous attendons donc à obtenir la superposition de deux diagrammes : celui du polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  que nous avons enregistré séparément (cf. chapitre I paragraphe II.9b) et celui de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ .

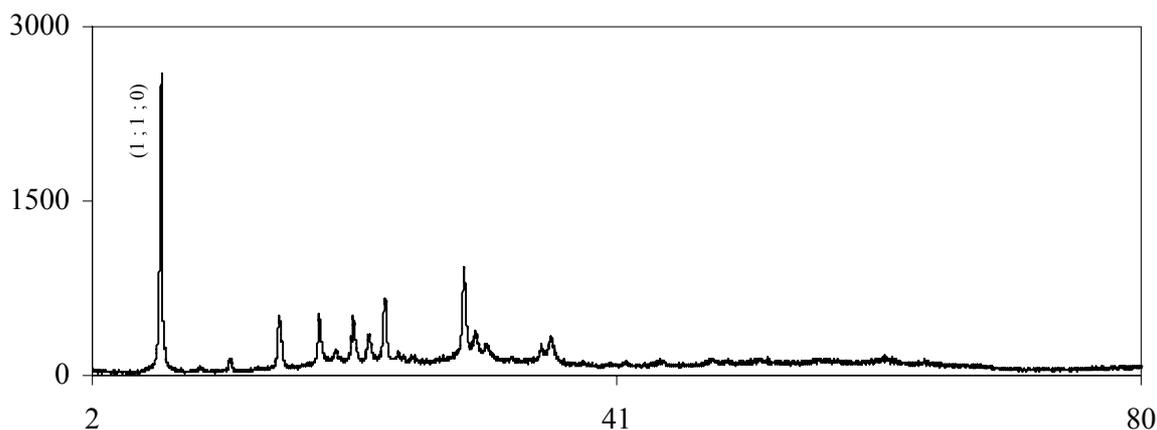


Figure IV.3 : Diffractogramme sur poudre de cristaux obtenus à partir de l'expérience 4

Le diffractogramme sur poudre de la figure IV.3 peut être indexé dans le système cristallin cubique I avec le paramètre de maille  $a = 17,6 \text{ \AA}$ . Cette indexation est certes compatible avec la maille déterminée par l'étude sur monocristal réalisée au paragraphe précédent. Cependant, ce diffractogramme sur poudre n'est pas caractéristique d'une

cocrystallisation des espèces  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  puisqu'il ne présente pas les raies caractéristiques de ce dernier polyoxométallate, non fonctionnalisé. Toutefois, cette analyse par diffraction des rayons X sur poudre doit être interprétée avec précaution. En effet, lorsque nous analysons, par R.M.N. du phosphore 31, la poudre qui a été irradiée afin d'obtenir le diffractogramme présenté à la figure IV.3, un signal supplémentaire un peu large à -14,46 ppm apparaît. Ce pic possède une intensité relative de 87 % tandis que le singulet fin à -14,59 ppm présente une intensité relative complémentaire de 13 %. Avant l'irradiation par les rayons X, l'intensité relative, déterminée par R.M.N. du proton, était de 71 % pour le composé supposé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  et de 29 % pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Cependant le temps entre deux *pulses* en R.M.N. du phosphore 31 n'était peut être pas suffisamment important pour permettre à toutes les molécules de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  de relaxer. Ceci contribue à favoriser l'intégrale du signal large à -14,46 ppm par rapport à celle du singulet fin à -14,59 ppm. Les intégrations avant et après irradiation semblent donc indiquer la transformation du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . Après l'irradiation par les rayons X, le signal des protons aromatiques est extrêmement mal résolu au contraire des pics des cations tétrabutylammonium qui restent bien définis.

Signalons toutefois que ce diffractogramme, en accord avec les observations réalisées par R.M.N. du phosphore 31, permet d'exclure la contamination par la triphénylphosphine libérée au cours de la réaction. Effectivement, aucun pic attribuable à cette triphénylphosphine n'est présent au niveau du diffractogramme de la poudre issue de l'expérience 4. De même, l'élimination par tri mécanique des cristaux incolores de chlorure de triéthylammonium qui est également un sous-produit de la réaction, semble avoir été efficace puisque, si quelques pics pourraient être ceux du chlorure de triéthylammonium, ils sont présents avec une intensité extrêmement faible au niveau du diffractogramme présenté à la figure IV.3.

Nous avons alors cherché à étudier le produit ainsi obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal. En effet, des monocristaux du produit de dégradation ont pu être obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution d'acétonitrile. Encore une fois, ces monocristaux peuvent perdre du solvant de cristallisation lorsqu'ils sont exposés hors de leur solution mère et nous les avons donc enrobés dans l'huile paratone et dans l'araldite afin de mener à bien l'étude cristallographique. L'affinement de la maille en cubique I conduit aux paramètres de

maille  $a = 17,661 (3) \text{ \AA}$  et  $V = 5509 (1) \text{ \AA}^3$ . Pourtant, la résolution de la structure n'a pu être menée à bien avec aucun des groupes d'espace associés à une maille de type cubique I.

Par conséquent, les cristaux issus de l'expérience 4 ne semblent pas stables sous l'effet d'une irradiation par les rayons X. Nous verrons ci-dessous comment cette transformation sous irradiation influence les spectres de masse.

## I.2i) Spectrométrie de masse

### I.2i α) Spectre de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un piège à ions à partir de solutions des cristaux obtenus à partir de l'expérience 4. Ces cristaux ont été préalablement lavés à l'éther pour éliminer tout résidu éventuel de triphénylphosphine libérée au cours de la réaction. Ils confirment, à la fois, la contamination par le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et l'existence du dérivé fonctionnalisé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ , comme le montrent le tableau IV.5 et la figure IV.4 obtenus dans des conditions de désolvatation douces. Dans ce tableau, les attributions ont été établies en prenant en compte les critères dont nous avons discuté au chapitre I paragraphe II.8a. Un spectre de masse analogue est observé par enregistrement sur un triple quadripôle.

Massif isotopique (m/z)	Anion postulé
960	$[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$
985	$[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{3-}$
1477	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$
1561	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1596	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$

Tableau IV.5 : Massifs isotopiques observés dans le spectre de masse de cristaux issus de l'expérience 4 dans des conditions de désolvatation douces

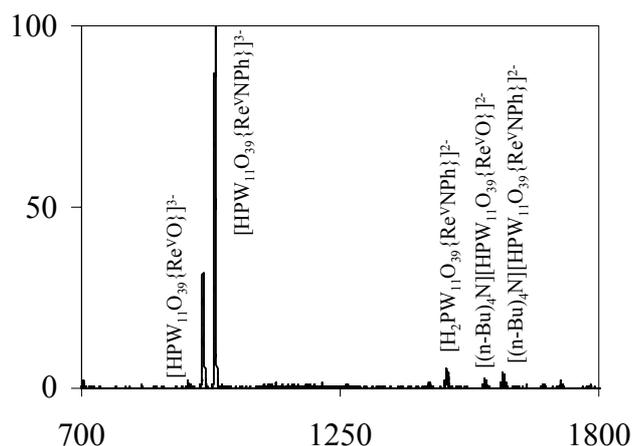


Figure IV.4 : Spectre de masse de cristaux provenant de l'expérience 4 dans des conditions de désolvatation douces

En ce qui concerne le spectre de masse du produit obtenu après irradiation par les rayons X dont nous avons parlé au paragraphe I.2h  $\beta$ , il est, de façon surprenante, analogue à celui observé avant irradiation et présente donc des signaux à  $m/z$  960, 985 et 1596. Nous proposons alors que l'irradiation par les rayons X ait pu conduire à la formation d'un dimère dont la structure est présentée sur la figure IV.5.

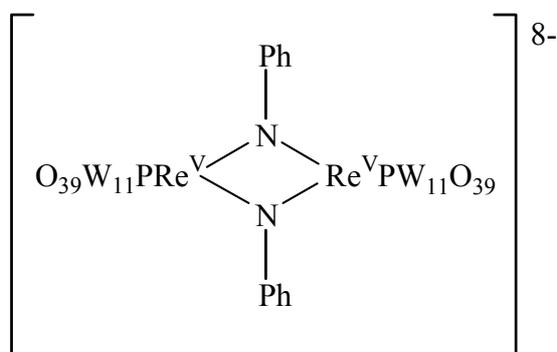


Figure IV.5 : Structure postulée pour l'espèce obtenue après irradiation par les rayons X d'une poudre issue de l'expérience 4

Cette structure conduirait, en effet, à un massif isotopique majoritaire à  $m/z$  985. Cette structure dimérique serait également compatible avec l'élargissement du signal observé par R.M.N. du phosphore 31 puisque, étant plus volumineuse que le monomère  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  correspondant, elle serait moins mobile dans les solvants organiques, ce qui se traduirait par un élargissement du signal. Cependant, comme nous n'avons pas été en

mesure de mener à bien la résolution de la structure de cette espèce par diffraction des rayons X sur monocristal, nous ne pouvons conclure définitivement quant à la nature exacte de ce composé.

*1.2i β) Spectre de masse avec une résolution élevée*

Un abaissement du nombre d'ions dans le piège et une diminution de la vitesse de balayage permettent d'obtenir une résolution élevée en ce qui concerne le massif isotopique à  $m/z$  985. Nous sommes alors certains de la charge de l'édifice associé à ce massif isotopique. En effet, l'écart de 0,3 Th (figure IV.6) entre les pics est caractéristique de la charge 3- du polyanion fonctionnalisé  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{3-}$ .

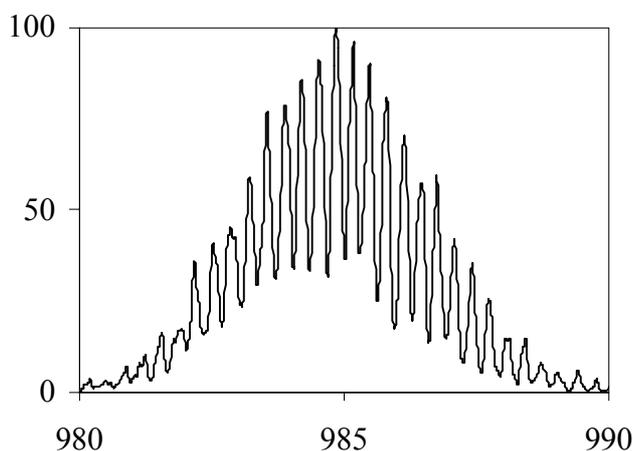


Figure IV.6 : Résolution élevée pour le massif isotopique à  $m/z$  985

*1.2i γ) Etude de la fragmentation en source*

Lorsque des potentiels de désolvatation plus élevés sont utilisés, des décompositions en source se produisent. Les spectres de masse obtenus confirment, à nouveau, la formation du polyanion à structure de Keggin fonctionnalisé par un ligand imido  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ , comme l'indiquent le tableau IV.6 et la figure IV.7.

Massif isotopique (m/z)	Ion postulé
251	$[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$
326	$[\{\text{PhNRe}^{\text{VII}}\}\text{O}_3]^-$
960	$[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$
1477	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$
1596	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$
1722	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$

Tableau IV.6 : Pics observés dans le spectre de masse avec des potentiels de désolvation élevés de cristaux obtenus au cours de l'expérience 4

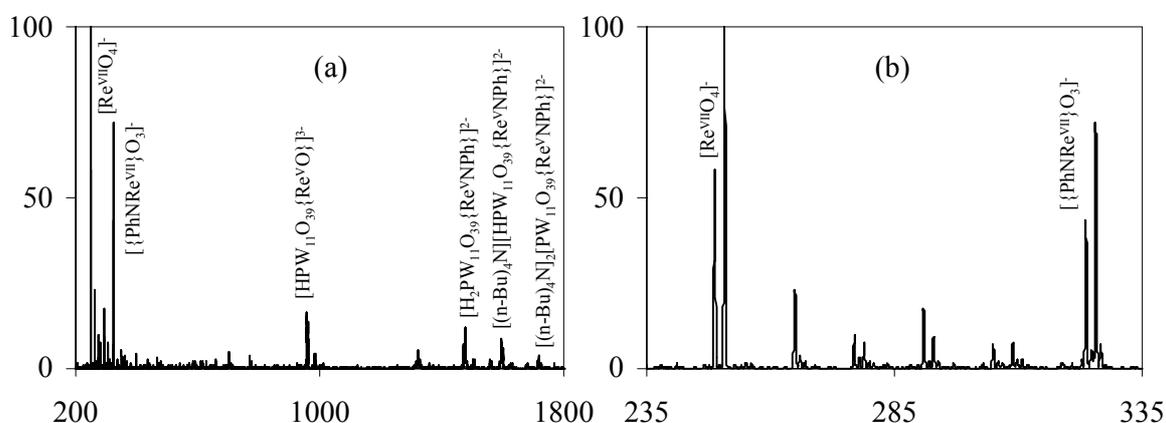


Figure IV.7 : Spectres de masse de cristaux issus de l'expérience 4 en utilisant des potentiels de désolvation élevés (a) et agrandissement de la région des faibles rapports m/z (b)

Ainsi la fragmentation se fait par élimination des fonctions préalablement incorporées  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  et  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$ . C'est l'obtention de l'anion monomère  $[\{\text{PhNRe}^{\text{VII}}\}\text{O}_3]^-$  (m/z 326) qui nous conforte dans l'idée que la fonctionnalisation a bien eu lieu. Signalons, par ailleurs, que les espèces mononucléaires  $[\{\text{PhNRe}^{\text{VII}}\}\text{O}_3]^-$  et  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  sont clairement identifiées non seulement grâce à la valeur de leur rapport m/z mais également par la forme de leur massif isotopique qui est caractéristique des composés renfermant du rhénium.

Un spectre de masse analogue est obtenu lorsque le produit ayant subi l'irradiation par les rayons X (cf. paragraphe I.2h  $\beta$ ), est analysé dans des conditions identiques. Ceci reste en accord avec la structure dimérique proposée à la figure IV.5.

*I.2i δ) Sélection et fragmentation du massif isotopique majoritaire*

Par sélection du massif isotopique à  $m/z$  985 avec une fenêtre de 15 Th, nous observons un autre massif isotopique à  $m/z$  1477. L'intensité de ces deux massifs isotopiques est alors du même ordre de grandeur, ce qui constitue une différence majeure entre le dérivé fonctionnalisé et l'espèce oxo correspondante. En effet, la sélection du massif isotopique majoritaire du polyanion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VO}}\}]^{3-}$  conduit à l'obtention d'un pic minoritaire à  $m/z$  1437 attribué à l'ion  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VO}}\}]^{2-}$  (cf. chapitre I paragraphe II.8c). Rappelons que, dans le cas du polyoxométallate fonctionnalisé, le massif isotopique à  $m/z$  1477 est attribué au composé  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VNPh}}\}]^{2-}$ . Par conséquent, la fonctionnalisation semble encore augmenter la basicité du polyanion à l'état gazeux. Ce point n'est pas étonnant puisque la fonction  $\{\text{Re}^{\text{VNPh}}\}^{3+}$  peut, elle-même, capter des protons. Signalons que l'intensité du massif isotopique à  $m/z$  1477 peut être diminuée, afin de le rendre minoritaire, en élargissant la fenêtre de sélection de 15 à 40 Th. L'intensité du phénomène varie donc considérablement sur une toute petite gamme d'énergie. Comme dans le cas des polyanions non fonctionnalisés (cf. chapitre I paragraphe II.8c), lorsque nous apportons de l'énergie à l'espèce isolée de rapport  $m/z$  985, nous favorisons le pic attribué au composé de rapport  $m/z$  1477 et ce aussi bien lorsque l'appareil est muni d'un piège à ions que lorsque nous utilisons un triple quadripôle.

Nous avons, jusqu'à présent, supposé que la conversion du massif isotopique de rapport  $m/z$  985 en  $m/z$  1477 correspondait à la protonation du polyoxométallate  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VNPh}}\}]^{3-}$  en l'ion  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VNPh}}\}]^{2-}$ . Il existe toutefois une autre interprétation qui serait l'oxydation de l'anion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VNPh}}\}]^{3-}$  en le polyanion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\}]^{2-}$ . Remarquons que la largeur des massifs isotopiques obtenus pour des espèces polyanioniques ne permet pas de distinguer les composés  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VNPh}}\}]^{2-}$  et  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\}]^{2-}$  qui ne se différencient que par un proton. Afin de trancher entre ces deux hypothèses, nous avons comparé les résultats des expériences de C.I.D. (*Collision Induced Dissociation*) en présence d'argon et de C.A.R. (*Collision Activated Reaction*) en présence d'ammoniac réalisées à l'aide d'un triple quadripôle.

Ainsi, les spectres obtenus sous une pression d'argon de  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar et un potentiel de fragmentation de 10 V montrent une proportion de 1 en massif isotopique à  $m/z$  1477 pour 10 en celui à  $m/z$  985. Cette proportion est beaucoup moins importante que celle observée lorsque les expériences de  $\text{MS}^2$  sont menées sur le piège à ions. Ceci indique que la réaction

de transformation du composé de rapport  $m/z$  985 en le dérivé de rapport  $m/z$  1477 est relativement lente. En effet, les ions sont détectés beaucoup plus rapidement dans le cas du triple quadripôle (après 1  $\mu$ s environ) qu'avec le piège à ions (le temps de séjour dans le piège est de l'ordre de 10 ms). Le triple quadripôle est donc mieux adapté aux réactions de cinétiques rapides alors que le piège à ions convient plutôt aux réactions plus lentes. Au cours des expériences de C.A.R. avec de l'ammoniac, l'ammoniac est considéré, en phase gazeuse, comme une espèce acide. La C.A.R. à l'ammoniac (potentiel de fragmentation de 5 V et pression de  $10^{-3}$  mbar) induit l'obtention d'une proportion de 1 en massif isotopique à  $m/z$  1477 pour 2 en celui à  $m/z$  985. Ce phénomène ne peut être expliqué que par une protonation de l'anion  $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{3-}$  en l'ion  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$ .

Les expériences de C.A.R. à l'ammoniac menées sur le massif isotopique à  $m/z$  1477 n'ont pas conduit à l'apparition de nouveaux signaux. Ceci démontre que l'espèce  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{2-}$  n'est plus suffisamment basique pour conduire au composé monochargé.

### I.2j) Etude électrochimique

Tout comme les spectres de masse, les voltamogrammes démontrent, sans conteste, que, si elle s'accompagne d'une contamination par le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , la formation du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  est effective. Précisons, tout d'abord, que ces voltamogrammes ont été enregistrés dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux à partir de cristaux issus de l'expérience 4. Ces cristaux ont été préalablement lavés à l'éther pour éliminer tout résidu éventuel de triphénylphosphine libérée au cours de la réaction.

Nous observons quatre vagues quasi-réversibles d'oxydation qui se répartissent en deux jeux du fait de leurs intensités relatives : 0,27 et 1,01 V/E.C.S. d'une part et 0,03 et 0,84 V/E.C.S. d'autre part. Les caractéristiques de ces quatre vagues sont regroupées dans le tableau IV.7 et le voltamogramme correspondant est présenté à la figure IV.8.

Les deux premières, qui sont les moins intenses, correspondent à l'oxydation du rhénium (V) en rhénium (VI) puis (VII) pour le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (cf. chapitre I paragraphe II.10c et [9]). Ces deux premières vagues traduisent donc la contamination par ce polyoxométallate. Les deux suivantes caractérisent l'oxydation du rhénium pour le dérivé fonctionnalisé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . En effet, le ligand

imido étant plus donneur  $\pi$  que le ligand oxo, l'atome de rhénium est plus facile à oxyder dans l'espèce fonctionnalisée, ce qui explique que les vagues du polyanion fonctionnalisé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  se trouvent à un potentiel inférieur à celles du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Ce caractère donneur  $\pi$  se manifestant de façon moins importante sur les ions métalliques de plus bas degré d'oxydation, le résultat est moins clair au niveau des vagues de réduction et nous ne détaillerons donc pas les résultats obtenus. Signalons que, sur une électrode de platine, en ce qui concerne les vagues d'oxydation, seules les vagues d'oxydation qui concernent le couple rhénium (V) / rhénium (VI) sont visibles (0,27 V/E.C.S. pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ; 0,03 V/E.C.S. pour le dérivé fonctionnalisé).

$E_{\text{pa}}$ (V/E.C.S.)	$E_{\text{pc}}$ (V/E.C.S.)	$1/2(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})$ (V/E.C.S.)	$E_{\text{pa}}-E_{\text{pc}}$ (V/E.C.S.)
1,04	0,97	1,01	0,07
0,29	0,24	0,27	0,05
0,86	0,81	0,84	0,05
0,06	-0,01	0,03	0,07

Tableau IV.7 : Données électrochimiques sur électrode de carbone vitreux pour les cristaux issus de l'expérience 4

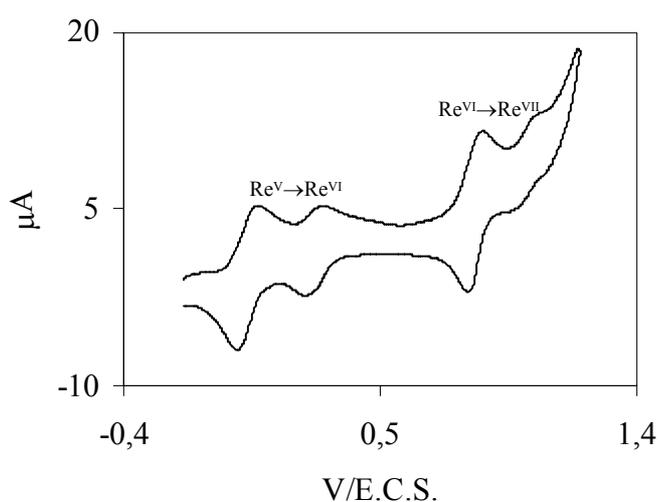


Figure IV.8 : Voltammogramme sur électrode de carbone vitreux de cristaux provenant de l'expérience 4

### **I.2k) Conclusion**

Par conséquent, l'obtention du dérivé fonctionnalisé recherché  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  est maintenant acquise. Cependant, cette espèce reste systématiquement contaminée par le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Ce dernier provient de l'hydrolyse de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  en la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  et en aniline. Il s'agit alors de comprendre à quel moment de la synthèse intervient cette hydrolyse afin d'améliorer le protocole expérimental en vue d'obtenir un polyanion à structure de Keggin ayant incorporé une fonction {rhénium-imido} pur.

### **I.3) Recherche de l'origine de la contamination par le polyanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$**

#### **I.3a) Pureté et évolution spontanée du complexe $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$**

La première hypothèse pour justifier la contamination systématique par le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  consiste à incriminer la pureté du monomère de rhénium  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  que nous cherchons à incorporer dans la lacune du polyanion. Effectivement, si ce composé est contaminé par le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , la formation du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  s'explique facilement puisque nous sommes dans de bonnes conditions pour son obtention (cf. chapitre I paragraphe I.3a). Cependant les spectres de R.M.N. du phosphore 31 du dérivé mononucléaire  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ne présentent aucun signal attribuable à l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Il faut donc rechercher au niveau de la réaction elle-même l'explication de la formation du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Nous avons ensuite voulu savoir si le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  se transforme spontanément par chauffage au reflux. Pour répondre à cette nouvelle question, nous avons chauffé à reflux pendant 1 heure le monomère de rhénium  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , ce qui nous a donné une suspension verte. Par spectroscopie infrarouge et R.M.N. du phosphore 31, nous déduisons que le précipité est constitué seulement du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . En effet, la bande à  $969\text{ cm}^{-1}$  caractéristique, en spectroscopie infrarouge, de l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  n'est pas visible. Le spectre infrarouge de la solution surnageante évaporée à sec est lui aussi analogue à celui du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Grâce au tableau IV.8, analysons les spectres de R.M.N. du phosphore 31 de cette solution surnageante dans le

mélange de solvants (i) ou du résidu obtenu par son évaporation à sec sous pression réduite et repris dans le solvant (ii).

Déplacement chimique (ppm) (i)	Intensité (i)	Attribution	Intensité (ii)	Déplacement chimique (ppm) (ii)
		O <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub>	8 %	27,89
		–	4 %	24,51
-4,55	39 %	PPh <sub>3</sub>	15 %	-4,97
-15,03	31 %	–		
-17,91	30 %	[Re <sup>V</sup> (NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	63 %	-19,22
		–	10 %	-19,62

Tableau IV.8 : Données R.M.N. <sup>31</sup>P (i) dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré de la solution surnageante et (ii) dans le dichlorométhane deutéré du résidu obtenu par évaporation à sec sous pression réduite de cette solution surnageante après chauffage à reflux pendant 1 heure du composé [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Signalons, tout d'abord, que la solubilité des produits obtenus est faible dans le mélange de solvants (i) alors qu'elle est plus importante dans le solvant (ii) d'où l'observation de signaux supplémentaires dans le dichlorométhane deutéré. Le signal à -15,03 ppm dans le mélange de solvants (i) semble pouvoir être attribué à une espèce du type [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>] ayant perdu une partie de ses ligands triphénylphosphine et pouvant avoir complexé une molécule d'acétonitrile. En effet, aucun signal correspondant à ce composé n'est retrouvé dans le spectre enregistré dans le solvant (ii) mais la quantité de triphénylphosphine libre a diminué tandis que celle du dérivé [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a augmenté. Tout se passe alors comme si le complexe [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] se dissociait dans l'acétonitrile au reflux mais se reformait dans le dichlorométhane deutéré.

Le chauffage au reflux n'induit pas la formation du composé [Re<sup>V</sup>OC<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Il n'explique donc pas la contamination du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] obtenu par le polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}].

### I.3b) Influence de la quantité d'eau sur le cours de la réaction

Nous venons de montrer dans le paragraphe I.3a que la formation de l'impureté  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  ne peut pas s'expliquer par la dégradation du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  au cours du chauffage au reflux. Comme l'acétonitrile est un solvant extrêmement difficile à sécher, nous pouvons alors envisager que cette contamination intervienne par réaction de l'eau résiduelle sur le polyanion une fois fonctionnalisé. Remarquons que l'expérience réalisée au paragraphe I.3a étudie déjà l'influence de l'eau résiduelle sur le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Signalons également que V. Artero a montré dans sa thèse [10] que la concentration en eau de l'acétonitrile distillé est de  $(4 \pm 8) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Or, la concentration en polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  est de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Si cette nouvelle hypothèse est vérifiée, par addition volontaire d'eau distillée au mélange réactionnel avant chauffage à reflux, nous devrions favoriser la formation du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  par rapport à celle du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . Ce n'est cependant pas le cas puisque l'introduction d'un gros excès d'eau distillée conduit à des cristaux constitués d'environ 71 % du dérivé fonctionnalisé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  pour 29 % de l'impureté  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , d'après l'intégration des spectres de R.M.N. du proton, ce qui correspond à une proportion couramment rencontrée lorsque la réaction est réalisée en solvant distillé.

La présence d'eau résiduelle dans l'acétonitrile distillé ne semble donc pas expliquer non plus la formation de l'impureté  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

### I.3c) Evolution du précurseur $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ en présence d'acide

#### *I.3c α) Réactivité du dérivé $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ vis-à-vis d'un acide faible*

Nous pouvons alors penser que le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  s'hydrolyse en le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par réaction avec le chlorure de triéthylammonium formé au cours de la réaction. Nous avons donc testé cette réaction.

Un mélange réactionnel, avec une proportion de un pour trois entre le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et le chlorure de triéthylammonium dans l'acétonitrile distillé, a donc été chauffé à reflux pendant 1 heure, ce qui a conduit à l'obtention d'une suspension verte. Les spectres infrarouge et de R.M.N. du phosphore 31 indiquent que le précipité est bien constitué du complexe de départ  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . En ce qui concerne le résidu obtenu

par évaporation à sec de la solution surnageante, son spectre infrarouge est caractéristique d'un mélange du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et de chlorure de triéthylammonium. Les résultats de l'analyse de ce résidu par R.M.N. du phosphore 31 sont proches de ceux obtenus au paragraphe I.3a après chauffage à reflux pendant 1 heure du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans l'acétonitrile distillé même si de très légères différences sont constatées au niveau des intégrations des différents signaux. La seule différence notable est l'apparition de deux singulets dans le dichlorométhane deutéré : le premier à -24,71 ppm, d'intensité relative 7 %, n'a pas pu être attribué ; le second à -10,13 ppm, d'intensité relative 1 %, correspond à l'un des deux isomères du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Par conséquent, seuls ces deux pics d'intensité faible semblent provenir d'une réaction du chlorure de triéthylammonium sur le composé mononucléaire  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . De plus, si l'obtention de 1 % du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  démontre une légère hydrolyse du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en présence de chlorure de triéthylammonium, ce n'est toutefois pas cette hydrolyse qui explique les taux de contamination en polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  constatés dans le paragraphe I.2. Ceci est d'autant plus valide que seule une partie du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  de départ est retrouvée dans la solution surnageante après réaction. Il serait cependant souhaitable de neutraliser les protons du polyanion lacunaire par une base différente de la triéthylamine et dont la forme acide n'induirait aucune dégradation du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

### *I.3c β) Réaction du monomère $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ et d'un acide fort*

Nous montrerons dans la partie III de ce chapitre que la réaction de la triéthylamine sur le polyoxométallate monovacant  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  ne parvient pas à éliminer tous les protons de la lacune et conduit au composé monodéprotoné  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NET}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Lorsque la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  approche de la lacune en vue de s'y incorporer, la configuration est telle que cette fonction pourrait être protonée par l'un des deux protons qui stabilisent la lacune, ce qui pourrait catalyser la réaction d'hydrolyse. Si cette hypothèse est vérifiée, cela signifie que la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  est trop sensible pour ne pas s'hydrolyser en présence d'un acide fort. Nous avons alors décidé de tester la réaction du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  avec trois équivalents d'acide triflique dans l'acétonitrile distillé chauffé à reflux pendant 1 heure.

Cette réaction nous fournit une solution verte dont le spectre de R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré

présente un seul singulet à -9,73 ppm. Nous en déduisons que la réaction ne conduit pas à la formation du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  qui n'est pas suffisamment soluble dans le solvant précédent pour donner un signal en R.M.N. du phosphore 31. Ce spectre indique cependant de façon incontestable que le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  a évolué. L'évaporation à sec de la solution mère permet d'obtenir son spectre de R.M.N. du phosphore 31 dans le dichlorométhane deutéré. Celui-ci montre une évolution avec le singulet correspondant à la triphénylphosphine libre à -4,97 ppm, d'intensité relative 2 %, et des signaux non attribués à 5,50 ppm, d'intensité relative 16 %, à -7,01 ppm, d'intensité relative 4 %, et à -11,26 ppm, d'intensité relative 78 %.

La diffusion lente d'éther dans une solution d'acétonitrile obtenue par resolubilisation du résidu issu de l'évaporation à sec de la solution mère nous a permis de former, en une nuit, des cristaux en oursins qui n'ont pas pu être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal tout comme les cristaux obtenus dans l'acétonitrile à -30°C. Par contre, les cristaux obtenus par évaporation lente de l'acétonitrile à température ambiante ont permis d'obtenir les paramètres de maille  $a = 10,940 \text{ \AA}$ ,  $b = 27,376 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,944 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,8^\circ$  et  $V = 4927 \text{ \AA}^3$  lorsque la maille est affinée en monoclinique P. Malheureusement, la résolution complète de la structure n'a pas pu être obtenue. Signalons que tous ces cristaux sont fragiles en ce qui concerne la perte de solvant de cristallisation. Il est donc nécessaire de les enrober dans l'huile paratone et dans l'araldite afin de mener l'étude cristallographique.

Suite aux difficultés rencontrées au niveau de l'étude cristallographique, nous ne sommes pas en mesure de connaître la structure exacte du composé obtenu par dégradation du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en présence d'acide triflique. Sa formation révèle cependant la sensibilité du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans certaines conditions.

#### **I.4) Etude de la stabilité du polyoxométallate $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$**

##### **I.4a) Stabilité du dérivé fonctionnalisé $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ lors d'une irradiation par les rayons X**

Les résultats obtenus au paragraphe I.2h  $\beta$  montrent l'instabilité du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  lorsque ce composé est irradié par les rayons X en vue d'enregistrer son diffractogramme sur poudre.

**I.4b) Stabilité du composé fonctionnalisé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] dans le temps**

Lorsque des cristaux issus de l'expérience 3 sont stockés sans précaution particulière vis-à-vis de l'air ambiant, la R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré montre, après cinq mois, l'apparition d'un signal large ( $\Delta\nu_{1/2} = 40$  Hz) à -14 ppm d'intensité relative 72 % en supplément du singulet fin à -14,59 ppm, d'intensité relative 28 %. Du point de vue de la R.M.N. du proton, cette évolution se traduit par la disparition des signaux des protons aromatiques et par une certaine perte de la résolution des pics des cations tétrabutylammonium. Le produit fonctionnalisé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] ne semble donc pas stable à l'air sur de longues périodes et nous avons pris la précaution de conserver les échantillons ultérieurs sous argon. Nous ne nous sommes toutefois pas attachés à caractériser plus avant le produit d'évolution à l'air du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}]. Signalons pour terminer qu'il ne peut toutefois pas s'agir du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>O}] qui présente un signal large à -18 ppm.

**I.4c) Stabilité de l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] vis-à-vis d'un lavage à l'eau**

Nous avons signalé, dès le paragraphe I.2e, une probable contamination des échantillons obtenus par le chlorure de triéthylammonium formé au cours de la réaction. Une telle contamination peut également être constatée lors de la synthèse du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}], comme cela a été précisé dans la partie expérimentale du chapitre I. Dans le cas du dérivé oxo, cette impureté peut être éliminée par un simple lavage à l'eau. Nous avons alors cherché à tester la stabilité du composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] lorsqu'il est soumis à ce traitement couplé à un lavage à l'éther afin de sécher le produit et d'éliminer un éventuel résidu de la triphénylphosphine libérée au cours de la réaction. La R.M.N. du phosphore 31 montre que ce lavage accélère la dégradation observée au paragraphe I.4b par exposition à l'air du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] sur une durée de cinq mois. Ainsi, après cinq lavages, le signal large à -14 ppm, dans l'acétonitrile deutéré, a une intensité relative de 88 %. Au niveau de la R.M.N. du proton, la disparition du signal des protons aromatiques n'est cette fois pas totale mais, après cinq lavages, nous observons déjà une perte significative de la résolution de ces signaux.

Il ne semble donc pas possible d'éliminer le chlorure de triéthylammonium par un lavage à l'eau car un tel traitement dégrade le produit fonctionnalisé

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . Par conséquent, lorsque nous souhaitons être exempts de cette impureté, une élimination manuelle des cristaux incolores de chlorure de triéthylammonium s'impose (cf. paragraphe I.2h  $\beta$ ).

Par conséquent, il est vraisemblable que, lors d'une exposition à l'air le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  est sensible à la vapeur d'eau.

## II) Optimisation de la synthèse du dérivé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$ : le choix du précurseur de la fonction {rhénium-imido}

Comme nous venons de le voir, la sensibilité de la fonction {rhénium-imido} implique la contamination systématique des échantillons du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  par l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Afin d'obtenir un produit exempt de cette impureté, nous pouvons jouer sur les deux réactifs principaux mis en présence dans le mélange réactionnel : le polyoxométallate lacunaire et le composé de rhénium. Dans cette partie, nous nous intéresserons à ce dernier et nous examinerons deux stratégies différentes.

La première est d'encombrer la fonction {rhénium-imido} afin de la rendre moins sensible à l'hydrolyse. Il est, effectivement, connu que les fonctions {métal-imido} les plus encombrées sont également les plus stables. Dans cet objectif, nous nous intéresserons donc à la synthèse des complexes  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  renfermant des ligands dérivés de la 2,6-diméthyl-aniline et de la 2,6-diisopropyl-aniline.

La deuxième stratégie consiste à synthétiser le dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . En effet, le polyanion  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ , obtenu par condensation avec ce dimère, posséderait une charge 8-. Il est probable que cette réaction de condensation formerait également les composés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Cependant, la différence de charge entre ces trois espèces devrait permettre de les séparer par cristallisation fractionnée. De plus, l'empilement à l'état solide devrait être très différent entre les polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  et  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ . La symétrie cristallographique serait plus facilement abaissée dans le cas du dimère de polyoxométallates que dans le cas du monomère.

**II.1) Synthèse du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  issu de la 2,6-diisopropyl-aniline et du dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par réaction directe d'une aniline en présence de DCC ou d'un isocyanate sur le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$**

**II.1a) Réaction directe du 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate sur le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$**

La synthèse du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  se fait par réaction de la phosphinimine sur le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Cependant, dans le cas de la 2,6-diisopropyl-aniline, la phosphinimine dérivée n'est pas commerciale. Nous avons toutefois montré (cf. paragraphe I.1) que la réaction du *p*-tolyl-isocyanate sur l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  conduit à la formation du dérivé fonctionnalisé recherché. Le 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate est, quant à lui, commercial. Nous avons alors testé sa réactivité sur le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans le toluène. Rappelons que les dérivés  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  précipitent dans le toluène. Nous nous attendons donc à ce que cela soit aussi le cas du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dérivé de la 2,6-diisopropyl-aniline. Par conséquent, nous ne nous sommes attachés qu'à la caractérisation des précipités obtenus.

Un mélange réactionnel, dans les mêmes proportions et dans des conditions de concentration identiques à celles utilisées au paragraphe I.1, est donc chauffé à reflux. Après 4 heures 30, le spectre infrarouge du précipité est analogue à celui du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  de départ. Nous ajoutons 0,5 équivalent de 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate et nous poursuivons le reflux pendant 2 heures. Le spectre infrarouge du précipité obtenu est encore similaire à celui du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  avec toutefois une bande supplémentaire à  $1144\text{ cm}^{-1}$  qui n'est pas caractéristique de la fonction {rhénium-imido} ( $1347\text{ cm}^{-1}$  dans le dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [5b]). Dans ces deux spectres, la persistance de la bande à  $969\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations {rhénium-oxygène} indique que, même si le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dérivé de la 2,6-diisopropyl-aniline est obtenu, il reste contaminé par le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Or, nous cherchons à synthétiser l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en vue d'obtenir ultérieurement le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  non contaminé par le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Il est donc absolument nécessaire de s'affranchir de toute trace de l'impureté  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  au niveau du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Le précipité obtenu après 6 heures 30 de chauffage à reflux est alors remis à réagir avec deux équivalents de 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate. Après une nuit de reflux, le

spectre infrarouge présente, certes, une disparition de la bande à  $969\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du réactif  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mais également des bandes supplémentaires à 1145, 1079 et  $537\text{ cm}^{-1}$  pour ne citer que les plus intenses. Ces bandes nous apparaissent plutôt caractéristiques d'une dégradation de la structure du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  pendant la réaction que d'une fonctionnalisation puisque le spectre infrarouge du produit  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ne présentait pas de bandes supplémentaires de ce type par rapport au monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Ainsi, la réaction directe du 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate sur l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans le toluène ne semble pas être la voie de synthèse la plus aisée du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

### **II.1b) Réaction directe de la 2,6-diisopropyl-aniline en présence de DCC sur le complexe $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$**

Devant les difficultés rencontrées au cours de la réaction du 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate sur le réactif  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , nous avons cherché à adapter, à ce monomère, la méthode de fonctionnalisation décrite par Y. Wei et al. [11] sur le polyanion complet  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ . Elle consiste à faire réagir, sur ce polyoxométallate, une aniline encombrée en présence de DCC. Nous avons donc agité, à l'air et à température ambiante, pendant une nuit, un mélange équimolaire du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , de 2,6-diisopropyl-aniline et de DCC dans l'acétonitrile (expérience 1) ou dans le toluène (expérience 2). Pour les précipités ainsi obtenus, par spectroscopie infrarouge, nous voyons apparaître les bandes caractéristiques du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et quatre bandes supplémentaires relativement intenses à 2929, 2851, 1573 et  $1627\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la DCU formée par hydrolyse de la DCC. Le tableau IV.9 présente les résultats obtenus par R.M.N. du phosphore 31 sur les différentes fractions issues des expériences 1 et 2.

Expérience (produit)	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
1 (précipité) <sup>2</sup>	-4,04	47 %	PPh <sub>3</sub>
	-17,82	11 %	[Re <sup>V</sup> OCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
	-19,21	42 %	–
1 (surnageant) <sup>3</sup>	28,04	39 %	OPPh <sub>3</sub>
	-4,31	61 %	PPh <sub>3</sub>
2 (précipité) <sup>2</sup>	-4,04	46 %	PPh <sub>3</sub>
	-9,30	3 %	[Re <sup>V</sup> OCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
	-17,82	8 %	[Re <sup>V</sup> OCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
	-19,21	43 %	–
2 (surnageant) <sup>4</sup>	26,68	17 %	OPPh <sub>3</sub>
	-8,81	48 %	–
	-22,89	35 %	–

Tableau IV.9 : Données R.M.N. <sup>31</sup>P sur les différents produits obtenus au cours de la réaction du complexe [Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] avec la 2,6-diisopropyl-aniline en présence de DCC dans l'acétonitrile (expérience 1) et dans le toluène (expérience 2)

Dans le cas de l'expérience 1, tout se passe comme si l'isomère du réactif [Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] responsable du pic à -9,30 ppm dans le mélange de solvants n°1 réagissait plus rapidement que l'autre isomère. Les signaux à -19,21 ppm et -22,89 ppm, non identifiés, pourraient correspondre au dérivé [Re<sup>V</sup>(NAr)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Compte tenu de la valeur de déplacement chimique de -19,22 ppm pour le complexe [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans le dichlorométhane deutéré et du fait que le signal à -19,21 ppm est ici observé au niveau des précipités, il est même vraisemblable que ce soit ce singulet qui est attribuable au composé [Re<sup>V</sup>(NAr)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] recherché. Cependant, des quantités importantes de triphénylphosphine et d'oxyde de triphénylphosphine sont détectées dans les spectres de R.M.N. du phosphore

<sup>2</sup> Ce spectre a été enregistré dans le mélange de solvants n°1 c'est-à-dire 0,2 mL de dichlorométhane et 0,1 mL d'acétone deutérée.

<sup>3</sup> Ce spectre a été enregistré dans le mélange de solvants n°2 c'est-à-dire 0,2 mL d'acétonitrile et 0,1 mL d'acétone deutérée.

<sup>4</sup> Ce spectre a été enregistré dans le mélange de solvants n°3 c'est-à-dire 0,2 mL de toluène et 0,1 mL de benzène deutéré.

31. Il est alors fortement probable que d'autres complexes de rhénium ayant perdu au moins leurs ligands triphénylphosphine contaminent les différents produits provenant des expériences 1 et 2, ce qui limite l'intérêt de l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  formée en vue d'une réaction ultérieure avec un polyanion vacant.

Afin de favoriser la formation d'une espèce unique, nous avons essayé d'activer l'expérience 1 par chauffage à reflux pendant une nuit (expérience 3). L'oxyde de triphénylphosphine est la seule espèce phosphorée constitutive de la solution ainsi obtenue comme le montre la R.M.N. du phosphore 31. Le refroidissement lent de cette solution nous a fourni une première fraction de cristaux identifiés par leur spectre infrarouge comme étant de la DCU. Une fois placée à  $-30^\circ\text{C}$ , cette solution a conduit à une deuxième fraction de cristaux. Leur spectre de R.M.N. du proton enregistré dans le D.M.S.O. deutéré présente des massifs entre 1 et 2 ppm dont certains sont caractéristiques de groupes cyclohexyles, et des massifs entre 7 et 8 ppm. Il s'agit vraisemblablement d'un produit de condensation de la 2,6-diisopropyl-aniline et de la DCC. Nous n'avons pas cherché à caractériser ce composé par diffraction des rayons X sur monocristal. Par la suite, il n'a plus été possible d'obtenir de cristaux à partir de cette solution.

Nous nous sommes également demandés si le fait de travailler à l'air ne nuisait pas à la réaction. En effet, si Y. Wei et al. [11] évoquent la possibilité de travailler à l'air, toutes leurs réactions sont effectuées sous atmosphère contrôlée. Nous avons alors renouvelé l'expérience 3 mais en se plaçant cette fois sous courant d'argon (expérience 4). Nous éliminons, tout d'abord, un très léger précipité qui, compte tenu de sa faible solubilité dans l'acétonitrile et de son absence de signal en R.M.N. du phosphore 31, est vraisemblablement de la DCU. La solution surnageante est ensuite caractérisée par R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Cette analyse conduit à l'observation de trois singulets : le premier, à 28,04 ppm et d'intensité relative 94 %, correspond à l'oxyde de triphénylphosphine ; le second, à -11,97 ppm, d'intensité relative 5 %, et le troisième, à -22,33 ppm, d'intensité relative 1 %, n'ont pas été attribués. Ici encore, seul le troisième signal, très peu intense, pourrait être assigné à l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  recherchée, même si cela est peu probable compte tenu de la valeur de déplacement chimique de -17,91 ppm du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans un mélange acétonitrile/acétonitrile deutéré. Les tentatives de recristallisation de cette solution surnageante n'ont pu aboutir.

Par conséquent, l'obtention de mélanges et l'absence de structures cristallographiques pour les produits obtenus lors des expériences 1 à 4 rendent peu prometteuse la réaction directe de la 2,6-diisopropyl-aniline en présence de DCC avec le réactif  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en vue de l'obtention ultérieure d'un polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]$  pur.

### II.1c) Réaction directe du 1,4-phénylène-diisocyanate sur l'espèce $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Dans les paragraphes II.1a et II.1b, nous avons cherché à synthétiser un complexe renfermant une fonction {rhénium-imido} stériquement encombrée. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction de cette partie II, l'incorporation d'une fonction de ce type dans un polyanion lacunaire ne constitue que l'une des deux stratégies afin d'obtenir le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]$  non contaminé. Nous allons maintenant nous intéresser à la deuxième approche qui nécessite la préparation du dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . En ce qui concerne les dérivés de la *p*-phénylène-diamine, seul le diisocyanate est commercial à contrario de la diphosphinimine.

Nous avons alors chauffé à reflux un mélange constitué d'un équivalent du réactif  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  pour 0,5 équivalent de 1,4-phénylène-diisocyanate dans le toluène. Après 7 heures de reflux, le précipité marron est analysé par spectroscopie infrarouge. Cette technique de caractérisation conduit à un spectre très proche de celui du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  avec toutefois une bande supplémentaire à  $1507\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande de faible intensité vers  $2275\text{ cm}^{-1}$  qui peut être reliée aux liaisons doubles carbone-oxygène de l'isocyanate. Après une nuit supplémentaire de reflux, le spectre infrarouge obtenu démontre toujours la présence du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mais le nombre de bandes supplémentaires a augmenté. Nous en visualisons maintenant à 1710, 1573, 1509, 1411, 1309, 1121, 1073, 841, 724,  $541\text{ cm}^{-1}$  et là encore vers  $2275\text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons doubles carbone-oxygène de l'isocyanate. La présence de la bande à  $969\text{ cm}^{-1}$  montre que la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  n'a pas totalement réagi.

Lors de cette réaction, une observation nous a toutefois surpris. Après 30 minutes de reflux dans le toluène, le 1,4-phénylène-diisocyanate ne semble ni se solubiliser, ni fondre alors que sa température de fusion est inférieure à la température d'ébullition du toluène. De plus, lorsqu'il est chauffé seul à reflux dans le toluène, le 1,4-phénylène-diisocyanate prend une couleur brune. Le spectre infrarouge, enregistré après avoir porté à reflux pendant 2 heures 20 une suspension de 1,4-phénylène-diisocyanate dans le toluène, permet d'affirmer que ce réactif évolue dans les conditions de la réaction et de comprendre l'origine des bandes

supplémentaires à 1507 et à 1411  $\text{cm}^{-1}$ , précédemment observées. Les autres bandes encore non attribuées proviennent probablement de la dégradation du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  lorsque le chauffage à reflux dans le toluène se prolonge. Enfin, le produit de dégradation du 1,4-phénylène-diisocyanate ne réagit pas avec le réactif  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  pour conduire au composé  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  recherché.

En conclusion, que ce soit pour obtenir un monomère contenant une fonction {rhénium-imido} encombrée ou le dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , la réaction directe d'une aniline en présence de DCC ou d'un isocyanate sur l'espèce  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ne semble pas être la méthode adaptée.

## **II.2) Synthèse d'une phosphinimine encombrée ou d'une diphosphinimine**

Comme nous l'avons signalé au paragraphe II.1, les phosphinimines dérivées de la 2,6-diisopropyl-aniline et de la *p*-phénylène-diamine ne sont pas commerciales. Nous pouvons cependant envisager de les synthétiser par réaction des amines correspondantes (un équivalent) sur le réactif  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (un équivalent), en présence de triéthylamine (quatre équivalents) et dans le toluène [12]. Le suivi de ces réactions peut se faire par R.M.N. du phosphore 31 de la solution surnageante dans un mélange constitué de 0,2 mL de toluène et de 0,1 mL de benzène deutéré.

### **II.2a) Cas de la phosphinimine dérivée de l'aniline**

Nous avons effectivement vérifié que l'addition d'aniline sur le composé  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  conduit, après 5 heures, à un spectre constitué à 70 % d'un singulet à -0,89 ppm correspondant à la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  et à 30 % d'un signal à 26,68 ppm attribuable à l'oxyde de triphénylphosphine. L'évolution à l'air, pendant une nuit, de cette solution surnageante indique que les solutions de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  obtenues sont relativement peu sensibles puisque nous ne notons aucune évolution notable du point de vue des spectres de R.M.N. du phosphore 31. En ce qui concerne le précipité, si la R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré démontre une légère contamination par l'oxyde de triphénylphosphine (29,94 ppm), le spectre infrarouge montre qu'il est principalement constitué de bromure de triéthylammonium formé au cours de la réaction.

### **II.2b) Cas de la phosphinimine issue de la 2,6-diisopropyl-aniline**

Dans le cas de la 2,6-diisopropyl-aniline, la réaction avec l'espèce  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  ne semble pas avoir lieu. Ainsi, les spectres de R.M.N. du phosphore 31 de la solution surnageante ne présentent que le pic de l'oxyde de triphénylphosphine (26,68 ppm). Nous avons alors pensé qu'ici la réaction est difficile en raison de l'encombrement stérique trop important de l'aniline de départ. Nous avons donc été amenés à tester la réaction sur une aniline légèrement moins encombrée : la 2,6-diméthyl-aniline.

### **II.2c) Cas de la phosphinimine provenant de la 2,6-diméthyl-aniline**

En ce qui concerne la 2,6-diméthyl-aniline, elle ne semble pas être plus réactive vis-à-vis du dérivé  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  que la 2,6-diisopropyl-aniline. En effet, selon la R.M.N. du phosphore 31, les solutions surnageantes issues de cette synthèse sont majoritairement (98 %) constituées d'oxyde de triphénylphosphine (26,68 ppm). Le composé minoritaire (2 %) est alors la triphénylphosphine (-4,61 ppm). Par rapport à ce qui a été observé dans le cas de l'aniline (paragraphe II.2a), le précipité est, toujours, constitué majoritairement de bromure de triéthylammonium, comme le montre la spectroscopie infrarouge. Cependant, ce spectre signale également la présence d'une impureté qui présente des bandes de vibrations analogues à celle des phosphines. En R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré, cette impureté phosphorée présente un signal à 46,11 ppm. Elle semble donc davantage apparentée au réactif de départ  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (38,62 ppm) qu'à une phosphinimine et nous n'avons donc pas cherché à la caractériser plus avant. Par conséquent, vraisemblablement en raison de l'encombrement stérique généré tant par les groupements isopropyles que par les méthyles, la synthèse des phosphinimines issues de la 2,6-diisopropyl-aniline et de la 2,6-diméthyl-aniline par réaction de l'aniline sur le composé  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  ne semble pas être possible.

### **II.2d) Cas de la phosphinimine dérivée de la *p*-phénylène-diamine**

Avec la *p*-phénylène-diamine, les résultats ne semblent, là encore, pas très probants même si, avec ce réactif, la phosphinimine semble être obtenue comme composé minoritaire. Notons que la *p*-phénylène-diamine commerciale doit être systématiquement sublimée avant utilisation en vue de la purifier. Les spectres de R.M.N. du phosphore 31 de la solution surnageante sont effectivement caractérisés par trois singulets. Le premier correspond à l'oxyde de triphénylphosphine (26,68 ppm) et possède une intensité relative de 65 %. Le

second, à -3,12 ppm et d'intensité relative 9 %, pourrait être attribué à la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Pour terminer, le troisième se situe à -4,20 ppm (intensité relative 26 %) c'est-à-dire au déplacement chimique de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$  (cf. paragraphe suivant). L'étude par R.M.N. du phosphore 31 traduit la sensibilité à l'air d'une solution de l'espèce dont le déplacement chimique est -3,12 ppm puisque sa proportion décroît à 2 % en une journée au niveau de la solution surnageante. La sensibilité à l'air et en solution de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$  est encore plus importante puisque, dans le même temps, ce composé semble avoir complètement disparu du spectre. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de l'intensité relative du signal de l'oxyde de triphénylphosphine qui passe à 95 % et de l'apparition d'un singulet peu intense (3 %) à -4,61 ppm attribuable à la triphénylphosphine. En ce qui concerne le précipité, son spectre infrarouge est, une fois encore, celui du bromure de triéthylammonium avec quelques bandes supplémentaires d'une espèce apparentée à la triphénylphosphine. Cette contamination du spectre infrarouge est en accord avec le spectre de R.M.N. du phosphore 31 enregistré sur une solution du précipité dans l'acétonitrile deutéré. En effet, ce spectre, outre l'oxyde de triphénylphosphine (29,94 ppm – intensité relative 8 %), laisse apparaître deux signaux non attribués : l'un, un peu large, à 29,21 ppm (13 %) et l'autre, large, à 18,66 ppm (79 %). Ces deux valeurs de déplacement chimique ne correspondant pas à la région observée pour la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$ , nous n'avons donc pas cherché à caractériser les produits associés. Enfin, compte tenu de la pureté de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$  préparée selon la méthode qui sera développée au paragraphe suivant, nous ne nous sommes pas attardés davantage dans cette voie de synthèse à partir du réactif  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$ .

### **II.3) Obtention du dérivé $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ à partir du diazide $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ et mise en réaction avec un polyanion lacunaire à structure de Keggin**

#### **II.3a) Synthèse du dimère $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$**

Devant l'échec des synthèses de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$  à partir du réactif  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  (cf. paragraphe II.2d) et du dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  par réaction directe du 1,4-phénylène-diisocyanate avec le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (cf. paragraphe II.1c), nous avons alors utilisé le mode opératoire multiétapes décrit pour accéder à ce dimère [13]. E. A. Maatta et al. obtiennent, effectivement, ce dimère par réaction d'un équivalent de la phosphinimine  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$  avec deux équivalents de l'espèce

[Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans le benzène selon une méthode analogue à celle décrite au paragraphe I.1 en ce qui concerne la synthèse du monomère [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. La phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub> est alors obtenue à partir de la *p*-phénylène-diamine qui est transformée [14] (i) en le composé F<sub>4</sub>BN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> par action de nitrite de sodium, d'acide chlorhydrique concentré et de tétrafluoroborate de sodium dans l'eau, puis (ii) en diazide N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> par réaction de l'azoture de sodium sur l'espèce F<sub>4</sub>BN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> dans l'eau et enfin (iii) en phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub> en opposant le diazide à la triphénylphosphine dans le benzène.

Signalons que lors de la synthèse (i), l'agitation à l'aide d'un agitateur mécanique s'impose. En effet, étant données les concentrations utilisées, la suspension obtenue en fin de réaction est trop visqueuse pour que l'agitation par un agitateur magnétique suffise. Un échauffement local de la température qui doit être maintenue en dessous de -10 °C, entraîne alors un dégagement d'azote. Le composé F<sub>4</sub>BN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> ainsi obtenu a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et nous observons des bandes caractéristiques des vibrations azote-azote à 2269, 2322 et 2361 cm<sup>-1</sup> ainsi que celles des liaisons bore-fluor de l'anion à 1059 et 1035 cm<sup>-1</sup>.

En ce qui concerne le protocole (iii) d'obtention de la phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub>, nous avons cherché à remplacer le benzène par du toluène qui est un solvant moins toxique que le précédent. La seule différence vient de ce que la phosphinimine est peu soluble dans le toluène alors qu'elle l'était dans le benzène. En conséquence, nous obtenons une suspension alors que, dans le cas du benzène, D. L. Herring [14] arrive à une solution. Dans notre cas, il suffit alors de filtrer la suspension obtenue puis de laver le précipité au pentane afin d'éliminer une impureté rouge non identifiée. A nouveau pour des raisons de toxicité, nous n'avons pas recristallisé le solide obtenu dans le benzène. Insistons une dernière fois sur le fait que, la phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub> étant peu soluble dans le toluène, il n'est pas envisageable de la recristalliser dans ce solvant. Les échantillons de phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub> seront alors utilisés sans purification ultérieure. Malgré la faible solubilité de cette phosphinimine dans le toluène, il est toutefois possible de la caractériser par R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange de 0,2 mL de toluène et de 0,1 mL de benzène deutéré. Le spectre ainsi obtenu présente un signal à -4,20 ppm, ce qui nous permet d'attribuer plus avant les spectres obtenus lors des essais de synthèse de la phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub> à partir du réactif Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> (cf. paragraphe II.2d). Dans l'acétonitrile, la solubilité de la phosphinimine Ph<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NPPh<sub>3</sub> est trop faible pour qu'un

signal puisse être observé par R.M.N. du phosphore 31. Le spectre infrarouge de cette phosphinimine est un spectre classique caractéristique de la parenté de ce composé avec la triphénylphosphine.

Au niveau de la synthèse du dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , nous avons, une fois encore, remplacé le benzène par du toluène sans différence notable cette fois. Même si le produit est faiblement soluble dans la plupart des solvants organique comme le signalent E. A. Maatta et al. [13], nous pouvons toutefois mener à bien les études R.M.N. dans le chloroforme deutéré. Le dimère se caractérise ainsi par un signal fortement blindé (6,53 ppm) pour les protons du groupe phénylène en R.M.N. du proton et par un singulet à -22,39 ppm en R.M.N. du phosphore 31. Nous vérifions que ce pic à -22,39 ppm est bien dans la région attendue pour des espèces de ce type contenant une (des) fonction(s) {rhénium-imido}. La R.M.N. du phosphore 31 indique également une forte contamination (45 %) du solide marron obtenu par l'oxyde de triphénylphosphine (29,66 ppm). Cette impureté n'est toutefois pas gênante puisqu'elle ne pourra pas réagir avec le polyanion lacunaire à structure de Keggin avec lequel nous cherchons à faire réagir le dimère. Nous avons tenu compte de cette contamination pour calculer la quantité du dimère à introduire lors des réactions ultérieures. Le spectre infrarouge du dimère présente, comme nous nous y attendions, une très forte analogie avec celui du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Signalons pour terminer que les spectres infrarouge et R.M.N. du phosphore 31 des produits obtenus dans ce paragraphe ne sont pas décrits dans la littérature.

### **II.3b) Expérience de condensation du dimère $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec le polyoxométallate monolacunaire de type Keggin $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$**

#### *II.3b α) Mode opératoire*

Afin de tester la réaction d'incorporation, dans la lacune du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , du dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , nous avons reproduit un mode opératoire analogue à celui utilisé lors de la synthèse du polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  présentée au paragraphe I.2a (expérience 4). Après 1 heure de reflux dans l'acétonitrile, la suspension équimolaire du polyanion et du dimère en présence de trois équivalents de triéthylamine devient une solution marron. Des cristaux peuvent alors être obtenus par diffusion lente d'éther.

*II.3b β) Spectroscopie R.M.N. <sup>31</sup>P*

L'analyse par R.M.N. du phosphore 31, dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile pour 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, démontre l'existence de quatre espèces phosphorées au niveau des solutions mères. Tout d'abord, nous observons la présence d'oxyde de triphénylphosphine (29,94 ppm, d'intensité relative 24 %) et de triphénylphosphine libérée par la réaction (-4,55 ppm, d'intensité relative 44 %). Ensuite, nous voyons apparaître un signal à -14,59 ppm. Rappelons que, par réaction du dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sur le polyanion lacunaire  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , nous cherchons à obtenir le polyoxométallate  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  mais que les espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  pourraient également se former. Or, les dérivés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  résonnent à la même fréquence. Nous nous attendons donc à ce que les composés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  aient le même déplacement chimique. Par conséquent, le singulet fin à -14,59 ppm correspond vraisemblablement à ces deux polyanions. Enfin, le spectre de R.M.N. du phosphore 31 de la solution mère montre un pic légèrement élargi à -14,49 ppm qui pourrait correspondre au dimère  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  recherché. En effet, cette espèce est plus encombrée stériquement que les polyoxométallates du type  $[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}'\text{X}\}]^{n-}$ . Il est alors probable que sa mobilité soit moins grande dans les solvants organiques ce qui entraînerait un élargissement des signaux en spectroscopie R.M.N.. Remarquons qu'un phénomène analogue d'élargissement du signal et un déplacement chimique proche (-14,46 ppm) a été observé au paragraphe I.2h β, après irradiation sous rayons X du dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$ . Dans ce cas, nous avons associé également au signal à -14,46 ppm la structure dimérique  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]_2^{8-}$  avec, cette fois, deux ligands imido pontant entre les atomes de rhénium (cf. paragraphe I.2i α). Les déplacements chimiques des espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]_2^{8-}$  et  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  sont très proches, comme ceux des polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  qui résonnent, en fait, à la même fréquence. Compte tenu de la largeur du signal à -14,49 ppm, les pics à -14,49 et à -14,59 ppm ont été intégrés simultanément, ce qui conduit à une intensité relative de 32 %.

Le spectre de R.M.N. du phosphore 31, enregistré sur les cristaux solubilisés dans l'acétonitrile deutéré, indique que le processus de cristallisation à l'éther permet d'éliminer les produits purement organiques que sont l'oxyde de triphénylphosphine et la triphénylphosphine. Au niveau de ce spectre, nous constatons la disparition du signal attribué

au dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  à -14,49 ppm mais l'apparition d'un pic un peu large à des valeurs comprises entre -13,05 et -13,86 ppm, selon les spectres. Cette évolution semble indiquer l'instabilité du dimère au cours du processus de cristallisation. La séparation du pic à -14,59 ppm et de celui de l'espèce provenant de l'évolution du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  nous a permis de les intégrer séparément ce qui nous conduit à une intensité relative de 77 % pour le produit de dégradation du dimère fonctionnalisé.

### II.3b γ) Spectrométrie de masse

Afin de confirmer l'évolution du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  au cours du processus de cristallisation, nous avons cherché à caractériser les cristaux obtenus à l'aide d'un piège à ions. Les différents pics existants au niveau du spectre de masse sont présentés dans le tableau IV.10.

Massif isotopique (m/z)	Anion postulé
251	$[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$
960	$[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$
989	$[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{3-}$
1486	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{2-}$
1561	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1603	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{2-}$
1682	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{2-}$
1727	$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{2-}$

Tableau IV.10 : Massifs isotopiques observés dans le spectre de masse de cristaux issus de la condensation entre le dimère  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et le polyoxométallate monovacant  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

Signalons que les signaux attribuables au dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{4-}$  ont une intensité relativement faible. Aucun massif isotopique n'est attribuable à une espèce provenant du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ . Une évolution supplémentaire a cependant été détectée par l'enregistrement du spectre de R.M.N. du phosphore 31 des cristaux utilisés en spectrométrie de masse. Signalons, tout d'abord, que ces

cristaux ont été stockés sans précaution particulière vis-à-vis de l'air, pendant une vingtaine de jours. Le spectre de R.M.N. du phosphore 31 dans l'acétonitrile deutéré se caractérise alors par une disparition du signal légèrement élargi entre -13,05 et -13,86 ppm et l'apparition d'un signal large vers -9 ppm. L'intégration du spectre obtenu est en accord avec le fait que le signal à -9 ppm correspond à un produit de dégradation de l'espèce responsable du pic entre -13,05 et -13,86 ppm. En effet, dans le spectre avant toute évolution, le pic à -14,49 ppm a une intensité relative de 77 % tandis qu'après évolution, le signal vers -9 ppm représente 65 % des espèces phosphorées. Nous constatons également qu'après évolution, le spectre présente un troisième signal minoritaire (d'intensité relative 7 %) à 29,94 ppm correspondant à l'oxyde de triphénylphosphine.

Le signal large vers -9 ppm se situe dans la zone de déplacement chimique des espèces du type  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ . Compte tenu de la largeur du signal, il est vraisemblable que l'un des ions métalliques tungstène (VI) ait été remplacé par du rhénium au degré d'oxydation +IV ou +VI, c'est-à-dire paramagnétique : la formule brute d'un tel composé serait  $[\text{PReW}_8\text{O}_{34}]^{n-}$ . Cependant, aucun massif isotopique attribuable à un polyanion trilacunaire de ce type n'a pu être détecté dans le spectre de masse des cristaux obtenus. De même, I. Fournier et al. [15] n'ont pas pu observer l'espèce trilacunaire fonctionnalisée  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiOH})_2]^{5-}$  en *electrospray* : ce dérivé n'a pu être caractérisé qu'en MALDI-TOF. Ceci pourrait expliquer les difficultés rencontrées pour caractériser en *electrospray* un composé du type  $[\text{PReW}_8\text{O}_{34}]^{n-}$ .

Il apparaît donc que le dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ , s'il se forme, est très sensible. Il faudrait donc envisager d'enregistrer le spectre de masse de la solution mère afin de diagnostiquer définitivement la formation du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ .

### II.3b δ) Spectroscopie R.M.N. $^1\text{H}$

L'évolution du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  au cours du processus de cristallisation se manifeste également au niveau de la R.M.N. du proton. Ainsi, au niveau des spectres enregistrés sur les cristaux fraîchement obtenus, aucun signal n'a pu être clairement attribué aux protons du groupement phénylène. Signalons également que les pics des cations tétrabutylammonium sont bien résolus donc le léger élargissement du signal observé en R.M.N. du phosphore 31 n'est pas lié à une interaction avec un composé paramagnétique. Enfin, la R.M.N. du proton des cristaux évolués ne présente, dans la région

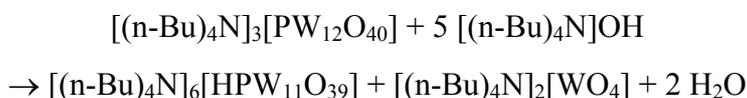
des protons aromatiques, que les signaux de l'oxyde de triphénylphosphine déjà observé par R.M.N. du phosphore 31. De plus, l'étude de ces cristaux par R.M.N. du proton confirme, par l'élargissement des pics des cations tétrabutylammonium, l'obtention d'un produit de dégradation paramagnétique.

Toutes ces données indiquant, une fois encore, l'évolution du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ , nous n'avons pas poursuivi davantage les tentatives dans cette voie.

Par conséquent, les essais réalisés afin d'encombrer la fonction {rhénium-imido}, en vue de la rendre moins sensible à l'hydrolyse, n'ont pas été probants : cette voie ne constitue donc pas une stratégie prometteuse pour obtenir un polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$  non contaminé par l'impureté  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Dans le but de purifier par cristallisation fractionnée le polyoxométallate fonctionnalisé, nous avons également testé, sans réel succès, la synthèse du dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ . Nous avons ainsi rencontré des difficultés lorsque nous avons cherché à changer de précurseur de la fonction {rhénium-imido}. La réaction de synthèse du dérivé fonctionnalisé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  présente toutefois un autre degré de liberté sur lequel nous pouvons jouer pour éviter l'hydrolyse de la fonction {rhénium-imido} en cours de réaction : il s'agit de la nature du polyanion monolacunaire de départ et de son état de protonation. La partie III cherchera donc à obtenir un polyoxométallate du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  complètement déprotoné.

### III) Optimisation de la synthèse du composé fonctionnalisé $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NAr}\}]^{4-}$ : le choix du polyanion lacunaire de départ

Comme nous l'avons constaté au paragraphe I.2, la réaction entre le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  ou le produit de la dégradation basique du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par l'hydroxyde de tétrabutylammonium conduit à un mélange du polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et du dérivé recherché  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . L'obtention de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  s'explique probablement par une hydrolyse de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  vraisemblablement accélérée en présence de protons. Dans le cas de la réaction du monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sur le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , la présence de protons est évidente puisque l'espèce polyanionique de départ est elle-même protonée. De plus comme nous l'avons signalé au paragraphe I.3b, l'acétonitrile utilisé ne peut pas être considéré comme rigoureusement anhydre. Par ailleurs, le bilan de la dégradation basique du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  réalisée in situ par addition d'hydroxyde de tétrabutylammonium fait également apparaître des molécules d'eau et des protons, ainsi que l'indique le bilan réactionnel ci-dessous :



Par conséquent, pour éviter la contamination des échantillons du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  par l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , nous avons cherché à obtenir un dérivé monolacunaire à structure de Keggin non protoné.

#### III.1) Suivis par spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$

##### III.1a) Réaction de dégradation basique du polyanion complet $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ par l'hydroxyde de tétrabutylammonium

Nous avons testé si la dégradation basique de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par l'hydroxyde de tétrabutylammonium conduit au produit  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  qui peut être obtenu, par ailleurs, par action d'un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur le réactif  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  comme cela sera montré au paragraphe III.1b. Pour ce faire, nous avons suivi par R.M.N. du phosphore 31 l'ajout d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur le composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . Le tableau IV.11 résume les

déplacements chimiques des singulets ainsi observés dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré.

Nombre d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium ajoutés	Déplacement chimique (ppm)	Attribution
0	-14,09	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
1	-11,52	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
	-14,09	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
2	-11,52	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
3	-9,14	—
	-10,60	—
	-11,52	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
4	-9,14	—
	-10,60	—
	-11,52	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
6	-9,14	—
	-10,60	—

Tableau IV.11 : Suivi par R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de l'addition d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur le polyoxométallate complet  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré

Le premier équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium conduit à un mélange quasiment équimolaire des espèces  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Le deuxième équivalent permet d'obtenir quantitativement le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Lorsque nous ajoutons plus de deux équivalents, nous obtenons un mélange d'espèces. Remarquons que les déplacements chimiques à -9,14 et à -10,60 ppm peuvent être corrélés à ceux observés lors de la réaction du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sur le produit issu de la dégradation basique du réactif  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par cinq équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium (cf. paragraphe I.2c). Parmi ces deux composés, il est vraisemblable que celui dont le signal est situé à -9,14 ppm, tout au moins, corresponde à une espèce plurivacante issue de la dégradation du polyanion initial en l'absence de cations de petite taille susceptibles de stabiliser la lacune.

### III.1b) Réaction de déprotonation du polyoxométallate monovacant [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] par l'hydroxyde de tétrabutylammonium

Nous avons cherché à déprotoner l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] par réaction avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium et nous avons suivi la réaction par R.M.N. du phosphore 31 par analogie avec l'étude réalisée par L. A. Combs-Walker et al. sur le composé molybdique analogue [16]. Les déplacements chimiques des différents singulets obtenus dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré sont résumés dans le tableau IV.12.

Nombre d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium ajoutés	Déplacement chimique (ppm)	Attribution
0	-12,04	[H <sub>3</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>4-</sup>
1	-11,52	[H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup>
2	-9,14	—
	-10,60	—
	-11,52	[H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup>
3	-9,14	—
	-10,60	—
	-11,52	[H <sub>2</sub> PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup>
5	-9,16	—
	-10,53	—

Tableau IV.12 : Suivi par R.M.N. <sup>31</sup>P de l'addition d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur le composé monovacant [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré

Le premier équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium ajouté conduit à un signal à -11,52 ppm. L'espèce ainsi obtenue est vraisemblablement [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]. Nous en déduisons qu'un composé du type [H<sub>2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> a un déplacement chimique voisin de -11,52 ppm dans l'acétonitrile. Le deuxième équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium ajouté conduit à un mélange de produits, ce qui ne nous intéresse a priori plus en synthèse puisque nous souhaitons partir d'un seul composé parfaitement défini. La disparition du pic à -11,52 ppm ne peut être obtenue qu'après addition de cinq équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium. Au niveau des suivis par R.M.N. du phosphore 31 de l'ajout

d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium, nous constatons une très forte analogie entre les polyanions  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  de départ. Si deux équivalents de base sont nécessaires pour obtenir l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  à partir du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , un seul suffit à observer la même évolution en partant du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Cependant, une fois le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  formé, l'addition d'hydroxyde de tétrabutylammonium ne dépend plus de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  ou  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  initiale. Les suivis par R.M.N. du phosphore 31 à partir de ces deux polyoxométallates ne sont alors décalés que d'un équivalent.

Par conséquent, s'il est envisageable de déprotoner une fois l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , la stabilisation de la lacune semble requérir deux protons et il est alors difficile d'obtenir un composé déprotoné pur. Ainsi, lorsque nous ajoutons trois équivalents de triéthylamine sur le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , il est vraisemblable que seul un des trois protons est arraché, ce qui conduit au composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  qui doit être associé à un signal à -11,52 ppm. Cette supposition est d'ailleurs en accord avec le déplacement chimique observé à -11,52 ppm lors de la réalisation pratique de la manipulation. Remarquons que l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  obtenue quantitativement par action d'un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium est soluble dans le dichlorométhane, solvant jusqu'à présent peu utilisé par manque d'un précurseur polyanionique soluble.

### **III.1c) Réaction de déprotonation du composé monolacunaire $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ par le méthanolate de lithium**

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, il est vraisemblable que la présence de deux protons dans la lacune soit nécessaire pour la stabiliser et empêcher la dégradation de la structure. Nous avons alors pensé que si nous travaillions en présence d'ions lithium, ces ions pourraient jouer le rôle stabilisant jusqu'alors tenu par les protons. Pour cela, nous avons cherché à déprotoner le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  par le méthanolate de lithium. Cet alcoolate est préparé facilement par action de lithium sur du méthanol distillé. La solution ainsi obtenue est filtrée sur canule pour éliminer la majeure partie de l'oxyde de lithium qui aurait pu se former en raison de la présence d'eau résiduelle dans le méthanol distillé et qui est, de toute façon, présent en surface des fils de lithium utilisés. Par évaporation à sec sous pression réduite, nous recueillons alors la base souhaitée.

Le suivi par R.M.N. du phosphore 31 de la réaction de déprotonation de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  par le méthanolate de lithium en solution dans le méthanol est un peu surprenant, comme le montre le tableau IV.13 qui regroupe les valeurs des déplacements chimiques pour les singulets observés dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré.

Nombre d'équivalents de méthanolate de lithium ajoutés	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
0	-12,04	100 %	$[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
1	-11,52	17 %	$[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
	-10,65	53 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
	-10,34	30 %	—
2	-10,03	71 %	$\{\text{Li}[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]\}^{4-}$
	-9,83	29 %	—
3	-10,03	77 %	—
	-9,83	23 %	—
4	-10,03	100 %	—

Tableau IV.13 : Suivi par R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de l'addition d'équivalents de méthanolate de lithium sur le polyanion monolacunaire  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

Le premier équivalent de méthanolate de lithium ajouté conduit à trois singulets : l'un à -11,52 ppm qui peut être attribué à l'espèce une fois déprotonée  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{Li}[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  selon ce qui a été évoqué au paragraphe III.1b ; le second à -10,65 ppm et le troisième à -10,34 ppm. D'après les études qui ont été effectuées au laboratoire sur les polyoxométallates lacunaires renfermant différents cations alcalins en milieu aqueux [17], un décalage de l'ordre de 1 ppm entre une espèce contenant des protons dans sa lacune et une autre ayant incorporé des ions lithium n'est pas surprenant. En effet, l'espèce de type  $\alpha\text{-}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ , introduite sous forme de sel de potassium, a un déplacement chimique de -12,0 ppm dans une solution acide tandis que ce déplacement chimique passe à -11,0 ppm dans une solution de chlorure de lithium à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Puisque l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  se caractérise par un signal à -11,52 ppm (cf. paragraphe III.1b), le pic à -10,65 ppm pourrait alors correspondre au polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]$ . La présence potentielle d'oxyde de lithium nous permet ensuite d'envisager que nous introduisons un peu plus d'ions lithium que de base. Ces

ions lithium excédentaires peuvent alors servir à la formation d'agrégats polyanioniques en se mettant en pont entre plusieurs polyoxométallates. Nous pouvons alors attribuer le signal à -10,34 ppm à une espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]$  agrégée. Un phénomène analogue d'agrégation d'unités polyanioniques par l'intermédiaire d'ions lithium est observé lorsque nous préparons une solution équimolaire du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et de tétrafluoroborate de lithium dans l'acétonitrile. En effet, dans ce cas, le signal du polyanion à -12,04 ppm s'élargit, ce qui est révélateur de la formation d'agrégats.

L'addition d'un deuxième équivalent de méthanolate de lithium permet d'observer deux singulets à -10,03 ppm et à -9,83 ppm. Ces pics peuvent être attribués au composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{Li}[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]$  si nous continuons à considérer que l'arrachement d'un proton supplémentaire entraîne un déblindage. Dans cette espèce, un seul des deux ions lithium serait incorporé dans la lacune pour des raisons d'encombrement stérique. Avec le troisième équivalent de méthanolate de lithium, nous n'observons quasiment pas de modifications. Le quatrième équivalent de méthanolate de lithium induit la précipitation d'un solide blanc et modifie relativement peu le spectre R.M.N. de la solution surnageante.

Par conséquent, il semble difficile d'arracher le dernier proton restant sur l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{Li}[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]$  même avec la base forte que constitue le méthanolate.

### **III.1d) Réaction de dégradation basique de l'espèce complète $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ par l'hydroxyde de tétrabutylammonium en présence de tétrafluoroborate de lithium**

La précipitation observée par addition de quatre équivalents de méthanolate de lithium sur le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  semble indiquer qu'à ce stade de la réaction, nous avons diminué la solubilité des composés polyanioniques dans l'acétonitrile par enrichissement de la solution en cations lithium. Nous devons donc diminuer la concentration globale du mélange réactionnel en cations lithium pour éviter ce phénomène de précipitation. Cependant, il nous faut également conserver une certaine quantité de ces cations dans le milieu afin de stabiliser la lacune de l'espèce de type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  formée in situ. Nous avons ainsi décidé de réaliser la réaction de dégradation du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par l'hydroxyde de tétrabutylammonium en présence d'un équivalent de tétrafluoroborate de lithium. Notons que la solution sera alors enrichie en cations tétrabutylammonium, ce qui favorisera la solubilité des composés obtenus non seulement dans l'acétonitrile mais également dans le dichlorométhane. Rappelons que, dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée, le dodécacungstate présente un signal à -13,75 ppm en

R.M.N. du phosphore  $^{31}\text{P}$ . Ce spectre n'est pas modifié par addition d'un équivalent de tétrafluoroborate de lithium à la solution. Le tableau IV.14 présente les déplacements chimiques des singulets obtenus au cours de la réaction. Les attributions sont données en fonction de la discussion du paragraphe III.1c et du décalage des déplacements chimiques dû au changement de solvant.

Nombre d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium ajoutés	Durée	Déplacement chimique (ppm)	Intensité	Attribution
1	5 min	-13,75	77 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
		-9,72	23 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
2	105 min	-13,75	50 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
		-9,72	50 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
	1 nuit	-13,75	19 %	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
		-10,29	70 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
		-9,72	11 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
3	1 nuit + 5 min	-10,29	78 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
		-9,72	22 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
4	1 nuit + 60 min	-10,29	82 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
		-9,72	18 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
5	1 nuit + 150 min	-10,29	82 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
		-9,72	18 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
6	1 nuit + 190 min	-10,29	86 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
		-9,72	14 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$
7	1 nuit + 220 min	-10,29	88 %	$[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$
		-9,72	12 %	$[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$

Tableau IV.14 : Suivi par R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de l'addition d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  en présence d'un équivalent de tétrafluoroborate de lithium dans 0,2 mL d'acétonitrile et 0,1 mL d'acétone deutérée

Nous constatons donc l'existence d'un équilibre entre les polyanions monoprotoné  $[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  et deux fois protoné  $[\text{H}_2\text{LiPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ . Notons que l'évolution de la solution après une nuit traduit l'influence de la cinétique sur cet équilibre thermodynamique et que,

dans le paragraphe précédent, les temps de réaction n'ont pas été suffisamment prolongés pour pouvoir observer ce type d'évolution.

Par conséquent, il n'est pas possible par dégradation basique de l'espèce complète  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  ou par déprotonation du polyanion monovacant  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  d'accéder au composé complètement déprotoné  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ .

### **III.2) Synthèse directe du polyoxométallate monovacant $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_6[\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39}]$**

Devant les difficultés rencontrées pour obtenir un polyoxométallate du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  en présence de cations tétrabutylammonium et lithium, nous avons essayé de synthétiser le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_6[\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39}]$ , utilisé par ailleurs dans le groupe de R. J. Errington [18]. Cette espèce serait effectivement totalement déprotonée et posséderait un cation alcalin susceptible de stabiliser la structure monolacunaire. Nous partons d'une suspension du dodéc tungstate  $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  dans l'acétonitrile à laquelle nous ajoutons six équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium. Après le traitement décrit dans la partie expérimentale de ce chapitre, nous obtenons un solide blanc. Le spectre infrarouge de ce solide correspond bien à une structure de Keggin monovacante facilement identifiable grâce à l'éclatement de la bande correspondant aux vibrations {phosphore-oxygène} du tétraèdre «  $\text{PO}_4$  » à  $1080\text{ cm}^{-1}$  dans le polyanion  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et à  $1073\text{ cm}^{-1}$  et  $1037\text{ cm}^{-1}$  ici.

Le spectre de R.M.N. du phosphore 31, dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, de ce composé présente un singulet à -9,25 ppm. D'après le suivi R.M.N. réalisé au paragraphe III.1c, l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{Li}[\text{HLiPW}_{11}\text{O}_{39}]$  donnerait un signal vers -10,03 ppm. En milieu aqueux, R. Contant a montré [17] que le composé de type  $\alpha\text{-}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  donne un signal à -11,0 ppm dans une solution de chlorure de lithium à  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$  et se caractérise par un signal à -10,23 ppm dans une solution de chlorure de sodium à  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ . Par conséquent, le signal à -9,25 ppm pourrait être compatible avec un composé de formule :  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{NaHPW}_{11}\text{O}_{39}]$ .

Le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_6[\text{NaPW}_{11}\text{O}_{39}]$ , s'il se forme, semble donc réagir immédiatement avec une molécule d'eau qui est soit résiduelle dans l'acétonitrile « distillé » (cf. paragraphe I.3b), soit formée par la réaction, comme l'indique le bilan réactionnel présenté dans l'introduction de cette partie III. Cette réaction acido-basique conduit alors à l'espèce monoprotinée  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{NaHPW}_{11}\text{O}_{39}]$ , soluble dans le dichlorométhane. Ainsi, l'obtention d'un polyanion monolacunaire à structure de Keggin totalement déprotoné semble

illusoire, à moins de se placer en milieu strictement anhydre et en présence d'une base plus forte qu'un alcoolate.

### **III.3) Synthèse par métathèse des cations du polyanion [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4-x+y</sub>K<sub>3+x-y</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]**

Que cela soit sous forme d'un sel de tétrabutylammonium ou de sels mixtes de cations tétrabutylammonium et lithium ou sodium, il ne paraît pas possible de préparer le polyanion totalement déprotoné [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>. Nous sommes alors en droit de nous demander si l'effet des cations potassium sur ce type d'espèces sera analogue. Le composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4-x</sub>K<sub>3+x</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] peut être préparé par simple métathèse des cations à partir du polyoxométallate K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].14 H<sub>2</sub>O. Nous avons étudié sa réactivité vis-à-vis du complexe [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] au paragraphe I.2a. Cependant, il n'est pas très soluble dans l'acétonitrile et nous avons essayé de l'enrichir en cations tétrabutylammonium par passage sur une résine amberlist 15, échangeuse de cations. La spectroscopie infrarouge du produit ainsi obtenu indique, comme nous nous y attendons, la très forte analogie entre les polyanions [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4-x</sub>K<sub>3+x</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4-x+y</sub>K<sub>3+x-y</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].

En R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétonitrile deutéré, le composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4-x+y</sub>K<sub>3+x-y</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] se caractérise par un pic à -11,52 ppm, ce qui correspondrait davantage à une espèce deux fois protonée et à un cation potassium non incorporé dans la lacune (cf. paragraphe III.1). Signalons que, de la même façon que dans les paragraphes précédents, les protons proviennent d'une molécule d'eau. Pour mieux comprendre l'absence d'insertion du cation potassium dans la lacune, récapitulons, dans le tableau IV.15, les déplacements chimiques observés en milieu aqueux (eau/eau lourde) pour l'espèce  $\alpha$ -[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> [17] :

Condition	Déplacement chimique (ppm)
Sel de potassium dans l'eau	-10,54
Solution de chlorure de sodium 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	-10,23
Solution de chlorure de lithium 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	-11,00
Solution acide du sel de potassium	-12,00

Tableau IV.15 : Données R.M.N. <sup>31</sup>P pour le composé  $\alpha$ -[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> en solution aqueuse

Lorsque nous passons d'un cation lithium à un cation sodium ou potassium de tailles supérieures dans la cavité du polyanion monolacunaire, nous observons un déblindage des signaux en R.M.N. du phosphore 31. Si le cation potassium rentrait à l'intérieur de la lacune, nous nous attendrions donc à observer un déblindage du même type mais ce n'est pas le cas. Le déplacement chimique observé est celui d'une espèce  $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ .

Par conséquent, il semble que la synthèse d'une espèce totalement déprotonée du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  ne puisse pas, non plus, être menée à bien en utilisant des sels mixtes des cations tétrabutylammonium et potassium.

## Conclusion

Dans le chapitre I, nous avons décrit la synthèse de polyanions complets par condensation d'une fonction {métal-oxo} avec une espèce monovacante. Les essais réalisés, ici, avec la fonction à plus haute valeur ajoutée  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  valident la stratégie qui consiste à incorporer une fonction {métal-ligand} préformée et comportant une liaison métal-azote multiple dans la lacune d'un polyoxométallate de type Keggin. Ces expériences ont, en effet, permis d'obtenir le premier dérivé à structure de Keggin fonctionnalisé par un ligand imido :  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ . Toutefois, en raison de la protonation initiale du composé monolacunaire de départ  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , les échantillons du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$  sont systématiquement contaminés par l'espèce oxo analogue  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

Nous avons alors cherché à mettre au point, sans succès, la synthèse d'un monomère de rhénium de type  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  moins sensible. L'idée est, dans ce cas, d'encombrer stériquement la fonction {rhénium-imido}. Nous aurions également souhaité obtenir le dimère polyanionique  $[\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{P}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NRe}^{\text{V}}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  qui, en raison de sa charge, aurait pu être facilement séparé, par cristallisation fractionnée, des impuretés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]^{4-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  potentiellement formées en cours de réaction. Malheureusement, les essais réalisés dans cette voie n'ont pas été probants.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la déprotonation du polyoxométallate monovacant. Nous n'avons certes pas pu atteindre la déprotonation totale de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Cependant, parmi les différents composés obtenus, les polyanions  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{NaHPW}_{11}\text{O}_{39}]$  se sont révélés solubles dans dichlorométhane. Ces deux espèces permettront de tester des réactions de condensation dans le dichlorométhane, solvant à l'heure actuelle peu utilisé en ce qui concerne les polyoxométallates à structure de Keggin faute de précurseurs polyanioniques solubles. Des réactions de ce type sont présentées dans le chapitre III.

Enfin, les premiers essais d'incorporation d'une fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  ou  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  dans le polyanion lacunaire de type Dawson  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  montrent que le système se complexifie avec l'obtention de mélanges d'espèces non identifiées. Nous nous sommes donc limités à ces résultats préliminaires et il serait maintenant souhaitable d'étendre la méthode de synthèse que nous avons mise au point en série de Keggin à la série de Dawson.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, 23, 394.  
b) T. R. Mohs, Y. Du, B. Plashko, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, **1997**, 1707.
- [2] a) J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2073.  
b) K. B. Sharpless, D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2305.  
c) S. K.-Y. Leung, J.-S. Huang, J. L. Liang, C.-M. Che, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, n°3, 340.
- [3] J. L. Stark, V. G. Young Jr, E. A. Maatta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 22, 2547.
- [4] A. A. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, **2000**, 1793.
- [5] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1972**, 549.  
b) G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.*, **1983**, Vol. 22, n°1, 157.
- [6] A. Proust, M. Fournier, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 215, 61.
- [7] A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 224, 81.
- [8] P. T. Meiklejohn, M. T. Pope, R. A. Prados, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 21, 6779.
- [9] F. Ortéga, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3292.
- [10] V. Artero, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2000**.
- [11] Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4083.
- [12] L. Horner, H. Oediger, *Ann. Chem.*, **1959**, 627,142.
- [13] E. A. Maatta, C. Kim, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 624.
- [14] D. L. Herring, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 3998.
- [15] I. Fournier, C. Afonso, C. R. Mayer, R. Thouvenot, J.-C. Tabet, *Proceedings of the 47<sup>th</sup> annual American Society of Mass Spectrometry conference*, **1999**.
- [16] L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4016.
- [17] R. Contant, communication personnelle.
- [18] R. J. Errington, R. L. Wingad, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 21, 3884.



## Partie expérimentale

### Synthèse de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Sous atmosphère d'argon, on porte à reflux un mélange de 2 g (2,4 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , de 882 mg (2,4 mmol, 1 équivalent) de tétra-phénylphosphine-imide et de 40 mL de toluène distillé pendant 1 h 30. On obtient une suspension verte qui est filtrée sur canule. Le solide vert obtenu est lavé avec deux fois 10 mL d'acétone distillée et il est séché sous pression réduite. Le filtrat est laissé à refroidir. Il laisse déposer un fin précipité vert. On concentre jusqu'à 6 mL environ sous pression réduite. Le précipité vert se développe et est filtré sur canule. On lave le précipité ainsi obtenu par deux fois 10 mL d'acétone distillée et on le sèche sous pression réduite. Avec ces deux fractions, on recueille 1,78 g (2,0 mmol) de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , ce qui correspond à un rendement de 81,6 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 298$  (f) ; 462 (f) ; 493 (f) ; 513 (F) ; 520 (F) ; 565 (f) ; 694 (F) ; 746 (m) ; 772 (f) ; 1023 (f) ; 1093 (m) ; 1189 (f) ; 1222 (f) ; 1361 (f) ; 1434 (F) ; 1483 (m). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/0,2$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C, ppm) :  $\delta = -19,22$  (s). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25°C, ppm) :  $\delta = -17,91$  (s).

### Synthèse de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

On introduit 833 mg (1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 17 mL de toluène distillé et 127  $\mu\text{L}$  (1 mmol, 1 équivalent) de *p*-tolyl-isocyanate. Comme après 1 h 30 de reflux, le précipité présente toujours la bande caractéristique de la fonction {rhénium-oxo} à  $969\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge, 127  $\mu\text{L}$  (1 mmol, 1 équivalent) de *p*-tolyl-isocyanate sont ajoutés et le reflux est poursuivi pendant 4 h. On laisse revenir lentement à température ambiante. Le précipité vert est filtré sur fritté et lavé à l'acétone. Ni la concentration du filtrat, ni sa tentative de précipitation à l'acétone ne conduisent à une nouvelle fraction de précipité vert. On récupère donc 392 mg (0,425 mmol) de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{pMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , ce qui correspond à un rendement de 42,5 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 319$  (m) ; 346 (f) ; 421 (f) ; 445 (f) ; 497 (f) ; 537 (F) ; 617 (f) ; 691 (F) ; 726 (F) ; 749 (m) ; 800 (f) ; 850 (f) ; 890 (f) ; 919 (f) ; 980 (m) ; 998 (m) ; 1029 (m) ; 1079 (F) ; 1091 (F) ; 1122 (F) ; 1145 (F) ; 1314 (f) ; 1336 (f) ; 1363 (f) ; 1386 (f) ; 1436 (F) ; 1485 (m) ; 1519 (f) ; 1590 (m) ; 3057 (f).

**Essais de synthèse de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] (expériences 1, 2 et 6)**

On dissout 365 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ou 360 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ou on met en suspension 376 mg (0,1 mmol si x = 0, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4-x</sub>K<sub>3+x</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans 10 mL d'acétonitrile distillé sous atmosphère d'azote. Dans le cas de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], on ajoute 0,04 mL (0,3 mmol, 3 équivalents) de triéthylamine. Dans le cas de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], on introduit 0,5 mL (0,5 mmol, 5 équivalents) d'hydroxyde de tétrabutylammonium en solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthanol. Puis, on ajoute 91 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. On agite à température ambiante pendant la durée précisée dans le tableau IV.1 de la discussion. Avec [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], la solution mère obtenue est soumise à une diffusion lente d'éther distillé afin d'obtenir des cristaux en environ dix jours.

**Synthèses de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] (expériences 3 et 4)**

Sous atmosphère d'argon, on dissout 365 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans 10 mL d'acétonitrile distillé. 0,04 mL (0,3 mmol, 3 équivalents) de triéthylamine sont ajoutés, puis 91 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. On chauffe dans les conditions précisées dans le tableau IV.1 de la discussion. Les solutions mères obtenues sont placées sous atmosphère d'éther distillé, ce qui entraîne, après une dizaine de jours, l'apparition de cristaux. On obtient 356 mg (0,0925 mmol) de cristaux violets, ce qui correspond à un rendement hypothétique de 92,5 % en [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] pur. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 265 (f) ; 304 (f) ; 317 (f) ; 361 (f) ; 375 (f) ; 388 (m) ; 412 (f) ; 436 (f) ; 514 (f) ; 594 (f) ; 676 (f) ; 771 (F) ; 809 (F) ; 883 (F) ; 961 (F) ; 1004 (f) ; 1032 (f) ; 1045 (f) ; 1077 (m) ; 1153 (f) ; 1380 (f) ; 1482 (m) ; 2874 (m) ; 2936 (m) ; 2962 (m). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL CD<sub>3</sub>CN/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -14,59 (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -14,22 (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL D.M.F. ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -14,01 (s). R.M.N. <sup>1</sup>H (300,13 MHz ; 0,3 mL CD<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = 0,98 (t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) ; 1,39 (m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) ; 1,64 (m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) ; 3,14 (t ; (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) ; 7,34 ; 7,44 ; 7,59 (NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). R.M.N. <sup>183</sup>W (20,83 MHz ; 0,3 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/ 2 mL D.M.F. ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -87,2 (I = 2) ; -102,5 (I = 2) ; -105,7 (I = 1) ; -199,4 (I = 2) ; -288,3 (I = 2) ; -309,3 (I = 2). R.M.N. <sup>14</sup>N (36,13 MHz ; 0,3 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/ 2 mL D.M.F. ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = 30,0 (NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ; -315,0 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>). U.V.-visible (CH<sub>3</sub>CN) :  $\lambda_{\text{max}}^1$  = 532 nm,  $\epsilon^1$  = 3183 mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,

$\Delta\lambda_{1/2}^1 = 126 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{max}}^2 = 728 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon^2 = 1397 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda_{1/2}^2 = 64 \text{ nm}$ . Electrochimie ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ;  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{BF}_4$  ; C) :  $E_{1/2}(\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{VII}}) = 0,84 \text{ V/E.C.S.}$  ;  $E_{1/2}(\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VI}}) = 0,03 \text{ V/E.C.S.}$ .

### **Chauffage à reflux de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ dans l'acétonitrile**

On introduit 45 mg (0,05 mmol) de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 5 mL d'acétonitrile distillé. On chauffe à reflux pendant 1 h. On obtient une suspension verte.

### **Réaction de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec le chlorure de triéthylammonium**

On introduit 91 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et 41 mg (0,3 mmol, 3 équivalents) de chlorure de triéthylammonium sous atmosphère d'argon. On ajoute 10 mL d'acétonitrile distillé. On chauffe à reflux pendant 1 h. On obtient une suspension verte.

### **Réaction de $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec l'acide triflique**

On introduit 91 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 10 mL d'acétonitrile distillé et 27  $\mu\text{L}$  (0,3 mmol, 3 équivalents) d'acide triflique. On chauffe à reflux pendant 1 h. On obtient une solution verte.

### **Réaction de $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec le 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate**

On introduit 833 mg (1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 17 mL de toluène distillé puis 218  $\mu\text{L}$  (1 mmol, 1 équivalent) de 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate. On chauffe à reflux pendant 4 h 30. On ajoute, à nouveau, 109  $\mu\text{L}$  (0,5 mmol, 0,5 équivalent) de 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate. On poursuit le reflux pendant 2 h. La suspension jaune obtenue est filtrée sur fritté et les 416 mg (0,499 mmol, 1 équivalent s'il s'agit de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  seul) de solide jaune sont, une nouvelle fois, chauffés à reflux, sous atmosphère d'argon, pendant une nuit, avec 218  $\mu\text{L}$  (0,998 mmol, 2 équivalents) de 2,6-diisopropyl-phényl-isocyanate dans 10 mL de toluène distillé. On obtient une suspension jaune.

### Réaction de $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec la 2,6-diisopropyl-aniline en présence de DCC

On introduit 83 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et 20 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de DCC, sous atmosphère d'argon pour l'expérience 4. On ajoute 10 mL d'acétonitrile (expériences 1, 3 et 4), distillé le cas échéant (expérience 4), ou 10 mL de toluène (expérience 2) puis 21  $\mu\text{L}$  (0,1 mmol, 1 équivalent) de 2,6-diisopropyl-aniline. On agite (expériences 1 et 2) ou on chauffe à reflux (expériences 3 et 4) pendant une nuit. On obtient une suspension jaune (expériences 1, 2 et 4) ou une solution marron (expérience 3). Dans le cas de l'expérience 4, le précipité obtenu est peu abondant.

### Réaction de $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec le 1,4-phénylène-diisocyanate

On introduit 833 mg (1 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et 80 mg (0,5 mmol, 0,5 équivalent) de 1,4-phénylène-diisocyanate sous atmosphère d'argon. On ajoute 17 mL de toluène distillé. On chauffe à reflux pendant une journée. On obtient une suspension jaune.

### Synthèses de phosphinimines

Signalons, tout d'abord, que la *p*-phénylène-diamine commerciale doit être systématiquement sublimée, sous pression réduite aux environs de 80°C, avant utilisation en vue de la purifier. On introduit 422 mg (1 mmol, 1 équivalent) de  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  et 54 mg (0,5 mmol, 0,5 équivalent) de *p*-phénylène-diamine, le cas échéant, sous atmosphère d'argon. On ajoute 20 mL de toluène distillé et 0,56 mL (4 mmol, 4 équivalents) de triéthylamine. Pour les essais qui ne sont pas réalisés avec la *p*-phénylène-diamine, on ajoute alors soit 90  $\mu\text{L}$  (1 mmol, 1 équivalent) d'aniline, soit 210  $\mu\text{L}$  (1 mmol, 1 équivalent) de 2,6-diisopropyl-aniline, soit 125  $\mu\text{L}$  (1 mmol, 1 équivalent) de 2,6-diméthyl-aniline. On agite pendant 5 à 8 h. On obtient une suspension.

### Synthèse de $\text{F}_4\text{BN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$

Dans un tricol muni d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on prépare une solution de 19,2 g (175 mmol, 2,7 équivalents) de tétrafluoroborate de sodium dans 80 mL d'eau distillée et 80 mL d'acide chlorhydrique concentré. La température de cette solution est amenée à -20°C. On ajoute goutte à goutte, sur une durée de 2 h 30, une suspension de 7,1 g (65,7 mmol, 1 équivalent) de *p*-phénylène-diamine et de 9,6 g (139 mmol, 2,1 équivalents) de nitrite de sodium dans 133 mL d'eau distillée de telle sorte que la température de la suspension marron qui se fonce progressivement ne dépasse pas -10°C. On filtre sur fritté et le

précipité marron foncé obtenu est lavé à l'éther et séché à l'air. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 512$  (f) ; 522 (f) ; 534 (f) ; 540 (f) ; 668 (f) ; 836 (f) ; 862 (f) ; 1035 (F) ; 1059 (F) ; 1306 (m) ; 1430 (f) ; 1457 (f) ; 1558 (f) ; 2269 (f) ; 2322 (f) ; 2361 (f) ; 2986 (f) ; 3010 (f) ; 3055 (f) ; 3107 (f) ; 3124 (f).

### Synthèse de $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$

On dissout 1,3 g (20,0 mmol, 2,44 équivalents) d'azoture de sodium dans 100 mL d'eau distillée à 0°C environ. Sur une période de 30 min, on ajoute 2,5 g (8,18 mmol, 1 équivalent) de  $\text{F}_4\text{BN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ . On observe un dégagement d'azote. Le précipité est filtré sur fritté, puis partiellement repris dans 40 mL d'éther. La phase organique est extraite et ensuite passée sur 75 mg de charbon actif. On filtre sur papier et on obtient des cristaux de  $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$  par évaporation lente de la solution d'éther. Point de fusion : 82°C.

### Synthèse de $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$

A 100 mg (0,624 mmol, 1 équivalent) de  $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$  dissout dans 5 mL de toluène, on ajoute 320 mg (1,22 mmol, 2 équivalents) de triphénylphosphine. Un dégagement d'azote se produit. Après moins de 15 minutes, un précipité apparaît. On agite pendant 3 h. Le solide jaune obtenu est filtré sur fritté puis lavé avec 30 mL de pentane et enfin séché sous succion et à l'air. On recueille 281 mg (0,447 mmol) de  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$ , ce qui correspond à un rendement de 71,6 %. Point de fusion : 268°C. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 304$  (f) ; 328 (f) ; 464 (f) ; 507 (m) ; 524 (F) ; 553 (F) ; 571 (m) ; 633 (f) ; 693 (F) ; 714 (F) ; 732 (m) ; 746 (m) ; 756 (f) ; 790 (f) ; 800 (f) ; 829 (m) ; 998 (m) ; 1018 (m) ; 1027 (m) ; 1047 (m) ; 1104 (F) ; 1114 (F) ; 1165 (f) ; 1184 (f) ; 1277 (F) ; 1306 (F) ; 1434 (m) ; 1437 (m) ; 1492 (F) ; 1535 (f) ; 1587 (f) ; 2988 (f) ; 3019 (f) ; 3049 (f). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$ /0,2 mL  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -4,20$  (s).

### Synthèse de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

On introduit 333 mg (0,4 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  et 126 mg (0,2 mmol, 0,5 équivalent) de  $\text{Ph}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NPPH}_3$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 40 mL de toluène distillé. On chauffe à reflux pendant 4 h. Le précipité obtenu est filtré sur fritté. On recueille 208 mg (0,129 mmol) de solide marron, ce qui correspond à un rendement hypothétique de 64,4 % en  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  seul. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 300$  (m) ; 312 (f) ; 495 (m) ; 512 (m) ; 519 (F) ; 541 (m) ; 571 (f) ; 618 (f) ; 692 (F) ;

725 (m) ; 743 (m) ; 850 (f) ; 998 (f) ; 1016 (f) ; 1028 (f) ; 1093 (m) ; 1116 (m) ; 1160 (f) ; 1191 (f) ; 1436 (F) ; 1483 (m) ; 1508 (f) ; 1572 (f) ; 1588 (f) ; 3059 (f). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz ; 0,3 mL  $\text{CDCl}_3$  ; 25 °C ; ppm) :  $\delta = -22,39$  (s). R.M.N.  $^1\text{H}$  (300,13 MHz ; 0,3 mL  $\text{CDCl}_3$  ; 25°C ; ppm) :  $\delta = 6,53$  (s,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ).

#### **Réaction de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ avec $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$**

On introduit 365 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 10 mL d'acétonitrile distillé puis 0,04 mL (0,3 mmol, 3 équivalents) de triéthylamine et enfin 94 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  en mélange avec l'oxyde de triphénylphosphine. On chauffe à reflux pendant 3 h. On obtient une solution qui fournit des cristaux par diffusion lente d'éther.

#### **Dégradation basique de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ou déprotonation de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$**

On dissout 180 mg de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  ou 183 mg de  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  (0,05 mmol, 1 équivalent) dans 5 mL d'acétonitrile distillé. Puis, on ajoute 0,5 mL (0,05 mmol, 1 équivalent) d'une solution à 0,1 mol.L $^{-1}$  de tétrafluoroborate de lithium dans l'acétonitrile, le cas échéant, n\*0,05 mL d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium ou de méthanolate de lithium à 1 mol.L $^{-1}$  dans le méthanol (0,05 mmol, 1 équivalent, n est précisé dans la discussion). On agite pendant quelques minutes. Des prises d'essai sont analysées par R.M.N. du phosphore 31 après chaque addition de base.

#### **Synthèse de $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_5[\text{NaHPW}_{11}\text{O}_{39}]$**

On place 1,42 g (0,42 mmol, 1 équivalent) de  $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  dans 5 mL d'acétonitrile distillé sous atmosphère d'azote. On obtient ainsi une suspension blanche. Puis, on ajoute 2,54 mL (2,54 mmol, 6 équivalents) d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 1 mol.L $^{-1}$  dans le méthanol. La suspension blanche s'opacifie davantage. On laisse agiter pendant une nuit. Ensuite, on évapore à sec sous pression réduite. On ajoute 5 mL de dichlorométhane distillé. On obtient une suspension que l'on filtre sur canule. Le filtrat obtenu est évaporé à sec sous pression réduite. I.R. (KBr ; cm $^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 298$  (f) ; 338 (f) ; 365 (m) ; 387 (f) ; 432 (f) ; 510 (f) ; 591 (f) ; 736 (F) ; 815 (F) ; 850 (F) ; 884 (F) ; 943 (F) ; 1037 (m) ; 1073 (m) ; 1107 (f) ; 1153 (f) ; 1382 (f) ; 1486 (m) ; 2874 (m) ; 2937 (m) ;

2961 (m). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm) :  $\delta = -9,25$  (s). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5MHz , 0,1 mL  $\text{CDCl}_3/0,2$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, ppm) :  $\delta = -9,69$  (s).

### Synthèse de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

On dissout 10 g (3,12 mmol, 1 équivalent) de  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}].14 \text{ H}_2\text{O}$  dans 31 mL d'eau distillée. On ajoute une solution de 7,05 g (21,9 mmol, 7 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium dans 43 mL d'eau distillée. Un précipité blanc apparaît. On le filtre sur fritté. Il est lavé à l'éthanol. On le sèche à 100°C sous pression réduite pendant une nuit. On recueille 8,40 g (2,23 mmol si  $x = 0$ ) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ , ce qui correspond à un rendement de 71,5 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 377$  (f) ; 518 (f) ; 752 (m) ; 806 (F) ; 884 (m) ; 958 (F) ; 1057 (m) ; 1108 (f) ; 1384 (f) ; 1484 (m) ; 2875 (m) ; 2963 (m).

### Synthèse de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x+y}\text{K}_{3+x-y}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

Pour enrichir  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  en cations tétrabutylammonium, nous avons utilisé une résine échangeuse de cations. Une colonne de 25 mm de hauteur et 12 mm de rayon, chargée avec de la résine amberlist 15, est rincée avec 100 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Ensuite, on rince à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit celui de l'eau distillée (le pH est contrôlé au papier pH). La colonne est alors lavée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 1 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à ce que le pH soit celui de cette solution basique. La colonne est alors lavée à l'eau distillée à nouveau jusqu'à ce le pH de l'effluent atteigne celui de l'eau distillée. Puis, on rince avec deux fois 10 mL d'acétonitrile. On conserve la colonne surmontée de 10 mL d'acétonitrile afin d'empêcher qu'elle ne s'assèche. On introduit en haut de la colonne une suspension constituée de 1 g (0,266 mmol si  $x = 0$ ) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_{4-x}\text{K}_{3+x}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  dans 10 mL d'acétonitrile. On élue jusqu'à obtention d'un effluent limpide. L'acétonitrile est évaporé à l'évaporateur rotatif. On recueille un solide blanc. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 268$  (m) ; 288 (f) ; 297 (f) ; 327 (f) ; 376 (f) ; 405 (f) ; 514 (f) ; 751 (F) ; 815 (F) ; 891 (F) ; 956 (F) ; 1053 (m) ; 1106 (m) ; 1384 (f) ; 1484 (m) ; 2873 (m) ; 2962 (m). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25°C, ppm) :  $\delta = -11,52$  (s).



**Chapitre V :**  
**Introduction d'une fonction {rhénium-nitruro}**

## Introduction

Nous avons montré au chapitre IV que la condensation de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  dans un polyoxométallate monovacant à structure de Keggin conduit au dérivé fonctionnalisé recherché  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$ . Pourtant, les échantillons obtenus sont systématiquement contaminés par l'impureté  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Cependant, nous n'avons été en mesure de modifier ni le précurseur de la fonction {rhénium-imido}, ni l'espèce monovacante pour nous affranchir de cette contamination. Les résultats présentés dans le chapitre IV semblent indiquer que l'hydrolyse de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}^{3+}$  se produit lors de l'étape d'incorporation.

Une autre stratégie de synthèse d'une espèce pure de type Keggin, renfermant la fonction {rhénium-imido}, serait alors de condenser une fonction {rhénium-ligand} potentiellement moins sensible à l'hydrolyse puis de transformer cette fonction par une réaction chimique ultérieure. Ainsi, la fonction {rhénium-nitruro} pourrait remplir de telles conditions. De plus, la réaction d'alkylation, par l'hexafluorophosphate de triphénylcarbonium, dans le dichlorométhane à température ambiante et à  $-20^{\circ}\text{C}$ , respectivement, des monomères  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{dedtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  permet d'accéder aux composés  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NCPH}_3)(\text{dedtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})][\text{PF}_6]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}(\text{NCPH}_3)\text{Cl}_4(\text{ORe}^{\text{VII}}\text{O}_3)]$  [1] fonctionnalisés par un ligand imido. Le ligand nitruro présente pour cette transformation un caractère nucléophile.

Cependant, aucun polyoxométallate de type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{n-}$  n'a été synthétisé à l'heure actuelle. En fait, dans la série des polyanions de type Lindqvist fonctionnalisés par un ligand nitruro, le dérivé  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{3-}$  a été décrit [2] et, pour les structures de Keggin, seul le composé du technétium  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  existe [3] mais il reste, pour le moment, encore mal caractérisé. Ce chapitre V présentera donc les synthèses et la caractérisation des polyanions  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{n-}$  ( $n = 3$  à  $5$ ) ainsi que les essais préliminaires concernant la réactivité du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ .

## **D) Introduction de la fonction $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}^{3+}$ - Caractérisation du polyanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$**

### **I.1) Synthèse de monomères de rhénium contenant une fonction {rhénium-nitruro}**

#### **I.1a) Synthèse du dérivé mononucléaire $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$**

Dans la littérature, nous trouvons deux voies de synthèse possibles pour le complexe rose  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Tout d'abord, cette espèce peut être préparée par mise en réaction de l'hémi-heptoxyde de rhénium, du dichlorhydrate d'hydrazine et de la triphénylphosphine au reflux de l'éthanol pendant 45 minutes (i) [4]. D'autre part, ce complexe peut être synthétisé à partir du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , du chlorhydrate de phényl-hydrazine<sup>1</sup> et de la triphénylphosphine qui sont chauffés à reflux pendant 2 heures dans un mélange constitué majoritairement d'éthanol et d'une petite quantité d'eau (ii) [5]. Nous avons testé chacune de ces deux méthodes. Toutefois, en ce qui concerne le mode de synthèse (i), nous avons utilisé le perrhénate de potassium en remplacement de l'hémi-heptoxyde de rhénium et, par analogie à la préparation décrite par B. P. Sullivan et al. [5], nous avons ajouté une faible quantité d'eau. Ces modifications semblent imposer de prolonger le reflux pendant 4 jours afin d'obtenir le dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  pur. Or, comme l'indiquent B. P. Sullivan et al. [5], l'allongement du temps de reflux diminue le rendement de la réaction. En conséquence, le protocole opératoire adapté de la méthode (i) ne permet d'obtenir le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  qu'avec un rendement de 11 % contre 89 % pour la méthode (ii). Dans la littérature, les rendements obtenus sont de 59 % pour la méthode (i) [4] et de 85 % pour le protocole (ii) [5]. Le dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  obtenu, est, formellement, un complexe à 16 électrons.

Cependant, les essais ultérieurs de condensation avec un polyoxométallate monolacunaire à structure de Keggin, que nous détaillerons dans la suite, montrent que les échantillons obtenus par la méthode (ii), contrairement à ceux issus de la voie de préparation (i), sont contaminés par le complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  n'ayant pas réagi. Signalons que l'insolubilité des espèces  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dans un mélange de deux volumes d'acétonitrile pour un volume d'acétone ne permet ni de caractériser le dérivé

---

<sup>1</sup> Ce chlorhydrate de phényl-hydrazine est préparé en solubilisant la phényl-hydrazine dans l'éther et en ajoutant à la solution ainsi obtenue une quantité équimolaire d'acide chlorhydrique dans l'éther. Cette addition entraîne la précipitation du chlorhydrate recherché.

$[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  par R.M.N. du phosphore 31, ni de diagnostiquer la contamination par cette méthode spectroscopique. En fait, dans la littérature [4, 5], le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  n'est caractérisé que par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire. Les résultats des analyses élémentaires publiées et de celles que nous avons pratiquées, notamment au niveau de l'azote, sont d'ailleurs en accord avec cette contamination des échantillons préparés par la méthode (ii) comme le montre le tableau V.1.

$[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 795,70 g.mol <sup>-1</sup>	C	H	N
% trouvés (i)	53,38	3,79	1,74
% trouvés [5] (i)	54,25	3,9	1,85
% trouvés [6] (ii)	54,67	3,86	1,50
% calculés	54,34	3,8	1,76

Tableau V.1 : Résultats de l'analyse élémentaire du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

### I.1b) Synthèse du complexe monomère $\text{K}_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  dont nous avons décrit la synthèse au paragraphe I.1a, est très réactif en ce qui concerne l'échange des ligands chlorure et triphénylphosphine. N. P. Johnson prépare l'espèce  $\text{K}_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  par chauffage à reflux, pendant 1 heure 30, d'une suspension méthanolique du composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en présence de 7,6 équivalents de cyanure de potassium [6]. Nous avons ainsi pu obtenir, sans difficulté particulière, le dérivé  $\text{K}_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , rose saumon, avec un rendement de 78 %.

### I.1c) Synthèse de l'espèce mononucléaire $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$

La synthèse du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  est décrite [7] à partir du monomère  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  qui est mis à réagir, dans l'éthanol, avec l'azoture de sodium, dissout dans un minimum d'eau, sous barbotage d'acide chlorhydrique. Nous avons cherché à reproduire cette réaction en substituant le perrhénate de tétrabutylammonium par du perrhénate d'ammonium dont nous disposons au laboratoire. Le rendement de la réaction est alors, comme nous pouvions nous y attendre, très mauvais du fait d'une solubilité plus faible du précurseur. Nous avons d'ailleurs identifié, par spectroscopie infrarouge, du perrhénate

d'ammonium n'ayant pas réagi. Cependant, le perrhénate de tétrabutylammonium peut être facilement obtenu par une simple réaction de métathèse des cations en ajoutant du bromure de tétrabutylammonium à une solution de perrhénate d'ammonium dans l'eau, cela de façon quantitative. Nous pouvons ainsi reproduire le protocole expérimental de la littérature [7] et obtenir le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  recherché avec un rendement de 63 %.

Dans la littérature [7], le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  est caractérisé par spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Nous avons enregistré le spectre U.V.-visible de cette espèce en solution dans l'acétonitrile. Ce spectre est constitué de bandes dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau V.2 et qui, compte tenu de leurs coefficients d'extinction molaire sont attribuables à des transitions d-d.

$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\varepsilon$ (mol.L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
424	408
408	592
395	653
384	522

Tableau V.2 : Caractéristiques des bandes observées dans le spectre U.V.-visible du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$

Remarquons que ces bandes correspondent à des absorptions dans le violet, ce qui est en accord avec la coloration jaune pâle de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$ .

## **I.2) Synthèse et caractérisation du polyoxométallate $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$**

### **I.2a) Mode opératoire**

Nous avons testé les réactions d'incorporation des dérivés fonctionnalisés  $\text{K}_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  dans la lacune d'un polyoxométallate à structure de Keggin. L'essai réalisé avec le composé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$  sera réalisé dans l'eau, solvant dans lequel cette espèce est soluble. L'acétonitrile est le solvant utilisé pour toutes les autres expériences. Certaines manipulations se font en présence de triéthylamine c'est-à-dire dans des conditions proches de celles de la synthèse du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  (cf. chapitre I paragraphe I.3a) si ce n'est que nous utilisons ici un excès de triéthylamine au lieu de trois équivalents. Pour tous ces essais, la réaction se fait

sur un mélange équimolaire du polyanion et du monomère, à température ambiante, et le dérivé recherché est  $[PW_{11}O_{39}\{ReN\}]^{n-}$ . Le tableau V.3 récapitule les différentes expériences qui ont été mises en œuvre.

Polyanion	Monomère	Additif	Durée	Expérience
$Na_7[PW_{11}O_{39}]$	$Na_2[Re^V N(CN)_4]$		3 jours	1
$[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$	$[(n-Bu)_4N][Re^VI NCl_4]$	3 éq $NEt_3$	3 jours	2
$[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$	$[Re^V NCl_2(PPh_3)_2]$	1 éq $[(n-Bu)_4N]OH$ 28 éq $NEt_3$	1 nuit	3
$[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$	$[Re^V NCl_2(PPh_3)_2]$	28 éq $NEt_3$	1 nuit	4

Tableau V.3 : Conditions de réaction de composés mononucléaires contenant une fonction {rhénium-nitruro} avec des polyoxométallates lacunaires

En ce qui concerne l'expérience 1, comme polyanion monovacant soluble dans l'eau, nous disposons de l'espèce  $K_{7-x}Na_x[PW_{11}O_{39}].14 H_2O$ . Le dérivé fonctionnalisé  $K_2[Re^V N(CN)_4].H_2O$  que nous cherchons à incorporer dans la lacune de ce polyoxométallate est également un sel de potassium. Or, nous savons que les polyanions complets triplement chargés à structure de Keggin précipitent sous forme de sels de potassium et qu'il est ensuite très difficile de les redissoudre dans un quelconque solvant en vue de les caractériser. Pour éviter ces problèmes de précipitation, nous avons donc décidé d'éliminer les cations potassium en les précipitant, au préalable, par action du tétrafluoroborate de sodium. En effet, les sels de sodium des espèces complètes se resolubilisent plus facilement que leurs analogues de potassium. L'addition d'une solution aqueuse de tétrafluoroborate de sodium sur une suspension rose saumon du composé  $K_2[Re^V N(CN)_4].H_2O$  dans l'eau amène à l'obtention d'une solution jaune. Ce changement de couleur n'est toutefois pas surprenant puisque le dérivé  $[Re^V N(CN)_4]^{2-}$  présente successivement, à l'état solide, les couleurs jaune et rose saumon au cours de sa synthèse [6].

Par contre, la coloration jaune de la solution obtenue après mise en réaction des espèces  $Na_7[PW_{11}O_{39}]$  et  $Na_2[Re^V N(CN)_4]$  n'évolue pas pendant toute la durée de réaction. Compte tenu de la couleur violette du dérivé  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VI N\}]^{4-}$  obtenu par ailleurs, nous en déduisons que la réaction d'incorporation de la fonction {rhénium-nitruro} ne semble pas avoir lieu en phase aqueuse avec les composés de départ que nous avons utilisés et ce,

vraisemblablement, en raison du caractère trop fortement coordonnant des ligands cyanure. Nous ne nous étendrons donc pas davantage sur la voie aqueuse.

Au niveau de la voie organique (expériences 2 à 4), toutes les réactions sont réalisées à l'abri de l'air. Notons que d'après la discussion du chapitre IV paragraphe III, le polyanion de départ des essais 2 et 4 est  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . Par contre, dans la manipulation 3, il s'agit du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ . L'expérience 2 nous a permis d'observer un changement de couleur de la solution initiale du jaune vers le violet. Pour les essais 3 et 4, la suspension rose de départ devient une solution violette au cours de la réaction. Une diffusion lente d'éther dans les solutions mères permet d'obtenir des cristaux.

### I.2b) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$

Les spectres de R.M.N. du phosphore 31, en solution, ont été enregistrés pour les solutions mères issues des expériences 2 à 4 et pour des cristaux provenant des essais 3 et 4. Tous ces spectres présentent au moins un signal large ( $\Delta\nu_{1/2} = 150$  Hz) à -19 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Dans le cas de l'expérience 2, la largeur de ce signal est en accord avec la formation du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  recherché paramagnétique. En revanche, les expériences 3 et 4 mettent en œuvre un précurseur de rhénium (V), de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^0 5d^2$ , diamagnétique, ce qui induirait l'observation de signaux fins en R.M.N.. Nous en avons conclu que le rhénium (V) s'oxyde au cours de la réaction. Nous avons tout d'abord supposé que cette réaction d'oxydation intervenait par réduction du dioxygène dissout dans l'acétonitrile non dégazé. Cependant, même si elle est réalisée en solvant dégazé, l'expérience 4 conduit à des résultats analogues à ceux décrits précédemment. Nous avons vérifié, par ailleurs, que les résultats de l'expérience 4 ne sont pas modifiés quand la réaction est réalisée à l'air.

Au niveau de l'expérience 3, un essai a été mené en stoppant la réaction après 1 heure, ce qui résulte en la formation d'une suspension. Le filtrat est alors évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est lavé à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer le chlorure de triéthylammonium formé au cours de la réaction. Il est ensuite resolubilisé dans le minimum d'acétonitrile et la solution résultante est soumise à une diffusion lente d'éther en vue d'induire une cristallisation. Le spectre de R.M.N. du phosphore 31 des cristaux qui se

forment, montre, qu'après 1 heure de réaction, tout le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  de départ n'a pas réagi puisque nous observons le signal caractéristique de cette espèce à -11,52 ppm dans l'acétonitrile deutéré.

Après une nuit de réaction, les spectres de R.M.N. du phosphore 31 des expériences 3 et 4 indiquent une contamination par l'oxyde de triphénylphosphine (28,04 ppm) et par la triphénylphosphine libérée au cours de la réaction (-4,31 ppm) dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Ces impuretés peuvent être, au moins partiellement, éliminées par le processus de cristallisation comme le montrent les spectres enregistrés après cristallisation. Dans certains cas, les cristaux ont été lavés à l'éther en vue d'éliminer tout résidu éventuel de ces impuretés. Signalons que, dans le cas où l'expérience 4 est réalisée en solvant dégazé, nous constatons l'absence de l'oxyde de triphénylphosphine au niveau de la solution mère. De plus, comme nous l'avons signalé au paragraphe I.1a, lorsque la réaction est réalisée avec un échantillon du complexe  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  synthétisé selon la méthode décrite par B. P. Sullivan et al. [5], nous constatons également une contamination par le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Ceci indique la présence du composé de départ  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  comme impureté dans les échantillons du dérivé  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  lorsque ceux-ci sont préparés selon ce mode opératoire. En effet, cette contamination n'est pas observée quand le monomère  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  est préparé à partir du perrhénate de potassium [4], ce qui exclue l'hypothèse d'une évolution du dérivé contenant le ligand nitruro formé.

La R.M.N. du phosphore 31 nous permet également de démontrer l'instabilité du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  dans un mélange de 87 % de D.M.F. et de 13 % d'acétone deutérée en volume. En effet, après 12 jours dans ce mélange de solvants, nous voyons apparaître un signal à -14,03 ppm, d'intensité relative 9 % par rapport au polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  qui correspond à l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ .

La formation du dérivé fonctionnalisé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  semble donc être indiquée par la R.M.N. du phosphore 31, que ce soit au cours des expériences 2, 3 ou 4.

### I.2c) Analyse élémentaire

Nous avons réalisé l'analyse élémentaire de cristaux issus des expériences 3 ou 4. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.4 et permettent de confirmer l'hypothèse de formation de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  formulée par R.M.N. du phosphore 31.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ 3847,40 g.mol <sup>-1</sup>	C	H	N	P	W	Re
% trouvés	19,90	3,78	1,77	1,25	49,33	4,42
% calculés	19,98	3,77	1,82	0,81	52,56	4,84

Tableau V.4 : Meilleurs résultats de l'analyse élémentaire du composé

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  (cristaux issus de l'expérience 4)

Tout d'abord, selon les résultats de cette analyse élémentaire sur le carbone et l'hydrogène, les cristaux obtenus semblent bien être constitués d'un sel renfermant quatre cations tétrabutylammonium. De plus, l'analyse élémentaire de l'azote est compatible avec la formule brute  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  supposée à l'issue de la R.M.N. du phosphore 31. Enfin, l'analyse élémentaire des polyoxométallates présente souvent des erreurs au niveau de l'analyse des métaux et du phosphore, vraisemblablement en raison de la forte proportion d'atomes métalliques.

Par conséquent, les résultats obtenus par analyse élémentaire sont compatibles avec l'obtention du dérivé fonctionnalisé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

### I.2d) Spectroscopie infrarouge

Les fonctions  $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}^{3+}$  et  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  étant isocharges, nous nous attendons à ce que le spectre infrarouge du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  soit plus proche de celui du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  que de celui de l'espèce oxydée  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$ . Cette hypothèse est confirmée par les données du tableau V.5. Tous les spectres infrarouge ont été enregistrés sous forme de pastille de bromure de potassium. Pour ce qui est du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , l'étude de spectroscopie infrarouge a été réalisée sur des cristaux provenant des expériences 3 et 4.

Anion	$\nu_{P-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{MO_{terminal}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{MO_{pontant}}$ (cm <sup>-1</sup> )
[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>V</sup> O}] <sup>4-</sup>	1076 ; 1058 (ép) ; 1105 (ép)	963 ; 1005 (ép)	884 ; 811 ; 776
[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VI</sup> N}] <sup>4-</sup>	1071 ; 1095 (ép)	964	883 ; 803
[PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Re <sup>VI</sup> O}] <sup>3-</sup>	1081 ; 1070 (ép)	975 ; 1010 (ép)	891 ; 808 ; 740 (ép)

Tableau V.5 : Comparaison des données infrarouge des anions isolés sous forme de sels de tétrabutylammonium

Les résultats du tableau V.5 démontrent que la lacune du polyanion [H<sub>2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> de départ a été comblée par la fonction {Re<sup>VI</sup>N}<sup>3+</sup>, dans le cas des expériences 3 et 4. En effet, nous constatons que la bande caractéristique des vibrations phosphore-oxygène n'est plus éclatée contrairement à ce qui est observé au niveau du composé lacunaire. Cependant, il existe une légère différence de rayon ionique entre le tungstène (VI) et le rhénium (V) ou (VI), comme nous l'avons discuté au chapitre I paragraphe II.1. Cette différence explique les épaulements observés sur les spectres infrarouge des polyanions renfermant du rhénium alors que ces épaulements sont absents du spectre du polyoxométallate [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>.

### I.2e) Spectroscopie U.V.-visible

Le spectre U.V.-visible du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] en solution dans l'acétonitrile présente une seule bande à 500 nm, de coefficient d'extinction molaire 1150 mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et de largeur à mi-hauteur 115 nm. Cette valeur du coefficient d'extinction molaire est compatible avec une transition d'intervalence rhénium (VI) → tungstène (VI) du même type que celles observées pour les polyanions [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}] et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>NPh}] (cf. chapitre I paragraphe II.7 et [8], chapitre IV paragraphe I.2g).

### I.2f) Spectrométrie de masse

Compte tenu de la très faible différence de masse entre les polyanions [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]<sup>4-</sup> et [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}]<sup>4-</sup> et de la largeur des massifs isotopiques obtenus pour de telles espèces, le spectre de masse attendu pour le composé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]<sup>4-</sup> sera certainement très proche de celui observé pour le polyoxométallate [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}]<sup>4-</sup>. L'enregistrement de ce spectre de masse a été réalisé à l'aide d'un piège à ions dans des

conditions de désolvatation douces. Nous avons utilisé une solution des cristaux issus de l'expérience 4. Comme prévu, le spectre de la figure V.1 présente des signaux à  $m/z$  960 ( $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{3-}$ ) et 1561 ( $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{2-}$ ).

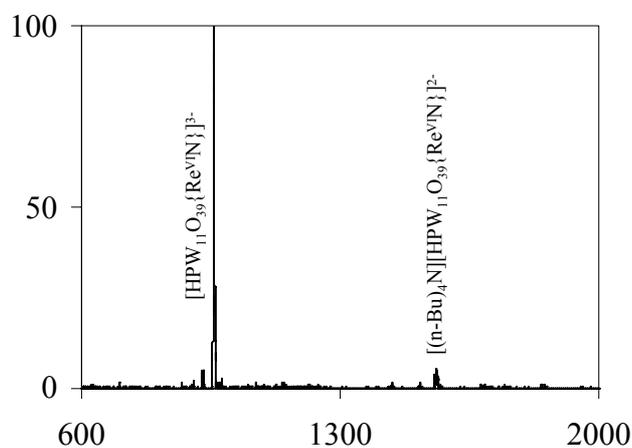


Figure V.1 : Spectre de masse du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$

La diminution du nombre d'ions dans le piège et de la vitesse de balayage de 13000 Th par seconde à 20000 Th par seconde nous ont permis d'enregistrer le massif isotopique à  $m/z$  960 en résolution élevée. L'écart observé sur le spectre de la figure V.2 entre les pics isotopiques est de 0,33 et donc l'anion associé est triplement chargé.

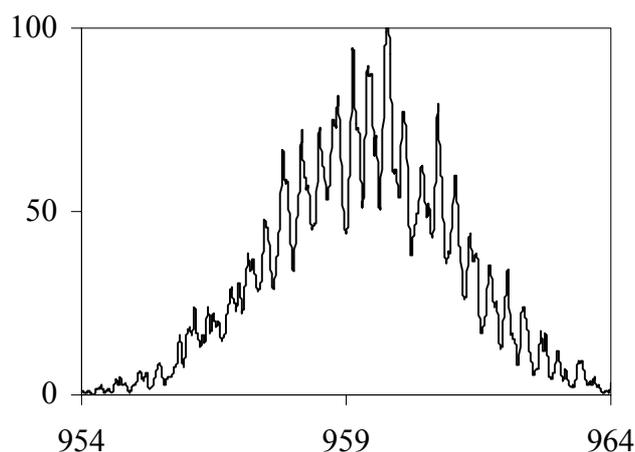


Figure V.2 : Résolution élevée pour le massif isotopique à  $m/z$  960 provenant du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$

Si nous travaillons avec des potentiels de désolvation plus élevés, seul l'anion mononucléaire  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  est observé ( $m/z$  251) sur le spectre de la figure V.3. Notons que le massif isotopique de cet anion est caractéristique d'une espèce contenant un seul atome de rhénium. En effet, A. F. Clifford et al. [9] signalent que l'espèce  $[\{\text{NRe}^{\text{VII}}\}\text{O}_3]^{2-}$  serait instable dans les conditions de température qui sont celles de la spectrométrie de masse et se transformerait en l'ion  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  effectivement observé.

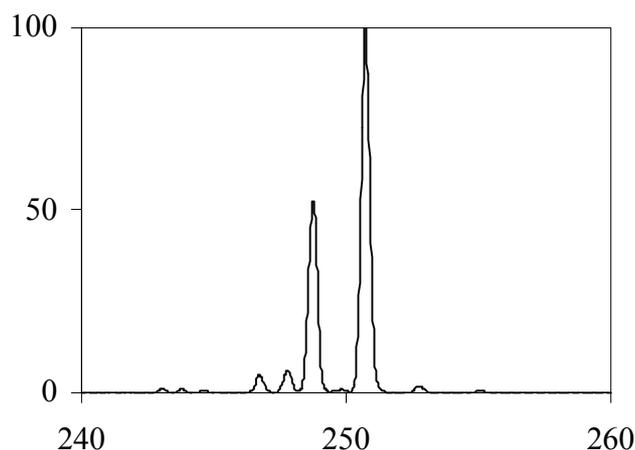


Figure V.3 : Massif isotopique à  $m/z$  251 observé à partir du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  avec des potentiels de désolvation élevés

### I.2g) Etude des propriétés magnétiques

Le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  possède un spin 1/2. Nous avons donc cherché à étudier ses propriétés magnétiques. Cependant, en raison de la forte dilution de l'atome de rhénium, porteur du spin, dans le squelette majoritairement tungstique, l'aimantation du système atteint les limites détectables par le S.Q.U.I.D..

Nous n'avons donc pas pu confirmer le spin 1/2 de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  par ces études de magnétisme à partir de cristaux issus de l'expérience 4.

## I.2h) Etude cristallographique

### I.2h $\alpha$ ) Etude cristallographique sur monocristal

Des monocristaux provenant des expériences 3 et 4 ont été analysés par diffraction des rayons X. Hors de leur solution mère, ces cristaux sont instables probablement en raison de la perte de solvant de cristallisation. Ils sont donc enrobés dans l'huile paratone et l'araldite. L'étude radiocristallographique complète a pu être conduite jusqu'à la résolution de la structure sur un cristal issu de l'expérience 3.

Le composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  cristallise dans le système cristallin cubique avec les paramètres de maille  $a = 17,774 (8) \text{ \AA}$  et  $V = 5615 (4) \text{ \AA}^3$  et selon le groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ . Remarquons que, conformément à l'analogie structurale qui existe entre les espèces  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ , les paramètres de maille de ces deux polyanions sont analogues (cf. chapitre I paragraphe II.9a). L'unité asymétrique contient un atome de phosphore numéroté P(1), un atome métallique, un ligand oxo pontant entre deux atomes métalliques O(12), un ligand oxo pontant entre l'atome métallique et l'atome de phosphore O(123) et un ligand terminal. A cause de la haute symétrie au niveau du système cristallin, nous observons un désordre au niveau des atomes métalliques. L'atome métallique présent dans l'unité asymétrique est ainsi formellement constitué de 11/12 de tungstène W(1) et 1/12 de rhénium Re(1). Un raisonnement identique s'applique en ce qui concerne le ligand terminal qui représente donc 11/12 de ligand oxo O(1) et 1/12 de ligand nitruro N(1). De plus, l'atome de phosphore se place sur un centre d'inversion alors qu'il est en réalité dans un environnement tétraédrique donc non centrosymétrique. Le ligand oxo O(123) est alors en occupation 1/2 pour rendre compte de la composition chimique du composé. En raison du désordre cristallographique, les cations et les molécules de solvant n'ont pas pu être localisées.

Aucune contrainte géométrique n'a été imposée. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été introduits pour l'atome de phosphore et pour l'atome métallique. L'affinement final des 15 paramètres à l'aide des 173 réflexions a conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,0891$  et  $R_w = 0,1024$ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement, les coordonnées atomiques et les composantes isotropes et anisotropes des facteurs de température figurent dans l'annexe E (tableaux 9). Les principales distances interatomiques et les principaux angles

de liaison sont rassemblés dans l'annexe D (tableaux 9). Une représentation de l'anion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  est donnée dans l'annexe D (figure 9).

### I.2h $\beta$ ) Etude cristallographique sur poudre

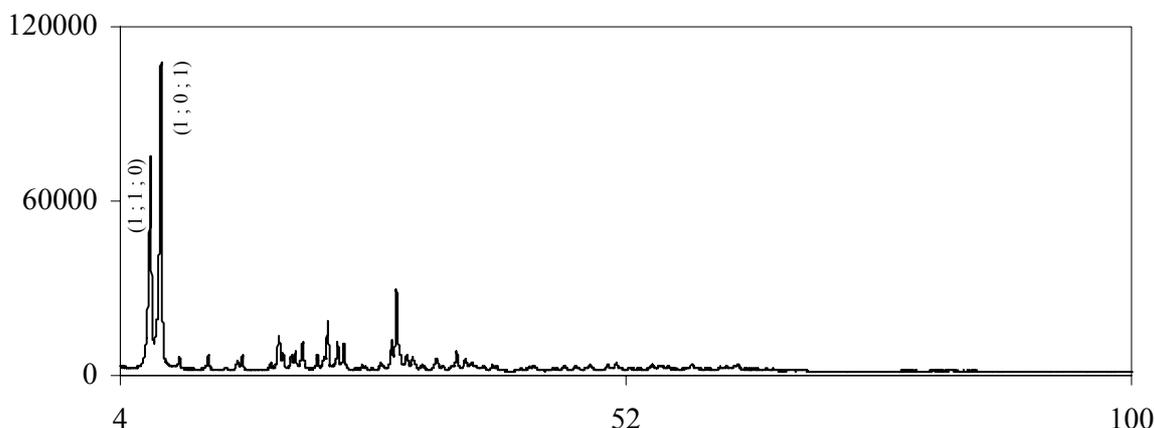


Figure V.4 : Diffractogramme sur poudre du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$

Le diffractogramme sur poudre de la figure V.4 peut être indexé dans le système cristallin tétragonal I avec les paramètres de maille  $a = 18,2 \text{ \AA}$  et  $c = 14,2 \text{ \AA}$ . Dans un premier temps, il peut sembler étonnant que les paramètres de maille issus de la diffraction des rayons X sur poudre diffèrent de ceux obtenus à partir d'un monocristal. Cependant, le broyage des cristaux pour fournir de la poudre fournit une énergie qui est susceptible d'entraîner une telle transition de phase. Nous retrouvons là encore l'analogie cristallographique entre les polyoxométallates  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  et  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VO}}\}]$  (cf. chapitre I paragraphe II.9b).

### I.2i) Caractérisation électrochimique

Le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  a été caractérisé par électrochimie à partir de cristaux issus des expériences 2 et 4. Tout d'abord, l'étude polarographique, réalisée grâce à une électrode tournante de carbone vitreux, confirme le degré d'oxydation +VI que nous avons jusqu'à présent supposé pour l'atome de rhénium dans le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ . Ensuite, les voltamogrammes correspondants ont été obtenus dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux. Ces voltamogrammes présentent une vague quasi-réversible d'oxydation, trois vagues quasi-réversibles de réduction et une vague

irréversible de réduction aux plus bas potentiels (-2,57 V/E.C.S.), comme nous le constatons sur la figure V.5. Les potentiels de ces différentes vagues sont indiqués dans le tableau V.6.

$E_{pa}$ (V/E.C.S.)	$E_{pc}$ (V/E.C.S.)	$1/2(E_{pa}+E_{pc})$ (V/E.C.S.)	$E_{pa}-E_{pc}$ (V/E.C.S.)
0,54	0,47	0,51	0,07
-0,42	-0,49	-0,46	0,07
-1,39	-1,46	-1,43	0,07
-1,83	-1,92	-1,88	0,09

Tableau V.6 : Données électrochimiques du polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}N\}]$

Si nous attribuons les vagues de la même façon que cela a été réalisé pour le composé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$  (cf. chapitre I paragraphe II.10c et [10]), les quatre premières vagues qui sont associées à des processus monoélectroniques, concernent respectivement les couples  $Re^{VI}/Re^{VII}$ ,  $Re^{VI}/Re^V$ ,  $Re^V/Re^{IV}$  et  $Re^{IV}/Re^{III}$ . La dernière vague, multiélectronique, correspond à la réduction du squelette tungstique.

Sur la figure V.6, nous constatons que les vagues du dérivé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}N\}]$  apparaissent à des potentiels plus faibles que celles de l'espèce oxo parente  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ . En effet, pour un même degré d'oxydation du rhénium, le dérivé nitruro présente une charge négative supplémentaire par rapport au composé oxo. Cette charge supplémentaire facilite les phénomènes d'oxydation qui apparaissent donc à des potentiels moins importants. Cependant, P. T. Meiklejohn et al. [8] et F. Ortéga et al. [10] ont évalué le déplacement des vagues lié à une différence de charge d'une unité à -0,43 V. Focalisons nous, par exemple, sur le couple  $Re^{VI}/Re^V$ . L'écart entre les vagues correspondantes pour les polyanions  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}N\}]^{4-}$  et  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{4-}$  est de -0,81 V. Un phénomène vient donc s'ajouter à l'effet de charge. Il s'agit, en fait, du caractère plus donneur  $\pi$  du ligand nitruro par rapport au ligand oxo. En effet, cette donation du ligand vers le métal enrichit formellement le centre métallique en électrons, ce qui, là encore, rend les phénomènes d'oxydation plus aisés et déplace les vagues du voltamogramme vers les plus bas potentiels.

De plus, nous remarquons qu'aucune vague n'est attribuable à l'espèce  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ . Contrairement au dérivé fonctionnalisé par un ligand imido  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VNPh\}]$ , obtenu au chapitre IV, le polyanion  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}N\}]$  est donc synthétisé sans contamination.

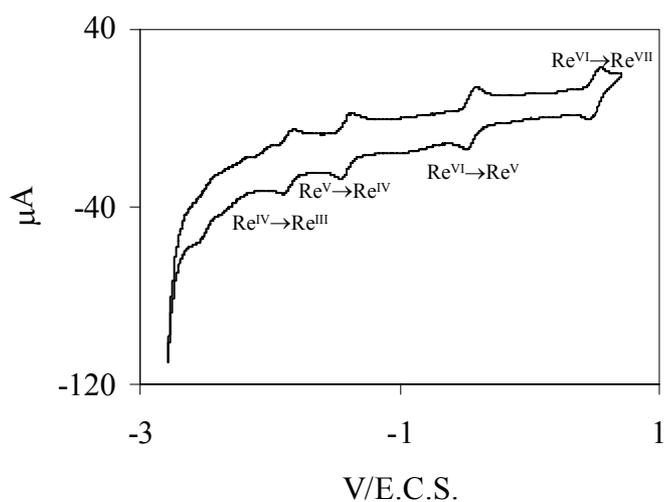


Figure V.5 : Voltammogramme du composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]

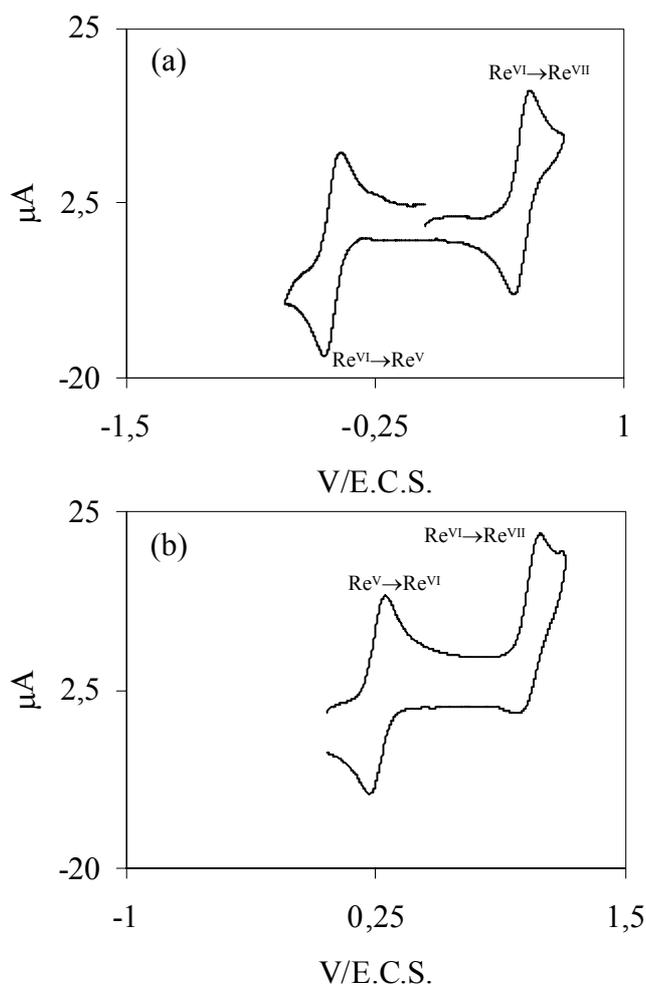


Figure V.6 : Comparaison des vagues Re<sup>VI</sup>/Re<sup>V</sup> et Re<sup>VII</sup>/Re<sup>VI</sup> pour les espèces [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] (a) et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>O}] (b)

Enfin, il est à noter que le potentiel de la vague d'oxydation ainsi que celui de la première vague de réduction sont dans une gamme tout à fait accessible. Ceci indique que les polyoxométallates  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$  et  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{5-}$  peuvent être facilement synthétisés ou, pour le moins, observés par R.M.N. du phosphore 31. Nous discuterons des études concernant ces deux dérivés dans la suite de ce chapitre.

Par conséquent, l'étude électrochimique confirme l'obtention du polyanion fonctionnalisé par un ligand nitruro  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , pur.

## I.2j) Spectroscopie R.P.E.

### I.2j a) Spectroscopie R.P.E. en bande X

Le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  synthétisé contient l'ion métallique rhénium (VI) de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^0 5d^1$ . Il est donc paramagnétique, de spin électronique 1/2 et la spectroscopie R.P.E. constituerait alors une technique bien adaptée en vue de caractériser plus précisément le composé obtenu. Nous avons ainsi étudié le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  par spectroscopie R.P.E. en bande X à partir d'une solution obtenue par solubilisation de cristaux provenant des expériences 3 et 4 dans l'acétonitrile. Les spectres issus de cette étude ont été enregistrés soit à température ambiante, soit à 93 K. Les résultats obtenus à froid sont les plus probants. Les isotopes 185 et 187 de l'atome de rhénium d'abondance naturelle et de moments magnétiques respectivement 37,4 % et 3,1437 et 62,6 % et 3,1760 ont, tous deux, un spin nucléaire de 5/2. Étant donné que les deux isotopes de l'atome de rhénium possèdent un spin nucléaire identique, il n'est donc pas nécessaire de les considérer séparément, en première approximation, lors de l'étude des spectres de R.P.E.. Dans le squelette polyoxotungstique, nous pouvons considérer, en première approximation, que cet atome de rhénium est dans un environnement de symétrie  $C_{4v}$ . Nous nous attendons donc à obtenir un spectre constitué de six  $(5/2 \cdot 2 + 1)$  « pics » pour la composante perpendiculaire à l'axe de la liaison rhénium-azote (axe z) du facteur g et de six « bosses » pour la composante parallèle à l'axe z ainsi que nous l'avons schématisé sur la figure V.7 en simulant, avec un profil gaussien et une largeur de raie de 60 G, le spectre d'un ion métallique de spin nucléaire 5/2 et de spin électronique 1/2 pour lequel  $g_{\parallel} = 1,82$ ,  $g_{\perp} = 2,03$ ,  $A_{\parallel} = 686 \text{ G}$  et  $A_{\perp} = 606 \text{ G}$ . Pour déterminer ces valeurs des paramètres g et des constantes de couplage hyperfin, nous avons cherché à les estimer à partir du spectre expérimental obtenu puis à les ajuster par plusieurs tentatives de simulations successives. Or,

le spectre obtenu est plus complexe que ce que nous avons supposé en première approximation, comme le montre la figure V.8.

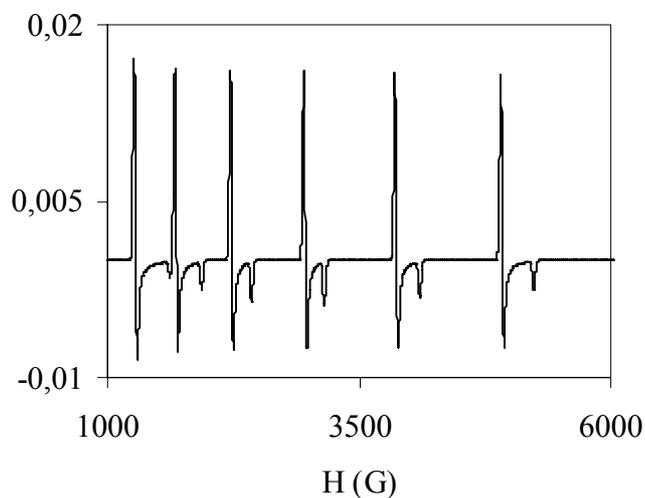


Figure V.7 : Spectre R.P.E. attendu en première approximation pour un ion métallique de spin électronique 1/2, de spin nucléaire 5/2 et en symétrie  $C_{4v}$

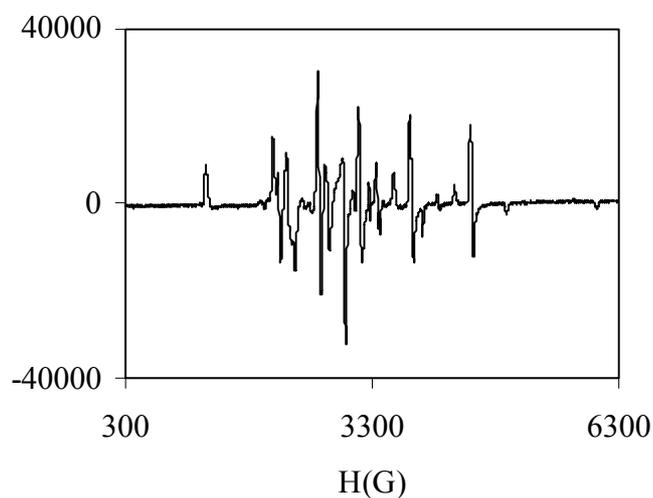


Figure V.8 : Spectre R.P.E. en bande X à 93 K du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$

Il s'agit donc de trouver une explication à la complexité du spectre effectivement observé. Tout d'abord, signalons que l'obtention de ce spectre est reproduite sur des échantillons variés : la différence importante entre les spectres attendu et obtenu ne peut donc pas s'expliquer par une éventuelle contamination par une impureté paramagnétique qui serait

présente en quantité non négligeable. Ce premier point est d'ailleurs confirmé par le tracé des courbes donnant l'intensité maximale de chaque raie en fonction de la racine carrée de la puissance de la radiation micro-ondes utilisée pour l'enregistrement du spectre R.P.E.. En effet, nous obtenons des droites (il ne nous a été possible d'atteindre la saturation pour aucune des raies) qui présentent toutes une pente analogue. Par conséquent, toutes les raies semblent pouvoir être attribuées au polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

Nous pouvons, dès lors, envisager que le couplage superhyperfin avec l'azote 14, de spin nucléaire 1, soit observé sur le spectre que nous avons obtenu. Cependant, la constante de couplage superhyperfin avec l'azote 14 étant inférieure à la largeur des raies observées sur le spectre R.P.E. ( $|A_{\text{moyenne}}(^{14}\text{N})| = 1,33 \text{ G}$  pour le mélange  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4/\text{Tc}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$  [11]), cette explication n'est pas possible. Qu'en est-il alors du couplage superhyperfin avec l'azote 15 ? Compte tenu de l'abondance naturelle de l'azote 15 (0,366 %), ce couplage ne peut pas perturber les spectres de R.P.E. de façon aussi importante que cela est observé sur le spectre expérimental du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

La complexification peut-elle provenir de l'existence de deux isotopes du rhénium qui auraient des constantes de couplage hyperfin très différentes ? Calculons le rapport de ces constantes pour les isotopes 185 et 187 de l'atome de rhénium. Ce rapport est égal à celui des moments magnétiques de ces deux isotopes et vaut donc 0,9898. Compte tenu de la largeur des raies que nous visualisons, les constantes de couplage hyperfin des deux isotopes de l'atome de rhénium sont alors trop peu différentes pour pouvoir envisager un éclatement des raies lié à l'existence de ces deux isotopes.

Cependant, nous voyons sur le spectre que les constantes de couplage hyperfin de l'atome de rhénium sont très importantes. Les effets du second ordre peuvent alors ne plus être négligeables, ce qui complique l'expression du champ magnétique. Ainsi, lorsque les constantes de couplage hyperfin sont faibles par rapport au champ, pour les composantes parallèle et perpendiculaire, nous avons

$$H_{//}(m_I) = H_{//0} - A_{//} m_I \quad (1a)$$

$$H_{\perp}(m_I) = H_{\perp 0} - A_{\perp} m_I \quad (1b)$$

et si les constantes de couplage hyperfin sont importantes par rapport au champ, ces expressions deviennent [12]

$$H_{//}(m_I) = H_{//0} - A_{//} m_I - \frac{(A_{\perp})^2}{2 H_{//0}} [I(I+1) - m_I^2] \quad (2a)$$

$$H_{\perp}(m_I) = H_{\perp 0} - A_{\perp} m_I - \frac{(A_{\perp})^2 + (A_{//})^2}{4 H_{\perp 0}} [I(I+1) - m_I^2] \quad (2b)$$

où  $H_{//0} = h\nu/g_{//}\beta$ ,  $H_{\perp 0} = h\nu/g_{\perp}\beta$  et les autres notations ont leur signification habituelle.

### *1.2j β) Spectroscopie R.P.E. en bande Q*

Afin de diminuer les effets du second ordre, nous avons enregistré le spectre R.P.E. en bande Q, ce qui signifie augmenter la fréquence du champ électromagnétique utilisé pour l'acquisition de 9,3 à 33,9 GHz. Les spectres ont été obtenus à partir des cristaux provenant de l'expérience 4 resolubilisés dans l'acétonitrile pour donner une solution gelée de même concentration que celle utilisée en vue de l'acquisition des spectres R.P.E. en bande X. La température est, cette fois, de 150 K. Sur le spectre de R.P.E. en bande Q, nous nous attendons à observer une séparation entre le système des raies perpendiculaires et celui des raies parallèles. Ce n'est pas tout à fait le cas comme nous pouvons le voir sur le spectre de la figure V.9.

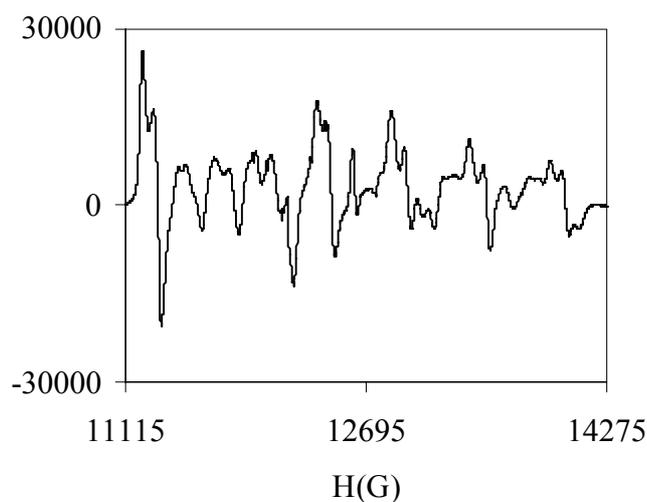


Figure V.9 : Spectre R.P.E. en bande Q à 150 K du polyoxométallate



### *1.2j γ) Spectroscopie R.P.E. à haute fréquence*

Dans le but de séparer encore davantage les systèmes de raies perpendiculaires et parallèles et de pouvoir déterminer avec certitude par simulation les paramètres magnétiques du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , nous avons été amenés à mettre en œuvre la spectroscopie R.P.E. à haute fréquence. En effet, par augmentation de la fréquence du

spectromètre, les paramètres  $H_{//0}$  et  $H_{\perp 0}$  augmentent. Nous constatons alors que les équations (2a) et (2b) tendent vers les expressions (1a) et (1b). Le spectre présenté sur la figure V.10 a été enregistré à partir d'une pastille du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , obtenue par broyage de cristaux issus de l'expérience 4. Cette pastille a été soumise à un champ électromagnétique de fréquence 190 GHz à une température de 5 K. Pour ce spectre, nous avons cherché à baisser la température afin d'affiner les raies obtenues.

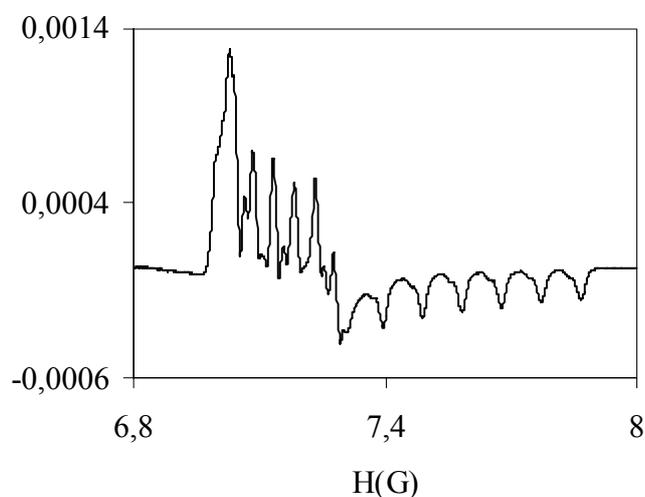


Figure V.10 : Spectre R.P.E. à haute fréquence (190 GHz) à 5 K du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$

Avant de chercher à simuler ce spectre R.P.E. à haute fréquence, il nous faut examiner d'un peu plus près la symétrie locale de l'atome de rhénium dans le squelette polyoxotungstique. Nous avons considéré, en première approximation, que cet atome de rhénium possédait une symétrie  $C_{4v}$ . Cependant, si nous nous souvenons que la structure de Keggin est constituée de l'assemblage de quatre triades  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  autour d'un tétraèdre  $\{\text{PO}_4\}$ , nous nous rendons compte que la symétrie de l'atome de rhénium dans le polyanion n'est pas réellement de type  $C_{4v}$ . En fait, cet atome de rhénium est dans une symétrie  $C_s$  et nous devons donc considérer des composantes des tenseurs  $g$  et hyperfin suivant les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Compte tenu de ces considérations sur la symétrie de l'atome de rhénium dans un environnement de type Keggin, le Pr Z. Sojka a pu réaliser la simulation, présentée sur la figure V.11, du spectre de R.P.E. à haute fréquence, à l'aide des deux séries de paramètres qui sont présentées dans le tableau V.7. Ces simulations impliquent, toutes les deux,

l'introduction d'un second jeu de paramètres. Ce deuxième jeu est trop semblable au premier pour pouvoir être attribué à une impureté contaminant le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  analysé. Il est alors probable qu'il concerne soit un isomère de liaison de cette espèce polyanionique, soit des anions soumis à des effets de bords. Cependant, à l'heure actuelle, nous ne sommes pas en mesure d'émettre une hypothèse plus précise quant à l'attribution de ce deuxième jeu de paramètres. Les comparaisons des spectres expérimentaux et simulés sont présentées sur la figure V.11 pour chaque simulation.

	Simulation n°1		Simulation n°2	
Qualité de l'affinement	0,0067226		0,061493	
Produit	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$	Impureté	$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$	Impureté
Contribution	88 %	12 %	83 %	17 %
$\Delta H_{1/2 \text{ x ou y}}$	254,4912 G	133,6063 G	177,7927 G	177,2922 G
$\Delta H_{1/2 \text{ z}}$	257,1814 G	173,3252 G	186,3500 G	205,6059 G
$g_x$	1,9036	1,9076	1,9040	1,9063
$g_y$	1,8948	1,9085	1,8944	1,9092
$g_z$	1,7792	1,7850	1,7792	1,7850
$A_x$	446,00 G	485,82 G	436,15 G	456,03 G
$A_y$	482,38 G	408,48 G	474,97 G	425,42 G
$A_z$	949,23 G	938,49 G	949,23 G	938,49 G

Tableau V.7 : Séries de paramètres obtenus par simulation du spectre R.P.E. à haute fréquence (190 GHz) à 5 K du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  avec  $\Delta H_{1/2}$  la largeur des raies à mi-hauteur

(a)

(b)

Figure V.11 : Comparaison des spectres R.P.E. à haute fréquence expérimentaux (en pointillés) et simulés (en traits pleins) pour les séries de paramètres n°1 (a) et n°2 (b)

A partir de ces paramètres, déterminés par simulation du spectre R.P.E. à haute fréquence, nous avons cherché à simuler le spectre R.P.E. en bande X. Les premiers essais réalisés montrent qu'aucune des deux séries de paramètres ne rend compte parfaitement de ce spectre expérimental. Nous constatons notamment de gros écarts au niveau de la première raie hyperfine selon l'axe z. Cette observation nous a conduit à diminuer le paramètre  $A_z$  en accord avec les paramètres déterminés pour le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$  et qui sont présentés dans le tableau V.8. En utilisant les paramètres  $g_x = 1,9040$ ,  $g_y = 1,8944$ ,  $g_z = 1,7792$ ,  $A_x = 436,15$  G,  $A_y = 474,97$  G et  $A_z = 800,23$  G, nous obtenons une adéquation satisfaisante entre les spectres expérimental et simulé, comme le montre la figure V.12, en supposant toutefois que certaines raies se recouvrent. Ceci n'est d'ailleurs pas impossible dans la mesure où le programme de simulation utilisé par le Dr J.-L. Cantin nécessite de surestimer (82 G) la largeur des raies simulées en vue de reproduire, dans un premier temps, la position des raies expérimentales. Les mesures à haute fréquence sont bien adaptées à la détermination du tenseur g alors que celles en bande X sont plus favorables à l'obtention du tenseur A. Il est alors compréhensible que les jeux de paramètres déterminés à partir des mesures à haute fréquence ne permettent pas de reproduire le spectre en bande X expérimental.

Paramètre	Valeur expérimentale [8]	Valeur expérimentale [10]
$g_x$	1,75 (2)	1,69 (1)
$g_y$	1,67 (2)	1,73 (1)
$g_z$	1,790 (2)	1,792 (2)
$A_x$	415 (20) G	462 (10) G
$A_y$	470 (20) G	262 (10) G
$A_z$	860 (5) G	701 (5) G

Tableau V.8 : Paramètres obtenus pour l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  en solution solide dans  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

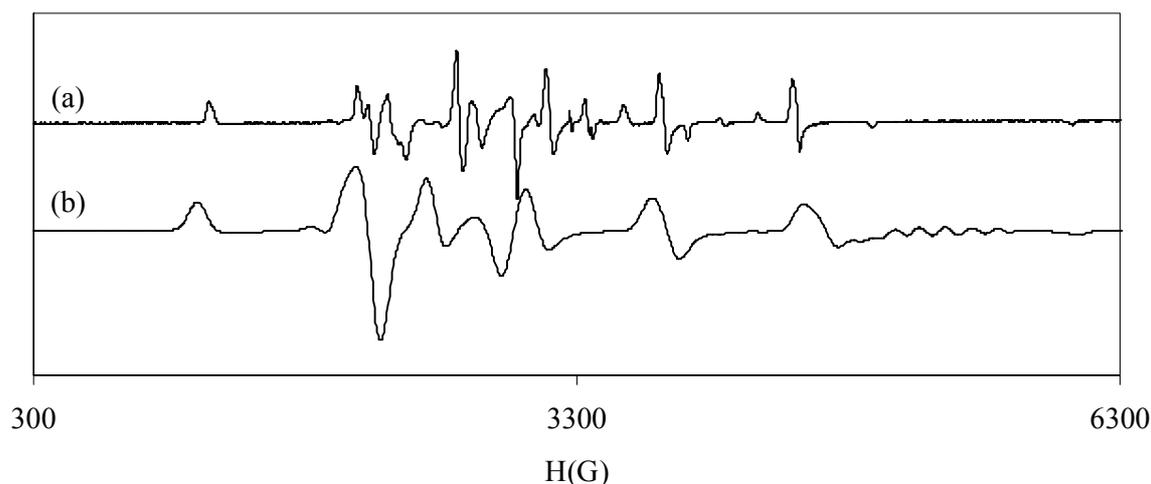


Figure V.12 : Comparaison des spectres en bande X du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  expérimental (a) et simulé (b)

### I.2k) Spectroscopie R.M.N. $^{183}\text{W}$

Comme nous l'avons montré par R.M.N. du phosphore 31 (cf. paragraphe I.2b), le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  est instable dans un mélange constitué de 2 mL de D.M.F. et de 0,3 mL d'acétone deutérée. Afin de travailler dans un mélange de solvants dans lequel le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  est bien soluble, nous avons cependant cherché à caractériser ce composé dans ce mélange par R.M.N. du tungstène 183, tout en gardant à l'esprit cette possible évolution vers le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Cependant, l'influence du caractère paramagnétique de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  sur la largeur du signal est telle que seuls les pics du produit  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  de dégradation apparaissent sur le spectre de R.M.N. du tungstène 183 après environ 14 heures d'accumulation.

Par conséquent, il n'est pas envisageable de caractériser le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  par R.M.N. du tungstène 183. De plus, si le caractère paramagnétique perturbe à ce point les signaux des atomes de tungstène qui ne sont pas directement liés à l'atome porteur du spin électronique de l'édifice, nous pouvons en déduire que l'influence sur un atome directement lié, comme c'est le cas pour l'atome d'azote, sera encore plus importante. Nous n'avons donc réalisé aucune étude par R.M.N. de l'azote 14 sur l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

## II) Obtention des dérivés oxydé et réduit $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{n-}$ ( $n = 3$ et $5$ ) - Etude de la réaction de formation du polyoxométallate $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$

### II.1) Synthèse et caractérisation de l'espèce oxydée $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$

#### II.1a) Mode opératoire

Dans la partie précédente, nous avons signalé l'impossibilité de caractériser le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  par R.M.N. du tungstène 183 et de l'azote 14 (cf. paragraphe I.2k). Cependant, nous avons remarqué, lors de l'étude électrochimique, que le potentiel d'oxydation du centre métallique rhénium (VI) en rhénium (VII) est dans une gamme de potentiels tout à fait accessible (cf. paragraphe I.2i). Nous pouvons alors envisager de synthétiser le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  par réaction de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  avec un oxydant chimique. Le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  contient du rhénium au degré d'oxydation +VII qui est un ion métallique de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^0 5d^0$  et qui est donc diamagnétique. La finesse des raies en R.M.N. de ce composé diamagnétique devrait nous permettre de le caractériser par R.M.N. du tungstène 183 et de l'azote 14. L'oxydant chimique qui a été choisi est le tribromure de tétrabutylammonium et l'action d'un équivalent de ce réactif sur une solution violette du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , dans l'acétonitrile, conduit, après une nuit d'agitation, à l'obtention d'une suspension verte. Des cristaux peuvent être obtenus par évaporation lente soit (i) du filtrat, soit (ii) d'une solution obtenue par solubilisation du précipité dans l'acétonitrile.

#### II.1b) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire réalisée sur des cristaux obtenus selon le procédé (ii) est en accord avec la formule brute supposée pour le polyoxométallate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  comme nous pouvons le constater dans le tableau V.9.

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$ 3604,93 g.mol <sup>-1</sup>	C	H	N
% trouvés	15,89	2,92	1,63
% calculés	15,99	3,02	1,55

Tableau V.9 : Résultats de l'analyse élémentaire de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$ 

### II.1c) Spectroscopie infrarouge

Dans un premier temps, nous nous attendons à observer un décalage des bandes de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  vers les plus grands nombres d'onde par rapport au dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ . Le tableau V.10 montre que les valeurs expérimentales obtenues sont en accord avec ce raisonnement.

Anion	$\nu_{\text{P-O}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{MOterminal}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{MOpontant}}$ (cm <sup>-1</sup> )
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$	1071 ; 1095 (ép)	964	883 ; 803
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$	1079 ; 1092 (ép) ; 1069 (ép)	975	894 ; 813 ; 740 (ép)

Tableau V.10 : Comparaison des données infrarouge des anions réduits et oxydés isolés sous forme de sels de tétrabutylammonium

Dans un deuxième temps, le caractère isocharge des fonctions  $\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}^{4+}$  et  $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$  implique que les spectres infrarouge des polyoxométallates  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]$  sont analogues et différents de celui du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]$ . Ici également, les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions théoriques comme l'indique l'analyse du tableau V.11.

Anion	$\nu_{\text{P-O}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{MOterminal}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{MOpontant}}$ (cm <sup>-1</sup> )
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$	1081 ; 1070 (ép)	975 ; 1010 (ép)	891 ; 808 ; 740 (ép)
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$	1079 ; 1092 (ép) ; 1069 (ép)	975	894 ; 813 ; 740 (ép)
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]^{2-}$	1086 ; 1072 (ép)	985	899 ; 815 ; 740 (ép)

Tableau V.11 : Données infrarouge des anions à ligand nitruro ou oxo isolés sous forme de sels de tétrabutylammonium

### II.1d) Spectroscopie U.V.-visible

Par oxydation chimique du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  en le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$ , l'orbitale HOMO du cation métallique rhénium (VI) se trouve vidée de son électron célibataire. La transition d'intervalence du rhénium vers le tungstène qui était responsable de la bande d'absorption observée à 500 nm dans le cas du dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  (cf. paragraphe I.2e), n'a plus lieu d'être. Il est alors logique que le spectre U.V.-visible du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  en solution dans l'acétonitrile ne présente plus de bande d'absorption dans la région de 500 nm. En outre, pour des cristaux obtenus par la méthode (ii), nous n'avons pu détecter aucune autre bande d'absorption dans le domaine spectral que nous analysons c'est-à-dire entre 200 et 800 nm. Ce dernier point explique la très faible coloration de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  obtenue.

### II.1e) Caractérisation électrochimique

L'enregistrement des voltamogrammes, sur une électrode de carbone vitreux, à partir d'une solution dans l'acétonitrile de cristaux provenant du processus de cristallisation (ii) indique que la fonctionnalisation par le ligand nitruro est conservée au cours de la réaction d'oxydation chimique. En effet, ces voltamogrammes sont analogues à ceux obtenus pour le polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  de départ (cf. paragraphe I.2i). Quant au polarogramme obtenu par mise en rotation de l'électrode, il confirme que la réaction du tribromure de tétrabutylammonium sur le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  est bien une réaction d'oxydation. Celle-ci conduit au composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  qui ne présente que des vagues de réduction en polarographie.

### II.1f) Spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$

Tout d'abord, la R.M.N. du phosphore 31 prouve que l'espèce présente dans la solution surnageante obtenue après réaction et le précipité sont tous les deux de même nature. La précipitation intervient donc non en raison de la formation de deux produits distincts mais parce que les conditions de concentration dans lesquelles nous travaillons induisent la précipitation d'une partie du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  formé par la réaction d'oxydation. Nous obtenons un signal fin ( $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz) à -13,79 ppm dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. La faible largeur à mi-hauteur de ce

pic confirme le caractère diamagnétique de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  synthétisée. Par cette technique de caractérisation, nous pouvons également montrer l'instabilité du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  dans un mélange de 0,2 mL de D.M.F. et de 0,1 mL d'acétone deutérée. En effet, après six jours dans ce mélange, le singulet fin à -13,69 ppm attribuable à l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  s'est complètement transformé en un signal large à -19 ppm correspondant au dérivé réduit  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ . Nous devons donc réaliser les études de R.M.N. du tungstène 183 dans un mélange acétonitrile/acétone deutérée et ce même si la solubilité du composé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  reste faible dans ce mélange de solvants.

### II.1g) Spectroscopie R.M.N. $^{183}\text{W}$

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  qui est maintenant à notre disposition, est une espèce diamagnétique et susceptible d'être analysée par R.M.N. du tungstène 183 dans un mélange de 2 mL d'acétonitrile et de 0,3 mL d'acétone deutérée. Le problème de la faible solubilité de l'espèce dans ce mélange de solvants peut être compensé en accumulant le spectre de R.M.N. du tungstène 183 pendant environ 22 heures. Les données obtenues par cette étude sont regroupées dans le tableau V.12 et le spectre correspondant est présenté à la figure V.13.

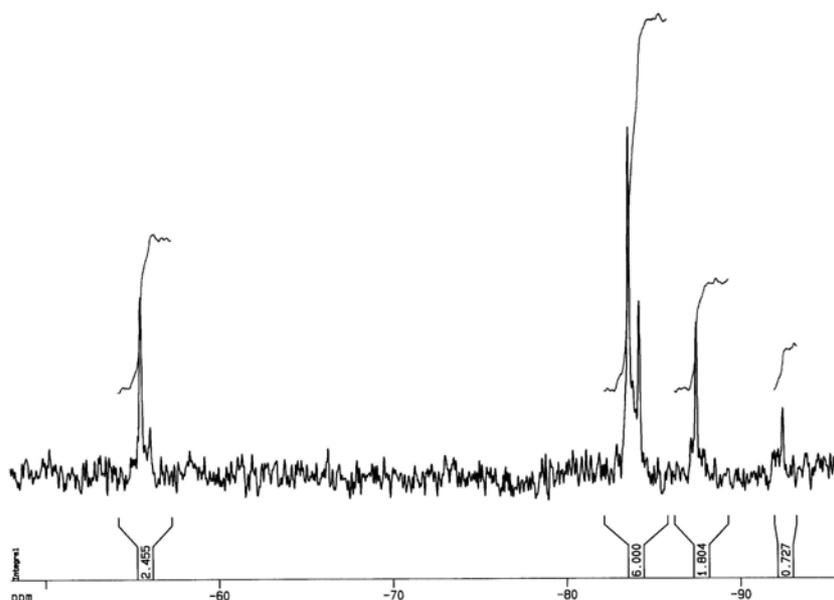


Figure V.13 : Spectre R.M.N.  $^{183}\text{W}$  du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$

Déplacement chimique dans 2 mL d'acétonitrile et 0,3 mL d'acétone deutérée (ppm)	Intensité
-55,5	2
-83,6 -84,2	6
-87,5	2
-92,4	1

Tableau V.12 : Données R.M.N.  $^{183}\text{W}$  du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$ 

La symétrie du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$  est analogue à celle de l'espèce oxo  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  parente. Nous nous attendons donc à observer six signaux d'intensités relatives 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 (cf. chapitre I paragraphe II.3b). Seuls cinq singulets sont observés en ce qui concerne le dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$ . Nous voyons dans le tableau V.12 que nous avons attribué le pic à -83,6 ppm à deux groupes de deux atomes de tungstène non équivalents qui, fortuitement, résonneraient à la même fréquence. L'absence de signal à -89,1 ppm révèle la non-contamination par le dodécaturtungstate  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ .

### II.1h) Spectroscopie R.M.N. $^{14}\text{N}$

Malgré le caractère diamagnétique du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]$ , aucun signal n'a pu être observé pour ce composé dans un mélange acétonitrile/acétone deutérée. Cette constatation est toutefois en accord avec ce qui a été observé dans notre groupe par R. Thouvenot au niveau du composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Os}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , synthétisé dans l'équipe d'E. A. Maatta [13]. En effet, pour ce composé également, aucun signal n'est attribuable, en R.M.N. de l'azote 14, au ligand nitruro.

## **II.2) Caractérisation par spectroscopie R.M.N. $^{31}\text{P}$ du polyoxométallate réduit $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$**

### **II.2a) Réaction du polyanion $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec le tétrahydrure borate de tétrabutylammonium**

A une solution dans l'acétonitrile dégazé de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , nous avons additionné un excès de tétrahydrure borate de tétrabutylammonium. Aucun changement n'a été constaté du point de vue des spectres de R.M.N. du phosphore 31. Il semble donc que le tétrahydrure borate de tétrabutylammonium ne constitue pas un réducteur chimique suffisamment puissant pour céder ses électrons à l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

### **II.2b) Réaction de l'espèce $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec le superhydrure**

Nous avons cherché à tester la réaction de ce polyoxométallate avec un hydrure plus réducteur que celui utilisé dans le paragraphe précédent. C'est le cas du superhydrure de formule brute  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  pour lequel l'effet inductif donneur des trois groupements éthyloxy renforce le caractère réducteur de l'hydrure.

Lorsque nous ajoutons un équivalent de superhydrure à une solution du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  dans l'acétonitrile dégazé, un signal supplémentaire, fin et peu intense apparaît à -13,89 ppm dans le spectre de R.M.N. du phosphore 31. Précisons que ce spectre a été obtenu dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Nous avons attribué ce singulet à l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$ . Signalons que la finesse de ce pic trouve son explication dans le caractère diamagnétique du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$ . En effet, dans ce dérivé, l'ion métallique rhénium est au degré d'oxydation +V, il est donc de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^0 5d^2$  avec les deux électrons d appariés. La conversion totale de l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  en le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  peut être atteinte par addition de six équivalents de superhydrure, ce qui conduit à l'obtention d'une solution bleue. Après évolution à l'air pendant une nuit, le dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  est totalement retransformé en le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ . Ce dernier fait témoigne à la fois de la sensibilité à l'air du produit de réduction et de la conservation du ligand nitruro.

**II.3) Investigations du mécanisme d'obtention du composé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]****II.3a) Recherche d'un intermédiaire contenant l'ion métallique rhénium (V)**

Un point peut paraître légèrement surprenant dans la réaction de formation du dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}], c'est l'obtention de l'ion métallique rhénium dans l'état d'oxydation +VI. Ceci est vérifié aussi bien lorsque nous partons du monomère contenant du rhénium (VI) [(n-Bu)<sub>4</sub>N][Re<sup>VI</sup>NCl<sub>4</sub>] que quand nous utilisons le complexe de rhénium (V) [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] comme réactif de départ. Nous avons alors cherché à savoir si, dans le cas où la réaction est conduite à partir du dérivé mononucléaire [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], l'espèce [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>N}]<sup>5-</sup> se forme de façon intermédiaire. Ce polyanion serait ensuite transformé en le composé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]<sup>4-</sup> dans l'environnement potentiellement oxydant que constituent les composés polyoxotungstiques (cf. paragraphe I.2b). Pour répondre à cette question, nous avons suivi, par R.M.N. du phosphore 31, la réaction de synthèse du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] en milieu dégazé et en tube vissé.

Après environ 1 heure, outre les pics de la triphénylphosphine libérée (-4,31 ppm) par la réaction et du réactif [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[NEt<sub>3</sub>H][H<sub>2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] (-11,75 ppm) n'ayant pas réagi, un signal fin ( $\Delta\nu_{1/2} = 5$  Hz) est détecté à -14,05 ppm dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Compte tenu de la valeur du déplacement chimique, le composé associé à ce singulet ne peut être l'espèce [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>N}]<sup>5-</sup> (-13,89 ppm ; cf. paragraphe II.2b). Par analogie avec ce qui a été proposé par E. A. Maatta et R. Thouvenot [13] pour le dérivé [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Os<sup>VI</sup>N}], nous pensons que ce pic supplémentaire à -14,05 ppm pourrait correspondre à un polyanion ayant incorporé des atomes de chlore. Après trois jours de réaction, le singulet de l'intermédiaire à -14,05 ppm a complètement disparu du spectre de R.M.N. du phosphore 31. Par contre, le signal large de l'espèce [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] à -19 ppm est apparu. Dans le même temps, une partie de la triphénylphosphine libérée par la réaction s'est oxydée en oxyde de triphénylphosphine et nous détectons également un pic supplémentaire (28,04 ppm) lié à la présence de cet oxyde.

Par conséquent, le mécanisme de synthèse du polyoxométallate [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] donne bien naissance à un intermédiaire réactionnel contenant un atome de rhénium au degré d'oxydation (V), diamagnétique. Cependant, cet intermédiaire ne semble pas être directement le dérivé [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>N}]<sup>5-</sup> attendu.

### II.3b) Mécanisme de la réaction en l'absence de triéthylamine

Ainsi que nous l'avons précisé au paragraphe précédent, E. A. Maatta et R. Thouvenot [13] supposent l'intervention d'un intermédiaire polyanionique ayant incorporé des atomes de chlore au cours de la réaction de formation du polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Os}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ . L'existence de cet intermédiaire peut être visualisée par R.M.N. du phosphore 31 et du tungstène 183 lorsque la réaction est conduite en l'absence d'un excès de triéthylamine. L'hypothèse d'une espèce ayant incorporé des atomes de chlore a été émise, premièrement, en raison de l'absence de symétrie particulière au niveau de cet intermédiaire : le spectre de R.M.N. du tungstène 183 présente onze signaux d'intensité relative 1 donc tous les atomes de tungstène sont non équivalents. Deuxièmement, l'un de ces atomes de tungstène est fortement déblindé, ce qui implique qu'il est dans un environnement particulier. En R.M.N. du phosphore 31, alors que l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Os}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , de configuration électronique  $[\text{Xe}] 6s^0 5d^2$  avec les deux électrons d appariés donc diamagnétique, présente un singulet fin à -14,55 ppm, la valeur du déplacement chimique de cet intermédiaire est de -13,59 ppm dans l'acétonitrile deutéré.

Nous avons alors cherché à savoir si un intermédiaire de ce type était observé lorsque la réaction de synthèse du polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  est conduite en l'absence d'un excès de triéthylamine. Cependant, dans le cas du dérivé de rhénium  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , aucun signal supplémentaire ne peut être observé entre -10 et -25 ppm, dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Cette observation reste valable de 5 minutes à 71 heures de réaction. Seuls des pics attribuables à la triphénylphosphine (-4,31 ppm) libérée par la réaction, à l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{NEt}_3\text{H}][\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  (-11,75 ppm) n'ayant pas réagi et au polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  (-19 ppm) formé sont présents sur le spectre de R.M.N. du phosphore 31.

Par conséquent, dans le cas du composé de rhénium  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  et contrairement à celui de l'osmium  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Os}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , aucun intermédiaire réactionnel ne semble pouvoir être détecté par R.M.N. du phosphore 31 quand la réaction est menée sans excès de triéthylamine.

### III) Réactivité du dérivé $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$

#### III.1) Réaction du polyanion $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec les ions hydroxydes

Lorsque le polyoxométallate  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  est mis en réaction avec des ions hydroxydes, deux réactions peuvent avoir lieu. La première est une réaction de dégradation basique du même type que celle observée à partir de l'espèce complète  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (cf. chapitre IV paragraphe III.1a). Dans le cas du dodécatingstate, cette dégradation libère formellement un fragment  $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$  pour former un composé lacunaire du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ . En ce qui concerne le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , nous pouvons envisager une libération soit du fragment  $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}^{3+}$ , soit d'un fragment  $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$ . La libération du fragment  $\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}^{3+}$  n'est pas très attractive. En effet, une telle réaction de dégradation basique induirait la perte de la fonction {rhénium-nitruro} préalablement introduite pour revenir à une espèce lacunaire du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ . Par contre, la perte d'un fragment  $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$  conduirait à l'obtention d'un polyanion monovacant du type  $[\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{8-}$  qui serait susceptible d'incorporer à nouveau une fonction {métalligand} en vue d'obtenir un composé bifonctionnalisé. La recherche de polyoxométallates polyfonctionnalisés est l'une des perspectives intéressantes de la fonctionnalisation. Nous pourrions, par exemple, concevoir un catalyseur supporté qui comporterait d'une part une fonction 1 pour immobiliser le polyoxométallate sur un support matériel et d'autre part une fonction 2 possédant des propriétés catalytiques. Un tel catalyseur supporté associerait, de plus, les propriétés du polyanion et celles de la fonction catalytique.

La deuxième réaction qui peut avoir lieu lorsque nous mettons en présence le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  et les ions hydroxydes, est une réaction d'addition nucléophile. Cette réaction aura lieu si le ligand nitruro a perdu le caractère nucléophile qu'il possédait dans le monomère  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  [1] et si le ligand nitruro a acquis un caractère électrophile par incorporation de la fonction {rhénium-nitruro} dans un polyoxométallate lacunaire à structure de Keggin.

L'ajout d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium à une solution de l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  dans l'acétonitrile se caractérise par l'apparition d'un signal fin à -14,06 ppm en R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Nous observons également un changement de couleur de la solution qui passe du violet au bleu. L'étroitesse à mi-hauteur de ce singulet nous indique qu'il est associé à une espèce diamagnétique. Pour les composés lacunaires du type

$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  et  $[\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{8-}$ , respectivement, nous nous attendons à obtenir des pics plus déblindés que -12,25 ppm (cf. chapitre IV paragraphe III). Ce n'est pas le cas du signal observé à -14,06 ppm qui se situe ainsi plutôt dans la zone de déplacement chimique des polyanions complets de type Keggin.

La réaction de l'hydroxyde de tétrabutylammonium sur le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  pourrait alors être une réaction d'addition nucléophile de l'anion hydroxyle sur la fonction {rhénium-nitruro}. Cette addition pourrait avoir lieu soit sur l'atome d'azote si celui-ci présente des propriétés électrophiles, soit sur l'ion métallique rhénium (VI). Le signal obtenu par R.M.N. du phosphore 31 est fin, caractéristique d'une espèce diamagnétique. L'addition nucléophile observée s'accompagne donc nécessairement d'un phénomène d'oxydo-réduction. Le déplacement chimique ici obtenu (-14,06 ppm) et celui observé au paragraphe II.3a (-14,05 ppm), au niveau de la recherche d'un intermédiaire contenant l'ion métallique rhénium (V) au cours de la synthèse du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , sont très proches. Cette analogie nous conduit plutôt à envisager que c'est une réaction de réduction qui est couplée à l'addition nucléophile des ions hydroxydes.

Après deux jours de réaction et addition de neuf équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium, la disparition du signal large à -19 ppm attribué au réactif  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  de départ montre que la réaction est totale. Si nous laissons évoluer la solution ainsi obtenue à l'air pendant une nuit, le singulet fin à -14,06 ppm n'est pas retrouvé dans le spectre de R.M.N. du phosphore 31. Cependant, la réapparition du signal large à -19 ppm semble indiquer que le composé associé au pic à -14,06 ppm s'est transformé, dans son intégralité, en  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , ce qui est confirmé par la spectroscopie infrarouge. Ce composé évoluerait ainsi de la même façon que se réoxyde l'intermédiaire peu stable obtenu au paragraphe II.3a.

Par conséquent, la réaction de dégradation basique par l'hydroxyde de tétrabutylammonium ne semble pas être la voie adaptée pour obtenir une espèce bifonctionnelle à partir du polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

### **III.2) Réaction du polyoxométallate $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec le phényllithium**

Le phényllithium peut intervenir dans deux types de réactions chimiques. Il peut, premièrement, être considéré comme un réducteur comme nous l'avons montré dans la synthèse des dérivés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{3-}$ ,  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$  et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{5-}$  (cf. chapitre I paragraphes I.2b β et II.2c). S'il se comporte comme un réducteur vis-à-vis du polyanion

$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , nous obtiendrons l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  que nous savons identifier par son signal à -13,89 ppm en R.M.N. du phosphore 31 dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée. Le phényllithium peut également présenter des propriétés nucléophiles. Le composé attendu après réaction avec le polyoxométallate  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  serait alors  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{NPh}\}]^{5-}$ , susceptible de s'oxyder dans le milieu réactionnel pour conduire au dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  que nous avons caractérisé dans le paragraphe I.2 du chapitre IV. Ceci suppose que le ligand nitruro soit électrophile. Signalons que le superhydrure est trop peu nucléophile pour que nous puissions envisager une telle réaction d'addition nucléophile lorsqu'il réagit avec le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ . De plus, cette réaction formerait l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{NH}\}]^{5-}$  et ce type de ligand imido est connu pour s'hydrolyser très facilement. Nous obtiendrions alors un composé du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReO}\}]^{n-}$  que nous savons identifier par R.M.N. du phosphore 31 (cf. chapitre I paragraphe II.2a). Le polyoxométallate issu de la réaction du réactif  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  avec le superhydrure est donc, bien vraisemblablement,  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$ .

En fait la réaction du phényllithium sur l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , en solution dans l'acétonitrile dégazé, fait intervenir le caractère réducteur de cet organolithien. En effet, l'addition d'un équivalent de ce réactif permet d'observer, au niveau du spectre de R.M.N. du phosphore 31, la conversion totale, après 30 minutes de réaction, du polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , caractérisé par un pic large à -19 ppm, en le dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  qui présente un singulet fin à -13,89 ppm. Cette évolution de l'allure du spectre de R.M.N. du phosphore 31 s'accompagne d'une variation de la couleur de la solution qui passe du violet au bleu. Le signal à -13,89 ppm ne peut en aucun cas être attribué à l'espèce  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  dont le déplacement chimique est de -14,22 ppm dans le mélange de solvants que nous utilisons.

En outre, l'absence de toute réaction d'addition nucléophile est confirmée par l'enregistrement du spectre de R.M.N. du proton des cristaux obtenus à partir de la solution mère concentrée de moitié et descendue en température à -30°C. Les seuls signaux que laisse apparaître ce spectre dans la région des protons aromatiques sont fins, ce qui exclue la présence d'un dérivé du type  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{NPh}\}]^{5-}$  paramagnétique. De plus, ces pics ne sont pas analogues à ceux observés pour le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  et le spectre de R.M.N. du phosphore 31 présente toujours un singulet fin à -13,89 ppm. Ainsi ces signaux correspondants à des protons aromatiques sont vraisemblablement attribuables à une impureté

purement organique issue du phényllithium (compte tenu de leur très faible intégration par rapport aux pics des cations tétrabutylammonium). Cette étude nous a également permis de vérifier une fois de plus que le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  est instable même lorsqu'il est maintenu sous atmosphère d'argon. En effet, après une nuit que ce soit à température ambiante ou à  $-30^{\circ}\text{C}$ , nous constatons sur le spectre de R.M.N. du phosphore 31 qu'une partie du dérivé réduit  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  s'est réoxydé en  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ .

Par conséquent, le caractère réducteur du phényllithium l'emporte sur sa nucléophilie et nous n'avons pas été en mesure d'observer une réaction d'addition nucléophile de ce réactif sur le ligand nitruro de l'espèce  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ .

### **III.3) Réaction de l'espèce $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec la triphénylphosphine**

R. A. Eikey et al. [14] ont décrit des réactions d'addition nucléophile de la triphénylphosphine sur des dérivés  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Me}_3)]$  et  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cl}_3)]$ , contenant des ligands imido. Nous avons cherché à savoir si le composé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  que nous avons synthétisé, est susceptible de réagir selon un mode opératoire similaire. Par analogie, avec les espèces obtenues par R. A. Eikey et al. [14], le polyanion recherché est alors  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{NPPH}_3\}]^{4-}$ . Ce polyoxométallate contient du rhénium dans un degré d'oxydation différent de celui rencontré dans le réactif  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  de départ. Nous nous attendons donc, par R.M.N. du phosphore 31, à observer un déplacement du signal attribué à l'atome de phosphore polyanionique. De plus, la triphénylphosphine est un composé phosphoré. Dans le dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{NPPH}_3\}]^{4-}$  recherché, l'atome de phosphore qui provient de la triphénylphosphine est au degré d'oxydation +V tandis que, dans la triphénylphosphine libre, il est dans l'état d'oxydation +III. Par R.M.N. du phosphore 31, nous devrions ainsi observer un signal supplémentaire correspondant à cet atome de phosphore dans la zone de déplacement chimique des espèces contenant du phosphore (V) comme l'oxyde de triphénylphosphine, c'est-à-dire entre 10 et 50 ppm dans un mélange constitué de 0,2 mL d'acétonitrile et de 0,1 mL d'acétone deutérée.

Pourtant, au niveau du spectre de R.M.N. du phosphore 31, quel que soit le nombre d'équivalents de triphénylphosphine ajoutés (entre 1 et 20 équivalents) à une solution dans l'acétonitrile du polyoxométallate de départ, le spectre est toujours constitué de signaux (i) fin à  $-4,31$  ppm correspondant à la triphénylphosphine libre et (ii) large à  $-19$  ppm attribuable au polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  de départ.

Par conséquent, la réaction d'addition nucléophile de la triphénylphosphine sur le dérivé  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  ne semble pas avoir lieu. Ce dernier fait expérimental serait toutefois en accord avec l'évolution du caractère électrophile de l'atome d'azote qui diminue lorsque nous passons du composé  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cl}_3)]$  à l'espèce  $[(\text{tpfc})\text{Mn}^{\text{V}}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Me}_3)]$  puis au polyanion  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ . Entre les deux corolles, l'électrophilie varie en raison de l'effet inductif attracteur exercé par les groupes chloro qui est supérieur à celui des groupements méthyles et la réaction est 1440 fois plus rapide avec le dérivé chloré qu'avec le composé méthylé et, pour l'espèce méthylée, la réaction doit être activée thermiquement et par l'ajout de pyridine.

## Conclusion

Le chapitre I validait la stratégie d'incorporation d'une fonction {métal-oxo} dans un polyoxométallate lacunaire de type Keggin pour obtenir une espèce complète. Toutefois, le chapitre IV soulevait une restriction quant à la compatibilité de la fonction {métal-ligand} à introduire avec l'état de protonation du réactif polyanionique lacunaire afin d'obtenir un composé unique. Nous avons montré ici que la fonction {rhénium-nitruro} est parfaitement adaptée à cette stratégie de synthèse, ce qui nous a permis d'accéder au composé pur  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  et de le caractériser complètement. De plus, à l'aide des réactions d'oxydo-réduction adaptées, nous avons également pu isoler le dérivé oxydé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{4-}$ , le caractériser et observer par R.M.N. du phosphore 31 l'espèce réduite  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  par réaction soit du superhydruure, soit du phényllithium.

En outre, l'hydroxyde de tétrabutylammonium réagit de façon réversible avec le polyanion  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ . Cette réaction nous a amenés à l'idée que le ligand nitruro pouvait, par incorporation de la fonction {rhénium-nitruro} dans un polyoxométallate monovacant à structure de Keggin, avoir perdu le caractère nucléophile qui était le sien dans le monomère  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  pour acquérir une certaine électrophilie. Cependant, l'absence de réaction du dérivé  $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  avec la triphénylphosphine semble remettre en question ce caractère électrophile du ligand nitruro, ce d'autant plus que le produit de la réaction avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium n'a pas été identifié avec certitude. Pour conclure définitivement, il faudrait maintenant envisager de tester de façon exhaustive la réactivité des composés  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{n-}$  ( $n = 3$  à  $5$ ). D'autres réactions d'addition nucléophile doivent notamment être étudiées avec une phosphine au caractère nucléophile plus marqué c'est-à-dire comprenant des groupements alkyles, avec un ylure, avec un alcoolate, avec un amidure... Signalons que, dans le cadre de la synthèse de polyanions bifonctionnels, la forte basicité des alcoolates et des amidures pourrait permettre d'obtenir un composé lacunaire et fonctionnalisé. Il serait également souhaitable de tester la nucléophilie du ligand nitruro par des substitutions avec des sels de carbonium ou d'oxonium, avec des réactifs alkylants comme l'iodure de méthyle, avec des dérivés insaturés du bore, avec le DMSO qui permettrait d'accéder à la fonction {rhénium-nitrosyle}, avec des complexes du type  $[\text{W}^0(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ... Notons qu'une addition électrophile de ce complexe faciliterait les études cristallographiques par addition d'un atome lourd supplémentaire. Remarquons, en ce qui concerne le caractère du ligand nitruro, que, dans la série des

polyoxométallates  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{n-}$  ( $n = 3$  à  $5$ ) dont nous avons présenté la synthèse dans ce chapitre, la nucléophilie décroît en même temps que  $n$  alors que l'électrophilie croît. Les réactions d'addition sur ces trois espèces doivent, dès lors, être envisagées moyennant un contrôle strict de l'atmosphère pour ce qui est du composé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{N}\}]^{5-}$  et de la température car, pour certaines réactions, les liaisons susceptibles de se former peuvent être sensibles.

Enfin, les résultats que nous avons obtenus sur les espèces de type Keggin ouvrent la voie à l'étude des composés à structure de Dawson fonctionnalisés par une fonction {rhénium-nitruro}. Les essais préliminaires que nous avons réalisés dans ce but, indiquent, comme dans le cas de la fonction {rhénium-imido}, que le système conduit à un mélange d'espèces non identifiées. Des études plus poussées devront donc être conduites en vue d'obtenir les polyanions du type  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{ReN}\}]^{n-}$  par une voie de synthèse analogue à celle que nous venons de décrire en série de Keggin.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Polyhedron*, **2000**, 14, 1741.
- [2] H. Kang, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1988**, 1192.
- [3] M. J. Abrams, C. E. Costello, S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 180, 9.
- [4] J. Chatt, J. D. Garforth, N. P. Johnson, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1012.
- [5] B. P. Sullivan, J. C. Brewer, H. B. Gray, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 146.
- [6] N. P. Johnson, *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.*, **1969**, A, 1843.
- [7] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2, 231.
- [8] P. T. Meiklejohn, M. T. Pope, R. A. Prados, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 21, 6779.
- [9] A. F. Clifford, R. R. Olsen, *Inorg. Synth.*, **1960**, 167.
- [10] F. Ortéga, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3292.
- [11] K. Köhler, R. Kirmse, R. Böttcher, U. Abram, M. C. M. Gribnau, C. P. Keijzers, E. De Boer, *Chem. Phys.*, **1990**, 143, 83.
- [12] M. Che, J. C. McAteer, A. J. Tench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1978**, 74, 2378.
- [13] H. Kwen, S. Tomlinson, E. A. Maatta, C. Dablemont, R. Thouvenot, A. Proust, P. Gouzerh, *Chem. Comm.*, **2002**, 2970.
- [14] R. A. Eikey, S. I. Khan, M. M. Abu-Omar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, n°19, 3592.



## Partie expérimentale

### Synthèse du chlorhydrate de phényl-hydrazine

On mélange 1,02 mL (10 mmol, 1 équivalent) de phényl-hydrazine et 20 mL d'éther. On ajoute 10 mL (10 mmol, 1 équivalent) d'une solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique dans l'éther. Le précipité blanc obtenu est filtré sur fritté, lavé avec deux fois 10 mL d'éther et séché sous succion. On récupère 1,268 g (8,77 mmol) de chlorhydrate de phényl-hydrazine, ce qui correspond à un rendement de 87,7 %.

### Synthèses de [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### Méthode (i)

Une suspension de 2,84 g (27,1 mmol, 2,8 équivalents) de dichlorhydrate d'hydrazine finement broyé et de 13,94 g (53,1 mmol, 5,5 équivalents) de triphénylphosphine dans 140 mL d'éthanol est chauffée à reflux pendant 30 min, sous atmosphère d'argon. Sur une durée de 15 min, on ajoute une suspension de 2,80 g (9,66 mmol, 1 équivalent) de perrhénate de potassium dans 84 mL d'éthanol et 14 mL d'eau distillée. On chauffe à reflux pendant 4 jours. La suspension, initialement blanche, vire très rapidement au rose. Le précipité obtenu est filtré sur fritté à chaud, puis lavé deux fois avec environ 100 mL d'éthanol chaud, 100 mL d'eau distillée chaude et enfin 100 mL d'éther. On recueille 811 mg (1,02 mmol) de [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], ce qui correspond à un rendement de 10,6 %. Analyse élémentaire expérimentale (%) : C 53,38 ; H 3,79 ; N 1,76. Composition calculée pour ReNCl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C<sub>36</sub>H<sub>30</sub> (%) : C 54,34 ; H 3,80 ; N 1,76.

#### Méthode (ii)

3,23 g (3,88 mmol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,04 mg (7,76 mmol, 2 équivalents) de triphénylphosphine, 561 mg (3,88 mmol, 1 équivalent) de chlorhydrate de phényl-hydrazine, 70 mL d'éthanol, 2,82 mL d'eau distillée sont chauffés à reflux sous atmosphère d'azote pendant 2 h sous agitation vigoureuse. Le précipité rose obtenu est filtré sur fritté, lavé avec deux fois 12 mL d'eau distillée, deux fois 12 mL d'éthanol, trois fois 12 mL d'acétone et trois fois 12 mL d'éther et séché sous succion pendant 30 min et enfin pendant une nuit à l'air. On obtient 2,75 g (3,45 mmol) de [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], ce qui correspond à un rendement de 88,9 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 317 (f) ; 341 (f) ; 434 (f) ;

452 (f) ; 502 (m) ; 507 (F) ; 523 (F) ; 618 (f) ; 693 (F) ; 709 (m) ; 745 (m) ; 752 (m) ; 998 (f) ; 1028 (f) ; 1074 (f) ; 1097 (F) ; 1121 (f) ; 1163 (f) ; 1186 (f) ; 1311 (f) ; 1331 (f) ; 1437 (F) ; 1482 (m) ; 1574 (f) ; 1588 (f) ; 3023 (f) ; 3047 (f).

### Synthèse de $K_2[Re^V N(CN)_4].H_2O$

Une suspension de 560 mg (0,704 mmol, 1 équivalent) de  $[Re^V NCl_2(PPh_3)_2]$  et de 350 mg (5,35 mmol, 7,6 équivalents) de cyanure de potassium dans 35 mL de méthanol est chauffée à reflux sous courant d'azote pendant 1 h 30. Le solide obtenu est resolubilisé dans une solution constituée de 280 mg (4,29 mmol, 6,1 équivalents) de cyanure de potassium et de 2,8 mL d'eau distillée puis précipité par 14 mL de méthanol. Le solide jaune résultant est repris dans 2,52 mL d'eau distillée et un précipité rose saumon est obtenu par addition de 12,6 mL de méthanol. On récupère 220 mg (0,549 mmol) de  $K_2[Re^V N(CN)_4].H_2O$ , ce qui correspond à un rendement de 78,0 %.

### Synthèse du perrhénate de tétrabutylammonium

On dissout 3 g (11 mmol, 1 équivalent) de perrhénate d'ammonium dans le minimum d'eau distillée, c'est-à-dire 70 mL. Dans un autre bécher, on solubilise 25,8 g (80 mmol, 7,27 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium dans le minimum d'eau distillée, soit 50 mL. On ajoute la solution de bromure de tétrabutylammonium à celle de perrhénate d'ammonium. Le précipité blanc obtenu, soluble dans l'éthanol, est filtré sur fritté, lavé deux fois à l'eau distillée, deux fois à l'éther et séché sous succion. On recueille 5,45 g (11 mmol) de perrhénate de tétrabutylammonium. La réaction est quantitative. I.R. (KBr ;  $cm^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 322$  (m) ; 737 (f) ; 906 (F) ; 1035 (f) ; 1069 (f) ; 1110 (f) ; 1242 (f) ; 1321 (f) ; 1384 (m) ; 1475 (m) ; 2877 (m) ; 2937 (m) ; 2965 (m).

### Synthèse de $[(n-Bu)_4N][Re^VI NCl_4]$

On dissout 493 mg (1 mmol, 1 équivalent) de perrhénate de tétrabutylammonium dans 50 mL d'éthanol. On fait barboter lentement un courant d'acide chlorhydrique. La couleur passe de l'incolore au jaune orangé. La température est maintenue en dessous de 20°C pour éviter la formation de sous-produits de rhénium (IV). Après 10 min, on ajoute 100 mg (1,54 mmol, 1,54 équivalents) d'azoture de sodium dans le minimum d'eau distillée. La couleur vire au violet. On poursuit la réaction avec l'acide chlorhydrique. La couleur devient alors verte, puis s'éclaircit au fur et à mesure de la réaction. On ajoute, à nouveau, 100 mg

(1,54 mmol, 1,54 équivalents) d'azoture de sodium dans le minimum d'eau distillée. Le mélange est saturé avec de l'acide chlorhydrique. Le récipient est bouché et on agite pendant une nuit. Après addition d'une troisième fraction de 100 mg (1,54 mmol, 1,54 équivalents) d'azoture de sodium dans le minimum d'eau distillée et resaturation du mélange par l'acide chlorhydrique, un fin précipité blanc est éliminé par filtration sur papier. Le filtrat jaune vert obtenu est concentré jusqu'à un volume de 10 mL environ par un courant d'azote. Par abaissement de la température à -30°C et/ou précipitation à l'éther, on obtient 367 mg (0,63 mmol) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N][Re<sup>VI</sup>NCl<sub>4</sub>], ce qui correspond à un rendement de 63,1 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 337$  (F) ; 358 (f) ; 736 (f) ; 797 (f) ; 883 (f) ; 923 (f) ; 1034 (f) ; 1103 (m) ; 1168 (f) ; 1240 (f) ; 1320 (f) ; 1361 (f) ; 1381 (f) ; 1469 (F) ; 2875 (F) ; 2946 (F) ; 2964 (F). U.V.-visible (CH<sub>3</sub>CN) :  $\lambda_{\max}^1 = 384$  nm,  $\varepsilon^1 = 522$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> ;  $\lambda_{\max}^2 = 395$  nm,  $\varepsilon^2 = 653$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> ;  $\lambda_{\max}^3 = 408$  nm,  $\varepsilon^3 = 592$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> ;  $\lambda_{\max}^4 = 424$  nm,  $\varepsilon^4 = 408$  mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

#### Réaction de K<sub>2</sub>[Re<sup>V</sup>N(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O avec K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].14 H<sub>2</sub>O

On introduit 320 mg (0,1 mmol, 1 équivalent si x = 0) de K<sub>7-x</sub>Na<sub>x</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].14 H<sub>2</sub>O dans 2,5 mL d'eau distillée. On ajoute une solution constituée de 80 mg (0,7 mmol, 7 équivalents) de tétrafluoroborate de sodium dans 2,5 mL d'eau distillée. Le tétrafluoroborate de potassium est filtré sur coton. Dans un autre bécher, on introduit 40 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de K<sub>2</sub>[Re<sup>V</sup>N(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O dans 2,5 mL d'eau distillée. Après ajout de 30 mg (0,2 mmol, 2 équivalents) de tétrafluoroborate de sodium dans 2,5 mL d'eau distillée, la suspension rose saumon devient une solution jaune. Les filtrats contenant, pour l'un, le polyanion et, pour l'autre, la fonction {rhénium-nitruro} sont réunis. Après trois jours d'agitation, nous n'observons aucun changement de couleur.

#### Synthèses de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]

On introduit 365 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] et 58 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N][Re<sup>VI</sup>NCl<sub>4</sub>] sous atmosphère d'argon. On ajoute 10 mL d'acétonitrile distillé et 0,4 mL (2,8 mmol, 28 équivalents) de triéthylamine. On agite pendant 3 jours la solution jaune ainsi obtenue qui devient très rapidement violette. Par évaporation lente de l'acétonitrile, des cristaux sont obtenus.

Sous atmosphère d'argon, on solubilise 365 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans 10 mL d'acétonitrile distillé. On ajoute 0,1 mL (0,1 mmol, 1 équivalent) d'une solution à 1 mol.L<sup>-1</sup> d'hydroxyde de tétrabutylammonium dans le méthanol, puis 0,4 mL (2,8 mmol, 28 équivalents) de triéthylamine et enfin 80 mg (0,1 mmol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. On obtient une suspension rose qui, après une nuit d'agitation, se transforme en une solution violette. Des cristaux sont obtenus par évaporation lente de la solution mère ainsi obtenue.

A une solution de 913 mg (0,25 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] dans 25 mL d'acétonitrile distillé, sous atmosphère d'argon, sont ajoutés successivement 1 mL (7,10 mmol, 28 équivalents) de triéthylamine et 199 mg (0,25 mmol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Après quelques minutes, la suspension rose initiale devient une solution violette qui est agitée pendant une nuit. Après concentration éventuelle de la solution mère, 551 mg (0,143 mmol) de cristaux violets de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] sont obtenus par évaporation lente de l'acétonitrile, ce qui correspond à un rendement de 57,3 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 265 (f) ; 335 (f) ; 389 (m) ; 504 (f) ; 518 (f) ; 595 (f) ; 620 (f) ; 803 (F) ; 883 (F) ; 964 (F) ; 1071 (F) ; 1095 (f) ; 1152 (f) ; 1383 (f) ; 1483 (m) ; 2874 (m) ; 2935 (m) ; 2962 (m). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -19 (s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 150 Hz). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL CD<sub>3</sub>CN/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -19 (s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 150 Hz). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL D.M.F. ; 25°C ; ppm) :  $\delta$  = -19 (s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 150 Hz). U.V.-visible (CH<sub>3</sub>CN) :  $\lambda_{\max}$  = 500 nm,  $\epsilon$  = 1150 mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\Delta\lambda_{1/2}$  = 115 nm. Maille : cubique Im3m. Paramètres de maille (Å) a = 17,774 (8) ; (Å<sup>3</sup>) V = 5615 (4). Analyse élémentaire expérimentale (%) : C 19,90 ; H 3,78 ; N 1,77 ; W 49,33 ; Re 4,42 ; P 1,25. Composition calculée pour C<sub>64</sub>H<sub>144</sub>N<sub>5</sub>W<sub>11</sub>RePO<sub>39</sub> (%) : C 19,98 ; H 3,77 ; N 1,82 ; W 52,56 ; Re 4,84 ; P 0,81. Electrochimie (CH<sub>3</sub>CN ; [(n-Bu)<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> ; C) : E<sub>1/2</sub>(Re<sup>VI</sup>/Re<sup>VII</sup>) = 0,51 V/E.C.S. ; E<sub>1/2</sub>(Re<sup>V</sup>/Re<sup>VI</sup>) = -0,46 V/E.C.S. ; E<sub>1/2</sub>(Re<sup>IV</sup>/Re<sup>V</sup>) = -1,45 V/E.C.S. ; E<sub>1/2</sub>(Re<sup>III</sup>/Re<sup>IV</sup>) = -1,88 V/E.C.S. ; E<sub>1/2</sub>(W<sup>V</sup>/W<sup>VI</sup>) = -2,57 V/E.C.S..

**Synthèse de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VII</sup>N}]**

405 mg (0,105 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] sont oxydés par 51 mg (0,105 mmol, 1 équivalent) de tribromure de tétrabutylammonium dans 10 mL d'acétonitrile. Après une nuit d'agitation, on collecte [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VII</sup>N}] par filtration et le filtrat est laissé à évaporer lentement pour fournir une deuxième fraction de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VII</sup>N}] sous forme de cristaux verts. Le précipité obtenu peut être recristallisé par évaporation lente d'une solution d'acétonitrile. Au total, on recueille 212 mg (0,0588 mmol) de cristaux, ce qui correspond à un rendement de 56,0 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 263 (m) ; 337 (f) ; 388 (F) ; 520 (f) ; 595 (f) ; 740 (f) ; 813 (F) ; 894 (F) ; 975 (F) ; 1069 (m) ; 1079 (F) ; 1092 (m) ; 1381 (f) ; 1470 (f) ; 2875 (f) ; 2935 (f) ; 2964 (f). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -13,79 (s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2 Hz). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL D.M.F. ; 25°C ; ppm) :  $\delta$  = -13,69 (s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2 Hz). R.M.N. <sup>183</sup>W (20,83 MHz ; 0,3 mL CD<sub>3</sub>CN/ 2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25 °C ; ppm) :  $\delta$  = -55,5 (I = 2) ; -83,6 ; -84,2 (I = 6) ; -87,5 (I = 2) ; -92,1 (I = 1). Analyse élémentaire expérimentale (%) : C 15,89 ; H 2,92 ; N 1,63. Composition calculée pour C<sub>48</sub>H<sub>108</sub>N<sub>4</sub>W<sub>11</sub>RePO<sub>39</sub> (%) : C 15,99 ; H 3,02 ; N 1,55.

**Caractérisation par R.M.N. <sup>31</sup>P du dérivé réduit [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>Li[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>V</sup>N}]**

Sous atmosphère d'argon, on dégaze 10 mL d'acétonitrile distillé puis on introduit 192 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}] et n\*50  $\mu$ L (0,05 mmol, 1 équivalent, n = 1 à 6) de superhydrure. La solution est agitée pendant environ 5 min entre chaque ajout. Des prises d'essai sont analysées par R.M.N. du phosphore 31 après chaque addition de superhydrure. R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz ; 0,1 mL CD<sub>3</sub>CN/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN ; 25°C ; ppm) :  $\delta$  = -13,89 (s).

**Recherche d'un intermédiaire contenant du rhénium (V) dans la synthèse de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]**

Dans un Schenk, on dégaze 48  $\mu$ L (0,341 mmol, 56 équivalents) de triéthylamine, 0,8 mL d'acétonitrile distillé et 0,2 mL d'acétone deutérée. Dans un autre Schlenk, on introduit, dans un tube R.M.N. sous atmosphère d'argon, 11 mg (3  $\mu$ mol, 1 équivalent) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[H<sub>3</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] et 2,4 mg (3  $\mu$ mol, 1 équivalent) de [Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. On transfère, à l'aide d'une canule, le mélange de liquides dans le tube R.M.N.. Des spectres de R.M.N. du

phosphore 31 ont été enregistrés après un temps de réaction de 30, 50, 60 min, 1 h 05, 2 h 15 et 3 jours.

### **Mécanisme de la synthèse de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ en l'absence de triéthylamine**

On introduit 183 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 5 mL d'acétonitrile distillé, puis 40 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Des prises d'essai ont été analysées par R.M.N. du phosphore 31 après un temps de réaction de 5 min, 1 h 15, 2 h 20, 4 h, 6 h et 71 h.

### **Réaction de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium**

Sous atmosphère d'argon, on dissout 192 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  dans 5 mL d'acétonitrile distillé. On ajoute  $n \times 0,05$  mL (0,05 mmol, 1 équivalent,  $n = 1$  à 9) d'une solution méthanolique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de tétrabutylammonium. Des prises d'essai sont analysées par R.M.N. du phosphore 31 après chaque addition d'hydroxyde de tétrabutylammonium.

### **Réaction de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec le phényllithium**

Sous atmosphère d'argon, on dégaze 10 mL d'acétonitrile distillé. On introduit, ensuite, 192 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  et 35  $\mu\text{L}$  (0,05 mmol, 1 équivalent) d'une solution à  $1,43 \text{ mol.L}^{-1}$  de phényllithium dans le dibutyléther. On agite pendant 30 min.

### **Réaction de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ avec la triphénylphosphine**

On introduit 192 mg (0,05 mmol, 1 équivalent) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  sous atmosphère d'argon. On ajoute 5 mL d'acétonitrile distillé puis  $n \times 0,2$  mL (0,05 mmol, 1 équivalent,  $n = 1$  à 20) d'une solution à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  de triphénylphosphine dans l'acétonitrile distillé. Des prises d'essai sont analysées par R.M.N. du phosphore 31 après la plupart des ajouts de triphénylphosphine.

## **Conclusion**

---

## CONCLUSION

L'objectif de cette thèse était de fonctionnaliser des polyoxométallates à structure de Keggin par des ligands azotés (diazénido, hydrazido, imido ou nitruro). Deux stratégies ont été étudiées.

La première stratégie vise à faire réagir un réactif approprié sur un polyanion complet. Elle s'inspire des différentes voies de synthèse des composés imido  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$ . Cette méthode nécessite de disposer au préalable des espèces complètes pures. Par introduction d'une fonction {métal-oxo} dans un polyoxométallate lacunaire, en milieu organique ou mixte (aqueux/organique), nous avons pu accéder aux espèces  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MO}\}]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$ ) et  $[\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{3-}$  pures (cf. chapitre I).

La réaction directe d'hydrazines monosubstituées, disubstituées, d'amines, d'isocyanates ou de phosphinimines (en vue d'obtenir un dérivé respectivement diazénido, hydrazido ou imido) sur ces composés n'a jamais permis l'obtention d'un dérivé fonctionnalisé (cf. chapitre II). La seule réaction qui a pu être observée dans certains cas est une réaction de réduction du centre métallique M ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$ ) lorsque celui-ci est au degré d'oxydation +VI. Une fois réduits, les polyoxométallates obtenus ne réagissent pas davantage et ne constituent donc pas une alternative. L'absence de réactivité de la fonction  $\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}^{3+}$  incorporée dans le polyanion est étonnante par comparaison à ce qui est observé au niveau des complexes mononucléaires. Par conséquent, la méthode de synthèse des dérivés imido à structure de Lindqvist  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$  ne semble pas pouvoir s'étendre directement aux espèces à structure de Keggin.

La seconde stratégie consiste à introduire un fragment métallique préalablement fonctionnalisé dans un polyoxométallate lacunaire. Cette méthode ne nous a pas permis d'obtenir de dérivés à structure de Keggin fonctionnalisés par des ligands diazénido ou hydrazido : nous avons en effet constaté la perte ou la rupture du ligand au cours de la réaction (cf. chapitre III).

Cependant, cette seconde stratégie nous a conduit à l'obtention du premier dérivé à structure de Keggin renfermant un ligand imido  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  (cf. chapitre IV). Ce composé est toutefois obtenu en mélange avec l'espèce non fonctionnalisée correspondante

$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . Nous expliquons la formation de ce composé par l'hydrolyse de la liaison rhénium-azote en présence des protons qui stabilisent la cavité du composé lacunaire  $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$  utilisé afin de mener à bien cette réaction. La synthèse d'un dérivé de ce type pur devra donc passer par la recherche exhaustive soit d'un polyanion lacunaire compatible avec la relative instabilité de la liaison rhénium-azote en présence de protons, soit d'une fonction {rhénium-azote} plus stable ou enfin de ligands ancillaires plus basiques.

En outre, l'introduction d'un fragment métallique fonctionnalisé au préalable a permis la synthèse d'un des premiers composés à structure de Keggin fonctionnalisé par un ligand nitruro  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  dont la caractérisation est complète (cf. chapitre V). La seconde stratégie de fonctionnalisation apparaît donc comme celle à privilégier pour l'obtention des dérivés en série de Keggin. Sa mise en œuvre a nécessité au préalable un travail important sur les précurseurs, notamment les complexes mononucléaires de rhénium (cf. chapitre III, IV et V). Elle nous a également conduit à préparer le polyanion  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  dans différents états de protonation (cf. chapitre IV).

La diffraction des rayons X sur monocristal des espèces obtenues n'apporte que peu d'informations du fait des désordres cristallographiques observés. Outre les techniques de caractérisation utilisées en routine au laboratoire (spectroscopies I.R., U.V.-visible, R.M.N. du proton et du phosphore 31 et électrochimie), les produits ont été caractérisés par R.M.N. du molybdène 95, du tungstène 183 et de l'azote 14 lorsque cela était possible.

De plus, les composés paramagnétiques ont été analysés par spectroscopie R.P.E.. Il a également été possible d'appliquer aux espèces synthétisées une technique encore peu utilisée à l'heure actuelle pour la caractérisation des polyanions qui est la spectrométrie de masse en mode *electrospray*. Nous avons ainsi pu mettre en évidence des propriétés étonnantes de ces composés en phase gazeuse notamment une basicité extrêmement élevée qui permet aux espèces étudiées de capter un proton même dans des conditions de pression extrêmement basse ( $10^{-5}$  mbar). Il serait maintenant intéressant d'étudier par spectrométrie de masse des dérivés de plus faible nucléarité comme les composés à structure de Lindqvist afin de diagnostiquer l'influence du caractère donneur ou accepteur du ligand sur cette basicité. En effet, la série des composés diazénido  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{N}_2\text{Ar}\}]^{3-}$  avec Ar =  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_3-2,4-(\text{NO}_2)_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{mNO}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pCN}$ ,  $-\text{Ph}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{oCl}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pCH}_3$ ... et imido  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NAr}\}]^{2-}$  avec Ar =  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pCF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pF}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pBr}$ ,

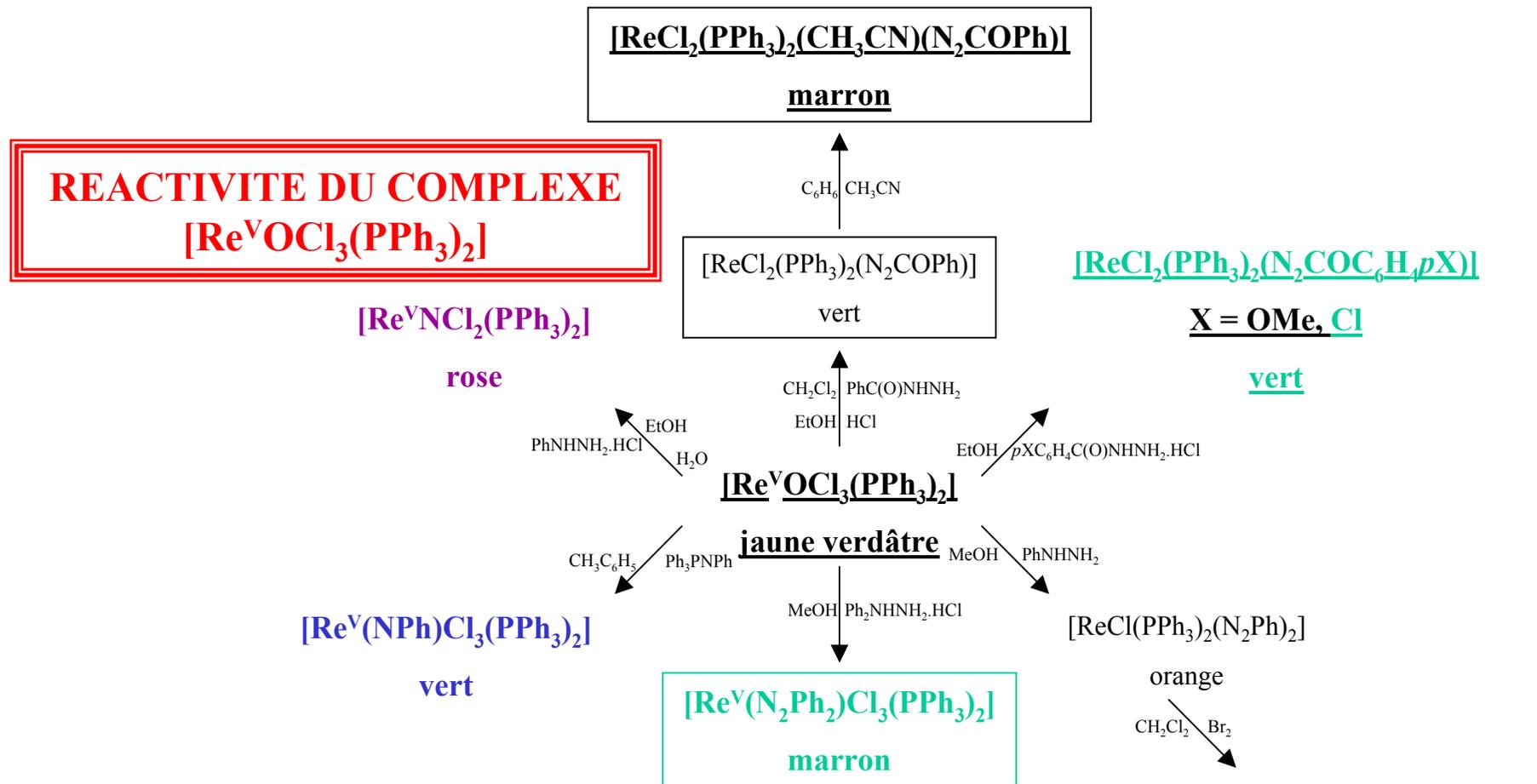
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{pCH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{pOCH}_3$ ..., déjà synthétisés au laboratoire, pourrait se prêter à ce type d'étude.

Les composés imido  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  et nitruro  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  ont été synthétisés avec l'objectif :

- de les utiliser comme briques élémentaires pour l'élaboration de matériaux moléculaires. Ceci suppose vraisemblablement dans le cas des ligands imido d'introduire une seconde fonction par une substitution adéquate du cycle aromatique. La réactivité du ligand nitruro pourrait, quant à elle, être testée directement vis-à-vis d'autres complexes.

- de tester les réactions de transfert de l'atome d'azote du dérivé nitruro  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$  ou du groupement azoté du composé imido  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]^{4-}$  sur une double liaison carbone-carbone. Ces réactions de transfert doivent maintenant être testées de façon exhaustive et si elles se produisent, il y aura lieu de s'interroger sur la méthode à mettre au point en vue de les rendre catalytiques.

Enfin, nous espérons que les modes opératoires mis au point dans cette thèse pourront être étendus à d'autres dérivés métalliques ouvrant ainsi la voie à tout un éventail de propriétés propres à chaque cation métallique et que les résultats obtenus sur les polyoxométallates à structure de Keggin pourront être étendus en série de Dawson.



La résolution de la structure des composés encadrés a pu être menée à bien.

Des essais d'incorporation des monomères qui apparaissent en caractères gras ont été réalisés.

**[Re<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** : complexe permettant la synthèse d'un polyanion fonctionnalisé pur.

**[Re<sup>V</sup>(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** : dérivé conduisant à un mélange des espèces oxo et fonctionnalisée correspondantes.

**[Re<sup>V</sup>(N<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**... : monomères induisant la formation d'un polyoxométallate contenant la fonction soit {Re<sup>IV</sup>O}<sup>2+</sup>, soit {Re<sup>VI</sup>N}<sup>3+</sup>.

**[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)]**... : complexes conduisant à l'introduction de la fonction {Re<sup>V</sup>O}<sup>3+</sup>.

## **Annexes**

**A. Conditions expérimentales**

**B. Synthèse des produits de départ**

**C. Techniques d'étude et de caractérisation**

**D. Données cristallographiques**

(longueurs et angles de liaison)

**E. Données cristallographiques complémentaires**

(conditions d'enregistrement, coordonnées fractionnaires et paramètres anisotropes  
d'agitation thermique)

## A. Conditions expérimentales

Les réactions susceptibles d'être sensibles à l'air ont été réalisées sur rampe à vide à l'aide d'une verrerie de type Schlenk. Les gaz utilisés sont l'argon U contenant moins de 5 vpm d'eau ou d'oxygène ainsi que l'azote préalablement séché par passage sur anhydride phosphorique.

### A.1) Traitement des solvants

Tous les solvants sont desséchés peu de temps avant la mise en réaction.

- Ether et T.H.F. : dans un ballon de 2 L, on introduit du sodium décapé et en petits morceaux et 1 L de solvant. On ajoute 5 spatules de benzophénone. On laisse à reflux jusqu'à ce que la solution devienne bleue ou violette.
- Acétonitrile, toluène et dichlorométhane : dans un ballon de 2 L, on place 1 L de solvant. On y ajoute de l'hydrure de calcium. On laisse le mélange sous la hotte tant qu'un dégagement de dihydrogène se produit ; puis on chauffe à reflux pendant une journée avant de pouvoir distiller le solvant pour l'utiliser.
- Acétone : dans un ballon de 2 L, on place 1 L d'acétone et on chauffe à reflux pendant 1 h. On introduit des paillettes de permanganate de potassium (4 à 5 spatules) jusqu'à ce que la coloration violette persiste pendant 1 h. On ajoute ensuite 4 à 5 spatules d'adriérite ( $\text{CaSO}_4$ ) ou de carbonate de potassium anhydre. Après un reflux de 1 h 15, la solution est filtrée sur papier puis distillée. L'acétone ainsi distillée est conservée sur tamis moléculaire 4 Å.
- Pyridine : dans un ballon de 2 L, on place 1 L de pyridine. On y ajoute de l'hydrure de calcium ou de la potasse. On chauffe ensuite à reflux pendant une journée avant de pouvoir la distiller pour l'utiliser.

### **A.2) Dégazage des solvants**

Le dégazage des solvants est effectué en tube de Schlenk en répétant trois fois les opérations consécutives que sont (i) la mise sous argon suivie de la fermeture du robinet de gaz, (ii) la solidification par immersion dans l'azote liquide puis mise sous vide et (iii) la liquéfaction sous vide, le mélange étant réchauffé par un bain d'éthanol (on veille à rétablir le courant d'argon dès que le dernier glaçon a disparu).

### **A.3) Dosage du phényllithium**

Le phényllithium, solution commerciale à  $2,02 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le dibutyléther, a été dosé à l'aide de l'acide diphenylacétique : dans un Schlenk sous atmosphère d'argon, on dégaze 15 mL de T.H.F. distillé. On ajoute 212 mg (1 mmol) d'acide diphenylacétique. On additionne goutte à goutte le phényllithium. Le point équivalent est obtenu lorsque la solution vire au jaune avec la formation du dianion  $[\text{Ph}_2\text{CCOO}]^{2-}$  [1].

## B. Synthèse des produits de départ

### B.1) Synthèse de $K_{7-x}Na_x[\alpha-PW_{11}O_{39}]\cdot 14 H_2O$ [2]

A une solution constituée de 181,5 g (550 mmol, 11 équivalents) de tungstate de sodium dihydrate dans 300 mL d'eau distillée, on ajoute 50 mL (50 mmol, 1 équivalent) d'acide orthophosphorique à 1 mol.L<sup>-1</sup> et 88 mL d'acide acétique glacial. La solution est portée à reflux pendant 1 h. Puis, après addition de 60 g (805 mmol, 16 équivalents) de chlorure de potassium, il apparaît un fin précipité blanc qui est filtré sur fritté et séché à l'air. La réaction est quantitative. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu} = 302$  (f) ; 327 (f) ; 352 (m) ; 511 (f) ; 593 (f) ; 732 (F) ; 810 (F) ; 850 (F) ; 903 (F) ; 951 (F) ; 1043 (m) ; 1095 (m) ; 1636 (m) ; 3439 (F). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 0,1 mL D<sub>2</sub>O/0,2 mL H<sub>2</sub>O, 25°C, ppm) :  $\delta = -10,23$  (s).

### B.2) Synthèses de $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$

#### *Méthode (i) [3]*

On dissout 49,5 g (0,15 mmol, 1 équivalent) de tungstate de sodium dihydrate et 17,9 g (0,05 mmol, 0,33 équivalent) d'hydrogénophosphate de sodium dodécahydrate dans 150 mL d'eau distillée. Le pH de la solution, initialement aux environs de 10, est ramené à 4,1, sous le contrôle d'un pH-mètre, par ajout d'environ 60 mL d'acide acétique glacial. On ajoute alors, sous forte agitation, 16,5 g (0,05 mmol, 0,33 équivalent) de bromure de tétrabutylammonium. La précipitation du produit est instantanée mais l'agitation est maintenue pendant 30 min. Le précipité ainsi obtenu est filtré sur fritté, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition totale de toute trace d'acidité. Il est conseillé de vérifier le pH des solutions issues du lavage à l'aide d'un pH-mètre et de le comparer à celui de l'eau distillée utilisée. La présence d'acidité résiduelle provoque la transformation de  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$  en  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$  dès que celui-ci est placé en milieu non aqueux. Le précipité est lavé à l'éthanol, puis à l'éther jusqu'à obtention d'une poudre blanche finement divisée. La totalité du produit est alors placée, en suspension, dans un mélange de 100 mL d'éthanol et 400 mL d'acétone porté à 40°C. La fraction insoluble est filtrée sur fritté, lavée à l'éther puis séchée sous pression réduite à 60°C. On récupère ainsi 24,26 g (6,65 mmol) de  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ , ce qui correspond à un rendement de 48,8 %. On reprend ensuite  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$  dans le minimum d'acétonitrile en chauffant à 30°C pour en faire une solution saturée en vue de le recristalliser. On place alors au congélateur et on recueille les cristaux obtenus par filtration sur fritté.

*Méthode (ii) [4]*

Dans 40 mL d'eau distillée, 1,97 g (5,5 mmol, 1 équivalent) d'hydrogénophosphate de sodium dodécahydrate sont dissout. 20,0 g (60,6 mmol, 11 équivalents) de tungstate de sodium dihydrate sont ensuite ajoutés et on laisse le solide se dissoudre complètement. Puis, on ajoute 4 mL d'acide chlorhydrique concentré goutte à goutte sur une période de quinze minutes. Pendant l'addition d'acide chlorhydrique, un précipité blanc apparaît et on le laisse se redissoudre avant l'addition de la goutte suivante. On agite pendant 1 h à température ambiante. On observe une précipitation progressive. Puis, on ajoute, à nouveau, 4 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 5,5. Le précipité blanc se solubilise à la fin de l'addition. Pendant 30 min, on maintient le pH entre 5,0 et 5,5 par ajout d'acide chlorhydrique 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. On dissout 8,0 g (25,0 mmol, 4,5 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium dans 60 mL d'eau distillée et on ajoute cette solution au mélange précédent. Un précipité blanc apparaît. On le filtre sur fritté (fraction1). Le filtrat est traité par environ 6 mL d'acide chlorhydrique 3 mol.L<sup>-1</sup> ajoutés goutte à goutte jusqu'à ce que le pH reste constant entre 1,1 et 1,2 pendant 5 min. Il y a formation d'un précipité blanc qu'on filtre sur fritté (fraction 2). Les deux fractions obtenues sont lavées indépendamment avec deux fois 100 mL d'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit celui de l'eau distillée (contrôle au papier pH), puis avec deux fois 100 mL d'éthanol et enfin avec deux fois 100 mL d'éther. La réaction est quantitative. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 333 (f) ; 379 (m) ; 518 (f) ; 597 (f) ; 752 (F) ; 803 (F) ; 882 (F) ; 957 (F) ; 1056 (m) ; 1108 (m) ; 1152 (f) ; 1382 (f) ; 1484 (m) ; 2874 (m) ; 2936 (m) ; 2962 (m). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5MHz, 0,1 mL CD<sub>3</sub>CN/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN, 25 °C, ppm) :  $\delta$  = -12,04 (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5MHz, 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN, 25 °C, ppm) :  $\delta$  = -11,75 (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5MHz, 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL D.M.F., 25 °C, ppm) :  $\delta$  = -11,48 (s). R.M.N. <sup>183</sup>W (20,83 MHz, 0,3 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO /2 mL D.M.F., 25°C, ppm) :  $\delta$  = -78,91 (I = 2) ; -92,04 (I = 2) ; -97,64 (I = 2) ; -110,54 (I = 2) ; -116,46 (I = 2) ; -118,65 (I = 1).

**B.3) Synthèse de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] [5]**

29 g (120 mmol, 12 équivalents) de molybdate de sodium dihydrate sont introduits dans un bécher suivi de 120 mL d'eau distillée et de 100 mL de 1,4-dioxane. 10 mL (10 mmol, 1 équivalent) d'acide phosphorique 1 mol.L<sup>-1</sup> sont ensuite ajoutés. La solution devient jaune pâle. 15,4 mL d'acide nitrique 68 % sont ajoutés et la solution devient jaune plus soutenu. Puis, on ajoute, lentement et sous agitation, une solution de 10 g (30 mmol, 3 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium dans 20 mL d'eau distillée. Un précipité jaune se forme. On le laisse agiter

pendant 10 min avant de le filtrer sur fritté. Le précipité est trituré dans 100 mL d'eau distillée bouillante. Le fritté est lavé sommairement à l'eau distillée avant de refiltrer le solide. Le précipité obtenu est lavé à l'eau froide, à l'éthanol et à l'éther plusieurs fois. On obtient 24 g (9,41 mmol) de  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , ce qui correspond à un rendement de 94,1 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 233$  (f) ; 267 (f) ; 275 (f) ; 286 (f) ; 304 (f) ; 343 (f) ; 386 (m) ; 465 (f) ; 505 (f) ; 616 (f) ; 740 (m) ; 806 (F) ; 880 (F) ; 955 (F) ; 1063 (F) ; 1120 (f) ; 1382 (f) ; 1470 (f) ; 1483 (f) ; 2875 (f) ; 2935 (f) ; 2963 (f). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm) :  $\delta = -2,58$  (s).

#### **B.4) Synthèse du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium**

Dans un erlenmeyer de 500 mL, on introduit 22 g (0,2 mol, 1,19 équivalent) de tétrafluoroborate de sodium dans 200 mL d'eau distillée. On y ajoute alors une solution d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium obtenue en dissolvant 57 g (168 mmol, 1 équivalent) de ce composé dans 80 mL d'eau distillée. La précipitation est immédiate et le milieu réactionnel est agité pendant 30 min, puis filtré. La fine poudre blanche recueillie est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis reprise dans le dichlorométhane. La solution obtenue est transférée dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique de la phase aqueuse. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre puis filtrée. Le dichlorométhane est alors évaporé pour donner une huile incolore qui est reprise dans un minimum d'acétate d'éthyle. Le produit est précipité par ajout de pentane. On obtient 42 g (128 mmol) d'une poudre blanche de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium, ce qui correspond à un rendement de 76 %. Le produit est séché à 60°C sous pression réduite pendant une nuit.

#### **B.5) Synthèse de $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ [6]**

On dissout à chaud 100 g (0,30 mol, 12 équivalents) de tungstate de sodium dihydrate dans environ 100 mL d'eau distillée. Puis, on ajoute 10 mL d'acide orthophosphorique à 80 % et 80 mL d'acide chlorhydrique à 35 %. Ensuite, on laisse revenir à température ambiante. Le précipité cristallin qui se forme est le sel  $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . On l'essore après 4 h de repos. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 263$  (m) ; 276 (f) ; 337 (m) ; 383 (F) ; 427 (f) ; 524 (m) ; 595 (f) ; 807 (F) ; 896 (m) ; 982 (F) ; 1080 (F). R.M.N.  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz, 0,1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}/0,2$  mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25°C, ppm) :  $\delta = -14,09$  (s).

**B.6) Synthèse de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]**

Le solide blanc obtenu lors de la synthèse précédente est remis en solution dans 120 mL d'eau distillée. Dans un autre bécher, on prépare une solution saturée de 242 g (0,75 mol, 30 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium. On mélange les deux solutions ainsi obtenues. Le sel [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] précipite. On le filtre sur fritté. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 265 (m) ; 277 (f) ; 303 (f) ; 336 (m) ; 388 (F) ; 511 (m) ; 520 (m) ; 595 (f) ; 740 (m) ; 815 (F) ; 896 (F) ; 975 (F) ; 1080 (F) ; 1106 (f) ; 1150 (f) ; 1381 (f) ; 1471 (m) ; 1483 (m) ; 2875 (m) ; 2935 (m) ; 2963 (m). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 0,2 mL CD<sub>3</sub>CN/0,1 mL CH<sub>3</sub>CN, 25°C, ppm) :  $\delta$  = -14,09 (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL CH<sub>3</sub>CN, 25°C, ppm) :  $\delta$  = -13,75 (s). R.M.N. <sup>31</sup>P (121,5 MHz, 0,1 mL (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/0,2 mL D.M.F., 25°C, ppm) :  $\delta$  = -13,66 (s).

**B.7) Synthèse du méthanolate de lithium**

Dans un Schlenk sous atmosphère d'argon, on introduit 100 mL de méthanol distillé. Puis, on ajoute 760 mg de lithium. On observe un dégagement de dihydrogène ainsi qu'une élévation de la température. La solution se colore très faiblement en jaune. Puis, on filtre sur canule. Enfin, on évapore à sec sous pression réduite.

**B.8) Synthèse de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[ $\alpha$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>] [7]**

Dans un bécher de 500 mL, 100 g (410 mmol, 8 équivalents) de molybdate de sodium dihydrate sont dissout dans 240 mL d'eau distillée. La solution est ensuite acidifiée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 mol.L<sup>-1</sup> de façon à amener le pH à environ 4,5. On fait attention à ce que le pH ne soit pas inférieur à 4,5 car sinon [(n-Bu<sub>4</sub>)N]<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] se forme. 75 g (230 mmol, 4,5 équivalents) de bromure de tétrabutylammonium sont ensuite ajoutés à la solution et [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[ $\alpha$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>] précipite sous forme d'une poudre blanche. On maintient l'agitation pendant 2 h. La suspension est versée sur le fritté (sans brancher la trompe à eau) et on laisse le précipité décanter. Quand la plus grande partie de l'eau est passée à travers le fritté, on branche la trompe à eau. Le précipité est lavé trois fois à l'eau distillée, une fois à l'éthanol rapidement, une fois à l'acétone afin d'éliminer tout résidu de [(n-Bu<sub>4</sub>)N]<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] éventuellement formé. Enfin, on lave plusieurs fois à l'éther jusqu'à ce qu'on obtienne une poudre fine et bien séchée. On obtient 90 g (41,8 mmol) de [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[ $\alpha$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>], ce qui correspond à un rendement de 81,6 %. I.R. (KBr ; cm<sup>-1</sup>) :  $\bar{\nu}$  = 312 (f) ; 331 (f) ; 373 (m) ; 410 (f) ; 502 (f) ; 522 (f) ; 559 (f) ; 664 (F) ; 713 (f) ; 734 (f) ; 754 (f) ; 807 (F) ; 853 (m) ; 873 (f) ; 905 (F) ; 912 (F) ; 923 (F) ; 950 (m) ; 1006 (f) ;

1029 (f) ; 1069 (f) ; 1106 (f) ; 1154 (f) ; 1382 (m) ; 1462 (f) ; 1484 (m) ; 2874 (m) ; 2939 (m) ; 2964 (m).

### **B.9) Synthèse de l'acétylacétonate de sodium**

20 mL (100 mmol, 1 équivalent) d'une solution aqueuse de soude à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  sont ajoutés à une solution de 10 mL (100 mmol, 1 équivalent) d'acétylacétone dans 30 mL d'acétone. La précipitation de l'acétylacétonate de sodium est favorisée par abaissement de la température aux environs de  $0^\circ\text{C}$ . Le solide blanc obtenu est filtré sur fritté et lavé à l'acétone. On recueille 9,37 g (76,7 mmol) d'acétylacétonate de sodium, ce qui correspond à un rendement de 76,7 %. I.R. (KBr ;  $\text{cm}^{-1}$ ) :  $\bar{\nu} = 278$  (f) ; 289 (f) ; 302 (f) ; 352 (f) ; 409 (m) ; 526 (m) ; 656 (m) ; 767 (m) ; 912 (m) ; 1012 (m) ; 1205 (m) ; 1235 (m) ; 1409 (F) ; 1457 (F) ; 1510 (F) ; 1559 (f) ; 1627 (m) ; 1654 (f) ; 1670 (f) ; 2920 (f) ; 2955 (f) ; 2988 (f) ; 3074 (f).

## C. Techniques d'étude et de caractérisation

### C.1) Spectroscopie infrarouge

La plupart des spectres infrarouge ont été enregistrés à l'état solide à partir des échantillons broyés dans du bromure de potassium puis pastillés sur un appareil Bio-Rad Win-IR FTS 165 à transformée de Fourier entre 4000 et 250  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution digitale est de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque spectre résulte du traitement mathématique de quatre acquisitions successives. Quelques spectres ont été obtenus par broyage du solide correspondant dans le nujol.

### C.2) Spectroscopies R.M.N. [8]

Les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  ont été enregistrés en solution sur un spectromètre Bruker AC300 à la fréquence de 300,13 MHz. Les échantillons ont été introduits dans des tubes calibrés de 5 mm. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane. Nous avons utilisé comme référence interne les signaux des impuretés protéiques du solvant deutéré.

Les spectres R.M.N.  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés en solution sur le même spectromètre à la fréquence de 121,5 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à l'acide orthophosphorique à 85 %. Nous avons utilisé comme référence externe un tube de ce même composé. Certains spectres ont été obtenus en découplant les protons à l'aide de la technique de découplage large bande.

Les spectres R.M.N.  $^{183}\text{W}$  ont été enregistrés en solution sur le même spectromètre à la fréquence de 12,51 MHz ou sur un spectromètre Bruker AC500 à la fréquence de 20,83 MHz. Les échantillons ont été introduits dans des tubes calibrés de 10 mm. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution alcaline de tungstate de sodium. Nous avons utilisé une référence externe secondaire constituée d'acide tungstosilicique  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\delta = -103,8$  ppm).

Les spectres R.M.N.  $^{14}\text{N}$  ont été enregistrés en solution sur un spectromètre Bruker AC500 à la fréquence de 36,13 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au nitrométhane. Nous avons utilisé comme référence interne le signal du solvant.

Les spectres R.M.N.  $^{95}\text{Mo}$  ont été enregistrés sur le même spectromètre à la fréquence de 32,6 MHz. Les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport à une solution alcaline de molybdate de sodium.

### **C.3) Spectroscopie d'absorption U.V.-visible**

Les spectres électroniques ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Shimadzu UV-2101PC.

### **C.4) Techniques électrochimiques**

Les voltammogrammes ont été obtenus à l'aide d'un appareil EGG PAR 273 utilisant un montage classique à trois électrodes : électrode de travail (carbone vitreux ou platine), contre-électrode en platine et électrode de référence au calomel saturé. Les solutions ont été dégazées par un barbotage d'azote et maintenues sous azote. Les enregistrements ont été réalisés à la vitesse de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les concentrations des solutions étudiées étaient de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous avons utilisé de l'acétonitrile distillé. Le sel de fond utilisé (concentration :  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium. Les polarogrammes ont été obtenus à l'aide d'un appareil Tacussel PRG3 sur des solutions analogues, dans la même cellule et sur les mêmes électrodes. La vitesse d'enregistrement est, cette fois, de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### **C.5) Diffraction des rayons X sur monocristal**

Les études cristallographiques ont été réalisées sur un monocristal collé à l'extrémité d'une baguette de verre ou bloqué dans un tube de Lindemann. Les intensités ont été collectées à température ambiante sur un diffractomètre 4 cercles CAD 4 Enraf-Nonius, MACH 3 Enraf-Nonius ou KAPPACCD Nonius utilisant la radiation Mo-K $\alpha$  monochromatique sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite.

Après la recherche automatique d'une quinzaine de réflexions de bas  $\theta$ , la recherche d'une base de vecteurs indépendants la plus simple possible a permis une indexation des réflexions, le calcul de la matrice d'orientation et celui des paramètres de maille. Après un enregistrement des intensités de réflexion de plus haut  $\theta$  (autour de  $8^\circ$ ), 25 de ces réflexions ont été automatiquement centrées par le diffractomètre. Un affinement par moindres carrés des positions de ces réflexions a permis d'obtenir de façon plus exacte les paramètres de maille et la matrice d'orientation. On répète la même opération autour de  $12^\circ$ .

Les intensités diffractées ont été enregistrées généralement selon un balayage de type  $(2\theta)/\omega$ . Pour chaque réflexion, l'intensité a été calculée en retranchant le bruit de fond continu et en tenant compte de la vitesse de balayage. Les intensités sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les réflexions assujetties aux lois d'extinction systématique dues au groupe d'espace ont été retirées du fichier de données et une valeur moyenne a été calculée pour les

réflexions équivalentes. Le « merging factor »  $R(\text{int})$  permet d'évaluer la qualité des mesures. Dans tous les calculs ultérieurs, seules les réflexions significatives ( $I > 3\sigma(I)$ ) ont été utilisées. Les corrections d'absorption ont été appliquées ultérieurement à l'aide du programme DIFABS [9].

Les coordonnées des atomes lourds (Mo, Mn, Re, W) ont été obtenues par des méthodes directes (SHELXS 86 [10]) ou par la méthode de Patterson. Les coordonnées des autres atomes ont été déterminées à partir de cartes de Fourier différence successives. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été recherchés mais, dans certains cas, ils ont été calculés dans CRYSTALS [11] avant que leur position ait été affinée avec un unique facteur d'agitation isotrope. L'ensemble des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique a été affiné par moindres carrés. Dans les tableaux cristallographiques, la valeur  $U(\text{éq})$  correspond à la moyenne arithmétique des valeurs propres de la matrice  $[U_{ij}]$  des coefficients d'agitation thermique anisotropes. La fonction minimisée est  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Les affinements ont été conduits initialement avec une pondération unité ( $w = 1$ ). Un schéma de pondération a systématiquement été appliqué par la suite sous la forme  $w = w' [1 - (|F_o| - |F_c|) / 6\sigma(F_o)]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  et des coefficients pour une série de Chebyshev dans laquelle  $X = F_c / F_c(\text{max})$  [12]. L'accord entre la structure proposée et l'expérience est évaluée à l'aide des deux facteurs  $R$  et  $R_w$  :

$$R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

$$R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|]^{1/2}$$

L'ensemble des calculs a été mené sur P.C. par la chaîne de programmes CRYSTALS [11]. Les structures ont été représentées à l'aide du programme CAMERON [13].

### C.6) Diffraction des rayons X sur poudre

Les spectres de poudre ont été enregistrés au Laboratoire de Cristallographie du Solide de Paris VI, à l'aide d'une cathode de cuivre de longueur d'onde 1,5406 Å. Pour  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{NPh}\}]$ , les angles balayés sont situés entre  $2\theta = 2^\circ$  et  $2\theta = 80^\circ$  et le temps de pose est de 20 secondes. Pour  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$ , on analyse la zone entre  $2\theta = 4^\circ$  et  $2\theta = 100^\circ$  avec un temps de pose de 1 seconde.

### C.7) Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés au Laboratoire Structure et Fonction de Molécules Bioactives de Paris VI à l'aide d'un piège à ions de type Bruker Esquire 3000 ou d'un triple quadripôle de type Microsmass Quattro I, tous deux couplés à une source *electrospray*. Signalons que, pour les appareils que nous utilisons, la résolution est définie comme étant le rapport  $(m/z)/(\Delta m/z_{1/2})$  où  $\Delta m/z_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur du pics isotopique de rapport  $m/z$ . Nous avons utilisé des solutions d'acétonitrile à  $10 \text{ pmol} \cdot \mu\text{L}^{-1}$  environ que nous avons introduites dans la source *electrospray* en utilisant une pompe à seringue débitant à la vitesse de  $120 \mu\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ .

L'utilisation de ces deux types d'appareil a été rendue nécessaire en raison de leurs caractéristiques techniques différentes. Analysons, tout d'abord, leurs conséquences sur l'étude de la cinétique de réaction aux temps courts. Les ions sont détectés beaucoup plus rapidement dans le cas du triple quadripôle (dans un temps de l'ordre de  $1 \mu\text{s}$ ) qu'avec le piège à ions (avec une durée autour de  $10 \text{ ms}$ ). L'utilisation d'un piège à ions favorise donc la détection des produits des réactions les plus lentes. Par contre, le triple quadripôle peut autoriser la visualisation d'intermédiaires réactionnels, non observés au niveau du piège à ions, pour des réactions relativement rapides.

La deuxième différence qui nous a conduit à utiliser à la fois un piège à ions et un triple quadripôle concerne la gamme de masse qui peut être détectée en  $\text{MS}^2$ . Regardons, pour commencer, le diagramme de stabilité, donné à la figure a, des ions dans un quadripôle soumis à une radiofréquence  $\phi_0 = U + V \cdot \cos \omega t$ .

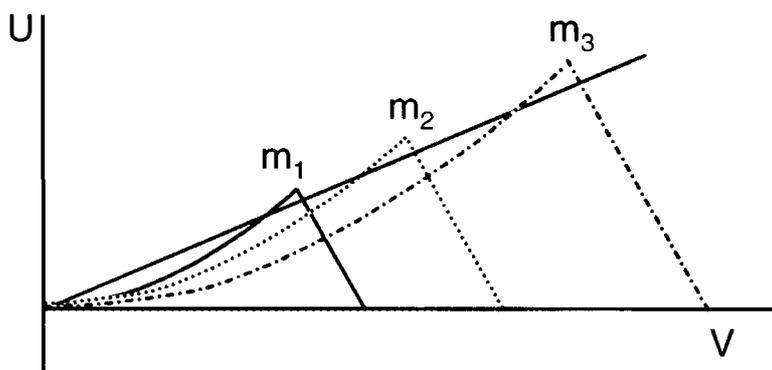


Figure a : Zones de stabilité (d'après R. E. March et al. [14]) en fonction de  $U$  et de  $V$  pour des ions de différentes masses ( $m_1 < m_2 < m_3$ )

Les « triangles » correspondent aux couples (U ; V) pour lesquels les ions monochargés que nous considérons sont stables. Nommons  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  les trois quadripôles d'un triple quadripôle. Si nous voulons sélectionner l'ion  $m_2$  au niveau de  $Q_1$  pour le fragmenter dans la cellule de collision  $Q_2$ , il s'agit d'appliquer un couple (U ; V) qui appartient uniquement au diagramme de stabilité de cet ion  $m_2$ . Une fois dans la cellule de collision  $Q_2$ , l'ion  $m_2$  n'est plus soumis à la radiofréquence  $\Phi_0$ . Il n'y a donc pas lieu de considérer le diagramme de stabilité. Au niveau de  $Q_3$ , nous appliquons, à nouveau, une radiofréquence  $\Phi_0$  et, sur le diagramme de stabilité, nous constatons qu'un balayage des couples (U ; V) suivant une droite maintenant le rapport U/V constant permet de détecter successivement les différentes masses. Tous les ions formés par fragmentation de l'ion  $m_2$  dans la cellule de collision  $Q_2$  peuvent donc être détectés au niveau de  $Q_3$ . La différence avec le piège à ions vient de ce que, dans ce cas, le piège à ions sert, à la fois, d'analyseur et de cellule de collision. Par définition, pour un piège à ions quadripolaire,  $U = 0$ . Quelles sont les principales étapes utilisées pour l'enregistrement du spectre  $MS^2$  de l'ion  $m_2$  sur le piège à ions ? Dans un premier temps, les ions sont piégés puis V est augmenté afin d'éjecter les ions de masse inférieure à  $m_2$ . Les ions de masse supérieure à  $m_2$  sont ensuite éjectés par une technique que nous ne détaillerons pas ici. Enfin, l'ion  $m_2$  monochargé est fragmenté, ce qui conduit à des ions de masse  $m_i' < m_2$ . Comme nous sommes toujours dans le piège à ions, le diagramme de stabilité reste valable. Nous comprenons alors que si V est trop importante pour que l'ion fragment  $m_i'$  soit stable pour les couples (0 ; V) pouvant être appliqués, il est éjecté du piège à ions et ne sera pas détecté. Par conséquent, avec un triple quadripôle, tous les ions fragments seront détectés tandis qu'avec un piège à ions, les ions fragments de plus petite masse pourront ne pas être visualisés.

Cette séparation spatiale entre les différents quadripôles du triple quadripôle permet, de plus, de conduire des réactions entre un ion isolé  $m_2$  et un gaz réactif au niveau de la cellule de collision  $Q_2$  : il est alors possible de réaliser des expériences de C.A.R..

### **C.8) Spectroscopie R.P.E.**

Les spectres R.P.E. en bande X ont été enregistrés dans l'acétonitrile sur une solution à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> contenue dans un tube capillaire de 1 mm de diamètre pour les études à température ambiante. Les spectres à 77 K ou à 93 K ont été obtenus à partir d'une solution gelée d'acétonitrile à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> située dans un tube en quartz de 3 mm de diamètre. Tous ces enregistrements ont été réalisés au Laboratoire de Réactivité de Surface de Paris VI.

Les spectres en bande Q sont ceux de solutions gelées à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> d'acétonitrile à 150 K, placées dans un tube capillaire en quartz de 1 mm de diamètre. Ils ont été enregistrés au Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris VII.

Les spectres à haute fréquence ont été obtenus, au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble, à partir de pastilles.

### **C.9) Mesures magnétiques**

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un S.Q.U.I.D. (*Superconducting Quantum Interference Device*) de modèle Quantum Design. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sous un champ de 400 ou 1000 Oe et sur un intervalle de température variant de 2 à 300 K. Les courbes d'aimantation ont été enregistrées à la température de 2 K, le champ variant de 0 à 50000 Oe.



## **D. Données cristallographiques**

**Tableau 1a : Distances interatomiques (Å) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>Na[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]**

W(1) - Br(1)	1,79(5)
W(1) - O(1)	1,79(5)
W(1) - O(12)	1,89(3)
W(1) - O(12a)	1,87(3)
Mn(1) - Br(1)	1,79(5)
Mn(1) - O(1)	1,79(5)
Mn(1) - O(12)	1,89(3)
Mn(1) - O(12a)	1,87(3)
P(1) - O(123)	1,42(9)
O(123) - O(123b)	1,64(11)

**Tableau 1b : Angles de liaison (°) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>Na[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]**

Br(1) - W(1) - O(12)	103,6(15)	O(1) - W(1) - O(12)	103,6(15)
Br(1) - W(1) - O(12a)	102,7(15)	O(1) - W(1) - O(12a)	102,7(15)
O(12) - W(1) - O(12h)	84,0(23)	O(12) - W(1) - O(12a)	90,1(22)
O(12) - W(1) - O(12d)	153,7(23)		
Br(1) - Mn(1) - O(12)	103,5(15)	O(1) - Mn(1) - O(12)	103,5(15)
Br(1) - Mn(1) - O(12a)	102,7(15)	O(1) - Mn(1) - O(12a)	102,7(15)
O(12) - Mn(1) - O(12h)	84,0(23)	O(12) - Mn(1) - O(12a)	90,1(22)
O(12) - Mn(1) - O(12d)	153,7(23)		
O(123) - P(1) - O(123b)	70,568(2)	O(123) - P(1) - O(123d)	70,5031(8)
O(123) - P(1) - O(123f)	70,488(1)	O(123) - P(1) - O(123c)	109,50
O(123) - P(1) - O(123e)	109,422(2)	W(1) - O(12) - W(1g)	140,2(23)
W(1) - O(12) - Mn(1g)	140,2(23)		

Codes de symétrie

a : y, z, x

b : x, y, -z

c : y, -z, -x

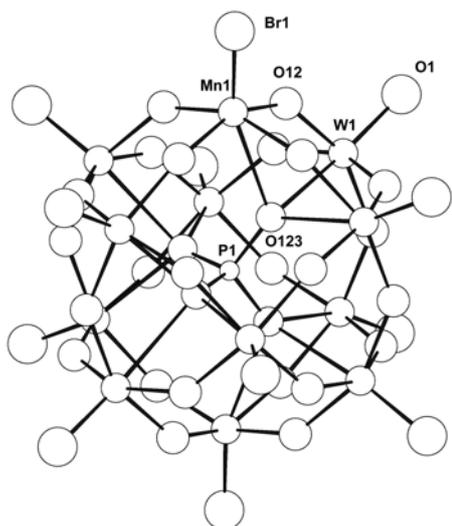
d : -y, z, x

e : -x, -y, z

f : z, -x, y

g : z, x, y

h : -w, y, z

**Figure 1 : Vue CAMERON de la structure de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]<sup>5-</sup>**

Pour faciliter la représentation, un atome métallique porte le label Mn1 et un autre W1. Dans la réalité, chaque atome métallique représente 1/12 de manganèse et 11/12 de tungstène. Un raisonnement analogue s'applique pour le ligand terminal directement lié à cet atome métallique.

Tableau 2a : Distances interatomiques (Å) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]

W(1) - O(1)	1,79(4)	Mo(1) - O(1)	1,79(4)
W(1) - O(12)	2,05(9)	Mo(1) - O(12)	2,05(9)
W(1) - O(12a)	1,6(1)	Mo(1) - O(12a)	1,6(1)
W(1) - O(13)	1,87(7)	Mo(1) - O(13)	1,87(7)
W(1) - O(13b)	2,03(7)	Mo(1) - O(13b)	2,03(7)
P(1) - O(123)	1,28(8)		

Tableau 2b : Angles de liaison (°) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]

O(1) - W(1) - O(12)	115,7(35)	O(1) - Mo(1) - O(12)	115,7(35)
O(1) - W(1) - O(12a)	109,3(40)	O(1) - Mo(1) - O(12a)	109,3(40)
O(12) - W(1) - O(12a)	106,5(56)	O(12) - Mo(1) - O(12a)	106,5(56)
O(1) - W(1) - O(13)	95,9(28)	O(1) - Mo(1) - O(13)	95,9(28)
O(12) - W(1) - O(13)	79,0(22)	O(12) - Mo(1) - O(13)	79,0(22)
O(13) - W(1) - O(12a)	147,5(33)	O(13) - Mo(1) - O(12a)	147,5(33)
O(12) - W(1) - O(13b)	144,7(23)	O(12) - Mo(1) - O(13b)	144,7(23)
O(12a) - W(1) - O(13b)	75,0(29)	O(12a) - Mo(1) - O(13b)	75,0(29)
O(13) - W(1) - O(13b)	82,5(43)	O(13) - Mo(1) - O(13b)	82,5(43)
O(123) - P(1) - O(123a)	109,4(18)		
W(1) - O(12) - W(1c)	132,4(58)	W(1) - O(12) - Mo(1c)	132,4(58)
W(1) - O(13) - W(1d)	146,0(42)	W(1) - O(13) - Mo(1d)	146,0(42)

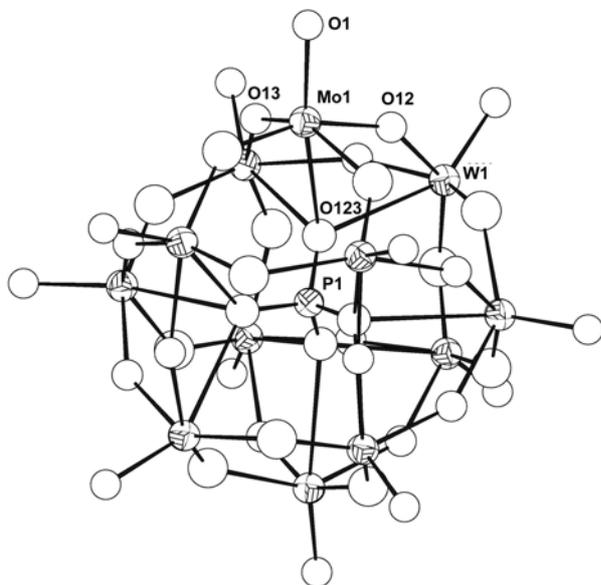
Codes de symétrie

a : z, x, y

b : -z, -x, y

c : y, z, x

d : -y, z, -x

Figure 2 : Vue CAMERON de la structure de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]<sup>4-</sup>

Pour faciliter la représentation, un atome métallique porte le label Mo1 et un autre W1. Dans la réalité, chaque atome métallique représente 1/12 de molybdène et 11/12 de tungstène.

**Tableau 3a : Distances interatomiques (Å) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]**

Mo(1) - O(10)	1,673(6)	Mo(1) - O(12)	1,883(7)
Mo(1) - O(23)	1,884(8)	Mo(1) - O(21)	1,885(8)
Mo(1) - O(1112)	2,454(9)	Mo(1) - O(1112)'	2,479(8)
Mo(2) - O(12)	1,904(8)	Mo(2) - O(20)	1,672(6)
Mo(2) - O(21)	1,887(8)	Mo(2) - O(22)	1,873(7)
Mo(2) - O(22)'	1,890(7)	Mo(2) - O(1112)	2,468(9)
Mo(2) - O(1222)	2,462(9)	P(1) - O(1112)	1,511(9)
P(1) - O(1222)	1,519(16)		

**Tableau 3b : Angles de liaison (°) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]**

O(10) - Mo(1) - O(12)	101,3(4)	O(10) - Mo(1) - O(23)	102,6(5)
O(12) - Mo(1) - O(23)	87,7(4)	O(10) - Mo(1) - O(23)'	101,6(5)
O(12) - Mo(1) - O(23)'	87,6(4)	O(23) - Mo(1) - O(23)'	155,8(6)
O(10) - Mo(1) - O(21)	101,9(4)	O(12) - Mo(1) - O(21)	156,8(4)
O(23) - Mo(1) - O(21)	87,3(4)	O(23)' - Mo(1) - O(21)	87,7(4)
O(10) - Mo(1) - O(1112)	159,8(4)	O(12) - Mo(1) - O(1112)	93,6(4)
O(23) - Mo(1) - O(1112)	64,1(3)	O(23)' - Mo(1) - O(1112)	92,5(4)
O(21) - Mo(1) - O(1112)	64,0(3)	O(10) - Mo(1) - O(1112)'	158,8(4)
O(12) - Mo(1) - O(1112)'	64,8(3)	O(23) - Mo(1) - O(1112)'	93,1(4)
O(23)' - Mo(1) - O(1112)'	63,5(3)	O(21) - Mo(1) - O(1112)'	92,9(4)
O(1112) - Mo(1) - O(1112)'	41,4(4)	O(12)'' - Mo(2) - O(20)	100,9(4)
O(12)'' - Mo(2) - O(21)	87,6(3)	O(20) - Mo(2) - O(21)	101,5(4)
O(12)'' - Mo(2) - O(22)	87,4(4)	O(20) - Mo(2) - O(22)	102,8(4)
O(21) - Mo(2) - O(22)	155,7(4)	O(12)'' - Mo(2) - O(22)''	156,1(4)
O(20) - Mo(2) - O(22)''	103,0(4)	O(21) - Mo(2) - O(22)''	87,5(4)
O(22) - Mo(2) - O(22)''	87,5(5)	O(12)'' - Mo(2) - O(1112)	64,8(3)
O(20) - Mo(2) - O(1112)	158,6(4)	O(21) - Mo(2) - O(1112)	63,6(3)
O(22)'' - Mo(2) - O(1112)	92,8(4)	O(22) - Mo(2) - O(1112)	92,1(4)
O(12)'' - Mo(2) - O(1222)	93,6(4)	O(20) - Mo(2) - O(1222)	159,8(5)
O(21) - Mo(2) - O(1222)	93,1(4)	O(22) - Mo(2) - O(1222)	63,5(3)
O(22)'' - Mo(2) - O(1222)	63,4(3)	O(1112) - Mo(2) - O(1222)	41,6(4)
O(1112) - P(1) - O(1112)'	109,6(3)	O(1112) - P(1) - O(1112)''	70,4(3)
O(1112) - P(1) - O(1222)	70,6(3)	O(1112) - P(1) - O(1222)'''	109,4(3)
Mo(1) - O(12) - Mo(2)'	138,4(5)	Mo(1) - O(23) - Mo(1)'''	140,0(5)
Mo(1) - O(21) - Mo(2)	139,7(5)	Mo(2) - O(22) - Mo(2)	140,4(5)
Mo(1) - O(1112) - Mo(1)'''	91,8(3)	Mo(1) - O(1112) - Mo(2)	92,0(3)
Mo(1)'' - O(1112) - Mo(2)	91,4(3)	Mo(1) - O(1112) - P(1)	124,9(5)
Mo(1)'' - O(1112) - P(1)	123,3(5)	Mo(2) - O(1222) - Mo(2)'	92,0(4)
Mo(2) - O(1222) - P(1)	123,9(3)		

**Figure 3 : Vue CAMERON de la structure de [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>**

Tableau 4a : Distances interatomiques (Å) pour  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})], (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ 

Re (1) - O (1)	2,147 (6)	Re (1) - N (1)	1,793 (6)
Re (1) - P (1)	2,447 (2)	Re (1) - P (2)	2,463 (2)
Re (1) - Cl (1)	2,338 (2)	Re (1) - Cl (2)	2,368 (2)
O (1) - N (1)	2,282 (8)	O (1) - N (2)	2,234 (9)
O (1) - C (1)	1,286 (9)	O (1) - C (2)	2,39 (1)
N (1) - N (2)	1,25 (1)	N (2) - C (1)	1,350 (11)
P (1) - C (11)	1,816 (8)	P (1) - C (21)	1,826 (8)
P (1) - C (31)	1,835 (8)	P (2) - C (41)	1,829 (8)
P (2) - C (51)	1,806 (8)	P (2) - C (61)	1,828 (9)
C (1) - C (2)	1,455 (12)	C (2) - C (3)	1,430 (12)
C (2) - C (7)	1,390 (13)	C (3) - C (4)	1,337 (14)
C (4) - C (5)	1,379 (16)	C (5) - C (6)	1,428 (16)
C (6) - C (7)	1,335 (13)	C (11) - C (12)	1,385 (11)
C (11) - C (16)	1,385 (11)	C (12) - C (13)	1,360 (13)
C (13) - C (14)	1,390 (14)	C (14) - C (15)	1,369 (14)
C (15) - C (16)	1,392 (13)	C (21) - C (22)	1,387 (12)
C (21) - C (26)	1,378 (13)	C (22) - C (23)	1,372 (13)
C (23) - C (24)	1,377 (16)	C (24) - C (25)	1,341 (15)
C (25) - C (26)	1,386 (12)	C (31) - C (32)	1,394 (12)
C (31) - C (36)	1,389 (12)	C (32) - C (33)	1,402 (13)
C (33) - C (34)	1,351 (16)	C (34) - C (35)	1,380 (16)
C (35) - C (36)	1,397 (12)	C (41) - C (42)	1,364 (12)
C (41) - C (46)	1,391 (11)	C (42) - C (43)	1,382 (14)
C (43) - C (44)	1,363 (16)	C (44) - C (45)	1,363 (14)
C (45) - C (46)	1,391 (12)	C (51) - C (52)	1,381 (12)
C (51) - C (56)	1,397 (12)	C (52) - C (53)	1,419 (14)
C (53) - C (54)	1,382 (16)	C (54) - C (55)	1,342 (16)
C (55) - C (56)	1,380 (13)	C (61) - C (62)	1,381 (13)
C (61) - C (66)	1,370 (13)	C (62) - C (63)	1,386 (13)
C (63) - C (64)	1,374 (16)	C (64) - C (65)	1,368 (16)
C (65) - C (66)	1,372 (15)		
C (100) - Cl (101)	1,742 (17)	C (100) - Cl (102)	1,646 (16)
C (200) - Cl (201)	1,716 (14)	C (200) - Cl (202)	1,680 (14)

Tableau 4b : Angles de liaison (°) pour  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})], (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ 

O(1) - Re(1) - N(1)	70,1(3)	O(1) - Re(1) - P(1)	90,66(15)
N(1) - Re(1) - P(1)	92,4(2)	O(1) - Re(1) - P(2)	88,96(15)
N(1) - Re(1) - P(2)	93,2(2)	P(1) - Re(1) - P(2)	173,93(7)
O(1) - Re(1) - Cl(1)	175,63(16)	N(1) - Re(1) - Cl(1)	105,5(2)
P(1) - Re(1) - Cl(1)	90,05(8)	P(2) - Re(1) - Cl(1)	90,79(8)
O(1) - Re(1) - Cl(2)	82,34(16)	N(1) - Re(1) - Cl(2)	152,4(2)
P(1) - Re(1) - Cl(2)	87,15(8)	P(2) - Re(1) - Cl(2)	86,80(8)
Cl(1) - Re(1) - Cl(2)	102,01(9)	Re(1) - O(1) - N(1)	47,7(2)
Re(1) - O(1) - N(2)	79,7(3)	N(1) - O(1) - N(2)	32,1(3)
Re(1) - O(1) - C(1)	112,7(5)	N(1) - O(1) - C(1)	65,0(5)
N(2) - O(1) - C(1)	32,9(4)	Re(1) - O(1) - C(2)	143,9(3)
N(1) - O(1) - C(2)	96,3(3)	N(2) - O(1) - C(2)	64,2(3)
C(1) - O(1) - C(2)	31,3(5)	Re(1) - N(1) - O(1)	62,2(2)
Re(1) - N(1) - N(2)	134,1(6)	O(1) - N(1) - N(2)	71,8(5)
O(1) - N(2) - N(1)	76,1(5)	O(1) - N(2) - C(1)	31,2(4)
N(1) - N(2) - C(1)	107,3(7)	Re(1) - P(1) - C(11)	115,6(3)
Re(1) - P(1) - C(21)	117,7(3)	C(11) - P(1) - C(21)	103,1(4)
Re(1) - P(1) - C(31)	109,2(3)	C(11) - P(1) - C(31)	107,0(4)
C(21) - P(1) - C(31)	103,1(4)	Re(1) - P(2) - C(41)	108,4(3)
Re(1) - P(2) - C(51)	118,0(3)	C(41) - P(2) - C(51)	105,5(4)
Re(1) - P(2) - C(61)	117,3(3)	C(41) - P(2) - C(61)	104,9(4)
C(51) - P(2) - C(61)	101,4(4)	O(1) - C(1) - N(2)	115,8(7)
O(1) - C(1) - C(2)	121,4(8)	N(2) - C(1) - C(2)	122,6(7)
O(1) - C(2) - C(1)	27,3(4)	O(1) - C(2) - C(3)	146,9(7)
C(1) - C(2) - C(3)	119,6(8)	O(1) - C(2) - C(7)	94,9(6)
C(1) - C(2) - C(7)	122,3(8)	C(3) - C(2) - C(7)	118,1(8)
C(2) - C(3) - C(4)	121,5(9)	C(3) - C(4) - C(5)	118,7(9)
C(4) - C(5) - C(6)	121,4(9)	C(5) - C(6) - C(7)	118,5(10)
C(2) - C(7) - C(6)	121,6(9)	P(1) - C(11) - C(12)	124,2(6)
P(1) - C(11) - C(16)	117,2(6)	C(12) - C(11) - C(16)	118,5(8)
C(11) - C(12) - C(13)	121,1(8)	C(12) - C(13) - C(14)	120,6(9)
C(13) - C(14) - C(15)	119,1(8)	C(14) - C(15) - C(16)	120,3(9)
C(11) - C(16) - C(15)	120,3(8)	P(1) - C(21) - C(22)	120,5(7)
P(1) - C(21) - C(26)	121,0(6)	C(22) - C(21) - C(26)	118,5(8)
C(21) - C(22) - C(23)	121,2(9)	C(22) - C(23) - C(24)	119,4(9)
C(23) - C(24) - C(25)	119,7(9)	C(24) - C(25) - C(26)	122,0(10)
C(21) - C(26) - C(25)	119,1(9)	P(1) - C(31) - C(32)	121,1(7)
P(1) - C(31) - C(36)	118,3(6)	C(32) - C(31) - C(36)	120,2(8)
C(31) - C(32) - C(33)	119,6(9)	C(32) - C(33) - C(34)	120,4(9)
C(33) - C(34) - C(35)	120,0(9)	C(34) - C(35) - C(36)	121,5(10)
C(31) - C(36) - C(35)	118,2(9)	P(2) - C(41) - C(42)	122,3(7)
P(2) - C(41) - C(46)	118,4(6)	C(42) - C(41) - C(46)	119,0(8)
C(41) - C(42) - C(43)	120,5(9)	C(42) - C(43) - C(44)	119,8(9)
C(43) - C(44) - C(45)	121,4(9)	C(44) - C(45) - C(46)	118,6(9)
C(41) - C(46) - C(45)	120,6(8)	P(2) - C(51) - C(52)	123,9(7)
P(2) - C(51) - C(56)	117,0(7)	C(52) - C(51) - C(56)	118,9(8)
C(51) - C(52) - C(53)	119,2(9)	C(52) - C(53) - C(54)	120,4(9)
C(53) - C(54) - C(55)	119,3(9)	C(54) - C(55) - C(56)	121,9(10)
C(51) - C(56) - C(55)	120,2(9)	P(2) - C(61) - C(62)	120,6(7)
P(2) - C(61) - C(66)	120,9(8)	C(62) - C(61) - C(66)	118,5(9)
C(61) - C(62) - C(63)	119,9(9)	C(62) - C(63) - C(64)	121,0(10)
C(63) - C(64) - C(65)	118,5(9)	C(64) - C(65) - C(66)	120,8(10)
C(61) - C(66) - C(65)	121,2(10)		
Cl(101) - C(100) - Cl(102)	114,2(10)	Cl(201) - C(200) - Cl(202)	112,4(8)

**Tableau 5a : Distances interatomiques (Å) pour  
[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**

Re(1) - Cl(1)	2,433(5)	Re(1) - Cl(2)	2,424(4)
Re(1) - P(1)	2,490(4)	Re(1) - P(2)	2,483(5)
Re(1) - N(1)	1,719(18)	Re(1) - N(3)	2,050(16)
P(1) - C(11)	1,847(17)	P(1) - C(21)	1,796(18)
P(1) - C(31)	1,788(18)	P(2) - C(41)	1,805(18)
P(2) - C(51)	1,812(18)	P(2) - C(61)	1,824(17)
N(1) - N(2)	1,265(18)	N(2) - C(1)	1,40(2)
N(3) - C(8)	1,13(2)	C(1) - C(2)	1,46(3)
C(1) - O(1)	1,24(2)	C(2) - C(3)	1,40(3)
C(2) - C(7)	1,34(2)	C(3) - C(4)	1,43(3)
C(4) - C(5)	1,38(3)	C(5) - C(6)	1,35(3)
C(6) - C(7)	1,39(3)	C(8) - C(9)	1,42(3)
C(11) - C(12)	1,34(2)	C(11) - C(16)	1,37(2)
C(12) - C(13)	1,40(3)	C(13) - C(14)	1,34(3)
C(14) - C(15)	1,33(3)	C(15) - C(16)	1,40(3)
C(21) - C(22)	1,38(2)	C(21) - C(26)	1,39(3)
C(22) - C(23)	1,40(3)	C(23) - C(24)	1,35(3)
C(24) - C(25)	1,36(3)	C(25) - C(26)	1,46(3)
C(31) - C(32)	1,41(2)	C(31) - C(36)	1,39(2)
C(32) - C(33)	1,46(3)	C(33) - C(34)	1,32(3)
C(34) - C(35)	1,34(3)	C(35) - C(36)	1,38(3)
C(41) - C(42)	1,51(3)	C(41) - C(46)	1,39(3)
C(42) - C(43)	1,43(3)	C(43) - C(44)	1,26(3)
C(44) - C(45)	1,35(3)	C(45) - C(46)	1,41(3)
C(51) - C(52)	1,36(2)	C(51) - C(56)	1,41(2)
C(52) - C(53)	1,41(3)	C(53) - C(54)	1,38(3)
C(54) - C(55)	1,36(3)	C(55) - C(56)	1,41(3)
C(61) - C(62)	1,39(2)	C(61) - C(66)	1,36(2)
C(62) - C(63)	1,39(2)	C(63) - C(64)	1,36(3)
C(64) - C(65)	1,35(3)	C(65) - C(66)	1,38(3)

Tableau 5b : Angles de liaison (°) pour  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})], (\text{H}_2\text{O})_2$ 

Cl(1) - Re(1) - Cl(2)	90,30(15)	Cl(1) - Re(1) - P(1)	86,95(15)
Cl(2) - Re(1) - P(1)	91,26(15)	Cl(1) - Re(1) - P(2)	89,83(15)
Cl(2) - Re(1) - P(2)	85,53(15)	P(1) - Re(1) - P(2)	175,45(15)
Cl(1) - Re(1) - N(1)	173,6(5)	Cl(2) - Re(1) - N(1)	96,1(5)
P(1) - Re(1) - N(1)	93,6(5)	P(2) - Re(1) - N(1)	89,9(5)
Cl(1) - Re(1) - N(3)	83,4(4)	Cl(2) - Re(1) - N(3)	173,7(4)
P(1) - Re(1) - N(3)	88,5(4)	P(2) - Re(1) - N(3)	94,3(4)
N(1) - Re(1) - N(3)	90,2(6)	Re(1) - P(1) - C(11)	119,8(6)
Re(1) - P(1) - C(21)	115,9(6)	C(11) - P(1) - C(21)	100,5(8)
Re(1) - P(1) - C(31)	111,1(5)	C(11) - P(1) - C(31)	102,5(7)
C(21) - P(1) - C(31)	105,3(8)	Re(1) - P(2) - C(41)	117,3(6)
Re(1) - P(2) - C(51)	116,5(6)	C(41) - P(2) - C(51)	104,7(8)
Re(1) - P(2) - C(61)	111,8(6)	C(41) - P(2) - C(61)	102,1(8)
C(51) - P(2) - C(61)	102,5(8)	Re(1) - N(1) - N(2)	176,5(13)
N(1) - N(2) - C(1)	117,8(16)	Re(1) - N(3) - C(8)	174,4(15)
N(2) - C(1) - C(2)	114,0(18)	N(2) - C(1) - O(1)	122,5(18)
C(2) - C(1) - O(1)	123,5(18)	C(1) - C(2) - C(3)	117,2(18)
C(1) - C(2) - C(7)	124,2(18)	C(3) - C(2) - C(7)	118,5(18)
C(2) - C(3) - C(4)	118,5(21)	C(3) - C(4) - C(5)	118,5(24)
C(4) - C(5) - C(6)	122,5(25)	C(5) - C(6) - C(7)	117,7(22)
C(2) - C(7) - C(6)	124,2(19)	N(3) - C(8) - C(9)	176,6(21)
P(1) - C(11) - C(12)	123,2(13)	P(1) - C(11) - C(16)	117,4(14)
C(12) - C(11) - C(16)	119,3(16)	C(11) - C(12) - C(13)	120,1(17)
C(12) - C(13) - C(14)	119,9(20)	C(13) - C(14) - C(15)	121,0(20)
C(14) - C(15) - C(16)	119,6(20)	C(11) - C(16) - C(15)	120,0(18)
P(1) - C(21) - C(22)	117,5(13)	P(1) - C(21) - C(26)	124,9(15)
C(22) - C(21) - C(26)	117,0(17)	C(21) - C(22) - C(23)	120,4(18)
C(22) - C(23) - C(24)	122,5(20)	C(23) - C(24) - C(25)	119,7(21)
C(24) - C(25) - C(26)	118,8(21)	C(21) - C(26) - C(25)	121,2(20)
P(1) - C(31) - C(32)	121,3(14)	P(1) - C(31) - C(36)	120,1(13)
C(32) - C(31) - C(36)	118,5(17)	C(31) - C(32) - C(33)	118,1(18)
C(32) - C(33) - C(34)	121,2(22)	C(33) - C(34) - C(35)	119,4(24)
C(34) - C(35) - C(36)	123,7(21)	C(31) - C(36) - C(35)	119,0(18)
P(2) - C(41) - C(42)	119,1(14)	P(2) - C(41) - C(46)	123,1(14)
C(42) - C(41) - C(46)	117,7(17)	C(41) - C(42) - C(43)	113,6(18)
C(42) - C(43) - C(44)	126,3(21)	C(43) - C(44) - C(45)	120,7(22)
C(44) - C(45) - C(46)	121,6(22)	C(41) - C(46) - C(45)	119,7(19)
P(2) - C(51) - C(52)	123,0(14)	P(2) - C(51) - C(56)	117,6(13)
C(52) - C(51) - C(56)	119,1(16)	C(51) - C(52) - C(53)	121,5(18)
C(52) - C(53) - C(54)	118,5(21)	C(53) - C(54) - C(55)	122,0(22)
C(54) - C(55) - C(56)	119,5(20)	C(51) - C(56) - C(55)	119,4(17)
P(2) - C(61) - C(62)	121,6(13)	P(2) - C(61) - C(66)	119,7(13)
C(62) - C(61) - C(66)	118,7(15)	C(61) - C(62) - C(63)	117,2(17)
C(62) - C(63) - C(64)	122,2(19)	C(63) - C(64) - C(65)	121,1(21)
C(64) - C(65) - C(66)	116,6(19)	C(61) - C(66) - C(65)	124,1(17)

Tableau 6a : Distances interatomiques (Å) pour  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ 

Re(1) - P(1)	2,499(3)	Re(1) - P(2)	2,487(3)
Re(1) - N(1)	1,74(1)	Re(1) - Cl(1)	2,407(3)
Re(1) - Cl(2)	2,392(4)	Re(1) - Cl(3)	2,432(3)
P(1) - C(31)	1,851(19)	P(1) - C(41)	1,811(15)
P(1) - C(51)	1,811(16)	P(2) - C(61)	1,844(13)
P(2) - C(71)	1,799(15)	P(2) - C(81)	1,818(13)
N(1) - N(2)	1,295(15)	N(2) - C(11)	1,417(18)
N(2) - C(21)	1,448(18)	C(11) - C(12)	1,38(2)
C(11) - C(16)	1,40(2)	C(12) - C(13)	1,43(3)
C(13) - C(14)	1,33(3)	C(14) - C(15)	1,31(3)
C(15) - C(16)	1,42(2)	C(21) - C(22)	1,368(19)
C(21) - C(26)	1,41(2)	C(22) - C(23)	1,35(2)
C(23) - C(24)	1,39(3)	C(24) - C(25)	1,39(3)
C(25) - C(26)	1,36(2)	C(31) - C(32)	1,39(3)
C(31) - C(36)	1,45(3)	C(32) - C(33)	1,42(3)
C(33) - C(34)	1,24(4)	C(34) - C(35)	1,22(3)
C(35) - C(36)	1,56(3)	C(41) - C(42)	1,40(3)
C(41) - C(46)	1,34(3)	C(42) - C(43)	1,41(3)
C(43) - C(44)	1,34(3)	C(44) - C(45)	1,30(3)
C(45) - C(46)	1,44(3)	C(51) - C(52)	1,33(3)
C(51) - C(56)	1,43(3)	C(52) - C(53)	1,40(3)
C(53) - C(54)	1,43(4)	C(54) - C(55)	1,18(3)
C(55) - C(56)	1,48(3)	C(61) - C(62)	1,365(19)
C(61) - C(66)	1,414(19)	C(62) - C(63)	1,39(2)
C(63) - C(64)	1,39(2)	C(64) - C(65)	1,39(2)
C(65) - C(66)	1,366(19)	C(71) - C(72)	1,40(2)
C(71) - C(76)	1,351(19)	C(72) - C(73)	1,42(3)
C(73) - C(74)	1,34(3)	C(74) - C(75)	1,32(3)
C(75) - C(76)	1,43(2)	C(81) - C(82)	1,397(19)
C(81) - C(86)	1,380(19)	C(82) - C(83)	1,37(2)
C(83) - C(84)	1,41(2)	C(84) - C(85)	1,35(2)
C(85) - C(86)	1,382(19)		

Tableau 6b : Angles de liaison (°) pour  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ 

P(1) - Re(1) - P(2)	174,00(12)	P(1) - Re(1) - N(1)	93,6(4)
P(2) - Re(1) - N(1)	91,8(4)	P(1) - Re(1) - Cl(1)	86,97(12)
P(2) - Re(1) - Cl(1)	90,02(11)	N(1) - Re(1) - Cl(1)	92,8(4)
P(1) - Re(1) - Cl(2)	88,68(14)	P(2) - Re(1) - Cl(2)	85,90(12)
N(1) - Re(1) - Cl(2)	177,0(4)	Cl(1) - Re(1) - Cl(2)	85,31(14)
P(1) - Re(1) - Cl(3)	91,60(12)	P(2) - Re(1) - Cl(3)	90,84(11)
N(1) - Re(1) - Cl(3)	93,2(4)	Cl(1) - Re(1) - Cl(3)	173,87(12)
Cl(2) - Re(1) - Cl(3)	88,70(13)	Re(1) - P(1) - C(31)	107,8(6)
Re(1) - P(1) - C(41)	122,7(5)	C(31) - P(1) - C(41)	102,0(7)
Re(1) - P(1) - C(51)	115,1(5)	C(31) - P(1) - C(51)	109,6(8)
C(41) - P(1) - C(51)	98,4(7)	Re(1) - P(2) - C(61)	114,6(4)
Re(1) - P(2) - C(71)	111,0(4)	C(61) - P(2) - C(71)	106,0(6)
Re(1) - P(2) - C(81)	122,2(4)	C(61) - P(2) - C(81)	99,8(5)
C(71) - P(2) - C(81)	101,3(6)	Re(1) - N(1) - N(2)	172,0(12)
N(1) - N(2) - C(11)	119,2(13)	N(1) - N(2) - C(21)	119,4(12)
C(11) - N(2) - C(21)	121,4(11)	N(2) - C(11) - C(12)	119,0(12)
N(2) - C(11) - C(16)	119,6(12)	C(12) - C(11) - C(16)	121,3(14)
C(11) - C(12) - C(13)	117,3(16)	C(12) - C(13) - C(14)	119,9(20)
C(13) - C(14) - C(15)	123,9(23)	C(14) - C(15) - C(16)	120,0(18)
C(11) - C(16) - C(15)	117,4(14)	N(2) - C(21) - C(22)	121,7(11)
N(2) - C(21) - C(26)	117,0(12)	C(22) - C(21) - C(26)	121,0(13)
C(21) - C(22) - C(23)	119,9(14)	C(22) - C(23) - C(24)	121,0(16)
C(23) - C(24) - C(25)	118,6(17)	C(24) - C(25) - C(26)	121,9(17)
C(21) - C(26) - C(25)	117,4(15)	P(1) - C(31) - C(32)	119,5(14)
P(1) - C(31) - C(36)	116,8(15)	C(32) - C(31) - C(36)	123,3(19)
C(31) - C(32) - C(33)	118,3(19)	C(32) - C(33) - C(34)	117,5(26)
C(33) - C(34) - C(35)	132,0(34)	C(34) - C(35) - C(36)	120,1(26)
C(31) - C(36) - C(35)	108,6(20)	P(1) - C(41) - C(42)	120,2(15)
P(1) - C(41) - C(46)	123,6(16)	C(42) - C(41) - C(46)	115,7(18)
C(41) - C(42) - C(43)	120,6(23)	C(42) - C(43) - C(44)	120,9(24)
C(43) - C(44) - C(45)	119,6(24)	C(44) - C(45) - C(46)	121,3(26)
C(41) - C(46) - C(45)	121,5(24)	P(1) - C(51) - C(52)	116,8(15)
P(1) - C(51) - C(56)	122,9(13)	C(52) - C(51) - C(56)	119,9(18)
C(51) - C(52) - C(53)	125,0(22)	C(52) - C(53) - C(54)	111,3(24)
C(53) - C(54) - C(55)	128,5(30)	C(54) - C(55) - C(56)	121,8(26)
C(51) - C(56) - C(55)	113,4(18)	P(2) - C(61) - C(62)	118,4(10)
P(2) - C(61) - C(66)	122,1(10)	C(62) - C(61) - C(66)	119,4(12)
C(61) - C(62) - C(63)	121,1(13)	C(62) - C(63) - C(64)	119,6(14)
C(63) - C(64) - C(65)	118,9(14)	C(64) - C(65) - C(66)	121,8(14)
C(61) - C(66) - C(65)	119,2(13)	P(2) - C(71) - C(72)	120,2(11)
P(2) - C(71) - C(76)	122,0(11)	C(72) - C(71) - C(76)	117,2(12)
C(71) - C(72) - C(73)	119,6(15)	C(72) - C(73) - C(74)	120,9(18)
C(73) - C(74) - C(75)	120,5(19)	C(74) - C(75) - C(76)	120,2(18)
C(71) - C(76) - C(75)	121,5(14)	P(2) - C(81) - C(82)	122,1(10)
P(2) - C(81) - C(86)	119,6(10)	C(82) - C(81) - C(86)	118,2(12)
C(81) - C(82) - C(83)	121,3(13)	C(82) - C(83) - C(84)	118,7(15)
C(83) - C(84) - C(85)	120,5(14)	C(84) - C(85) - C(86)	120,2(14)
C(81) - C(86) - C(85)	121,0(13)		

**Tableau 7a : Distances interatomiques (Å) pour NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O**

Na (1) - O (1)	2,413 (2)	Na (1) - O (5)	2,347 (2)
Na (1) - O (3)	2,455 (2)	Na (1) - O (5')	2,509 (2)
Na (1) - O (4)	2,438 (2)	Na (1) - O (6)	2,382 (2)
O (1) - C (1)	1,251 (3)	C (1) - C (2)	1,503 (4)
O (2) - C (1)	1,253 (3)		

**Tableau 7b : Angles de liaison (°) pour NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O**

O (1) - Na (1) - O (3)	85,47 (5)	O (4) - Na (1) - O (5)	162,90 (7)
O (1) - Na (1) - O (4)	98,85 (6)	O (1) - Na (1) - O (6)	104,48 (8)
O (3) - Na (1) - O (4)	91,38 (7)	O (3) - Na (1) - O (6)	166,73 (7)
O (1) - Na (1) - O (5)	98,18 (7)	O (4) - Na (1) - O (6)	95,64 (7)
O (3) - Na (1) - O (5)	88,38 (7)	O (5) - Na (1) - O (6)	81,60 (7)
O (1) - C (1) - O (2)	123,7 (2)		
O (1) - C (1) - C (2)	118,7 (2)		
O (2) - C (1) - C (2)	117,6 (2)		

Tableau 8a : Distances interatomiques (Å) pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]

Mo (1) - O (10)	1,70 (2)	Mo (1) - O (12)	1,90 (1)
Mo (1) - O (13)	1,89 (1)	Mo (1) - O (1234)	2,35 (2)
Mo (2) - O (12)	1,93 (1)	Mo (2) - O (20)	1,68 (1)
Mo (2) - O (22)	1,95 (1)	Mo (2) - O (23)	1,95 (1)
Mo (2) - O (24)	1,88 (1)	Mo (2) - O (1234)	2,33 (1)
Mo (3) - O (13)	1,96 (1)	Mo (3) - O (23)	1,94 (1)
Mo (3) - O (30)	1,69 (1)	Mo (3) - O (33)	1,92 (1)
Mo (3) - O (34)	1,86 (1)	Mo (3) - O (1234)	2,34 (1)
Mo (4) - O (24)	1,94 (1)	Mo (4) - O (24)	1,94 (1)
Mo (4) - O (34)	1,98 (1)	Mo (4) - O (34)	1,98 (1)
Mo (4) - O (1234)	2,18 (2)	Mo (4) - N (1)	1,75 (2)
N (1) - N (2)	1,35 (3)	O (1) - N (3)	1,13 (5)
O (2) - N (3)	1,21 (5)	N (2) - C (1)	1,40 (4)
N (3) - C (4)	1,52 (1)	C (1) - C (2)	1,54 (5)
C (1) - C (6)	1,38 (5)	C (2) - C (3)	1,39 (4)
C (3) - C (4)	1,44 (5)	C (4) - C (5)	1,27 (5)
C (5) - C (6)	1,41 (6)	N (4) - C (21)	1,51 (3)
N (4) - C (25)	1,57 (3)	N (4) - C (29)	1,57 (3)
N (4) - C (33)	1,57 (3)	C (21) - C (22)	1,52 (3)
C (22) - C (23)	1,62 (4)	C (23) - C (24)	1,60 (5)
C (25) - C (26)	1,56 (3)	C (26) - C (27)	1,59 (4)
C (27) - C (28)	1,54 (6)	C (29) - C (30)	1,57 (3)
C (30) - C (31)	1,58 (4)	C (31) - C (32)	1,64 (5)
C (33) - C (34)	1,55 (3)	C (34) - C (35)	1,53 (1)
C (35) - C (36)	1,52 (1)	N (5) - C (40)	1,52 (1)
N (5) - C (41)	1,58 (6)	N (5) - C (42)	1,56 (4)

Tableau 8b : Angles de liaison (°) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]

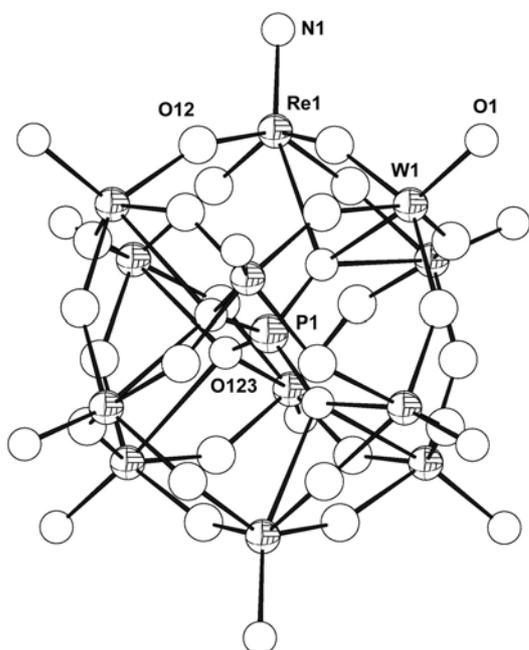
O(10) - Mo(1) - O(12)	102,3(6)	O(10) - Mo(1) - O(13)	103,8(6)
O(10) - Mo(1) - O(1234)	178,2(8)	O(12) - Mo(1) - O(12)	87,4(8)
O(12) - Mo(1) - O(13)	85,7(6)	O(12) - Mo(1) - O(13)	153,8(5)
O(13) - Mo(1) - O(13)'	89,4(8)	O(12) - Mo(1) - O(1234)	76,4(5)
O(13) - Mo(1) - O(1234)	77,4(5)	O(12) - Mo(2) - O(20)	103,8(7)
O(12) - Mo(2) - O(22)	87,1(7)	O(12) - Mo(2) - O(23)	86,0(6)
O(12) - Mo(2) - O(24)	152,7(6)	O(12) - Mo(2) - O(1234)	76,4(6)
O(20) - Mo(2) - O(22)	102,5(9)	O(20) - Mo(2) - O(23)	104,0(8)
O(22) - Mo(2) - O(23)	153,5(6)	O(20) - Mo(2) - O(24)	103,5(7)
O(22) - Mo(2) - O(24)	87,5(7)	O(23) - Mo(2) - O(24)	87,0(6)
O(20) - Mo(2) - O(1234)	179,2(8)	O(22) - Mo(2) - O(1234)	76,7(6)
O(23) - Mo(2) - O(1234)	76,8(5)	O(24) - Mo(2) - O(1234)	76,3(6)
O(13) - Mo(3) - O(23)	85,1(6)	O(13) - Mo(3) - O(30)	101,9(6)
O(13) - Mo(3) - O(33)	84,6(7)	O(13) - Mo(3) - O(34)	153,0(5)
O(13) - Mo(3) - O(1234)	76,4(5)	O(23) - Mo(3) - O(30)	103,4(8)
O(23) - Mo(3) - O(33)	152,8(6)	O(30) - Mo(3) - O(33)	103,4(8)
O(23) - Mo(3) - O(34)	88,3(6)	O(30) - Mo(3) - O(34)	105,1(7)
O(33) - Mo(3) - O(34)	89,5(7)	O(23) - Mo(3) - O(1234)	76,8(5)
O(30) - Mo(3) - O(1234)	178,3(7)	O(33) - Mo(3) - O(1234)	76,3(6)
O(34) - Mo(3) - O(1234)	76,6(6)	O(24) - Mo(4) - O(24)'	89,5(8)
O(24) - Mo(4) - O(34)	87,9(6)	O(24) - Mo(4) - O(34)	157,2(5)
O(24) - Mo(4) - O(1234)	78,9(5)	O(24) - Mo(4) - N(1)	103,2(6)
O(34) - Mo(4) - O(34)'	85,7(9)	O(34) - Mo(4) - O(1234)	78,3(5)
O(24) - Mo(4) - N(1)	103,2(6)	O(34) - Mo(4) - N(1)	99,4(6)
O(1234) - Mo(4) - N(1)	176,9(9)	Mo(1) - O(12) - Mo(2)	118,0(6)
Mo(1) - O(13) - Mo(3)	117,2(6)	Mo(2) - O(22) - Mo(2)'	116,2(10)
Mo(2) - O(23) - Mo(3)	116,4(6)	Mo(2) - O(24) - Mo(4)	114,0(6)
Mo(3) - O(33) - Mo(3)'	117,6(9)	Mo(3) - O(34) - Mo(4)	114,0(6)
Mo(1) - O(1234) - Mo(2)	89,2(5)	Mo(2) - O(1234) - Mo(2)'	90,3(6)
Mo(1) - O(1234) - Mo(3)	89,0(6)	Mo(2) - O(1234) - Mo(3)	90,03(6)
Mo(2) - O(1234) - Mo(3)	178,1(8)	Mo(3) - O(1234) - Mo(3)'	89,6(6)
Mo(1) - O(1234) - Mo(4)	180,0(9)	Mo(2) - O(1234) - Mo(4)	90,8(6)
Mo(3) - O(1234) - Mo(4)	91,0(5)	Mo(4) - N(1) - N(2)	175,2(20)
N(1) - N(2) - C(1)	108,9(25)	O(1) - N(3) - O(2)	132,6(39)
O(1) - N(3) - C(4)	119,6(10)	O(2) - N(3) - C(4)	107,8(39)
N(2) - C(1) - C(2)	106,5(29)	N(2) - C(1) - C(6)	134,2(36)
C(2) - C(1) - C(6)	119,4(34)	C(1) - C(2) - C(3)	107,7(33)
C(2) - C(3) - C(4)	128,1(36)	N(3) - C(4) - C(3)	114,1(25)
N(3) - C(4) - C(5)	123,0(41)	C(3) - C(4) - C(5)	123,0(39)
C(4) - C(5) - C(6)	114,9(46)	C(1) - C(6) - C(5)	126,9(43)
C(21) - N(4) - C(25)	111,8(16)	C(21) - N(4) - C(29)	106,9(17)
C(25) - N(4) - C(29)	111,6(16)	C(21) - N(4) - C(33)	111,5(16)
C(25) - N(4) - C(33)	102,4(17)	C(29) - N(4) - C(33)	112,8(16)
N(4) - C(21) - C(22)	112,6(18)	C(21) - C(22) - C(23)	104,7(22)
C(22) - C(23) - C(24)	106,2(29)	N(4) - C(25) - C(26)	111,6(19)
C(25) - C(26) - C(27)	101,8(21)	C(26) - C(27) - C(28)	107,1(32)
N(4) - C(29) - C(30)	109,9(19)	C(29) - C(30) - C(31)	101,2(23)
C(30) - C(31) - C(32)	108,0(27)	N(4) - C(33) - C(34)	111,5(18)
C(33) - C(34) - C(35)	104,3(22)	C(34) - C(35) - C(36)	109,4(24)
C(40) - N(5) - C(41)	105,0(38)	C(40) - N(5) - C(42)	106,7(22)
C(41) - N(5) - C(42)	113,2(21)	C(41) - N(5) - C(42)	113,7(20)
C(42) - N(5) - C(42)'	112,7(35)		

**Tableau 9a : Distances interatomiques (Å) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]**

W(1) - N(1)	1,78(7)	W(1) - O(1)	1,78(7)
W(1) - O(12)	1,849(15)	Re(1) - N(1)	1,78(7)
Re(1) - O(1)	1,78(7)	Re(1) - O(12)	1,849(15)
P(1) - O(123)	1,48(15)		

**Tableau 9b : Angles de liaison (°) pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]**

N(1) - W(1) - O(12)	109,0(16)	O(1) - W(1) - O(12)	109,0(16)
N(1) - W(1) - O(12)	109,0(16)	O(1) - W(1) - O(12)	109,0(16)
N(1) - W(1) - O(12)	109,0(16)	N(1) - Re(1) - O(12)	109,0(16)
O(1) - Re(1) - O(12)	109,0(16)	W(1) - O(12) - Re(1)	146,8(31)
P(1) - O(123) - O(123)	54,7(85)		

**Figure 9 : Vue CAMERON de la structure de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]<sup>4-</sup>**

Pour faciliter la représentation, un atome métallique porte le label Re1 et un autre W1. Dans la réalité, chaque atome métallique représente 1/12 de rhénium et 11/12 de tungstène. Un raisonnement analogue s'applique pour le ligand terminal directement lié à cet atome métallique.



## **E. Données cristallographiques complémentaires**

**Tableau 1c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>Na[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]**

Formule	P W <sub>11</sub> Mn N <sub>4</sub> O <sub>39</sub> Br C <sub>64</sub> H <sub>144</sub> Na				
Système cristallin	Cubique				
Groupe d'espace	I m 3				
a (Å)	17,723(6)	alpha	90		
b (Å)	17,723(6)	beta	90		
c (Å)	17,723(6)	gamma	90		
Volume	5567(2)				
Z	2				
Radiation	Mo K $\alpha$				
Longueur d'onde (Å)	0,710730				
Densité	2,27				
M (g.mol <sup>-1</sup> )	3805,01				
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	11,87				
Température (K) d'enregistrement	295				
Diffractomètre	Nonius KAPPACCD				
Nombre de réflexions enregistrées	5160				
Nombre de réflexions indépendantes	1179				
Theta min, max	1	27,48			
Hmin, Hmax	-11	23			
Kmin, Kmax	-17	18			
Lmin, Lmax	-19	17			
Affinement	Sur F				
Facteur R	0,1124	R = $\sum   F_0  -  F_c   / \sum  F_0 $			
Facteur Rw	0,1170	Rw* = $[\sum w ( F_0  -  F_c )^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$			
Correction d'absorption	Difabs				
Delta Rho min ( $\bar{e} / \text{Å}^3$ )	-4,63				
Delta Rho max ( $\bar{e} / \text{Å}^3$ )	2,61				
Nombre de réflexions utilisées	438				
Limite en sigma(I)	3,00				
Nombre de variables	16				
Qualité de l'affinement	1,081				

$w = w' [1 - (||F_0| - |F_c||) / 6\sigma(F_0)]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 0,654, 0,353 et 0,326 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_c(\text{max})$

**Tableau 1d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>Na[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mn<sup>III</sup>Br}]**

Atome	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
W(1)	0,000000 (7)	0,14105 (15)	0,14102 (15)	0,066 (1)	0,9167
Mn(1)	0,000000 (7)	0,14105 (15)	0,14102 (15)	0,066 (1)	0,0833
P(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,043 (11)	
Br(1)	-0,000000 (7)	0,213 (2)	0,212 (2)	0,153 (15)	0,0833
O(1)	-0,000000 (7)	0,213 (2)	0,212 (2)	0,153 (15)	0,9167
O(12)	0,071 (2)	0,071 (2)	0,177 (2)	0,127 (13)	

## Annexes

---

0 (123)    0,046 (3)    0,046 (3)    0,046 (3)    0,08 (3)    0,5000

**Tableau 2c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]**

Formule	P W <sub>11</sub> Mo N <sub>4</sub> O <sub>40</sub> C <sub>64</sub> H <sub>144</sub>		
Système cristallin	Cubique		
Groupe d'espace	I 2 3		
a (Å)	17,775(9)	alpha	90
b (Å)	17,775(9)	beta	90
c (Å)	17,775(9)	gamma	90
Volume	5616(4)		
Z	2		
Radiation	Mo K $\alpha$		
Longueur d'onde (Å)	0,710730		
Densité	2,22		
M (g.mol <sup>-1</sup> )	3759,11		
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	11,4		
Température (K) d'enregistrement	295		
Couleur	Noir		
Diffractomètre	Enraf-Nonius Cad-4		
Conditions d'enregistrement	(2 $\theta$ )/ $\omega$		
Nombre de réflexions enregistrées	2718		
Nombre de réflexions indépendantes	913		
Theta min, max	1 24,97		
Hmin, Hmax	0 21		
Kmin, Kmax	0 21		
Lmin, Lmax	0 21		
Affinement	Sur F		
Facteur R	0,0608	$R = \frac{\sum   F_0  -  F_c  }{\sum  F_0 }$	
Facteur Rw	0,0652	$Rw^* = \left[ \frac{\sum w ( F_0  -  F_c )^2}{\sum w F_0^2} \right]^{1/2}$	
Correction d'absorption	Difabs		
Delta Rho min ( $\bar{e}/\text{Å}^3$ )	-1,17		
Delta Rho max ( $\bar{e}/\text{Å}^3$ )	1,13		
Nombre de réflexions utilisées	241		
Limite en sigma(I)	3,00		
Nombre de variables	20		
Qualité de l'affinement	1,075		

$w = w' [1 - ((|F_0| - |F_c|) / 6\sigma(F_0))^2]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 11,3, -9,74 et 6,12 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_c(\max)$

**Tableau 2d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]**

Atome	x/a	y/b	z/c	U(éq)	U(iso)	Occ
W(1)	0,0077(3)	0,14119(17)	0,14092(17)	0,0577		0,9167
Mo(1)	0,0077(3)	0,14119(17)	0,14092(17)	0,0577		0,0833
P(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0506		
O(1)	-0,013(4)	0,210(2)	0,212(2)		0,074(17)	
O(12)	0,072(6)	0,178(6)	0,053(5)		0,13(5)	
O(13)	-0,067(4)	0,173(4)	0,074(4)		0,08(3)	
O(123)	-0,042(3)	0,042(3)	0,042(3)		0,09(4)	

**Tableau 2e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Mo<sup>V</sup>O}]**

Atome	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
W(1)	0,0577(9)	0,0577(9)	0,0577(9)	-0,0013(9)	-0,0013(9)	-0,0013(9)
Mo(1)	0,0577(9)	0,0577(9)	0,0577(9)	-0,0013(9)	-0,0013(9)	-0,0013(9)
P(1)	0,051(17)	0,051(17)	0,051(17)	0,0000	0,0000	0,0000

**Tableau 3c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]**

M (g.mol <sup>-1</sup> )	2792,10
a (Å)	25,075 (4)
b (Å)	25,075 (4)
c (Å)	15,348 (5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å <sup>3</sup> )	8357 (4)
Z	3
Système cristallin	Rhomboédrique
Groupe d'espace	R -3
Coefficient d'absorption linéaire μ (cm <sup>-1</sup> )	27,72
Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	3,33
Diffractomètre	MACH3 Enraf-Nonius
Radiation	MoKα (λ = 0,71069 Å)
Conditions d'enregistrement	ω/(2θ)
Largeur de balayage (°)	0,8 + 0,345 tgθ
Variations θ (°)	1-25
Température (K) d'enregistrement	295
Octants enregistrés	0,25 ; 0,25 ; -18,18
Nombre de réflexions enregistrées	3496
Nombre de réflexions indépendantes	3250
Nombre de réflexions utilisées	1908 (Fo) <sup>2</sup> > 3σ(Fo) <sup>2</sup>
R(int)	0,045
R = Σ   Fo   -   Fc    / Σ  Fo	0,0715
R <sub>w</sub> * = [Σw(  Fo   -   Fc  ) <sup>2</sup> / ΣwFo <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>	0,0695
Correction d'absorption	Difabs ( T <sub>min</sub> 0,52, T <sub>max</sub> 1,00 )
Paramètre d'extinction	1022,17
Qualité de l'affinement	0,889
Nombre de variables	87
Δρ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	-1,40
Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	1,23

$w = w' [1 - ((|Fo| - |Fc|) / 6\sigma(Fo))^2]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 4 coefficients 9,18, 7,07, 7,87 et 3,34 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_c(\max)$

Tableau 3d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]

Atome	x/a	y/b	z/c	U (ég)	Occ
Mo (1)	-0,14120 (3)	0,00010 (3)	0,00003 (5)	0,0704	
Mo (2)	-0,09413 (3)	-0,04699 (3)	-0,18834 (4)	0,0703	
P (1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0406	
O (10)	-0,2076 (3)	0,0008 (5)	-0,0002 (6)	0,1365	
O (12)	-0,1194 (4)	0,0144 (4)	0,1187 (5)	0,1233	
O (20)	-0,1393 (4)	-0,0696 (4)	-0,2765 (5)	0,1345	
O (23)	-0,1673 (5)	-0,0836 (4)	0,0201 (6)	0,1295	
O (21)	-0,1328 (5)	-0,0143 (4)	-0,1184 (5)	0,1223	
O (22)	-0,0350 (3)	-0,0692 (4)	-0,2156 (7)	0,1238	
O (1112)	-0,0656 (4)	-0,0321 (4)	-0,0327 (6)	0,0535	0,5000
O (1222)	0,0000	0,0000	-0,099 (1)	0,0557	0,5000

Tableau 3e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]

Atome	u (11)	u (22)	u (33)	u (23)	u (13)	u (12)
Mo (1)	0,0487 (4)	0,0881 (6)	0,0874 (6)	-0,0019 (4)	-0,0012 (3)	0,0439 (4)
Mo (2)	0,0708 (5)	0,0866 (5)	0,0493 (4)	-0,0117 (3)	-0,0233 (3)	0,0361 (4)
P (1)	0,0409 (11)	0,0409 (11)	0,0402 (19)	0,0000	0,0000	0,0204 (6)
O (10)	0,079 (4)	0,192 (8)	0,182 (8)	0,004 (6)	0,000 (5)	0,100 (5)
O (12)	0,099 (5)	0,133 (6)	0,087 (5)	0,019 (4)	-0,007 (4)	0,021 (4)
O (20)	0,158 (7)	0,157 (7)	0,090 (5)	-0,039 (5)	-0,081 (5)	0,080 (6)
O (23)	0,168 (7)	0,113 (6)	0,131 (7)	0,021 (5)	0,056 (6)	0,088 (6)
O (21)	0,188 (8)	0,124 (6)	0,089 (5)	0,019 (4)	0,021 (5)	0,103 (6)
O (22)	0,082 (4)	0,087 (5)	0,199 (9)	-0,021 (5)	-0,009 (5)	0,040 (4)
O (1112)	0,053 (5)	0,050 (5)	0,051 (5)	-0,000 (4)	-0,006 (4)	0,021 (4)
O (1222)	0,054 (5)	0,054 (5)	0,059 (9)	0,0000	0,0000	0,027 (3)

**Tableau 4c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{COPh})].(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$**

Formule	$\text{C}_{45} \text{H}_{39} \text{Cl}_6 \text{N}_2 \text{O} \text{P}_2 \text{Re}$		
Système cristallin	Triclinique		
Groupe d'espace	P -1		
a (Å)	12,484 (6)	alpha	103,66 (1)
b (Å)	12,616 (3)	beta	89,96 (3)
c (Å)	16,066 (2)	gamma	113,67 (3)
Volume	2239 (1)		
Z	2		
Radiation	Mo $K\alpha$		
Longueur d'onde (Å)	0,710690		
Densité	1,61		
M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1084,69		
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	31,80		
Température (K) d'enregistrement	295		
Taille (mm)	0,2 x 0,25 x 0,4		
Couleur	Vert		
Forme	Bâton		
Diffractomètre	Enraf-Nonius		
Conditions d'enregistrement	$(2\theta)/\omega$		
Nombre de réflexions enregistrées	8254		
Nombre de réflexions indépendantes	7856		
Rint	0,03		
Theta min, max	1	25,00	
Hmin, Hmax	0	14	
Kmin, Kmax	-14	13	
Lmin, Lmax	-19	19	
Décroissance des étalons	0,52		
Affinement	Sur F		
Facteur R	0,0398	$R = \frac{\sum   F_0  -  F_c  }{\sum  F_0 }$	
Facteur Rw	0,0470	$Rw^* = \left[ \frac{\sum w ( F_0  -  F_c )^2}{\sum w F_0^2} \right]^{1/2}$	
Correction d'absorption	Difabs		
Delta Rho min ( $\bar{e}/\text{Å}^3$ )	-0,77		
Delta Rho max ( $\bar{e}/\text{Å}^3$ )	1,03		
Nombre de réflexions utilisées	4874		
Limite en sigma(I)	3,00		
Nombre de variables	515		
Qualité de l'affinement	1,068		

$w = w' [1 - (||F_0| - |F_c||) / 6\sigma(F_0)]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 1,44, 0,029 et 1,04 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_0(\text{max})$

**Tableau 4d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Atome	x/a	y/b	z/c	U (éq)
Re (1)	0,11584 (3)	0,13300 (3)	0,24463 (2)	0,0301
O (1)	0,1679 (5)	0,1596 (5)	0,3779 (4)	0,0420
N (1)	0,2164 (6)	0,2858 (5)	0,2896 (4)	0,0396
N (2)	0,2694 (6)	0,3442 (6)	0,3627 (5)	0,0478
P (1)	0,27538 (18)	0,07262 (19)	0,20188 (13)	0,0354
P (2)	-0,05728 (18)	0,17148 (18)	0,28750 (13)	0,0355
Cl (1)	0,0669 (2)	0,1198 (2)	0,10101 (13)	0,0525
Cl (2)	0,00611 (18)	-0,06583 (18)	0,25381 (13)	0,0449
C (1)	0,2411 (7)	0,2678 (7)	0,4136 (5)	0,0430
C (2)	0,2822 (7)	0,3062 (8)	0,5049 (5)	0,0461
C (3)	0,3588 (8)	0,4287 (8)	0,5430 (6)	0,0571
C (4)	0,3960 (9)	0,4684 (9)	0,6271 (7)	0,0667
C (5)	0,3593 (11)	0,3885 (12)	0,6777 (6)	0,0772
C (6)	0,284 (1)	0,265 (1)	0,6420 (6)	0,0685
C (7)	0,2486 (8)	0,2279 (9)	0,5576 (6)	0,0554
C (11)	0,2300 (7)	-0,0791 (7)	0,1349 (5)	0,0390
C (12)	0,2565 (8)	-0,1660 (8)	0,1572 (6)	0,0488
C (13)	0,2203 (9)	-0,2777 (8)	0,1036 (6)	0,0569
C (14)	0,1573 (9)	-0,3068 (8)	0,0242 (6)	0,0576
C (15)	0,1312 (9)	-0,2217 (9)	0,0007 (6)	0,0615
C (16)	0,1688 (8)	-0,1071 (8)	0,0553 (6)	0,0516
C (21)	0,3864 (7)	0,1623 (8)	0,1432 (5)	0,0425
C (22)	0,4706 (8)	0,1245 (9)	0,1078 (6)	0,0570
C (23)	0,5593 (8)	0,195 (1)	0,0686 (7)	0,0662
C (24)	0,5619 (9)	0,302 (1)	0,0606 (7)	0,0724
C (25)	0,4804 (9)	0,3386 (9)	0,0940 (7)	0,0691
C (26)	0,3899 (8)	0,2695 (8)	0,1340 (6)	0,0536
C (31)	0,3616 (7)	0,0846 (7)	0,2988 (5)	0,0420
C (32)	0,4748 (8)	0,1744 (9)	0,3242 (6)	0,0550
C (33)	0,5324 (9)	0,1904 (9)	0,4041 (6)	0,0619
C (34)	0,4812 (11)	0,1159 (11)	0,4545 (7)	0,0691
C (35)	0,369 (1)	0,027 (1)	0,4294 (6)	0,0634
C (36)	0,3069 (7)	0,0104 (8)	0,3518 (5)	0,0469
C (41)	-0,0520 (7)	0,2045 (7)	0,4049 (5)	0,0387
C (42)	-0,018 (1)	0,3182 (9)	0,4555 (6)	0,0644
C (43)	-0,0024 (13)	0,341 (1)	0,5441 (7)	0,0815
C (44)	-0,024 (1)	0,249 (1)	0,5815 (6)	0,0676
C (45)	-0,0572 (8)	0,1346 (9)	0,5332 (6)	0,0539
C (46)	-0,0712 (7)	0,1120 (8)	0,4439 (5)	0,0448
C (51)	-0,2012 (7)	0,0532 (7)	0,2476 (5)	0,0415
C (52)	-0,2928 (8)	0,0208 (9)	0,2979 (6)	0,0582
C (53)	-0,4056 (8)	-0,0652 (11)	0,2582 (8)	0,0738
C (54)	-0,4233 (9)	-0,117 (1)	0,1705 (8)	0,0706
C (55)	-0,3333 (9)	-0,0827 (11)	0,1228 (7)	0,0746
C (56)	-0,2220 (8)	-0,0009 (9)	0,1592 (6)	0,0592
C (61)	-0,0712 (8)	0,2983 (8)	0,2601 (5)	0,0460
C (62)	0,0234 (8)	0,3840 (8)	0,2349 (6)	0,0551
C (63)	0,012 (1)	0,4795 (9)	0,2142 (7)	0,0680
C (64)	-0,0934 (11)	0,491 (1)	0,2182 (6)	0,0687
C (65)	-0,187 (1)	0,4044 (11)	0,2419 (9)	0,0804
C (66)	-0,1755 (9)	0,3103 (9)	0,2634 (8)	0,0686
C (100)	0,6325 (15)	0,3761 (13)	0,6579 (11)	0,1138
C (200)	-0,1797 (14)	0,7062 (12)	0,0521 (9)	0,1006
Cl (101)	0,6366 (4)	0,4201 (5)	0,7696 (3)	0,1402
Cl (102)	0,7244 (5)	0,3150 (6)	0,6245 (5)	0,2205
Cl (201)	-0,1919 (5)	0,5914 (4)	-0,0349 (3)	0,1354
Cl (202)	-0,2715 (6)	0,6589 (4)	0,1251 (3)	0,1613

Tableau 4d (suite) : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Atome	x/a	y/b	z/c	U(iso)
H(31)	0,3863	0,4863	0,5047	0,087(6)
H(41)	0,4498	0,5559	0,6535	0,087(6)
H(51)	0,3855	0,4186	0,7415	0,087(6)
H(61)	0,2585	0,2065	0,6798	0,087(6)
H(71)	0,1961	0,1401	0,5310	0,087(6)
H(121)	0,3032	-0,1457	0,2143	0,087(6)
H(131)	0,2395	-0,3405	0,1218	0,087(6)
H(141)	0,1313	-0,3899	-0,0159	0,087(6)
H(151)	0,0851	-0,2420	-0,0572	0,087(6)
H(161)	0,1509	-0,0434	0,0373	0,087(6)
H(221)	0,4668	0,0435	0,1117	0,087(6)
H(231)	0,6227	0,1676	0,0459	0,087(6)
H(241)	0,6244	0,3527	0,0296	0,087(6)
H(251)	0,4844	0,4196	0,0890	0,087(6)
H(261)	0,3279	0,2982	0,1574	0,087(6)
H(321)	0,5150	0,2282	0,2855	0,087(6)
H(331)	0,6132	0,2583	0,4241	0,087(6)
H(341)	0,5242	0,1252	0,5108	0,087(6)
H(351)	0,3314	-0,0291	0,4676	0,087(6)
H(361)	0,2237	-0,0538	0,3344	0,087(6)
H(421)	-0,0066	0,3861	0,4273	0,087(6)
H(431)	0,0271	0,4270	0,5813	0,087(6)
H(441)	-0,0154	0,2664	0,6464	0,087(6)
H(451)	-0,0713	0,0670	0,5614	0,087(6)
H(461)	-0,0956	0,0274	0,4069	0,087(6)
H(521)	-0,2789	0,0576	0,3629	0,087(6)
H(531)	-0,4737	-0,0877	0,2948	0,087(6)
H(541)	-0,5031	-0,1803	0,1421	0,087(6)
H(551)	-0,3481	-0,1166	0,0577	0,087(6)
H(561)	-0,1545	0,0187	0,1219	0,087(6)
H(621)	0,1018	0,3773	0,2323	0,087(6)
H(631)	0,0814	0,5424	0,1960	0,087(6)
H(641)	-0,1013	0,5608	0,2023	0,087(6)
H(651)	-0,2648	0,4115	0,2447	0,087(6)
H(661)	-0,2458	0,2467	0,2815	0,087(6)
H(1001)	0,6488	0,4480	0,6337	0,087(6)
H(1002)	0,5481	0,3159	0,6331	0,087(6)
H(2001)	-0,1960	0,7695	0,0322	0,087(6)
H(2002)	-0,0950	0,7474	0,0809	0,087(6)

**Tableau 4e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  
[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>COPh)] · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Atom	u (11)	u (22)	u (33)	u (23)	u (13)	u (12)
Re (1)	0,02969 (16)	0,03157 (17)	0,02961 (16)	0,00845 (11)	0,0036 (1)	0,013 (12)
O (1)	0,038 (3)	0,039 (3)	0,047 (3)	0,008 (3)	0,004 (2)	0,017 (3)
N (1)	0,038 (4)	0,027 (3)	0,052 (4)	0,012 (3)	0,010 (3)	0,011 (3)
N (2)	0,049 (4)	0,043 (4)	0,052 (4)	0,014 (4)	0,007 (3)	0,018 (3)
P (1)	0,0351 (11)	0,0380 (11)	0,0344 (11)	0,0097 (9)	0,0040 (8)	0,0163 (9)
P (2)	0,0356 (11)	0,0360 (11)	0,035 (1)	0,0087 (9)	0,0061 (8)	0,0152 (9)
Cl (1)	0,0582 (14)	0,0682 (15)	0,0398 (11)	0,016 (1)	0,005 (1)	0,0337 (12)
Cl (2)	0,0438 (11)	0,037 (1)	0,0489 (11)	0,0101 (9)	0,0063 (9)	0,0124 (9)
C (1)	0,039 (4)	0,037 (5)	0,044 (5)	-0,001 (4)	0,001 (4)	0,013 (4)
C (2)	0,040 (5)	0,050 (5)	0,046 (5)	0,008 (4)	0,005 (4)	0,018 (4)
C (3)	0,055 (6)	0,052 (5)	0,046 (5)	0,003 (4)	-0,007 (4)	0,009 (5)
C (4)	0,060 (6)	0,054 (6)	0,062 (6)	-0,002 (5)	-0,005 (5)	0,008 (5)
C (5)	0,091 (8)	0,105 (9)	0,029 (5)	-0,003 (5)	-0,012 (5)	0,044 (7)
C (6)	0,078 (7)	0,077 (7)	0,038 (5)	0,009 (5)	-0,001 (5)	0,023 (6)
C (7)	0,059 (6)	0,058 (6)	0,043 (5)	0,008 (4)	-0,003 (4)	0,021 (5)
C (11)	0,044 (4)	0,042 (4)	0,037 (4)	0,014 (3)	0,009 (3)	0,021 (4)
C (12)	0,049 (5)	0,047 (5)	0,051 (5)	0,017 (4)	0,005 (4)	0,018 (4)
C (13)	0,066 (6)	0,051 (6)	0,060 (6)	0,015 (5)	0,011 (5)	0,030 (5)
C (14)	0,065 (6)	0,048 (5)	0,055 (6)	-0,004 (4)	0,005 (5)	0,027 (5)
C (15)	0,067 (6)	0,059 (6)	0,051 (5)	-0,005 (5)	-0,012 (5)	0,029 (5)
C (16)	0,056 (5)	0,054 (5)	0,043 (5)	0,007 (4)	-0,008 (4)	0,023 (5)
C (21)	0,038 (4)	0,048 (5)	0,043 (4)	0,013 (4)	0,007 (4)	0,019 (4)
C (22)	0,052 (5)	0,058 (6)	0,058 (6)	0,012 (5)	0,013 (4)	0,021 (5)
C (23)	0,035 (5)	0,075 (7)	0,076 (7)	0,013 (6)	0,018 (5)	0,013 (5)
C (24)	0,050 (6)	0,075 (8)	0,082 (7)	0,029 (6)	0,029 (5)	0,011 (5)
C (25)	0,059 (6)	0,056 (6)	0,074 (7)	0,023 (5)	0,019 (5)	0,002 (5)
C (26)	0,050 (5)	0,056 (6)	0,053 (5)	0,019 (4)	0,014 (4)	0,018 (4)
C (31)	0,039 (4)	0,042 (5)	0,042 (4)	0,006 (4)	0,004 (3)	0,017 (4)
C (32)	0,044 (5)	0,054 (6)	0,057 (6)	0,006 (4)	-0,004 (4)	0,015 (4)
C (33)	0,069 (7)	0,052 (6)	0,060 (6)	0,003 (5)	-0,024 (5)	0,028 (5)
C (34)	0,083 (8)	0,075 (7)	0,052 (6)	-0,002 (5)	-0,020 (5)	0,047 (7)
C (35)	0,095 (8)	0,088 (8)	0,032 (5)	0,021 (5)	0,001 (5)	0,059 (7)
C (36)	0,047 (5)	0,055 (5)	0,050 (5)	0,016 (4)	0,004 (4)	0,031 (4)
C (41)	0,037 (4)	0,042 (5)	0,033 (4)	-0,000 (3)	0,006 (3)	0,017 (4)
C (42)	0,099 (8)	0,051 (6)	0,048 (5)	0,012 (4)	0,009 (5)	0,036 (6)
C (43)	0,127 (11)	0,060 (7)	0,048 (6)	-0,007 (5)	-0,003 (6)	0,041 (7)
C (44)	0,090 (8)	0,077 (7)	0,040 (5)	0,005 (5)	0,005 (5)	0,044 (6)
C (45)	0,052 (5)	0,065 (6)	0,045 (5)	0,020 (5)	0,017 (4)	0,021 (5)
C (46)	0,049 (5)	0,046 (5)	0,042 (5)	0,018 (4)	0,016 (4)	0,018 (4)
C (51)	0,036 (4)	0,042 (5)	0,046 (5)	0,004 (4)	-0,005 (3)	0,019 (4)
C (52)	0,041 (5)	0,070 (6)	0,058 (6)	0,014 (5)	0,011 (4)	0,018 (5)
C (53)	0,034 (5)	0,081 (8)	0,104 (9)	0,037 (7)	0,014 (5)	0,014 (5)
C (54)	0,040 (5)	0,066 (7)	0,085 (8)	0,001 (6)	-0,012 (5)	0,012 (5)
C (55)	0,037 (5)	0,085 (8)	0,075 (7)	0,002 (6)	-0,012 (5)	0,009 (5)
C (56)	0,048 (5)	0,059 (6)	0,060 (6)	0,007 (5)	0,004 (4)	0,016 (5)
C (61)	0,057 (5)	0,043 (5)	0,040 (4)	0,002 (4)	-0,002 (4)	0,028 (4)
C (62)	0,057 (6)	0,044 (5)	0,071 (6)	0,027 (5)	0,010 (5)	0,021 (5)
C (63)	0,074 (7)	0,049 (6)	0,085 (8)	0,026 (5)	0,003 (6)	0,025 (5)
C (64)	0,105 (9)	0,058 (6)	0,055 (6)	0,016 (5)	-0,003 (6)	0,044 (7)
C (65)	0,065 (7)	0,074 (8)	0,12 (1)	0,030 (7)	0,008 (7)	0,047 (7)
C (66)	0,047 (6)	0,064 (7)	0,113 (9)	0,035 (6)	0,018 (6)	0,033 (5)
C (100)	0,139 (13)	0,077 (9)	0,125 (12)	0,000 (8)	-0,02 (1)	0,058 (9)
C (200)	0,133 (12)	0,076 (9)	0,079 (8)	0,023 (7)	0,013 (8)	0,027 (8)
Cl (101)	0,130 (4)	0,173 (5)	0,134 (4)	0,063 (3)	-0,001 (3)	0,066 (3)
Cl (102)	0,150 (5)	0,200 (6)	0,256 (7)	-0,120 (6)	-0,108 (5)	0,116 (5)
Cl (201)	0,183 (5)	0,076 (2)	0,131 (3)	0,006 (2)	0,048 (3)	0,048 (3)
Cl (202)	0,223 (6)	0,108 (3)	0,129 (4)	0,046 (3)	0,090 (4)	0,035 (4)

**Tableau 5c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})].(\text{H}_2\text{O})_2$**

Formule	$\text{C}_{45} \text{H}_{42} \text{Cl}_2 \text{N}_3 \text{O}_3 \text{P}_2 \text{Re}$		
Système cristallin	Monoclinique		
Groupe d'espace	$P 2_1/c$		
a (Å)	12,094(4)	alpha	90
b (Å)	25,174(10)	beta	107,67 (3)
c (Å)	17,051(5)	gamma	90
Volume	4946 (3)		
Z	4		
Radiation	Mo $K\alpha$		
Longueur d'onde (Å)	0,710690		
Densité	1,33		
M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	991,90		
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	26,67		
Température (K) d'enregistrement	295		
Taille (mm)	0,2 x 0,3 x 0,4		
Couleur	Marron		
Forme	Parallélépipède		
Diffractomètre	Enraf-Nonius Mach-3		
Conditions d'enregistrement	$(2\theta)/\omega$		
Nombre de réflexions enregistrées	3769		
Nombre de réflexions indépendantes	3406		
Rint	0,05		
Theta min, max	1 18,00		
Hmin, Hmax	0 10		
Kmin, Kmax	0 21		
Lmin, Lmax	-14 14		
Coefficient d'extinction secondaire	96		
Décroissance des étalons	0,16		
Affinement	Sur F		
Facteur R	0,0533	$R = \sum   F_0  -  F_c   / \sum  F_0 $	
Racteur Rw	0,0575	$Rw^* = [ \sum w (  F_0  -  F_c  )^2 / \sum w F_0^2 ]^{1/2}$	
Correction d'absorption	Difabs		
Delta Rho min ( $\bar{e} / \text{Å}^3$ )	-0,48		
Delta Rho max ( $\bar{e} / \text{Å}^3$ )	1,32		
Nombre de réflexions utilisées	2074		
Limite en sigma(I)	3,00		
Nombre de variables	267		
Qualité de l'affinement	0,992		

$w = w' [1 - (||F_0| - |F_c||) / 6\sigma(F_0)]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 2,30, -0,495 et 1,91 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_c(\text{max})$

Tableau 5d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
 $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2\text{COPh})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

Atome	x/a	y/b	z/c	U (éq)	U (iso)
Re (1)	0,32593 (6)	0,18611 (3)	0,05120 (4)	0,0303	
Cl (1)	0,4803 (4)	0,13785 (17)	0,1507 (3)	0,0490	
Cl (2)	0,3857 (4)	0,14875 (19)	-0,0606 (3)	0,0457	
P (1)	0,4663 (4)	0,26069 (18)	0,0671 (3)	0,0346	
P (2)	0,1985 (4)	0,10693 (19)	0,0346 (3)	0,0362	
N (1)	0,2115 (14)	0,2223 (6)	-0,010 (1)	0,0392	
N (2)	0,1277 (14)	0,2473 (6)	-0,059 (1)	0,0433	
N (3)	0,2898 (12)	0,2128 (6)	0,1543 (9)	0,0476	
C (1)	0,0667 (16)	0,2831 (8)	-0,0246 (12)		0,052 (5)
C (2)	-0,0359 (15)	0,3054 (8)	-0,0840 (11)		0,052 (5)
C (3)	-0,079 (2)	0,353 (1)	-0,0625 (15)		0,087 (7)
C (4)	-0,177 (2)	0,3773 (11)	-0,1211 (17)		0,099 (8)
C (5)	-0,229 (2)	0,3512 (11)	-0,1942 (16)		0,093 (8)
C (6)	-0,187 (2)	0,305 (1)	-0,2137 (14)		0,085 (7)
C (7)	-0,0891 (17)	0,2840 (8)	-0,1576 (12)		0,057 (6)
C (8)	0,2678 (15)	0,2315 (8)	0,2079 (13)		0,047 (5)
C (9)	0,2348 (19)	0,2565 (9)	0,2720 (14)		0,078 (7)
C (11)	0,6158 (14)	0,2471 (7)	0,066 (1)		0,042 (5)
C (12)	0,6506 (15)	0,1995 (7)	0,047 (1)		0,045 (5)
C (13)	0,7650 (19)	0,192 (1)	0,0457 (13)		0,076 (6)
C (14)	0,8413 (16)	0,2322 (8)	0,0677 (11)		0,059 (6)
C (15)	0,8094 (18)	0,2795 (9)	0,0881 (13)		0,070 (6)
C (16)	0,6948 (17)	0,2874 (8)	0,0889 (12)		0,058 (6)
C (21)	0,4950 (14)	0,2984 (7)	0,161 (1)		0,042 (5)
C (22)	0,5415 (17)	0,2715 (8)	0,2342 (12)		0,061 (6)
C (23)	0,5704 (18)	0,2989 (8)	0,3094 (13)		0,071 (6)
C (24)	0,5589 (18)	0,3521 (9)	0,3138 (13)		0,072 (6)
C (25)	0,5167 (19)	0,381 (1)	0,2436 (14)		0,079 (7)
C (26)	0,4887 (19)	0,3533 (9)	0,1648 (14)		0,074 (7)
C (31)	0,4164 (13)	0,3081 (7)	-0,014 (1)		0,039 (5)
C (32)	0,4739 (17)	0,3153 (9)	-0,0736 (13)		0,070 (6)
C (33)	0,425 (2)	0,353 (1)	-0,1403 (14)		0,080 (7)
C (34)	0,329 (2)	0,380 (1)	-0,1445 (15)		0,087 (7)
C (35)	0,2754 (18)	0,3714 (9)	-0,0874 (14)		0,071 (6)
C (36)	0,3160 (17)	0,3371 (8)	-0,0214 (12)		0,056 (6)
C (41)	0,2561 (15)	0,0444 (7)	0,0127 (11)		0,044 (5)
C (42)	0,3657 (19)	0,0229 (9)	0,0729 (14)		0,078 (7)
C (43)	0,4065 (17)	-0,0248 (8)	0,0459 (13)		0,064 (6)
C (44)	0,3567 (18)	-0,0504 (9)	-0,0186 (14)		0,071 (6)
C (45)	0,254 (2)	-0,034 (1)	-0,0698 (15)		0,087 (7)
C (46)	0,2017 (18)	0,0136 (9)	-0,0558 (13)		0,068 (6)
C (51)	0,1409 (14)	0,0924 (7)	0,119 (1)		0,043 (5)
C (52)	0,1405 (16)	0,0427 (8)	0,1501 (12)		0,058 (6)
C (53)	0,0864 (18)	0,0320 (9)	0,2107 (13)		0,072 (7)
C (54)	0,0324 (19)	0,073 (1)	0,2378 (14)		0,085 (7)
C (55)	0,0317 (17)	0,1234 (9)	0,2088 (13)		0,066 (6)
C (56)	0,0838 (16)	0,1339 (8)	0,1468 (12)		0,054 (5)
C (61)	0,0673 (13)	0,1139 (6)	-0,053 (1)		0,033 (4)
C (62)	-0,0413 (16)	0,0996 (7)	-0,0469 (11)		0,052 (5)
C (63)	-0,1355 (16)	0,1051 (8)	-0,1173 (12)		0,060 (6)
C (64)	-0,124 (2)	0,1240 (9)	-0,1894 (14)		0,078 (7)
C (65)	-0,0184 (18)	0,1365 (8)	-0,1964 (13)		0,063 (6)
C (66)	0,0755 (17)	0,1305 (8)	-0,1265 (13)		0,058 (6)
O (1)	0,0953 (11)	0,2928 (5)	0,0501 (9)		0,068 (4)
O (100)	0,180 (2)	0,4019 (12)	0,1737 (18)		0,19 (1)
O (200)	0,309 (3)	0,4954 (13)	0,2312 (19)		0,216 (12)

**Tableau 5d (suite) : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**

Atome	x/a	y/b	z/c	U(iso)
H(31)	-0,0465	0,3682	-0,0053	0,129(14)
H(41)	-0,2079	0,4125	-0,1091	0,129(14)
H(51)	-0,2996	0,3680	-0,2339	0,129(14)
H(61)	-0,2295	0,2864	-0,2701	0,129(14)
H(71)	-0,0514	0,2504	-0,1721	0,129(14)
H(91)	0,2415	0,2330	0,3224	0,129(14)
H(92)	0,2889	0,2890	0,2962	0,129(14)
H(93)	0,1535	0,2717	0,2548	0,129(14)
H(121)	0,5915	0,1671	0,0315	0,129(14)
H(131)	0,7904	0,1549	0,0284	0,129(14)
H(141)	0,9240	0,2254	0,0690	0,129(14)
H(151)	0,8683	0,3107	0,1014	0,129(14)
H(161)	0,6724	0,3237	0,1093	0,129(14)
H(221)	0,5536	0,2321	0,2329	0,129(14)
H(231)	0,6057	0,2785	0,3632	0,129(14)
H(241)	0,5823	0,3692	0,3695	0,129(14)
H(251)	0,5015	0,4206	0,2451	0,129(14)
H(261)	0,4584	0,3748	0,1118	0,129(14)
H(321)	0,5480	0,2967	-0,0707	0,129(14)
H(331)	0,4593	0,3563	-0,1862	0,129(14)
H(341)	0,2926	0,4041	-0,1916	0,129(14)
H(351)	0,2014	0,3913	-0,0912	0,129(14)
H(361)	0,2744	0,3339	0,0218	0,129(14)
H(421)	0,4075	0,0423	0,1239	0,129(14)
H(431)	0,4821	-0,0382	0,0838	0,129(14)
H(441)	0,3962	-0,0845	-0,0303	0,129(14)
H(451)	0,2118	-0,0567	-0,1196	0,129(14)
H(461)	0,1271	0,0264	-0,0977	0,129(14)
H(521)	0,1807	0,0121	0,1279	0,129(14)
H(531)	0,0887	-0,0044	0,2353	0,129(14)
H(541)	-0,0119	0,0663	0,2783	0,129(14)
H(551)	-0,0046	0,1559	0,2304	0,129(14)
H(561)	0,0827	0,1717	0,1215	0,129(14)
H(621)	-0,0483	0,0865	0,0054	0,129(14)
H(631)	-0,2162	0,0950	-0,1144	0,129(14)
H(641)	-0,1965	0,1300	-0,2376	0,129(14)
H(651)	-0,0122	0,1479	-0,2498	0,129(14)
H(661)	0,1560	0,1426	-0,1304	0,129(14)

**Tableau 5e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  
[ReCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(N<sub>2</sub>COPh)] · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**

Atome	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
Re(1)	0,0305(5)	0,0309(6)	0,0296(6)	-0,0011(5)	0,0095(3)	0,0021(4)
Cl(1)	0,051(3)	0,045(3)	0,047(3)	0,002(2)	0,007(2)	0,007(2)
Cl(2)	0,048(3)	0,054(3)	0,039(3)	-0,005(2)	0,019(2)	0,000(2)
P(1)	0,035(3)	0,033(3)	0,035(3)	0,001(2)	0,010(2)	-0,000(2)
P(2)	0,034(3)	0,035(3)	0,040(3)	-0,006(2)	0,012(2)	-0,004(2)
N(1)	0,04(1)	0,030(9)	0,05(1)	0,003(9)	0,015(8)	0,000(9)
N(2)	0,032(9)	0,031(9)	0,065(11)	-0,010(9)	0,010(9)	-0,008(9)
N(3)	0,06(1)	0,04(1)	0,04(1)	-0,001(8)	0,012(8)	-0,001(8)

**Tableau 6c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$**

Formule	$\text{C}_{48} \text{H}_{40} \text{Cl}_3 \text{N}_2 \text{P}_2 \text{Re}$		
Système cristallin	Monoclinique		
Groupe d'espace	$\text{P } 2_1/c$		
a (Å)	18,137(3)	alpha	90
b (Å)	10,3014(8)	beta	104,30(1)
c (Å)	23,143(3)	gamma	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4190(1)		
Z	4		
Radiation	Mo K $\alpha$		
Longueur d'onde (Å)	0,710730		
Densité	1,58		
M (g.mol <sup>-1</sup> )	999,37		
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,21		
Température (K) d'enregistrement	295		
Taille (mm)	0,05 x 0,10 x 0,3		
Couleur	Marron		
Forme	Plaquette		
Diffractomètre	Enraf-Nonius KAPPA-CCD		
Conditions d'enregistrement	(2 $\theta$ )/ $\omega$		
Nombre de réflexions enregistrées	21847		
Nombre de réflexions indépendantes	8154		
Rint	0,09		
Theta min, max	1	27	
Hmin, Hmax	-17	22	
Kmin, Kmax	-12	12	
Lmin, Lmax	-25	29	
Coefficient d'extinction secondaire	16		
Affinement	Sur F		
Facteur R	0,0559	$R = \sum   F_0  -  F_c   / \sum  F_0 $	
Facteur Rw	0,0582	$Rw^* = [ \sum w ( F_0  -  F_c )^2 / \sum w F_0^2 ]^{1/2}$	
Correction d'absorption	Difabs		
Delta Rho min ( $\bar{e} / \text{Å}^3$ )	-1,43		
Delta Rho max ( $\bar{e} / \text{Å}^3$ )	1,02		
Nombre de réflexions utilisées	3591		
Limite en sigma(I)	3,00		
Nombres de variables	267		
Qualité de l'affinement	1,098		

$w = w' [1 - (||F_0| - |F_c||) / 6\sigma(F_0)]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 0,87, 0,518 et 0,661 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_c(\text{max})$

Tableau 6d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ 

Atome	x/a	y/b	z/c	U (ég)	U (iso)
Re (1)	0,74138 (2)	0,25892 (6)	0,12267 (2)	0,0224	
P (1)	0,62026 (17)	0,2362 (4)	0,15485 (17)	0,0416	
P (2)	0,85570 (17)	0,3014 (3)	0,08430 (14)	0,0247	
N (1)	0,7634 (5)	0,0950 (9)	0,1324 (6)	0,0317	
N (2)	0,7798 (6)	-0,0272 (11)	0,1319 (6)	0,0405	
Cl (1)	0,66650 (17)	0,2271 (4)	0,02225 (15)	0,0447	
Cl (2)	0,7132 (2)	0,4843 (3)	0,10460 (19)	0,0462	
Cl (3)	0,81169 (18)	0,3146 (3)	0,22333 (15)	0,0346	
C (11)	0,7759 (7)	-0,0892 (12)	0,0766 (6)		0,033 (3)
C (12)	0,707 (1)	-0,0907 (17)	0,0340 (8)		0,058 (4)
C (13)	0,7074 (12)	-0,144 (2)	-0,023 (1)		0,077 (6)
C (14)	0,7703 (12)	-0,197 (2)	-0,032 (1)		0,078 (6)
C (15)	0,836 (1)	-0,1981 (19)	0,0078 (9)		0,065 (5)
C (16)	0,8419 (8)	-0,1420 (14)	0,0650 (7)		0,045 (3)
C (21)	0,8031 (7)	-0,0970 (11)	0,1877 (6)		0,028 (3)
C (22)	0,8295 (8)	-0,0338 (13)	0,2408 (7)		0,039 (3)
C (23)	0,8479 (9)	-0,1018 (17)	0,2921 (8)		0,058 (4)
C (24)	0,8371 (9)	-0,2351 (19)	0,2925 (8)		0,064 (4)
C (25)	0,809 (1)	-0,2981 (18)	0,2386 (9)		0,060 (4)
C (26)	0,7912 (7)	-0,2327 (16)	0,1859 (7)		0,051 (3)
C (31)	0,590 (1)	0,0641 (17)	0,1450 (9)		0,056 (4)
C (32)	0,5387 (11)	0,026 (2)	0,0928 (9)		0,070 (5)
C (33)	0,5235 (13)	-0,108 (2)	0,0833 (12)		0,089 (7)
C (34)	0,5603 (17)	-0,185 (3)	0,1207 (15)		0,115 (9)
C (35)	0,6071 (14)	-0,167 (2)	0,1679 (13)		0,093 (7)
C (36)	0,6295 (13)	-0,027 (3)	0,1902 (11)		0,092 (7)
C (41)	0,5337 (8)	0,3205 (15)	0,1183 (7)		0,045 (4)
C (42)	0,4769 (13)	0,343 (2)	0,1488 (11)		0,088 (7)
C (43)	0,4089 (14)	0,406 (2)	0,1204 (12)		0,095 (7)
C (44)	0,3952 (12)	0,441 (2)	0,0629 (11)		0,079 (6)
C (45)	0,4451 (14)	0,416 (3)	0,0328 (12)		0,100 (8)
C (46)	0,5152 (14)	0,351 (2)	0,0600 (12)		0,097 (7)
C (51)	0,6254 (8)	0,2863 (14)	0,2308 (7)		0,046 (4)
C (52)	0,6479 (12)	0,408 (2)	0,245 (1)		0,077 (6)
C (53)	0,6468 (14)	0,468 (3)	0,2990 (12)		0,096 (7)
C (54)	0,6184 (14)	0,383 (3)	0,3372 (13)		0,102 (8)
C (55)	0,5996 (12)	0,274 (2)	0,3291 (11)		0,090 (6)
C (56)	0,5985 (11)	0,207 (2)	0,272 (1)		0,075 (5)
C (61)	0,9303 (7)	0,1761 (12)	0,1038 (6)		0,028 (3)
C (62)	0,9447 (7)	0,1218 (13)	0,1593 (6)		0,034 (3)
C (63)	1,0034 (8)	0,0325 (15)	0,1781 (7)		0,046 (3)
C (64)	1,0479 (8)	-0,0030 (14)	0,1395 (7)		0,043 (3)
C (65)	1,0321 (8)	0,0511 (14)	0,0829 (7)		0,041 (3)
C (66)	0,9759 (7)	0,1411 (13)	0,0648 (7)		0,039 (3)
C (71)	0,8308 (7)	0,3116 (13)	0,0042 (6)		0,035 (3)
C (72)	0,8225 (8)	0,1983 (15)	-0,0304 (7)		0,044 (3)
C (73)	0,7995 (11)	0,2076 (19)	-0,093 (1)		0,070 (5)
C (74)	0,7808 (12)	0,322 (2)	-0,120 (1)		0,071 (5)
C (75)	0,785 (1)	0,4300 (19)	-0,0883 (9)		0,062 (5)
C (76)	0,8098 (7)	0,4247 (13)	-0,0248 (6)		0,037 (3)
C (81)	0,9135 (7)	0,4464 (12)	0,1043 (6)		0,031 (3)
C (82)	0,9086 (7)	0,5247 (13)	0,1524 (7)		0,038 (3)
C (83)	0,9587 (9)	0,6242 (16)	0,1712 (8)		0,050 (4)
C (84)	1,0123 (8)	0,6535 (14)	0,1382 (7)		0,045 (3)
C (85)	1,0162 (8)	0,5808 (14)	0,0906 (7)		0,045 (3)
C (86)	0,9674 (7)	0,4771 (13)	0,0735 (6)		0,035 (3)

**Tableau 6d (suite) : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
[Re<sup>V</sup>(N<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
H(121)	0,6597	-0,0533	0,0421	0,100(11)
H(131)	0,6580	-0,1406	-0,0552	0,100(11)
H(141)	0,7668	-0,2358	-0,0720	0,100(11)
H(151)	0,8805	-0,2420	-0,0006	0,100(11)
H(161)	0,8919	-0,1375	0,0957	0,100(11)
H(221)	0,8370	0,0606	0,2400	0,100(11)
H(231)	0,8703	-0,0559	0,3305	0,100(11)
H(241)	0,8496	-0,2854	0,3308	0,100(11)
H(251)	0,8034	-0,3939	0,2393	0,100(11)
H(261)	0,7693	-0,2768	0,1463	0,100(11)
H(321)	0,5129	0,0897	0,0625	0,100(11)
H(331)	0,4872	-0,1433	0,0460	0,100(11)
H(341)	0,5518	-0,2839	0,1103	0,100(11)
H(351)	0,6328	-0,2432	0,1954	0,100(11)
H(361)	0,6652	-0,0074	0,2286	0,100(11)
H(421)	0,4811	0,3113	0,1890	0,100(11)
H(431)	0,3703	0,4352	0,1404	0,100(11)
H(441)	0,3475	0,4906	0,0434	0,100(11)
H(451)	0,4345	0,4369	-0,0089	0,100(11)
H(461)	0,5495	0,3309	0,0347	0,100(11)
H(521)	0,6701	0,4608	0,2170	0,100(11)
H(531)	0,6645	0,5624	0,3118	0,100(11)
H(541)	0,6140	0,4301	0,3748	0,100(11)
H(551)	0,5798	0,2323	0,3615	0,100(11)
H(561)	0,5823	0,1137	0,2652	0,100(11)
H(621)	0,9133	0,1442	0,1869	0,100(11)
H(631)	1,0123	-0,0064	0,2187	0,100(11)
H(641)	1,0912	-0,0643	0,1535	0,100(11)
H(651)	1,0629	0,0221	0,0548	0,100(11)
H(661)	0,9676	0,1802	0,0249	0,100(11)
H(721)	0,8309	0,1109	-0,0104	0,100(11)
H(731)	0,7980	0,1262	-0,1188	0,100(11)
H(741)	0,7633	0,3244	-0,1641	0,100(11)
H(751)	0,7710	0,5143	-0,1104	0,100(11)
H(761)	0,8114	0,5090	-0,0020	0,100(11)
H(821)	0,8694	0,5085	0,1743	0,100(11)
H(831)	0,9582	0,6750	0,2080	0,100(11)
H(841)	1,0481	0,7290	0,1519	0,100(11)
H(851)	1,0545	0,6036	0,0670	0,100(11)
H(861)	0,9699	0,4244	0,0379	0,100(11)

**Tableau 6e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  
[Re<sup>V</sup>(N<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

Atom	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
Re(1)	0,0221(2)	0,0219(3)	0,0230(2)	0,0004(3)	0,00539(13)	0,0036(3)
P(1)	0,0332(15)	0,042(2)	0,052(2)	0,010(2)	0,0169(13)	0,009(2)
P(2)	0,0294(16)	0,0236(15)	0,0206(16)	-0,0018(12)	0,0054(12)	0,0018(11)
N(1)	0,024(5)	0,018(5)	0,054(7)	-0,004(5)	0,013(5)	-0,007(4)
N(2)	0,043(7)	0,030(6)	0,049(8)	-0,012(6)	0,013(6)	-0,004(5)
Cl(1)	0,0283(14)	0,063(3)	0,0374(17)	0,0011(19)	-0,0026(11)	-0,0053(16)
Cl(2)	0,047(2)	0,037(2)	0,055(3)	0,0062(18)	0,0115(16)	0,0100(15)
Cl(3)	0,0424(18)	0,0341(17)	0,0273(18)	-0,0036(14)	0,0088(13)	-0,0026(13)

**Tableau 7c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour  
NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O**

Formule	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Na O <sub>5</sub>		
Système cristallin	Monoclinique		
Groupe d'espace	C 2/c		
a (Å)	12,336(3)	alpha	90
b (Å)	10,436(3)	beta	111,75(3)
c (Å)	10,409(4)	gamma	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1244,7(7)		
Z	8		
Radiation	Mo Kα		
Longueur d'onde (Å)	0,710690		
Densité	1,45		
M (g.mol <sup>-1</sup> )	136,08		
μ (cm <sup>-1</sup> )	1,97		
Température (K) d'enregistrement	295		
Taille (mm)	0,20 x 0,20 x 0,45		
Couleur	Incolore		
Forme	Bâton		
Diffractomètre	Enraf-Nonius Cad-4		
Conditions d'enregistrement	(2θ)/ω		
Nombres de réflexions enregistrées	1354		
Nombres de réflexions indépendantes	1219		
Rint	0,02		
Theta min, max	1	26,00	
Hmin, Hmax	0	15	
Kmin, Kmax	0	12	
Lmin, Lmax	-12	11	
Coefficient d'extinction secondaire	824		
Décroissance des étalons	0,02		
Affinement	sur F		
Facteur R	0,0651	R=Σ   F <sub>0</sub>  - F <sub>c</sub>    / Σ  F <sub>0</sub>	
Facteur Rw	0,0736	Rw* = [ Σ w ( F <sub>0</sub>  - F <sub>c</sub>   ) <sup>2</sup> / Σw F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>	
Delta Rho min (ē / Å <sup>3</sup> )	-0,38		
Delta Rho max (ē / Å <sup>3</sup> )	0,38		
Correction d'absorption	Difabs		
Nombre de réflexions utilisées	922		
Limite en sigma(I)	3,00		
Nombre de variables	76		
Qualité de l'affinement	1,024		

$w = w' [1 - ((|F_0| - |F_c|) / 6\sigma(F_0))^2]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 3,35, 1,42 et 2,48 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_0(\max)$

**Tableau 7d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 3 H<sub>2</sub>O**

Atom	x/a	y/b	z/c	U (ég)
Na (1)	0,91199 (9)	0,07123 (9)	0,5788 (1)	0,0286
O (1)	0,73776 (16)	0,03365 (18)	0,62697 (19)	0,0317
O (2)	0,66371 (18)	-0,15342 (19)	0,6506 (2)	0,0409
O (3)	1,0000	-0,0977 (3)	0,7500	0,0348
O (4)	1,0000	0,2378 (3)	0,7500	0,0359
O (5)	0,88005 (17)	-0,08289 (17)	0,40438 (19)	0,0315
O (6)	0,85078 (17)	0,21140 (19)	0,3844 (2)	0,0390
C (1)	0,67446 (19)	-0,0618 (2)	0,5785 (2)	0,0246
C (2)	0,6064 (3)	-0,0676 (3)	0,4252 (3)	0,0471
Atom	x/a	y/b	z/c	U (iso)
H (21)	0,5600	-0,1485	0,4017	0,088 (6)
H (22)	0,6612	-0,0644	0,3746	0,088 (6)
H (23)	0,5519	0,0077	0,3968	0,088 (6)
H (31)	1,0465	-0,1469	0,7212	0,088 (6)
H (41)	1,0497	0,2934	0,7312	0,088 (6)
H (51)	0,8343	-0,0653	0,3097	0,088 (6)
H (52)	0,8685	-0,1684	0,4134	0,088 (6)
H (61)	0,8290	0,2828	0,4028	0,088 (6)
H (62)	0,7950	0,1734	0,3009	0,088 (6)

**Tableau 7e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 3 H<sub>2</sub>O**

Atom	u (11)	u (22)	u (33)	u (23)	u (13)	u (12)
Na (1)	0,0332 (6)	0,0291 (6)	0,0256 (6)	-0,0020 (4)	0,0133 (4)	-0,0022 (4)
O (1)	0,035 (1)	0,0274 (9)	0,034 (1)	-0,0023 (7)	0,0144 (7)	-0,0050 (8)
O (2)	0,0462 (12)	0,0336 (12)	0,0403 (12)	0,0090 (8)	0,0128 (9)	-0,0092 (8)
O (3)	0,0414 (14)	0,0315 (13)	0,0367 (15)	0,0000	0,0205 (11)	0,0000
O (4)	0,0477 (15)	0,0275 (13)	0,0411 (15)	0,0000	0,0265 (12)	0,0000
O (5)	0,038 (1)	0,027 (1)	0,030 (1)	-0,0039 (7)	0,0128 (7)	-0,0020 (7)
O (6)	0,0444 (11)	0,0307 (11)	0,038 (1)	0,0019 (8)	0,0107 (8)	0,0044 (8)
C (1)	0,0227 (11)	0,0259 (13)	0,0265 (12)	0,0014 (9)	0,0106 (9)	-0,0004 (9)
C (2)	0,0469 (16)	0,061 (2)	0,0273 (14)	0,0003 (13)	0,0064 (12)	-0,0116 (14)

**Tableau 8c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]**

M (g.mol <sup>-1</sup> )	1740
a (Å)	16,953 (7)
b (Å)	17,913 (5)
c (Å)	23,943 (7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	7271 (4)
Z	4
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P m c n
Coefficient d'absorption linéaire μ (cm <sup>-1</sup> )	10,41
Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,525
Diffractomètre	CAD4 Enraf-Nonius
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Conditions d'enregistrement	ω/(2θ)
Largeur de balayage (°)	0,8 + 0,345 tgθ
Variations θ (°)	1-25
Température (K) d'enregistrement	295
Octants enregistrés	0,20 ; 0,22 ; 0,29
Nombre de réflexions enregistrées	7819
Nombre de réflexions indépendantes	7380
Nombre de réflexions utilisées	2044 (Fo) <sup>2</sup> > 3σ(Fo) <sup>2</sup>
Décroissance des étalons %	< 1
R = Σ   Fo   -   Fc    / Σ  Fo	0,0751
R <sub>w</sub> = [Σw(  Fo   -   Fc  ) <sup>2</sup> / ΣwFo <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>	0,0878
Correction d'absorption	Difabs ( T <sub>min</sub> = 0,93, T <sub>max</sub> = 1,00 )
Paramètre d'extinction	247,8
Qualité de l'affinement	1,030
Nombre de variables	233
Δρ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	-0,76
Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	1,39

$w = w' [1 - (||Fo| - |Fc||) / 6\sigma(Fo)]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 11,1, -1,05 et 9,16 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_c(\max)$

**Tableau 8d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{MoN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2\}]$**

Atome	x/a	y/b	z/c	U(éq)
Mo (1)	0,2500	0,7188 (3)	0,3011 (2)	0,0420
Mo (2)	0,3473 (3)	0,8760 (2)	0,3170 (2)	0,0506
Mo (3)	0,3474 (3)	0,7901 (2)	0,1951 (2)	0,0566
Mo (4)	0,2500	0,9428 (4)	0,2136 (3)	0,0570
O (10)	0,2500	0,636 (3)	0,335 (2)	0,0705
O (12)	0,326 (2)	0,775 (2)	0,341 (1)	0,0747
O (13)	0,329 (2)	0,706 (2)	0,246 (1)	0,0698
O (20)	0,416 (3)	0,906 (3)	0,363 (2)	0,0968
O (22)	0,2500	0,902 (3)	0,355 (2)	0,0802
O (23)	0,408 (2)	0,831 (2)	0,255 (2)	0,0762
O (24)	0,330 (2)	0,958 (2)	0,270 (1)	0,0717
O (30)	0,418 (2)	0,756 (2)	0,154 (2)	0,0676
O (33)	0,2500	0,758 (3)	0,161 (2)	0,0754
O (34)	0,331 (2)	0,888 (2)	0,170 (2)	0,0710
O (1234)	0,2500	0,836 (3)	0,256 (2)	0,0565
N (1)	0,2500	1,028 (3)	0,176 (3)	0,07 (2)
O (1)	0,2500	1,157 (8)	-0,105 (4)	0,21 (5)
O (2)	0,2500	1,037 (7)	-0,114 (5)	0,22 (5)
N (2)	0,2500	1,095 (4)	0,151 (3)	0,09 (2)
N (3)	0,2500	1,098 (6)	-0,086 (4)	0,15 (4)
C (1)	0,2500	1,085 (6)	0,091 (4)	0,08 (3)
C (2)	0,2500	1,161 (6)	0,065 (5)	0,11 (3)
C (3)	0,2500	1,150 (6)	0,011 (5)	0,11 (3)
C (4)	0,2500	1,088 (6)	-0,023 (4)	0,11 (3)
C (5)	0,2500	1,024 (8)	0,002 (6)	0,15 (5)
C (6)	0,2500	1,025 (8)	0,059 (6)	0,13 (5)
N (4)	0,499 (3)	0,081 (3)	0,182 (2)	0,09 (1)
C (21)	0,572 (4)	0,053 (3)	0,215 (3)	0,08 (2)
C (22)	0,553 (5)	-0,012 (4)	0,255 (3)	0,11 (3)
C (23)	0,635 (6)	-0,039 (5)	0,276 (4)	0,15 (3)
C (24)	0,615 (7)	-0,107 (7)	0,318 (5)	0,19 (4)
C (25)	0,432 (4)	0,101 (4)	0,221 (3)	0,09 (2)
C (26)	0,456 (4)	0,167 (4)	0,261 (3)	0,11 (2)
C (27)	0,369 (6)	0,185 (5)	0,293 (4)	0,16 (3)
C (28)	0,38 (1)	0,26 (1)	0,335 (8)	0,40 (8)
C (29)	0,525 (4)	0,150 (3)	0,146 (3)	0,08 (2)
C (30)	0,451 (5)	0,188 (5)	0,123 (3)	0,11 (3)
C (31)	0,498 (6)	0,254 (6)	0,092 (4)	0,19 (4)
C (32)	0,418 (7)	0,298 (7)	0,054 (5)	0,23 (5)
C (33)	0,460 (4)	0,015 (4)	0,147 (3)	0,09 (2)
C (34)	0,522 (4)	-0,016 (4)	0,105 (3)	0,13 (2)
C (35)	0,481 (5)	-0,079 (4)	0,073 (4)	0,16 (3)
C (36)	0,534 (6)	-0,129 (5)	0,038 (4)	0,17 (4)
N (5)	0,2500	0,617 (2)	0,024 (1)	0,13 (1)
C (40)	0,2500	0,549 (3)	-0,021 (2)	0,17 (2)
C (41)	0,2500	0,690 (3)	-0,013 (2)	0,15 (2)
C (42)	0,326 (2)	0,607 (2)	0,059 (1)	0,15 (1)

**Tableau 8e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{MoN<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>pNO<sub>2</sub>}]**

Atome	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
Mo(1)	0,044(3)	0,039(3)	0,046(4)	0,012(3)	0,0000	0,0000
Mo(2)	0,054(3)	0,056(3)	0,053(3)	0,010(2)	-0,021(2)	-0,009(2)
Mo(3)	0,060(3)	0,062(3)	0,057(3)	0,010(2)	0,018(3)	0,015(2)
Mo(4)	0,051(4)	0,058(4)	0,066(5)	0,013(4)	0,0000	0,0000
O(10)	0,06(5)	0,06(4)	0,11(4)	0,03(3)	0,0000	0,0000
O(12)	0,09(3)	0,07(2)	0,07(3)	0,02(2)	-0,00(2)	-0,00(2)
O(13)	0,08(3)	0,08(2)	0,07(2)	-0,01(2)	0,01(2)	0,03(2)
O(20)	0,14(4)	0,10(3)	0,17(5)	0,00(3)	-0,12(4)	-0,03(3)
O(22)	0,11(4)	0,06(4)	0,09(4)	-0,02(3)	0,0000	0,0000
O(23)	0,06(2)	0,09(3)	0,10(3)	0,02(2)	-0,01(2)	0,02(3)
O(24)	0,07(3)	0,08(3)	0,08(3)	0,02(2)	-0,03(2)	-0,01(2)
O(30)	0,10(3)	0,09(3)	0,13(4)	0,00(2)	0,09(3)	0,03(2)
O(33)	0,08(3)	0,07(4)	0,08(4)	-0,00(3)	0,0000	0,0000
O(34)	0,08(2)	0,07(3)	0,10(3)	0,04(2)	0,01(2)	0,02(2)
O(1234)	0,05(3)	0,06(3)	0,06(3)	0,02(3)	0,0000	0,0000

**Tableau 9c : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour [(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]**

Formule	P W <sub>11</sub> Re N <sub>5</sub> O <sub>39</sub> C <sub>64</sub> H <sub>144</sub>		
Système cristallin	Cubique		
Groupe d'espace	I m 3 m		
a (Å)	17,774(8)	alpha	90
b (Å)	17,774(8)	beta	90
c (Å)	17,774(8)	gamma	90
Volume	5615(4)		
Z	2		
Radiation	Mo K $\alpha$		
Longueur d'onde (Å)	0,710730		
Densité	2,28		
M (g.mol <sup>-1</sup> )	3847,39		
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	12,37		
Température (K) d'enregistrement	295		
Taille (mm)	0,25 x 0,45 x 0,50		
Couleur	Noir		
Forme	Bloc		
Diffractomètre	Enraf-Nonius Mach-3		
Conditions d'enregistrement	(2 $\theta$ )/ $\omega$		
Nombre de réflexions enregistrées	2708		
Nombre de réflexions indépendantes	522		
Rint	0,16		
Theta min, max	1	24,98	
Hmin, Hmax	0	21	
Kmin, Kmax	0	21	
Lmin, Lmax	0	21	
Décroissance des étalons	0,69		
Affinement	Sur F		
Facteur R	0,0891	$R = \frac{\sum   F_0  -  F_c  }{\sum  F_0 }$	
Facteur Rw	0,1024	$Rw^* = \left[ \frac{\sum w ( F_0  -  F_c )^2}{\sum w F_0^2} \right]^{1/2}$	
Correction d'absorption	Difabs		
Delta Rho min ( $\bar{e}$ / Å <sup>3</sup> )	-2,53		
Delta Rho max ( $\bar{e}$ / Å <sup>3</sup> )	2,10		
Nombre de réflexions utilisées	173		
Limite en sigma(I)	3,00		
Nombre de variables	15		
Qualité de l'affinement	1,031		

$w = w' [1 - ((|F_0| - |F_c|) / 6\sigma(F_0))^2]^2$  avec  $w' = 1 / \sum_r A_r T_r(X)$  avec 3 coefficients 19,6, -15,7 et 12,7 pour une série de Chebyshev, pour laquelle  $X = F_c / F_0(\max)$

**Tableau 9d : Coordonnées atomiques fractionnaires pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]**

Atome	x/a	y/b	z/c	U(éq)	U(iso)	Occ
W(1)	0,14099(16)	-0,000000(7)	0,14099(16)	0,0588		0,9167
Re(1)	0,14099(16)	-0,000000(7)	0,14099(16)	0,0588		0,0833
P(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0701		
N(1)	0,212(3)	-0,000000(7)	0,212(3)		0,08(2)	0,0833
O(1)	0,212(3)	-0,000000(7)	0,212(3)		0,08(2)	0,9167
O(12)	0,065(2)	-0,065(2)	0,169(3)		0,102(18)	
O(123)	0,048(5)	-0,048(5)	0,048(5)		0,07(5)	0,5000

**Tableau 9e : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  
[(n-Bu)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{Re<sup>VI</sup>N}]**

Atome	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
W(1)	0,058827(5)	0,058827(5)	0,058827(5)	-0,000000(5)	-0,000000(5)	-0,000000(5)
Re(1)	0,058827(5)	0,058827(5)	0,058827(5)	-0,000000(5)	-0,000000(5)	-0,000000(5)
P(1)	0,07(3)	0,07(3)	0,07(3)	0,0000	0,0000	0,0000

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W. G. Kofron, L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1879.
- [2] R. Contant, *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 568.
- [3] M. Fournier, communication personnelle.
- [4] E. Radkov, R. H. Beer, *Polyhedron*, **1995**, 14, n°15-16, 2139.
- [5] C. Sanchez, J. Livage, J.-P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3149.
- [6] P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, **1969**, Masson, Paris, 92.
- [7] N. H. Hur, W. G. Klemperer, R. C. Wang, *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 78.
- [8] *Multinuclear NMR*, **1987**, J. Mason Ed., Plenum Press, New York.
- [9] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, **1983**, A 39, 158.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for Crystal Structure Determinations, University of Göttingen, **1986**.
- [11] D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, CRYSTALS issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, U.K., **1996**.
- [12] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Cryst.*, **1979**, A35, 698.
- [13] D. J. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, U.K., **1996**.
- [14] R. E. March, R. I. Hughes, *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, **1989**, Wiley, New York.

## **Publications et Communications**

# Communication courte suivie d'une communication par affiche Concord Gecom 2002

## Polyoxométallates à Structure de Keggin : Liaisons Multiples

### Rhénium-Azote

Céline Dablemont<sup>1</sup>, Anna Proust<sup>1</sup>, Eric A. Maatta<sup>2</sup>, Pierre Gouzerh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Bâtiment F Case 42

4, place Jussieu

75 252 Paris Cedex 05

e-mail: [proust@ccr.jussieu.fr](mailto:proust@ccr.jussieu.fr)

<sup>2</sup> Department of Chemistry

Kansas State University

111, Willard Hall

Manhattan, KS 66506-3701

**Mots Clés :** clusters, matériaux moléculaires, rhénium, tungstène.

Nous sommes intéressés par la fonctionnalisation des polyoxométallates<sup>1</sup>. La chimie du rhénium est particulièrement attrayante à cause de sa grande diversité et de la stabilité des liaisons multiples rhénium-azote. Cependant, nous avons montré que la réaction entre  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  et  $[\text{Re}^{\text{V}}(=\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  conduit à un mélange des espèces  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}(=\text{NAr})\}]$  et  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]$ . Une autre voie d'accès aux dérivés imido consiste en l'alkylation de dérivés nitrilo. Nous avons ainsi synthétisé et caractérisé l'espèce  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]$  **1**. Nous montrerons différentes voies d'accès à **1**, ainsi que ses caractérisations. Enfin, nous examinerons quelques études de la réactivité de ce composé.

---

<sup>1</sup> Du, Y., Rheingold, A.L., Maatta, E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 345

Proust, A., Thouvenot, R., Chaussade, M., Robert, F., Gouzerh, P., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *224*, 81

Proust, A., Taunier, S., Artéro, V., Robert, F., Thouvenot, R., Gouzerh, P., *Chem. Commun.*, **1996**, 2195

Strong, J.B., Yap, G.P.A., Ostrander, R., Liable-Sands, L.M., Rheingold, A.L., Thouvenot, R., Gouzerh, P., Maatta, E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 639

# Communication par affiche

## Joint Meeting of Groupe d'Etudes en Résonance Magnétique Nucléaire and of Nuclear Magnetic Resonance Discussion Group 2002

### A Multinuclear NMR Investigation of Nitrogen Derivatives of Polyoxometalates

Céline Dablemont,<sup>a</sup> Pierre Gouzerh,<sup>a</sup> Chris Hamaker,<sup>b</sup> Haidoo Kwen,<sup>b</sup> Eric A. Maatta,<sup>b</sup> Anna Proust,<sup>a</sup> René Thouvenot<sup>a</sup>

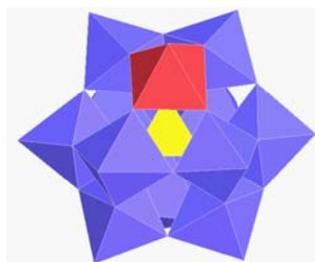
<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, UMR CNRS 7071, , Case courrier 42  
Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

<sup>b</sup> Department of Chemistry, 111 Willard Hall, Kansas State University, Manhattan, KS 66506-3701  
e-mail: [rth@ccr.jussieu.fr](mailto:rth@ccr.jussieu.fr)

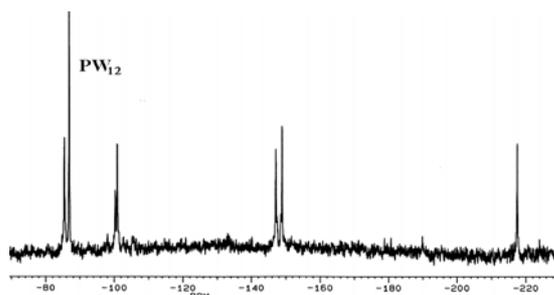
**Keywords :** polyoxometalate, nitrido, <sup>14</sup>N NMR, <sup>15</sup>N NMR, <sup>31</sup>P NMR, <sup>183</sup>W NMR

Polyoxometalate clusters comprise an enormously versatile array of compounds which find uses in areas as diverse as catalysis, medicine, and magnetics. Perhaps no other class of compounds presents such a diversity of structures, composition and properties. Preparation of polyoxometalates incorporating various main group, organic and organometallic fragments now constitutes a significant area of research, whose scope and pace continue to increase.<sup>1</sup> For several years we have been engaged in the synthesis and study of polyoxometalates complexes in which one or more oxo ligands have been replaced by multiply-bonding nitrogen ligands. In that field multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N, <sup>17</sup>O, <sup>31</sup>P, <sup>95</sup>Mo, <sup>183</sup>W) NMR has been proved to be particularly suitable for the structural investigation of these functionalized polyoxometalates.<sup>2-3</sup>

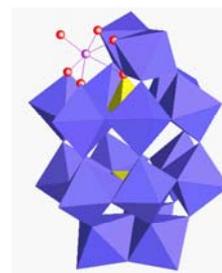
The presentation will focus on the characterization of newly obtained nitrido derivatives of Keggin and Dawson polyoxotungstates [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(MN)]<sup>n-</sup> (M = Re, Os) and [α<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>OsN]<sup>7-</sup>.



Polyhedral representation of the nitrido Keggin complex [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(MN)]<sup>n-</sup>



<sup>183</sup>W NMR solution spectrum of the osmium derivative [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(OsN)]<sup>4-</sup>



Representation of the anion [α<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>OsN]<sup>7-</sup>.

<sup>1</sup> Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77.

<sup>2</sup> Proust, A.; Thouvenot, R.; Roh, S.-G.; Yoo, J.-K.; Gouzerh, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4106.

<sup>3</sup> Strong, J. B.; Yap, G. P. A.; Ostrander, R.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P.; Maatta, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 639.

## Functionalized heteropolyanions: high-valent metal nitrido fragments incorporated into a Keggin polyoxometalate structure†

Haidoo Kwen,<sup>a</sup> Sean Tomlinson,<sup>a</sup> Eric A. Maatta,<sup>\*a</sup> Céline Dablemont,<sup>b</sup> René Thouvenot,<sup>b</sup> Anna Proust<sup>\*b</sup> and Pierre Guozerh<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-3701, USA.

E-mail: eam@ksu.edu; Fax: +1 785 532 6666; Tel: +1 785 532 6687

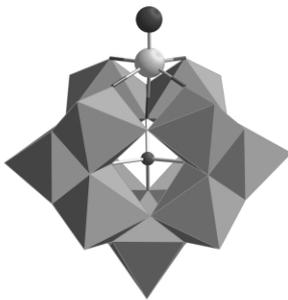
<sup>b</sup> Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, UMR 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France. E-mail: proust@ccr.jussieu.fr; Fax: +33 1 44 27 38 41; Tel: +33 1 44 27 30 34

Received (in Cambridge, UK) 19th September 2002, Accepted 22nd October 2002

First published as an Advance Article on the web 7th November 2002

Three examples of nitrido-functionalized polyoxometalate species are reported, namely  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{OsN})]$  (**1**),  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{ReN})]$  (**2**), and  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{ReN})]$  (**3**), which feature the incorporation of  $[\text{Os}^{\text{VI}}\equiv\text{N}]^{3+}$ ,  $[\text{Re}^{\text{VI}}\equiv\text{N}]^{3+}$  and  $[\text{Re}^{\text{VII}}\equiv\text{N}]^{4+}$  fragments, respectively, into the framework of a Keggin-type heteropolyanion.

The activation of high-valent transition metal nitrido complexes for the aziridination of olefins was first demonstrated in studies by Groves and Takahashi using an  $[\text{Mn}^{\text{V}}\equiv\text{N}]^{2+}$  porphyrinato system.<sup>1</sup> Although the field remains far less developed than that of the corresponding oxygen atom transfer, recently Carreira *et al.* have broadened the scope and efficiency of these reactions and have shown that co-ligands other than porphyrins are applicable in metal nitrido-mediated aziridination.<sup>2</sup> Our experience in the area of functionalized polyoxometalates (POMs),<sup>3</sup> coupled with the superior oxidative stability of the POM framework,<sup>4</sup> drew our attention to the preparation of substituted POM systems incorporating high-valent metal nitrido functions.<sup>5</sup> Here we describe a general procedure for the synthesis of nitrido derivatives of the Keggin anion by reaction of the monovacant species  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  with appropriate metal-nitrido monomers. It is exemplified by the hexavalent species  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Os}^{\text{VI}}\text{N})]$  (**1**) and  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VI}}\text{N})]$  (**2**).



Reaction of  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Os}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$  (0.081 g; 0.14 mmol) with  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  (0.500 g; 0.14 mmol) in anhydrous  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 mL) in the presence of  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.14 mL; 0.99 mmol) proceeds smoothly at room temperature over 24 h to produce a dark brown solution. After filtration and concentration of the filtrate,  $\text{Et}_2\text{O}$  was added to precipitate **1** as an air-stable cocoa-brown powder (0.49 g; 91%).  $^{15}\text{N}$ -labelled **1** is prepared analogously. Analytically pure crystals of **1** are readily obtained by diffusion of  $\text{Et}_2\text{O}$  vapor into a concentrated  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution. Calc. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_5\text{O}_{39}\text{OsPW}_{11}$ : C, 19.96; H, 3.77; N, 1.82; P, 0.80. Found: C, 20.10; H, 3.98; N, 1.88; P, 1.02%. IR (Nujol;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1104sh, 1072s, 1053sh, 961vs, 881s, 811vs. No  $^{14}\text{N}$

† Electronic supplementary information (ESI) available: general synthetic and characterization details. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b209173a/>

NMR signal was observable for the nitrido ligand within **1** (presumably due to extreme broadening), but the labelled material displays a  $^{15}\text{N}$  NMR resonance at 421.8 ppm; for comparison, the corresponding  $^{15}\text{N}$  NMR resonance for  $[\text{Os}^{15}\text{NCl}_4]^-$  occurs at 446.5 ppm. In  $\text{CD}_3\text{CN}$  solution, **1** is further characterized by a  $^{31}\text{P}$  NMR resonance at  $-14.55$  ppm, and by a six-line  $^{183}\text{W}$  NMR spectrum ( $\delta$   $-85.5$  (2 W),  $-100.4$  (1 W),  $-101.0$  (2 W),  $-147.2$  (2 W),  $-149.0$  (2 W),  $-217.6$  (2 W)) consistent with the expected  $C_s$  symmetry. In the absence of excess  $\text{Et}_3\text{N}$ , formation of **1** is slow, and an intermediate species can be observed when monitoring the crude reaction mixture by multinuclear NMR spectroscopy. The intermediate species displays a  $^{15}\text{N}$  NMR resonance at 428.3 ppm and a  $^{31}\text{P}$  NMR resonance at  $-13.59$  ppm; both of these resonances progressively wane over a period of days while resonances corresponding to **1** increase in intensity. The  $^{183}\text{W}$  NMR spectrum of the intermediate consists of an eleven-line pattern ( $\delta$   $+88.3$ ,  $-80.9$ ,  $-89.4$ ,  $-92.7$ ,  $-105.6$ ,  $-119.6$ ,  $-120.0$ ,  $-131.9$ ,  $-134.3$ ,  $-194.1$ ,  $-234.6$ ) indicative of an unsymmetrical ( $C_1$ ) mono-substituted Keggin system. As shown in Fig. 1, the disappearance of the  $^{183}\text{W}$  NMR resonances due to the intermediate is accompanied by growth in the six-line pattern characteristic of **1**. Although we prefer not to speculate

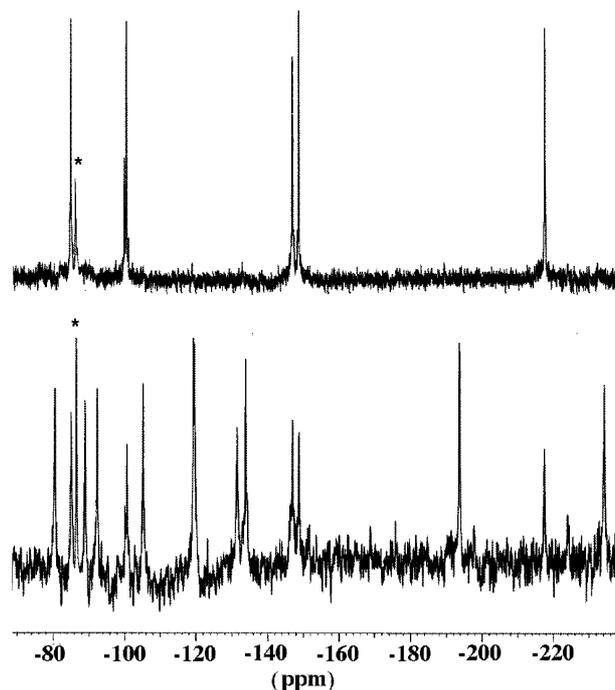


Fig. 1 Stages in the formation of **1** as observed in  $^{183}\text{W}$  NMR spectra. Bottom: immediately after preparation of the solution (the deshielded resonance at  $\delta$  88.3 is not shown). Top: after standing for 10 d. The resonance indicated by \* is due to  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .

extensively on the nature of the intermediate, the observance of one strongly deshielded  $^{183}\text{W}$  resonance ( $\delta$  88.3) implies a peculiar environment for the associated W atom, perhaps one which incorporates a Cl atom.<sup>8</sup>

A similar experimental procedure applies for **2**: to a solution of  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  (0.913 g; 0.25 mmol), in distilled  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 mL) are added successively  $\text{Et}_3\text{N}$  (1 mL; 7.10 mmol) and  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^9$  (0.199 g; 0.25 mmol). Within a few minutes, the initially pink suspension solubilizes to a violet solution which is stirred overnight at room temperature, filtered and evaporated to dryness. Deep violet crystals of  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{V}}\text{N})]$  (**2**) are grown from  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.55 g; 57%).<sup>‡</sup> Calc. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_5\text{O}_{39}\text{PReW}_{11}$ : C, 19.98; H, 3.77; N, 1.82, P, 0.81. Found: C, 19.98; H, 3.74; N, 1.70, P, 0.62%. IR (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1096sh, 1072s, 963vs, 884s, 802vs. UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}} = 500$  nm ( $\epsilon = 1150$   $\text{mol}^{-1}$  L  $\text{cm}^{-1}$ ). In the course of the reaction the Re(v) center undergoes oxidation to Re(vi), presumably by dioxygen. As a consequence, the  $^{31}\text{P}$  NMR signal of **2** ( $\text{CH}_3\text{CN}\text{-CD}_3\text{COCD}_3$ ; 2:1 v:v) is very broad ( $-19$  ppm;  $\Delta\nu_{1/2} = 150$  Hz). Monitoring the reaction by  $^{31}\text{P}$  NMR in degassed acetonitrile in a screw cap NMR tube and under argon shows the formation of a transient species displaying a sharp resonance ( $-14.05$  ppm;  $\Delta\nu_{1/2} = 5$  Hz), which could be the nitrido-rhenium(v) derivative. The paramagnetic character of **2** was confirmed by its EPR spectrum, which displays hyperfine coupling with the spin  $5/2$   $^{185/187}\text{Re}$  nuclei and strong second order effects. Its simulation is currently underway.

Cyclic voltammetry studies of **2** were particularly informative. The voltammogram of **2** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  displays four reversible waves at  $+0.49$ ,  $-0.47$ ,  $-1.42$  and  $-1.94$  V, and an irreversible wave at  $-2.56$  V (vs. SCE). The four former waves are one-electron processes, assigned as the  $\text{Re}^{7+/6+}$ ,  $\text{Re}^{6+/5+}$ ,  $\text{Re}^{5+/4+}$ , and  $\text{Re}^{4+/3+}$  couples respectively, while the latter wave is a multi-electron process attributed to the reduction of the polyoxotungstate framework. This assignment follows that of Pope *et al.* for  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VO}})]$ .<sup>10</sup> Fig. 2 presents the cyclic voltammograms for the  $\text{Re}^{\text{V}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VII}}$  processes of both **2** and  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VO}})]^{4-}$ . The redox potentials for **2**

are shifted by *ca.*  $-0.64$  V as compared to those of the oxo-rhenium system. This shift appears to be somewhat larger than can be explained solely by the additional negative charge of the nitrido system (amounting to *ca.*  $-0.43$  V<sup>10</sup>) and therefore likely also comprises the enhanced donation ability of the nitrido ligand vs. an oxo ligand. Interestingly, the one-electron oxidation and reduction potentials of **2** ( $+0.49$  and  $-0.47$  V) are in a very accessible range, suggesting that both  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VI}}\text{N})]^{3-}$  and  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{V}}\text{N})]^{5-}$  can be prepared easily, although we could suspect the latter to be very air-sensitive.

Indeed,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VI}}\text{N})]$  (**3**) can be prepared by the oxidation of **2** (0.405 g; 0.11 mmol) using  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}_3$  (0.051 g; 0.11 mmol)<sup>11</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL) at room temperature. After stirring overnight, **3** was collected by filtration, and the filtrate was allowed to evaporate slowly to yield a further crop of **3** as green crystals. Crude **3** was recrystallized in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (total yield in crystals 0.212 g, 56%). Calc. for  $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_{39}\text{PReW}_{11}$ : C, 15.99; H, 3.02; N, 1.55. Found: C, 15.89; H, 2.92; N, 1.63%. IR (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1092sh, 1079s, 1069sh, 975vs, 894s, 813vs.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}\text{-CD}_3\text{COCD}_3$ ; 2:1 v:v):  $-13.79$  ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz).  $^{183}\text{W}$  NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}\text{-CD}_3\text{COCD}_3$ ; 7:1 v:v):  $-55.5$  (2 W),  $-83.6$  (4 W),  $-84.2$  (2 W),  $-87.5$  (2 W),  $-92.4$  (1 W) ppm. Contrary to the large chemical shift dispersion ( $\Delta\delta_{^{183}\text{W}} = 132$  ppm) observed for **1**, that for **3** (37 ppm) agrees with a  $d^0$  configuration of the  $\text{Re}^{\text{VII}}$  substituting atom.

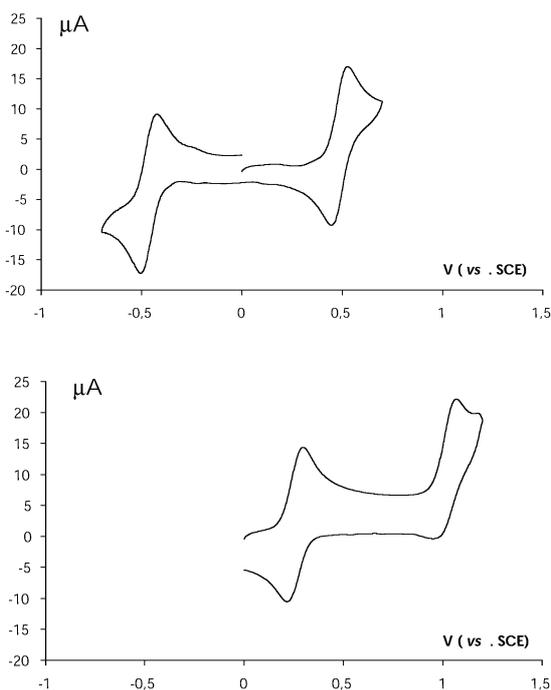
Apart from their potential utility in nitrogen-atom transfer reactions, the nitrido-Keggin systems described herein offer the possibility of accessing other nitrogenous heteropolyanion derivatives, such as organoimido and phosphorane iminato species. We are pursuing such opportunities with these and other nitrido-POM systems.

We are grateful to the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, and to the CNRS for supporting this work. We also thank the CNRS and the National Science Foundation for a U.S.-France Cooperative Research Award.

## Notes and references

<sup>‡</sup> Cell parameters for **2**: cubic, space group  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 17.774(9)$  Å,  $V = 5615(4)$  Å<sup>3</sup>. The X-ray diffraction studies on a single crystal revealed, as expected, a disorder of the mono-substituted Keggin anion with only one metallic center in the asymmetric unit. These parameters however have been used for the indexing of the powder diffraction pattern.

- J. T. Groves and T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2073.
- J. Du Bois, C. S. Tomooka, J. Hong and E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 364 and references therein.
- P. Gouzerh and A. Proust, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 77; J. B. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh and E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 639.
- D. Mansuy, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7222; C. L. Hill and D. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 536.
- Three previous reports of nitrido-polyoxometalate species were preliminary accounts without extensive characterization: P. A. Bushey, MS thesis, Georgetown University, 1974; H. Kang and J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1192; M. J. Abrams, C. E. Costello, S. N. Shaikh and J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **180**, 9.
- W. P. Griffith and D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1315.
- R. K. C. Ho, PhD thesis, Columbia University, 1979; E. Radkov and R. H. Beer, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2139.
- A strongly deshielded  $^{183}\text{W}$  resonance ( $\delta$  189.1) has been reported for the tungsten atoms bearing a Br ligand in  $[\text{PW}_9\text{O}_{28}\text{Br}_6]^{3-}$ : R. J. Errington, R. L. Wingad, W. Clegg and M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3884.
- B. P. Sullivan, J. C. Brewer and H. B. Gray, *Inorg. Synth.*, 1992, **29**, 146.
- P. T. Meiklejohn, M. T. Pope and R. A. Prados, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6779; F. Ortega and M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3292.
- M. Fournier, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, ed. L. A. Paquette, Wiley, England, 1997.



**Fig. 2** Part of cyclic voltammograms of  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VI}}\text{N})]$  (**2**) (top) and  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{Re}^{\text{VO}})]$  (bottom) (1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 M  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$ , E in volts vs. SCE at a carbon electrode, 100  $\text{mV s}^{-1}$ ).

**Communication par affiche**  
**Symposium « Molecular Materials: From Synthesis to**  
**Applications »**  
**2002**

**Polyoxometalates with Keggin's Type Structure: Metal-Nitrogen**  
**Multiple Bonds**

Céline Dablemont<sup>1</sup>, Anna Proust<sup>1</sup>, Eric A. Maatta<sup>2</sup>, Pierre Gouzerh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Bâtiment F 74 Case 42

4, place Jussieu

75 252 Paris Cedex 05

e-mail: [proust@ccr.jussieu.fr](mailto:proust@ccr.jussieu.fr)

<sup>2</sup> Department of Chemistry

Kansas State University

111, Willard Hall

Manhattan, KS 66506-3701

**Key-words:** clusters, rhenium, phosphorus, tungsten.

We are interested in the functionalization of polyoxometalates<sup>1</sup>. Polyoxometalates also called polyanions are clusters made of high oxidation state metals as tungsten (VI), molybden (VI) or vanadium (V), linked together by oxo ligands. The Keggin's type structure has the general formula  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  where X is a heteroatom and M is the metal. To functionalize this polyanion, different methods have been considered:

- the direct reaction of the complete polyoxometalate with an appropriate organic reagent ;
- the incorporation of a {metal-function} fragment into a lacunary Keggin's compound of the general formula  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ .

The first procedure has been applied to the synthesis of  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Mo^V(N_2(R)(R'))\}]$  ( $R, R' = \text{phenyl or methyl}$ ) by reaction of the corresponding hydrazine on  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$  and which displays an hydrazido  $R'R'N_2^{2-}$  ligand.

The second method of functionalization allows us to prepare the imido and nitrido derivatives:  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]$ , which is obtained as a mixture with  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ , and  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VI(N)\}]$ , respectively. We will describe the whole characterization of the latter<sup>2</sup> by NRM, EPR, electrochemistry... as well as its reactivity.

---

<sup>1</sup> Du Y., Rheingold A. L., Maatta E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 345

Proust A., Thouvenot R., Chaussade M., Robert F., Gouzerh P., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 224, 81

Proust A., Taunier S., Artéro V., Robert F., Gouzerh P., *Chem. Commun.*, **1996**, 2195

Strong J. B., Yap G. P. A., Ostrander R., Liable-Sands L. M., Rheingold A. L., Thouvenot R., Gouzerh P., Maatta E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 639

<sup>2</sup> Hamaker C., Maatta E.A., Dablemont C., Thouvenot R., Proust A., Gouzerh P., paper in preparation

# Communication orale

## Concord Gecom

### 2003

## POLYOXOMETALLATES A STRUCTURE DE KEGGIN PREMIERS DERIVES A LIAISONS METAL-AZOTE MULTIPLES

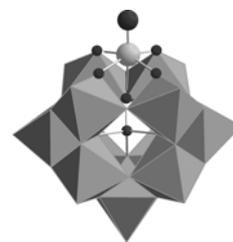
Céline DABLEMONT<sup>1</sup>, Carlos AFONSO<sup>2</sup>, Françoise FOURNIER<sup>2</sup>,  
Jean-Claude TABEL<sup>2</sup>, Eric A. MAATTA<sup>3</sup>, René THOUVENOT<sup>1</sup>, Anna PROUST<sup>1</sup>,  
Pierre GOUZERH<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie, Bât. F 74, Case 42, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique, Université Pierre et Marie Curie, Bât. F 74, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Kansas State University, 111, Willard Hall, Manhattan, KS 66506-3701  
e-mail : dablemon@ccr.jussieu.fr

Les polyoxométallates ou polyanions sont formés de l'assemblage de métaux de transition de haut degré d'oxydation des groupes V et VI ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ) et de ligands oxo  $\text{O}^{2-}$ . Nous cherchons à fonctionnaliser ces polyoxométallates<sup>1</sup>, c'est-à-dire à remplacer formellement un ligand oxo par un ligand organique. Nous nous intéressons à la structure de Keggin de formule générale  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  (X = hétéroatome, M = métal).



Pour fonctionnaliser cette structure de Keggin, deux stratégies ont été envisagées :

- l'introduction d'une fonction {métal-ligand} dans un dérivé à structure de Keggin lacunaire de formule générale  $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$  ;
- la condensation directe d'un réactif organique approprié sur un polyanion complet.

La première méthode a permis de synthétiser et de caractériser le premier dérivé imido à structure de Keggin :  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\}]^{4-}$  qui est obtenu en mélange avec le composé oxo correspondant  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$ . De la même manière, nous avons pu accéder au dérivé  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ , l'un des premiers dérivés nitrure à avoir été complètement caractérisé<sup>2</sup>. Nous montrerons également que la spectrométrie de masse et l'électrochimie permettent de diagnostiquer entre une réaction de fonctionnalisation et un simple phénomène de réduction compétitif s'accompagnant de la formation d'un nouveau cation organique identifié par spectrométrie de masse. Enfin, nous décrirons la réactivité particulière et, à l'heure actuelle, encore peu étudiée de ces polyanions en phase gazeuse.

### Références :

1. Du Y., Rheingold A. L., Maatta E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 345.  
Proust A., Thouvenot R., Chaussade M., Robert F., Gouzerh P., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 224, 81.  
Proust A., Taunier S., Artéro V., Robert F., Gouzerh P., *Chem. Commun.*, **1996**, 2195.  
Strong J. B., Yap G. P. A., Ostrander R., Liable-Sands L. M., Rheingold A. L., Thouvenot R., Gouzerh P., Maatta E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 639.
2. Kwen H., Tomlinson S., Maatta E. A., Dablemont C., Thouvenot R., Proust A., Gouzerh P., *Chem. Commun.*, **2002**, 2970.

# Proceeding

## 51<sup>th</sup> annual American Society of Mass Spectrometry conference

### 2003

#### Characterization of Keggin's Type Polyoxometalates with Multiple Metal-Nitrogen Bonds by Ion-Trap Mass Spectrometry

Céline Dablemont<sup>1</sup>, Anna Proust<sup>1</sup>, Pierre Gouzerh<sup>1</sup>,  
Carlos Afonso<sup>2</sup>, Françoise Fournier<sup>2</sup>, Jean-Claude Tabet<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, UMR 7071, boîte 42

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique, UMR 7673, boîte 45,  
Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75 252 Paris Cedex 05; France.

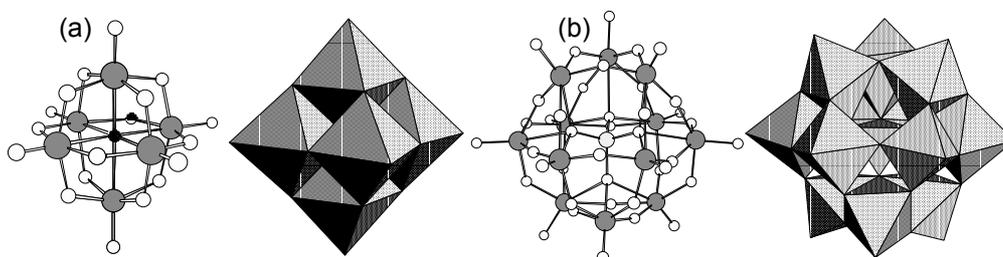
Polyoxometalates, also called polyanions, are clusters made of high oxidation state metals as tungsten (VI), molybdenum (VI) or vanadium (V), linked together by oxo ligands. Lindqvist's and Keggin's are two well-known families of polyanions. The Lindqvist's (respectively Keggin's) type structure has the general formula  $[M_6O_{19}]^{n-}$  (resp.  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ) where M is the metal and X is a heteroatom. We are interested in the functionalization of polyoxometalates, which formally consists of replacing an oxo ligand by an organic one. In the Lindqvist series, both the imido ( $[Mo_5O_{18}(Mo^VI NAr)]^{2-}$ ) [1] and the hydrazido ( $[Mo_5O_{18}(Mo^VI N_2(Ph)(Me))]^{2-}$ ) [2] derivatives are known. In order to functionalize Keggin's type polyanions, two methods have been considered: (i) incorporation of a {metal-ligand} function into a lacunary Keggin's compound of the general formula  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ ; (ii) direct reaction of a complete polyoxometalate with an appropriate organic reagent. The resulting products were studied under negative and positive modes electrospray ion-trap mass spectrometry [3] and sequential MS<sup>n</sup> experiments (Bruker Esquire 3000).

The first method was tested in the reaction of  $[Re^V(NPh)Cl_3(PPh_3)_2]$  with the well-known lacunary Keggin's species  $[(n-Bu)_4N]_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ . By this synthetic procedure, we were able to prepare the imido derivative  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]$ , which is obtained as a mixture with  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ . Under soft declustering conditions, the mass spectrum showed two main signals at m/z 985 and m/z 960 attributed respectively to  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{3-}$  and  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{3-}$ . In a lower extent, two peaks are observed corresponding to  $[H_2PW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{2-}$  m/z 1477 and  $[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{2-}$  m/z 1596. Under these conditions, the structure of the polyanion and its functionalization are maintained in the gas phase. Interestingly, the isolation of m/z 985 induces the formation of m/z 1477 involving that the triply charged species were able to trap a proton. Such behavior can be explained by considering that water molecules are present in the bath gas of the ion trap cell. Using a higher declustering potential, low mass-to-charge ratio ions are displayed at m/z 326 and m/z 251 which were attributed to  $[Re^VII(NPh)O_3]^-$  and  $[Re^VII O_3]^-$ . The former confirms the presence of the metal-nitrogen multiple bond.

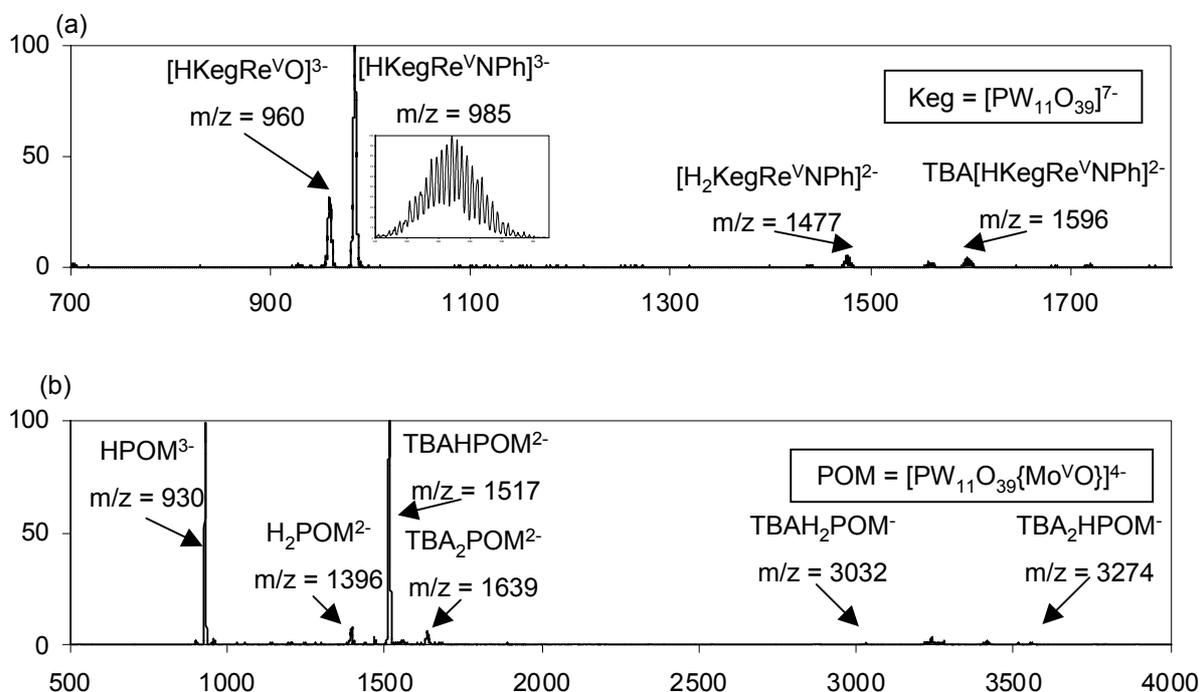
The direct reaction of a complete polyoxometalate with an appropriate organic reagent has been applied to the reaction of  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$  with 2,6-dimethyl- or 2,6-diisopropylaniline or N,N-dimethyl- or N-methyl-N-phenylhydrazine in the presence of DCC (dicyclohexylcarbodiimide), and pyridine (in the case of anilines) in distilled acetonitrile. This second procedure results in the reduction of the polyanion. Under soft declustering conditions, it was possible to observe signals at m/z 930, 1396, 1517, 1639, 3032, 3274 and 3514 respectively assigned to  $[HPW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{3-}$ ,  $[H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{2-}$ ,  $[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{2-}$ ,  $[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{2-}$ ,  $[(n-Bu)_4N][H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^-$ ,  $[(n-Bu)_4N]_2[HPW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^-$  and  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^-$ . The CID spectrum of m/z 1517 revealed signals at m/z 1396 and at m/z 1424. The latter can be attributed to the fragmentation of the  $[(n-Bu)_4N]^+$  counter-ion linked with the polyoxometalate onto  $H^+[But-H]+NBut_3$ , which demonstrates its reactivity and interactions. The MS/MS of m/z 1639 gave analogous results displaying signals corresponding to fragmentation of  $[(n-Bu)_4N]^+$  cation. The MS spectra in negative mode indicates clearly that the direct reaction of the complete polyanion  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VI O\}]$  with either an aniline or an hydrazine does not lead to the functionalized expected products. Nevertheless <sup>1</sup>H NMR experiments displayed unattributed signals. In order to rationalize this observation, positive mode mass spectrometry was undertaken. In the corresponding spectrum, in addition to the expected signal at m/z 242 for the  $[(n-Bu)_4N]^+$  cation, a new signal attributed to an other organic cation derived from the anilin or hydrazin oxidised and condensed with DCC appears.

ESI-MS and low energy CID are efficient methods to discriminate between functionalized polyanions and organic counter-cations.

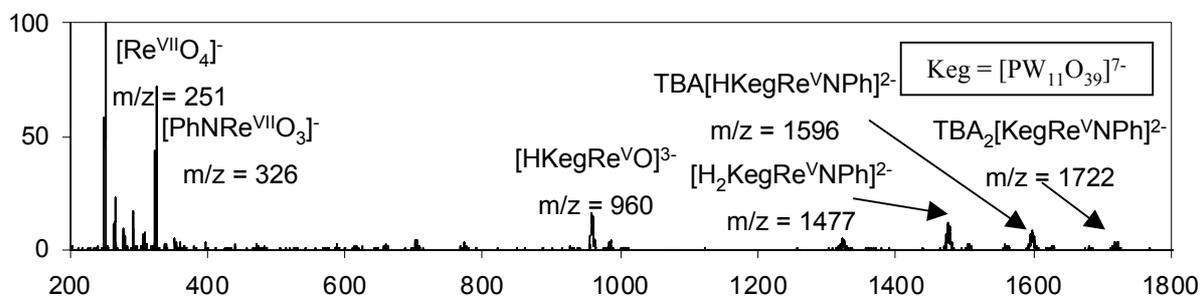
- [1] a) Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 345. b) A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorganica Chimica Acta*, **1994**, *224*, 81. c) Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4083.  
 [2] H. Kang, J. Zubietta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1192.  
 [3] M.J. Deery, O.W. Howarth, K.R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4783.



**Figure 1:** Ball and stick and polyhedral view of (a) Lindqvist's and (b) Keggin's type polyoxometalates.



**Figure 2:** Negative mode electrospray mass spectrum of a 10 pmol/ $\mu$ L MeCN solution of (a)  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\}]^{4-}$  and (b)  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}\}]^{4-}$  recorded under low declustering conditions.



**Figure 3:** Negative mode electrospray mass spectrum of a 10 pmol/ $\mu$ L MeCN solution of  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\}]^{4-}$  recorded under higher declustering conditions.

**Communication par affiche**  
**16<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference**  
**2003**

**Characterization of Keggin's Type Polyoxometalates with Multiple Metal-Nitrogen Bonds by Mass Spectrometry**

Céline Dablemont<sup>a</sup>; Anna Proust<sup>a</sup>; Pierre Gouzerh<sup>a</sup>  
Carlos Afonso<sup>b</sup>; Françoise Fournier<sup>b</sup>; Jean Claude Tabet<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, Université Pierre & Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Structurale Organique et Biologique, Université Pierre & Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

Electrospray mass spectrometry has been used to characterize functionalized polyoxometalates[1]. These species are clusters made of high oxidation state metals ( $W^{VI}$ ,  $Mo^{VI}$  or  $V^V$ ), linked together by oxo ligands. The Keggin's type structure has the general formula  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  where X is an heteroatom and M is the metal. We are interested in the functionalization of polyoxometalates. Two methods have been considered for the functionalization of polyanions: (i) incorporation of a metal-function fragment into a lacunary Keggin's compound of the general formula  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ ; (ii) the direct reaction of the complete polyoxometalate with an appropriate organic reagent. The characterization of the obtained compounds was performed using an electrospray-ion trap mass spectrometer with extended  $m/z$  range and sequential  $MS^n$  experiments.

The incorporation of a metal-function fragment into a lacunary Keggin's compound allowed us to prepare the imido derivative:  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]$ , which is obtained as a mixture with  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]$ . The obtained compound was characterized by negative mode electrospray mass spectrometry from the natural isotopic distribution. Under soft declustering conditions, the mass spectrum showed two main signals at  $m/z$  985 and  $m/z$  960 attributed respectively to  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{3-}$  and  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^VO\}]^{3-}$ . In a lower extent, two peaks are observed corresponding to  $[H_2PW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{2-}$   $m/z$  1477 and  $[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{2-}$   $m/z$  1596. The structure of the polyanion and its functionalization are maintained in the gas phase. Interestingly, the isolation of  $m/z$  985 leads to the formation of  $m/z$  1477 involving that the triply charged species was able to trap a proton. Such behavior can be rationalized by considering that water molecules are present in the bath gas of the ion trap cell. Using higher declustering potential, low mass-to-charge ratio ions are displayed at  $m/z$  326 and  $m/z$  251 which were attributed to  $\{[Re^{VII}(NPh)O_3]^-$  and  $\{[Re^{VII}O_3]^-$ . The former confirms the formation of the metal-nitrogen multiple bond. By the same synthetic procedure, we were able to synthesize the nitrido derivative:  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^VIN\}]$ . The mass spectrum presented two peaks at  $m/z$  960 and  $m/z$  1559 corresponding respectively to  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^VIN\}]^{3-}$  and  $[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Re^VIN\}]^{2-}$ . The direct reaction of the complete polyoxometalate with an appropriate organic reagent has been applied to the reaction of  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]$  with aniline or hydrazine which results in the reduction of the polyanion. Under soft declustering conditions, it was possible to observe signals at  $m/z$  930, 1396, 1517, 1639, 3032, 3274 and 3514 respectively assigned to  $[HPW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{3-}$ ,  $[H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{2-}$ ,  $[(n-Bu)_4N][HPW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{2-}$ ,  $[(n-Bu)_4N]_2[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^{2-}$ ,  $[(n-Bu)_4N][H_2PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^-$ ,  $[(n-Bu)_4N]_2[HPW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^-$  and  $[(n-Bu)_4N]_3[PW_{11}O_{39}\{Mo^VO\}]^-$ .

[1] M.J. Deery, O.W. Howarth, K.R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 24 (1997), 4783–4788.

**Communication par affiche**  
**20<sup>e</sup> Journées Françaises de Spectrométrie de Masse**  
**2003**  
**CARACTERISATION DE POLYOXOMETALLATES DE TYPE**  
**KEGGIN PAR ESI-ITMS**

C. Afonso<sup>1</sup>, C. Dablemont<sup>2</sup>, F. Fournier<sup>1</sup>, A. Proust<sup>2</sup>, J.-C. Tabet<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Structure et Fonction de Molécules Bioactives (UMR 7613)*, <sup>2</sup>*Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (UMR 7071)*, Université Pierre & Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Au cours de cette étude, nous avons cherché à caractériser des polyoxométallates par spectrométrie de masse à piégeage d'ions. Les polyoxométallates (ou polyanions) sont des édifices d'atomes métalliques de haut degré d'oxydation ( $W^{VI}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $V^V$ ) associés à des ligands oxo. Nous nous sommes en particulier intéressés à des structures de type Keggin, de formule générale  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ou M est un métal et X un hétéroatome, dont certaines sont fonctionnalisées, ainsi qu'à leur comportement en phase gazeuse.

Ce travail a été effectué à l'aide d'un piège à ions équipé d'une source electrospray (Bruker Esquire) ainsi que d'un triple quadripole. Les polyanions ont été synthétisés au laboratoire à partir de structures de Keggin comportant une lacune. Différentes structures ont été étudiées en mode négatif et positif par électronebulisation.

Parmi les espèces étudiées, le dérivé  $[(n-Bu)_4N]_4[PW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]$  a pu être observé intact en phase gazeuse en mode négatif. Différents phénomènes ont pu être mis en évidence en phase gazeuse comme la capacité de certains de ces composés à capter un proton dans la cellule du piège à ions. Ainsi lors de l'isolement de  $[HPW_{11}O_{39}\{Re^V(NPh)\}]^{3-}$  ( $m/z$  985) un signal à  $m/z$  1477 apparaît qui correspond à l'espèce analogue doublement chargée. Ce comportement est en accord avec le fait que les polyanions ont des propriétés basiques en solution. Des expériences de CAR effectuées à l'aide d'ammoniac sur un instrument de type triple quadripolaire ont permis de démontrer le mécanisme impliqué dans cette réactivité. Dans des conditions de désolvatation plus dures, des ions fragments de bas rapport masse/charge ont été observés permettant de caractériser sans ambiguïté la fonctionnalisation ( $m/z$  326  $[\{Re(NPh)\}O_3]^-$ ) et de s'assurer de l'existence de liaisons metal-azote multiples. Plusieurs exemples de composés fonctionnalisés ou non seront présentés. Dans les cas d'espèces non-fonctionnalisées, la formation de nouveaux cations organiques a pu être mise en évidence en mode electrospray positif.

Nous démontrerons ici que la spectrométrie de masse en mode electrospray négatif était une méthode de choix pour l'étude structurale de ces édifices complexes.

[1] M.J.Deery, O.W. Howarth, K.R. Jennings, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, 24, 4783.

## FONCTIONNALISATION DE POLYOXOMETALLATES A STRUCTURE DE KEGGIN : INTRODUCTION DE LIAISONS METAL-AZOTE MULTIPLES

Pour fonctionnaliser un polyoxométallate (POM) à structure de Keggin, deux voies ont été envisagées : la condensation directe d'un réactif approprié sur un POM complet et l'introduction d'une fonction {métal-ligand} préformée dans un POM lacunaire.

Nos tentatives par la première approche n'ont pas été concluantes : les POMs  $[PW_{11}O_{39}\{M^V O\}]^{4-}$  ( $M = Mo, Re$ ) sont inertes et ceux contenant une fonction  $\{M^{VI}O\}^{4+}$  se réduisent. La réaction rédox de  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$  avec une hydrazine disubstituée ou une aniline s'accompagne de la formation d'un cation organique dont la structure a été identifiée par spectrométrie de masse. Ces essais de condensation directe ont nécessité une réinvestigation préalable de la synthèse des POMs complets.

Par contre, nous avons validé la seconde stratégie. Si l'incorporation des fonctions  $\{MN_2R\}$  et  $\{ReN_2Ph_2\}$  n'a certes pas été possible, nous avons préparé le premier Keggin-imido  $[PW_{11}O_{39}\{Re^V NPh\}]^{4-}$ , contaminé par  $[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{4-}$ , et le nitruro  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}N\}]^{4-}$ .

Mots clés : Polyoxométallate ; Keggin ; Fonctionnalisation ; Diazénido ; Hydrazido ; Imido ; Nitruro ; Liaisons métal-azote multiples.

## FUNCTIONALIZATION OF POLYOXOMETALATES WITH KEGGIN-TYPE STRUCTURE: INTRODUCTION OF MULTIPLE METAL-NITROGEN BONDS

To functionalize a polyoxometalate (POM) with Keggin-type structure, two strategies have been considered: the direct condensation of an appropriate reagent on a complete POM and the introduction of a preformed {metal-ligand} function into a lacunary POM.

We were unsuccessful with the first approach: POMs  $[PW_{11}O_{39}\{M^V O\}]^{4-}$  ( $M = Mo, Re$ ) are nonreactive and those containing a  $\{M^{VI}O\}^{4+}$  function are reduced. The redox reaction of  $[PW_{11}O_{39}\{Mo^{VI}O\}]^{3-}$  with a disubstituted hydrazin or an anilin is accompanied by the formation of an organic cation whose structure has been identified by mass spectrometry. These experiments of direct condensation have needed a preliminary reinvestigation of complete POMs synthesis.

The second approach however was more successful. If the incorporation of  $\{MN_2R\}$  and  $\{ReN_2Ph_2\}$  functions has admittedly not been possible, we have prepared the first Keggin-imido  $[PW_{11}O_{39}\{Re^V NPh\}]^{4-}$ , obtained as a mixture with  $[PW_{11}O_{39}\{Re^V O\}]^{4-}$ , and the nitrido  $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VI}N\}]^{4-}$ .

Keywords : Polyoxometalate ; Keggin ; Functionalization ; Diazenido ; Hydrazido ; Imido ; Nitrido ; Metal-nitrogen multiple bonds.