

**Complexes di-, tri- et tétranucléaires
de ruthénium et de fer
contenant des ligands phosphorés
– synthèse et potentiel catalytique –**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Alain Béguin

Chimiste diplômé de
l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Complexes di-, tri- et tétranucléaires de
ruthénium et de fer contenant des ligands
phosphorés: Synthèse et potentiel catalytique

de Monsieur Alain Béguin

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

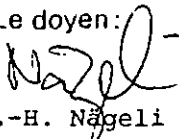
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs G. Süss-Fink,
R. Deschenaux et M. Herberhold (Bayreuth)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 24 octobre 1994

Le doyen:



H.-H. Nägeli

A mes parents,

qui ont entendu parler, tout au long de ma thèse, de spectres ^{a)}
et de complexes ^{b)}, dont les définitions sont multiples...

(Définitions tirées du Larousse en 3 volumes)

- a) Spectre (entre autres définitions): n.m. - fantôme, apparition effrayante d'une personne qui n'est plus.
- analyse spectrale: recherche des constituants chimiques d'une substance, grâce à l'étude des spectres lumineux qu'émet ou absorbe cette substance.
- b) Complexe (entre autres définitions): n.m. - terme utilisé par les analystes pour désigner un ensemble des faits psychiques généralement inconscients, doué d'un potentiel affectif particulier, acquis au stade de l'enfance, lors des premières relations humaines, et qui détermine la façon dont le sujet assimile les situations nouvelles aux situations anciennes auxquelles il est sensibilisé.
- Combinaison chimique dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres, et dans laquelle les propriétés de ces molécules ou de ces ions sont dissimulées.

La partie expérimentale de la présente thèse a été effectuée dans les laboratoires de Chimie des Organométalliques et de Catalyse homogène de l'Université de Neuchâtel, sous la direction du Prof. Dr. G. Süss-Fink, de mars 1990 à janvier 1994.

Je remercie très chaleureusement mon Directeur de thèse,

M. le Prof. Dr. Georg Süss-Fink

de la très grande disponibilité dont il a fait preuve à mon égard, de ses conseils judicieux, de ses encouragements et du soutien scientifique et financier dont il m'a fait bénéficier, tout au long de ce travail.

Je remercie également M. le Prof. Dr. Max Herberhold (Bayreuth, Allemagne) et M. le Prof. Dr. Robert Deschenaux (Neuchâtel) d'avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Merci aussi à mes parents, qui m'ont hébergé durant ces longues années, tout en demeurant avec amour à mes côtés, dans les "hauts" comme dans les "bas". J'adresse des remerciements tout particuliers à Mme le Dr. Meilleko Dai-Meyer qui a mesuré pour mon travail des spectres RMN interminables, parfois pendant des week-ends entiers. Je la remercie également pour les interprétations très fructueuses de spectres RMN à une et à deux dimensions, ainsi que d'avoir accepté de m'accompagner plusieurs fois à Zurich pour des mesures spéciales. Je remercie particulièrement aussi M. le Dr. D. Moskau, de la Maison Spectrospin AG à Fällanden (ZH), qui a toujours su prendre beaucoup de son temps précieux lorsqu'il fallait effectuer des mesures RMN avec triple résonance. Je remercie M. le Dr. H.-C. Böttcher, de la Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Allemagne), avec qui j'ai eu le plaisir de travailler plusieurs mois à Neuchâtel sur un projet commun, de m'avoir fait profiter de son expérience et de ses grandes compétences, ainsi que d'avoir contribué à faire "cristalliser" mes premiers résultats.

Je remercie M. le Privat-Docteur Dr. S. Claude des nombreuses mesures RMN et de ses interventions "ad hoc" lors de l'achat et de l'entretien de matériel pour la chromatographie en phase gazeuse.

Je remercie M. le Prof. Dr. W. von Philipsborn et son groupe de recherche de leur très agréable collaboration, de l'accueil très chaleureux qui m'a été réservé à l'Université de Zurich, de la mesure et simulation de spectres RMN, et des discussions très enrichissantes. Je remercie M. le Prof. Dr. A. Roulet et M. le Dr. G. Laurency, de l'Université de Lausanne, d'avoir accepté de résoudre un problème particulier d'analyse RMN. Je remercie MM. les Prof. Dr. R. Tabacchi et R. Neier, qui ont toujours pris le temps de répondre, avec une patience que j'envie, à mes incessantes questions d'ordre analytique. Je remercie MM. les Prof. Dr. P. Pregosin et M. le Privat-Docteur Dr. B. Jaun, de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich, des discussions très riches en enseignement que nous avons eues et des conseils judicieux qui m'y ont été prodigués. Je remercie Mme le Dr. C. Bobillier-Neier et mon collègue, M. G. Meister, qui m'ont fait découvrir notre nouveau spectromètre RMN à 200 MHz, ainsi que le nouveau programme de simulation. Je remercie aussi M. H. Bursian de sa grande disponibilité et de son efficacité dans la mesure des nombreux spectres RMN sur le "400".

Je remercie Mme le Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans pour ses réponses à mes nombreuses questions liées aux analyses cristallographiques, et mon collègue M. G. Rheinwald, qui a déterminé l'essentiel de mes structures cristallographiques.

Mes remerciements s'adressent également à tous les autres collègues de notre groupe de recherche: Mlle C. Renouard, avec qui j'ai eu le plaisir d'une agréable collaboration dans un projet de synthèse, ainsi que Mme le Dr. A. Meister et L. Hoferkamp. Je ne voudrais pas oublier non plus mon apprenti, M. P. Bolte et les étudiants avancés du cinquième semestre, à savoir M. A. Greppi (1991), M. U. Scholten (1992), MM. J.-M. Vaucher et P.-Y. Eschler, ainsi que Mlle S. Wermeille (1993).

Je souhaite remercier ici également tous les collègues, collaborateurs scientifiques ou apprentis de notre Institut qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Je remercie enfin l'Etat de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique d'avoir financé mon assistantat.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.....	1
PARTIE GÉNÉRALE.....	3
1. Les ligands phosphorés.....	3
1.1. Propriétés de coordination de l'atome de phosphore.....	4
1.2. Les phosphines sont-elles de bons ligands ?.....	5
A. Complexes dinucléaires.....	9
2. Complexes dinucléaires de fer et de ruthénium contenant des ligands pontants.....	9
2.1. Ligands pontants phosphorés.....	10
2.2. Ligands pontants carboxylato.....	15
3. Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes Ru₂ et Fe₂ phosphorés.....	22
3.1. Complexes à ponts carboxylato.....	22
3.1.1. Synthèse des complexes dinucléaires "chevalets" Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CR) ₂ (PR ² R ¹) ₂ (1-7).....	22
3.1.1.1. Analyse des spectres RMN des complexes Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CR) ₂ (PR ² R ¹) ₂ (1-7).....	26
3.2. Complexes à ponts phosphuro.....	39
3.2.1. Synthèse à haut rendement du complexe Ru ₂ (CO) ₆ (μ-PPh ₂) ₂ (8).....	39
3.2.2. Synthèse des complexes Ru ₃ (CO) ₈ (μ-H) ₂ (μ-PCy ₂) ₂ (9) et Ru ₂ (CO) ₆ (μ-PCy ₂) ₂ (10).....	42
3.2.2.1. Structure moléculaire du complexe Ru ₂ (CO) ₆ (μ-PCy ₂) ₂ (10).....	43
3.2.2.2. Analyse des spectres RMN du complexe Ru ₂ (CO) ₆ (μ-PCy ₂) ₂ (10).....	45
3.2.3. Synthèse et caractérisation des complexes dinucléaires "chevalets" Fe ₂ (CO) ₆ (μ-PR ₂) ₂ (11,12) et Fe ₂ (CO) ₆ (μ-PR ₂)(μ-OH) (13,14).....	59

4.	Applications catalytiques.....	64
4.1.	Détermination du potentiel catalytique de $Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ (8) dans l'hydroformylation de l'éthylène.....	64
4.2.	Addition d'éthylène et d'eau sur le complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ (8). Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5).....	65
4.3.	Carbonylation des complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2-$ (PR_2H) ₂ (4 ou 6). Synthèse des complexes $Ru_2(CO)_6-$ ($\mu-PR_2$) ₂ (8 ou 10) et $Ru_2(CO)_6(\mu-PR_2)[\mu-P(O)R_2]$ (15 ou 16).....	66
4.3.1.	Structure moléculaire du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)[\mu-P(O)Cy_2]$ (16).....	70
4.4.	Carbonylation du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5).....	72
4.5.	Hypothèses mécanistiques.....	72
4.6.	Activation C-H. Addition d'éthylène sur le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CH)_2-$ (PPh_3) ₂ (1). Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_3)_2$ (17).....	78
4.7.	Activation P-H. Addition d'éthylène sur le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2-$ (PPh_2H) ₂ (4). Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5).....	79
4.8.	Marquage isotopique au ¹³ C. Démonstration de l'insertion d'un ligand carbonyle... 80	
4.8.1.	Synthèse des complexes $Ru_2(^{13}CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ (18) et $Ru_2(^{13}CO)_4(\mu-O_2^{13}CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (19).....	80
4.8.2.	Essais de marquage isotopique au ² D.....	83
4.9.	Polymérisation de l'éthylène en présence du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2$ et d'eau.....	83
B.	Complexes trinuécléaires.....	85
5.	Synthèse d'un anion cluster par réaction "one-pot". Synthèse du sel $[K(18-couronne-6)][HRu_3(CO)_{11}]$ (20) par carbonylation directe de $RuCl_3$ en milieu basique.....	86
6.	Hydrolyse aqueuse de l'anion cluster $[HRu_3(CO)_9-$ ($P(OMe)_3$) ₂] ⁻ (21). Synthèse et structure moléculaire du complexe $Ru_3(CO)_9(\mu-H)(\mu-OH)[P(OMe)_3]_2$ (22).....	88
7.	Application catalytique. Hydroformylation du propylène en présence de l'anion cluster $[HRu_3(CO)_9(P(OMe)_3)_2]^-$ (21).....	93
8.	Réactivité du complexe $Ru_3(CO)_{12}$ avec des phosphines secondaires en conditions douces.....	98
8.1.	Synthèse du complexe $Ru_3(CO)_6(\mu-H)_2(\mu-PCy_2)_2(PCy_2H)_2$ (23).....	101
8.2.	Synthèse du complexe $Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2(PPh_2H)_2$ (24).....	105

C.	Complexes tétranucléaires.....	110
9.	Réactions de thermolyse. Synthèse d'un nouveau complexe Ru₄ phosphoré.....	110
9.1.	Thermolyse des complexes Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CR) ₂ (PPh ₂ H) ₂ (4) ou Ru ₂ (CO) ₆ - (μ-PPh ₂) ₂ (8). Synthèse du complexe Ru ₄ (CO) ₈ (μ ₄ -PPh) ₂ (μ-PPh ₂) ₂ (25).....	110
9.2.	Thermolyse des complexes Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CEt) ₂ (PR ₂ R') ₂ (5,7).....	113
10.	Réactions d'hydrogénation. Synthèse de nouveaux complexes Ru₃ et Ru₄ phosphorés à ligands hydrures pontants.....	114
10.1.	Hydrogénation des complexes Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CEt) ₂ (PPh ₂ H) ₂ (4) ou Ru ₂ (CO) ₆ (μ-PPh ₂) ₂ (8). Synthèse des complexes Ru ₄ (CO) ₈ - (μ ₄ -PPh) ₂ (μ-PPh ₂) ₂ (25) et Ru ₄ (CO) ₈ (μ-H) ₄ (μ ₄ -PPh)(μ-PPh ₂) ₂ (26).....	114
10.1.1.	Structure moléculaire du complexe Ru ₄ (CO) ₈ (μ-H) ₄ (μ ₄ -PPh)(μ-PPh ₂) ₂ (26).....	116
10.2.	Hydrogénation du complexe Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CEt) ₂ (P ^t Bu ₂ H) ₂ (7). Synthèse du complexe Ru ₃ (CO) ₈ (μ-H) ₂ (μ ₃ -P ^t Bu)(P ^t Bu ₂ H) ₂ (27).....	118
10.3.	Hydrogénation du complexe Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CEt) ₂ (PPh ₂ Et) ₂ (5).....	120

PARTIE EXPÉRIMENTALE..... 125

I.	Généralités.....	125
11.1.	Techniques de travail.....	125
11.2.	Solvants et gaz de laboratoire.....	126
11.3.	Produits de départ.....	127
11.4.	Analyses physico-chimiques.....	127
II.	Modes opératoires des synthèses et réactions.....	130
12.	Complexes dinucléaires.....	130
12.1.	Complexes à ponts carboxylato.....	130
12.1.1.	Synthèse des complexes Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CH) ₂ (PR ₂ R') ₂ (1,2).....	130
12.1.2.	Synthèse du complexe Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CMe) ₂ (P ^t Bu ₂ H) ₂ (3).....	130
12.1.3.	Synthèse des complexes Ru ₂ (CO) ₄ (μ-O ₂ CEt) ₂ (PR ₂ R') ₂ (4-7).....	131

12.2.	Complexes à ponts phosphuro	132
12.2.1.	Synthèses à hauts rendements du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPH_2)_2$ (8).....	132
12.2.2.	Synthèse du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PCy_2)_2$ (9).....	133
12.2.3.	Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)_2$ (10) par carbonylation de 9.....	134
12.2.4.	Synthèse des complexes $Fe_2(CO)_6(\mu-PR_2)_2$ (11,12) et $Fe_2(CO)_6(\mu-PR_2)(\mu-OH)$ (13,14).....	135
12.3.	Applications catalytiques	136
12.3.1.	Hydroformylation de l'éthylène en présence du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPH_2)_2$ (8).....	136
12.3.2.	Addition d'éthylène et d'eau sur le complexe 8. Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPH_2Et)_2$ (5).....	136
12.3.3.	Carbonylation des complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2-$ (PR_2H) ₂ (4 ou 6). Synthèse des complexes $Ru_2(CO)_6-$ ($\mu-PR_2$) ₂ (8 ou 10) et $Ru_2(CO)_6(\mu-PR_2)[\mu-P(O)R_2]$ (15 ou 16).....	137
12.3.4.	Carbonylation du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPH_2Et)_2$ (5).....	138
12.3.5.	Hydrogénation du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPH_2)[\mu-P(O)Ph_2]$ (15). Essai de synthèse du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPH_2)_2$ (8).....	138
12.3.6.	Hydroformylation de l'éthylène en présence des complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPH_2R)_2$ (4 ou 5).....	139
12.3.7.	Addition d'éthylène sur le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CH)_2-$ (PPH_3) ₂ (1). Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPH_3)_2$ (17).....	139
12.3.8.	Addition d'éthylène sur le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2-$ (PPH_2H) ₂ (4). Synthèse du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPH_2Et)_2$ (5).....	140
12.3.9.	Synthèse du complexe $Ru_3(^{13}CO)_{12}$	140
12.3.10.	Synthèse du complexe $Ru_2(^{13}CO)_6(\mu-PPH_2)_2$ (18).....	142
12.3.11.	Synthèse du complexe $Ru_2(^{13}CO)_4(\mu-O_2^{13}CEt)_2(PPH_2Et)_2$ (19).....	142
12.3.12.	Essais de marquage isotopique au ² D. Réactions du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPH_2)_2$ (8) avec le C ₂ H ₄ et le D ₂ O dans différents solvants.....	143
12.3.13.	Polymérisation de l'éthylène en présence du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PPH_2)_2$ et d'eau.....	144
13.	Complexes trinucéaires	144
13.1.	Réaction "one-pot". Synthèse du sel [K(18-couronne-6)] [HRu ₃ (CO) ₁₁] (20) par carbonylation directe de RuCl ₃ en milieu basique.....	144
13.2.	Hydrolyse aqueuse de l'anion cluster [HRu ₃ (CO) ₉ (P(OMe) ₃) ₂] ⁻ (21). Synthèse du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-OH)[P(OMe)_3]_2$ (22).....	145

13.3.	Hydroformylation du propylène en présence de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21).....	145
13.4.	Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (23).....	146
13.5.	Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})$ (24).....	147
14.	Complexes tétranucléaires.....	148
14.1.	Réactions de thermolyse.....	148
14.1.1.	Thermolyse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8). Synthèse du complexe $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (25).....	148
14.1.2.	Thermolyse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4). Synthèse de 25.....	148
14.1.3.	Thermolyse des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ (5,7) à 160°.....	149
14.2.	Réactions d'hydrogénation.....	149
14.2.1.	Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4). Synthèse des complexes $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (25) et $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (26).....	149
14.2.2.	Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8). Synthèse de 25 et 26.....	150
14.2.3.	Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (7). Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})$ (27).....	150
14.2.4.	Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5).....	151
Résumé.....		152
Zusammenfassung.....		163
Summary.....		174
Références.....		185
15.	Annexe. Données et paramètres cristallographiques des complexes 10, 16, 22 et 26.....	190

Liste des abréviations

as	asymétrique
Bu, ⁿ Bu	n-butyl
^t Bu	t-butyl
chap.	chapitre
Cy	cyclohexyl
δ	déplacement chimique [ppm]
Et	éthyl
F	point de fusion [°C]
fig.	figure
h	heure
v	fréquence [s ⁻¹]
Ph	phényl
Pr	n-propyl
iPr	i-propyl
R	groupe alkyle ou aryle
s	symétrique, seconde
tab.	tableau
THF	tétrahydrofurane
TON	rendement de la catalyse (Turnover Number) (mmol produit / mmol catalyseur)
WGSR	réaction du gaz à l'eau (Water Gas Shift Reaction)

Introduction

Depuis une dizaine d'années la recherche et le développement de nouvelles voies catalytiques de synthèse, en présence de clusters de métaux de transition, connaissent un essor considérable ^{1,2}. De plus en plus, la recherche se dirige vers la synthèse et l'étude des propriétés catalytiques de nouveaux clusters organométalliques, susceptibles d'augmenter la réactivité et la sélectivité des réactions catalytiques.

Selon la définition donnée par *F.A. Cotton*, les clusters métalliques sont des composés dans lesquels un nombre fini d'atomes métalliques sont reliés entre-eux, dans leur majorité, par des liaisons directes métal-métal ³. Le premier cluster organométallique décrit dans la littérature était le dodécarbonyltrifère $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, obtenu en 1905 déjà par *J. Dewar* et al. à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁴. Plus de soixante ans se sont écoulés depuis lors jusqu'à ce que la structure exacte, de type *triangolo-trifère*, puisse être élucidée par *L.F. Dahl* et al. grâce à une analyse cristallographique aux rayons-X ⁵.

Les clusters occupent une position intermédiaire entre les complexes métalliques mononucléaires d'une part et les surfaces métalliques polynucléaires d'autre part. Comme les complexes mononucléaires ils peuvent réagir avec des substrats en phase homogène; les produits de ces réactions peuvent également facilement être isolés et caractérisés. Leurs liaisons intermétalliques peuvent être considérées comme de très petites parties de surfaces métalliques. Ainsi les clusters de métaux de transition peuvent participer à des réactions chimiques dans lesquelles plusieurs centres métalliques sont impliqués; les clusters ont ainsi une réactivité typique de surfaces métalliques ⁶⁻⁸. En 1968 déjà, *P. Chini* avait postulé que les clusters pouvaient jouer le rôle de substances modèles pour des réactions catalytiques sur des surfaces métalliques ⁶. A partir de cet instant de très nombreux exemples ont jalonné la littérature en chimie des organométalliques ⁹⁻¹¹ et le concept "cluster-surface analogy" a ainsi pu être démontré par l'expérience ¹².

D'un point de vue synthétique, la majeure partie de la recherche s'est concentrée sur la synthèse spécifique "sur mesure" de clusters organométalliques. Dans cette perspective les clusters dinucléaires de métaux de transition représentent un point de départ logique pour un grand nombre de clusters organométalliques de nucléarité égale ou supérieure à 2¹³⁻¹⁵. Il est donc nécessaire et d'actualité de développer des synthèses de nouveaux clusters dinucléaires. De plus, l'étude de la réactivité de clusters dinucléaires de métaux de transition peut fournir des indications précieuses sur le comportement de leurs homologues de nucléarité supérieure.

Le présent travail représente une contribution à la synthèse et à l'étude de la réactivité de clusters di-, tri- et tétranucléaires de ruthénium contenant des ligands phosphorés. Pour quelques complexes synthétisés le potentiel catalytique a été évalué dans l'hydroformylation des oléfines.

PARTIE GÉNÉRALE

1. Les ligands phosphorés

Elément très abondant dans la croûte terrestre, le phosphore se trouve principalement sous forme de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans les gisements naturels. A l'état pur il existe sous différentes formes, dont la forme blanche et la forme rouge sont les plus importantes. Tandis que le phosphore blanc est constitué de molécules tétraédriques P_4 individuelles, le phosphore rouge est probablement un polymère formé d'unités P_4 liées entre-elles ¹⁶ (fig. 1).

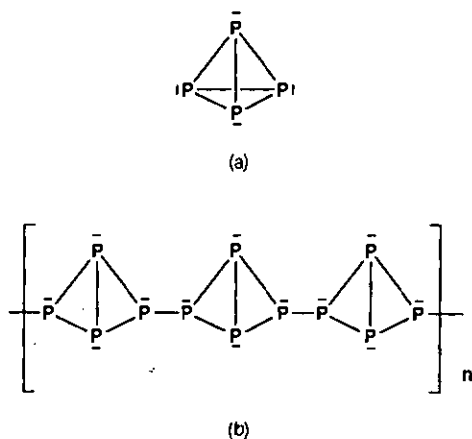


Fig. 1 – formes allotropiques du phosphore
à l'état solide: (a) phosphore blanc
(b) phosphore rouge (structure probable) ¹⁶

1.1. Propriétés de coordination de l'atome de phosphore

Le phosphore est un élément très utilisé en chimie des organométalliques. Il offre de grandes possibilités de coordination. La liaison métal-phosphore se compose, d'après la théorie des orbitales moléculaires, de deux effets électroniques complémentaires: l'effet donneur- σ et l'effet accepteur- π . L'effet donneur- σ provient de la combinaison d'une orbitale π occupée du phosphore avec une orbitale hybride vacante du métal. A travers ce "don d'électrons" la charge partielle du ligand phosphoré est transférée sur le métal. L'effet accepteur- π provient de la combinaison d'une orbitale d remplie du métal avec une orbitale d vide du phosphore. A travers ce "don en retour d'électrons" la charge partielle transférée au métal revient en partie sur le ligand ¹⁷ (fig. 2).



Fig. 2 – liaisons Ru–P: (a) liaison σ (don d'électrons P→Ru)
(b) liaison π (don en retour d'électrons Ru→P)

Le rapport σ/π de la liaison métal-ligand est fortement influencée par l'électronégativité et la taille de l'atome coordinateur. Un autre aspect important est lié à la nature stérique et électronique des restes R sur le phosphore (R = alkyl ou aryl, généralement). En effet les effets inductifs et mésomères des restes jouent un rôle considérable sur la densité électronique de l'atome coordinateur et influencent par conséquent fortement le caractère de la liaison métal-phosphore. Ce modèle très général s'applique à toute une variété de complexes de métaux de transition contenant des ligands qui possèdent des orbitales d vacantes ¹⁷. Les liaisons métal-soufre et métal-arsenic peuvent être décrites de la même manière. En revanche des atomes coordinateurs comme l'oxygène ou l'azote forment de pures liaisons de coordination σ -datives.

car ces éléments ne possèdent pas d'orbitales d et ne peuvent donc pas prétendre à un don en retour d'électrons.

Les ligands phosphorés les plus courants sont les phosphines PR_3 ($R = H$, alkyl, aryl), dont le précurseur le plus simple est la molécule phosphine PH_3 , un gaz toxique à odeur repoussante, sensible à l'air. Comme pour l'ammoniac et ses dérivés alkylés ou arylés, les phosphines $PH_{3-n}R_n$ sont des dérivés de substitution organique de PH_3 ; le degré de substitution définit trois catégories: phosphines primaires, secondaires ou tertiaires ($n = 1-3$). La structure pseudo-tétraédrique des phosphines est voisine de celle de l'ammoniac:

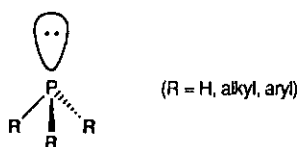


Fig. 3 – structure des phosphines PR_3

1.2. Les phosphines sont-elles de bons ligands ?

Les métaux de transition ont une grande tendance à former des complexes avec des composés trivalents du phosphore. Les phosphines tertiaires sont les ligands les plus fréquemment rencontrés dans les complexes organométalliques. L'un des buts de la recherche en chimie des organométalliques et en catalyse homogène est la modification stérique et électronique des ligands phosphines, dans le but d'améliorer l'activité et la sélectivité d'une réaction catalytique. A côté des phosphines de nombreux ligands phosphorés terminaux existent. Ils sont décrits au tab. 1.

Tab. 1 - ligands phosphorés terminaux connus

Type de ligand	Nom	Exemple	Référence
R_4P-ML_n	phosphorane métallé		18
R_3P-ML_n	phosphine	$\left\{ \begin{array}{l} Ni(PF_3)_4 \\ Ru_3(CO)_9(PPh_3)_3 \end{array} \right.$	19 20
$\begin{array}{c} A \\ \\ R_2P-ML_n \\ (A=O, S, Se) \end{array}$	P (V) métallé	$\begin{array}{c} Se \\ \\ (F_3C)_2PFeCp(CO)_2 \end{array}$	21
R_2P-ML_n	phosphuro ou phosphénium	$Mo(PCy_2)_4$	22
$\begin{array}{c} A \\ \\ RP-ML_n \\ (A=O, NR, CR_2, PR) \end{array}$	P (III) métallé		21
$R_2C=P\equiv ML_n$	phosphaalcène métallé		23
$RP=ML_n$	phosphinidène	$PhP=Cr(CO)_5$	24

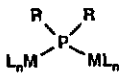


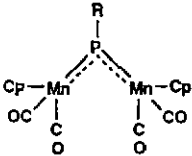
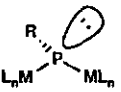
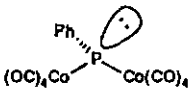
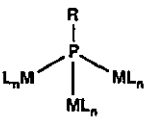
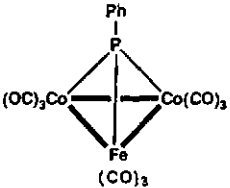
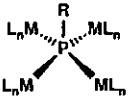
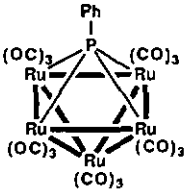
Le nombre de complexes organométalliques contenant des ligands terminaux phosphines tertiaires est énorme. De nombreux exemples de complexes contenant des phosphines mono-, bi-, ou tridentées, voire d'ordre de chélation supérieur, ainsi qu'une grande variété de substituants sur le phosphore, ont été décrits ^{25,26}.

Le phosphore peut être également coordonné en mode pontant. De nombreux exemples sont connus ^{29,27-30}. Les ligands phosphuro pontants peuvent être considérés comme des dérivés organiques du trianion phosphore P^{3-} . Les ligands diorganylphosphuro PR_2^{2-} sont coordonnés en mode μ_2 -pontant dans les cas les plus courants (voir chap. 2.1). Des ligands PR_2 terminaux, avec ³¹⁻³³ ou sans ³⁴ liaison multiple métal-phosphore ont aussi été décrits; les complexes contenant des ligands du premier type sont assez récents. Le tab. 2 donne l'ensemble des différents ligands phosphorés avec coordination pontale connus à ce jour.

Le phosphore peut aussi être coordonné de façon interstitielle dans quelques complexes carbonylés phosphures, comme dans le dianion $[Rh_3(CO)_2P]^{2-}$, isolé et caractérisé par *J.L. Vidal* et al. ³⁵. Il peut être aussi coordonné de façon semi-interstitielle, comme dans le complexe $Ru_5(CO)_{16}(\mu_5-P)(\mu-PPH_2)$, décrit par *A.J. Carty* et al. ³⁶. Quelques rares exemples de complexes, dans lesquels un atome de phosphore "nu" est coordonné aux métaux dans un environnement tétraédrique ³⁷ ou trigonal planaire ³⁸, ont aussi été décrits par *G. Huttner* et al. Avec un unique substituant organique ou halogène sur le phosphore, le ligand phosphinidène PR^{2-} peut être coordonné à un ou plusieurs atomes métalliques. Des exemples de chaque type de coordination sont connus aujourd'hui.

Bien que le formalisme décrive les ligands phosphorés comme l'anion P^{3-} et ses dérivés substitués comme RP^{2-} et R_2P^- , la réalité est différente: les liaisons métal-phosphore sont toujours covalentes et, pour des raisons électroniques, il vaut mieux considérer les phosphures comme des radicaux donateurs d'électrons: R_2P : 3 électrons, RP : 4 électrons, P : 5 électrons.

Tab. 2 – ligands phosphorés pontants connus

Type de ligand	Nom	Exemple	Référence
	μ_2 -phosphuro		20
	μ_2 -phosphinidène (système π planaire)		27
	μ_2 -phosphinidène (système pseudo-tétraédrique)		28
	μ_3 -phosphinidène		29
	μ_4 -phosphinidène		30

A. Complexes dinucléaires

2. Complexes dinucléaires du fer et de ruthénium contenant des ligands pontants

L'un des problèmes les plus fréquents qui se posent à propos de la réactivité des clusters organométalliques, notamment au cours des réactions catalytiques, est la fragmentation du squelette métallique. Un exemple typique de fragmentation est la rupture de la liaison métal-métal d'un cluster dinucléaire du type $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn^{39}, Re^{40}$), lors de sa réaction avec le sodium, pour former deux entités mononucléaires anioniques du type $[M(CO)_5]^-$.

Des clusters de plus grande nucléarité se fragmentent facilement aussi par simple activation thermique ou photochimique, pour former des espèces mononucléaires. Ainsi *J. Lewis* et al. ont montré que la photolyse de $Ru_3(CO)_{12}$ en présence de ligands électrodonneurs comme le CO ou l'éthylène provoque la rupture des trois liaisons Ru–Ru et conduit à des complexes monomères du type $Ru(CO)_4(L)$ ($L = CO$ ou C_2H_4)⁴¹.

Les ligands capables de ponter deux métaux (ou plus) dans un cluster stabilisent efficacement les liaisons entre ceux-ci, en préservant la nucléarité du squelette métallique au cours d'une réaction catalytique, par exemple. De plus ces mêmes ligands pontants sont responsables de la cohésion des complexes oligonucléaires dans lesquels on ne trouve pas de liaison métal-métal. L'obtention de clusters contenant des ligands pontants représente ainsi un but précis de synthèse organométallique.

2.1. Ligands pontants phosphorés

En 1960 *K. Issleib* et *E. Wenschuh* publièrent un complexe dimère jaune de formule $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2\text{H})]_2$, comme produit de la réaction de PdCl_2 avec la diphenylphosphine ⁴². La nature de ce complexe fut élucidée deux ans plus tard par *R.G. Hayter* : il s'agissait d'un complexe μ -phosphuro-ponté ^{43,44}. Dans les années qui suivirent *Hayter* se mit à synthétiser un grand nombre de complexes μ - PR_2 -pontés à partir d'halogénures de métaux et de complexes carbonyles ⁴⁴⁻⁴⁸. D'autres complexes de ce type furent synthétisés par la suite par *J. Chatt* et al. ^{49,50}. Quelques années plus tard *L.F. Dahl* et al. parvinrent à élucider plusieurs structures de complexes phosphuro-pontés de grand intérêt ^{51,52}. A partir des années quatre-vingts la synthèse de ces complexes a connu un véritable "boom", dû en partie à la volonté des équipes de chercheurs d'exploiter au mieux les propriétés stabilisatrices des ligands phosphuro.

Les ligands phosphuro les plus courants et les plus étudiés sont les diorganylphosphures, formellement PR_2^- , pour lesquels on connaît un mode de coordination pontal μ_2 (fig. 4); dans la synthèse organométallique, ce type de ligand est largement utilisé comme stabilisateur d'une liaison métal-métal.

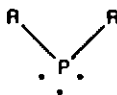


Fig. 4 – ligand pontant diorganylphosphuro (R =alkyl, aryl)

Le ligand pontant diorganylphosphuro résiste généralement à la rupture, bien que quelques exceptions soient connues. Ce ligand est capable de ponter deux métaux en l'absence ou en la présence d'une liaison métal-métal; il peut être considéré comme neutre, donneur de trois électrons et par formalisme il contribue avec un électron à un métal et deux à l'autre, comme le montre la fig. 5.



Fig. 5 – coordination du ligand μ_2 - PR_2

Les groupes organiques sur le phosphore peuvent varier très largement. Plusieurs études ont été réalisées sur les effets que ces substituants pouvaient avoir sur la structure et la réactivité des complexes dinucléaires; la plupart des travaux réalisés sur les systèmes dinucléaires phosphuro-pontés se rapportent à des complexes homométalliques ⁴⁴. Une famille particulièrement bien étudiée regroupe les complexes carbonylés de difer de type $Fe_2(CO)_6(\mu-PR_2)_2$, en particulier le dérivé phénylique $Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ ⁵³. Ces composés sont accessibles en une étape à partir d'un complexe carbonylé, et cela avec des rendements intéressants.

La série de complexes homodinuéaires diorganylphosphuro connus à ce jour regroupe de nombreux métaux de transition. Quelques exemples figurent au tab. 3.

Tab. 3 – quelques complexes homodinuéaires phosphuro-pontés

	réf.		réf.
$Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$	20,54-61	$Cr_2(CO)_8(\mu-PMe_2)_2$	66
$Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$	62	$Mo_2(CO)_8(\mu-PPh_2)_2$	66
$Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2(\mu-Cl)$	63	$W_2(CO)_8(\mu-PPh_2)_2$	66
$Os_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$	64	$Cp_2Co_2(\mu-PPh_2)_2$	67
$Cp_4Ti_2(\mu-PEt_2)_2$	65	$Cp^*_2Rh_2(\mu-PMe_2)_2$	68
$Cp_4Zr_2(\mu-PEt_2)_2$	65	$Ir_2(CO)_4(\mu-P^tBu_2)_2$	69
$Cp_4Hf_2(\mu-PEt_2)_2$	65	$Ni_2(CO)_3(\mu-P^tBu_2)_2$	70

Plusieurs voies de synthèse de complexes dinuéaires de fer et de ruthénium phosphuro-pontés ont été décrites au cours des dernières décennies. Parmi les plus anciennes et les plus connues, les méthodes de *Hayter* (1964) ⁷¹ ou de *D.T. Thompson* et al. (1966) ⁶² consistent à faire réagir un complexe carbonyle de fer mononucléaire avec une tétraalkyl-, respectivement une tétraaryldiphosphine. Les complexes $Fe_2(CO)_6(\mu-PR_2)_2$ (R=Me ⁷¹, Ph ⁶²) se forment avec un rendement de 55% chacun.

J.P. Collman et al. ont montré que la réaction du sel $Na_2[Fe_2(CO)_8]$ avec deux équivalents de diphénylchlorophosphine donne le complexe neutre diphosphuro-ponté $Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ avec un rendement de 59% ⁵³.

Si la phosphine est fonctionnalisée par un groupe donneur d'électrons oléfinique, par exemple, elle peut se scinder au cours de la réaction et générer deux ligands pontants. Ainsi A.J. Carty obtient le complexe dinucléaire mixte $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})$ (fig. 6) par réaction de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ avec la phosphine $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ⁷².

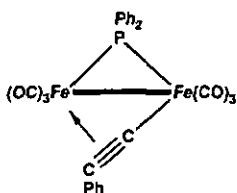


Fig. 6 – structure du complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})$ ⁷²

E. Sappa et al. effectuent la thermolyse du cluster trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH})(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)$. Au cours de cette réaction il y a élimination réductrice d'une molécule d'éthylène et de benzène, ainsi que la rupture de deux liaisons Ru-Ru, pour donner un complexe dinucléaire contenant un nouveau ligand μ -phosphuro, le $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-PCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4)$ ⁷³ (fig. 7).

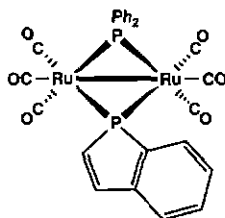


Fig. 7 – produit de la thermolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH})(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)$ ⁷³

Comme cela a été mentionné plus haut, une bonne raison d'utiliser des complexes μ -phosphuro-pontés dans la synthèse organométallique ou la catalyse est que les ponts maintiennent deux centres métalliques en étroit voisinage au cours de la réaction. On a vu qu'un simple complexe carbonyle dinucléaire tel que le $Mn_2(CO)_{10}$ subit une fragmentation homolytique immédiate par réaction avec le sodium ³⁹. L'exemple suivant montre l'effet stabilisateur des ligands pontants phosphuro au cours d'une réduction du même genre: *Collman* et al. ont montré que la réduction par le sodium du complexe $Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ aboutit au sel sodique d'un dianion cluster dinucléaire contenant deux ponts phosphuro et dépourvu de liaison métal-métal, le $Na_2[Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2]$ (rendement 85%); cet anion complexe n'a pas la structure d'un "cheval", car toutes les liaisons Ru-P se trouvent dans le même plan ⁵³.

Les complexes dinucléaires phosphuro-pontés peuvent également se former par dégradation thermique ou photolytique de clusters homo- ou hétérométalliques de nucléarité supérieure. Depuis sa première synthèse en 1972 par *F.G.A. Stone* et al. ²⁰ le complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ a été décrit maintes fois dans la littérature; jusqu'en 1991 les rendements ne dépassaient pas 15% ^{20,54-60}. La méthode de *Hayter* ⁷¹ et *Thompson* ⁶² a inspiré d'autres groupes de recherche pour synthétiser des complexes analogues de ruthénium, avec plus ou moins de succès. Ainsi *R.E. Dessy* et al. et *M. Green* et al. ont obtenu par cette voie les complexes $Ru_2(CO)_6(\mu-PR_2)_2$ ($R=Me$ ⁷⁴, respectivement C_6F_5 ⁷⁵). Ainsi, récemment, *R. Mathieu* et al. ont obtenu le complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ avec un rendement de 46%, à partir de $Ru_3(CO)_{12}$ et de tétraphényldiphosphine dans le toluène à reflux ⁶¹.

La stabilité accrue des complexes phosphuro-pontés ouvre ainsi la voie à de nombreuses réactions d'addition et de substitution de ligands; par exemple il est possible d'ajouter un groupe méthyle sur le sel $Na_2[Fe_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2]$ pour former, après réarrangement, le sel $Na[Fe_2(CO)_5(\mu-PPh_2)_2(COMe)]$ ⁵³. Ceci n'implique pas pour autant que les ponts diorganylphosphuro soient toujours résistants à la rupture. Dans la littérature plusieurs articles

mentionnent la rupture d'une liaison R_2P-M ⁷⁶⁻⁷⁹. Par exemple *E.P. Kyba et al.* ont observé que lorsqu'un complexe 1,2-phénylène diphosphuro ponté est traité avec un organolithien, la présence des deux ponts phosphuro autorise la rupture d'une liaison P-Fe, tandis que le deuxième pont maintient l'intégrité du complexe dinucléaire; le produit de cette réaction reste tout de même un complexe dinucléaire ponté ⁸⁰ (fig. 8).

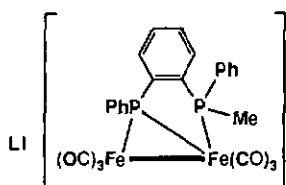


Fig. 8 – structure du sel $Li[Fe_2(CO)_6(\mu-PhP-C_6H_4-PPhMe)]^{80}$

2.2. Ligands pontants carboxylato

Quatre types de coordination d'un acide monocarboxylique sont connus ^{81,82} (fig. 9). Le ligand carboxylato peut être monodenté (type a), comme c'est le cas du complexe mononucléaire $Rh(O_2CCF_3)(PPh_3)_3$ ⁸³. L'acide peut être aussi monocoordonné au métal par son oxygène π (type b), comme dans le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CPh)_2[\eta^1-OC(OH)Ph]$ ⁸². Deux types de coordination bidentée du ligand carboxylato ont été décrits: celui-ci peut être soit bidenté et coordonné à un seul centre métallique, comme dans le cas de $Ru(O_2CCH_3)_2(PPh_3)_2$ ⁸⁴ (type c), soit bidenté et pontant une liaison métal-métal comme dans le complexe polymère $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CMe)]_n$ ou dans le dimère hexacarbonyle $Ru_2(CO)_6-(\mu-O_2CMe)_2$ ⁸⁵ (type d).

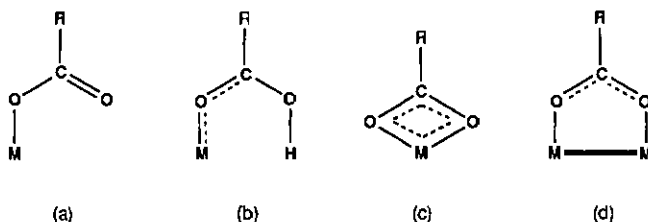


Fig. 9 – modes de coordination du ligand carboxylato ^{B1}
 et de facide carboxylique ^{B2}: (a) et (b) terminaux,
 (c) chélatant, (d) pontant

Les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques réagissent avec le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour former des complexes contenant des ponts μ -carboxylato, du type $[\text{Ru}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2]_n$. Ceux-ci sont insolubles dans tous les solvants; tandis que les dimères hexacarbonyles du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ sont instables et polymérisent facilement, les complexes dinucléaires du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{L})_2$ sont stables (L peut être une phosphine, une amine ou une arsine) ⁸⁵. En-dehors de ces trois catégories quelques exemples de complexes carboxylato stables avec une coordination asymétrique des ligands terminaux le long de l'axe Ru-Ru, du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{L})$, sont connus. Ainsi, par exemple, Y. Shvo et al. font réagir le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un acide carboxylique aromatique, l'acide 4-fluoro-benzoïque, et obtiennent le complexe hexacarbonyle symétrique $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-O}_2\text{C}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]$; celui-ci réagit cependant avec des traces d'eau contenues dans le solvant de cristallisation pour former le complexe asymétrique $\text{Ru}_2(\text{CO})_5[\mu\text{-O}_2\text{C}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)](\text{OH}_2)$, plus stable ⁸⁶. Le complexe asymétrique $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{PBU}_3)$ a été obtenu par F. Piacenti et al. lors de l'addition de monoxyde de carbone sur le complexe carboxylato tétranucléaire $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{PBU}_3)_2$ ^{87,88} (schéma 1).

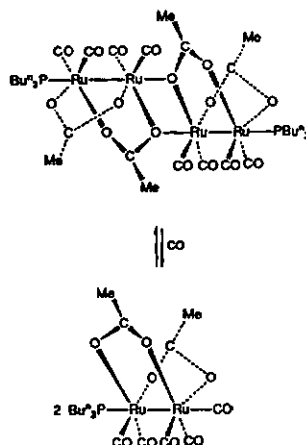


Schéma 1 – synthèse du complexe dinucléaire "chevalier" asymétrique $Ru_2(CO)_5-(\mu-O_2CMe)_2(PBu_3)$ à partir de $Ru_4(CO)_8(\mu-O_2CMe)_4(PBu_3)_2$ et de CO ⁸⁷

En 1969 J. Lewis et al. ont montré pour la première fois que la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec des acides monocarboxyliques du type $RCOOH$ ($R = H, Me, Et$ ou $n-C_9H_{19}$) donne naissance à des complexes polymères oranges du type $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CR)]_n$ ⁸⁵. En spectroscopie infrarouge ces complexes présentent deux bandes d'absorption vers 1550 et 1400 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations de valence asymétrique, respectivement symétrique du ligand carboxylato ⁸⁹.

Les vibrations de valence des carbonyles présentent trois bandes aux alentours de 2000 cm^{-1} , avec le rapport d'intensités caractéristique "fort / moyen / très fort" respectivement, correspondant à une structure de type "chevalier". La plupart des acides carboxyliques peuvent former des polymères carboxylato par réaction avec le $Ru_3(CO)_{12}$ ⁸⁹. G. Süss-Fink et al. ont montré que le complexe polymère propionato $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CPr)]_n$ peut être obtenu simplement à partir de $Ru_3(CO)_{12}$ et d'éthylène sous pression, dans du THF contenant des traces d'eau ⁹⁰. Les ponts carboxylato sont formés à partir d'un ligand carbonyle issu de $Ru_3(CO)_{12}$

et d'un atome d'oxygène de l'eau présente dans le THF. L'analyse des spectres IR et Raman a permis de proposer un modèle structural pour ce type de polymères, au sein desquels les unités dinucléaires pourraient être liées entre-elles, à travers les atomes d'oxygène des ponts carboxylato, par l'intermédiaire de ponts Ru-O (fig. 10).

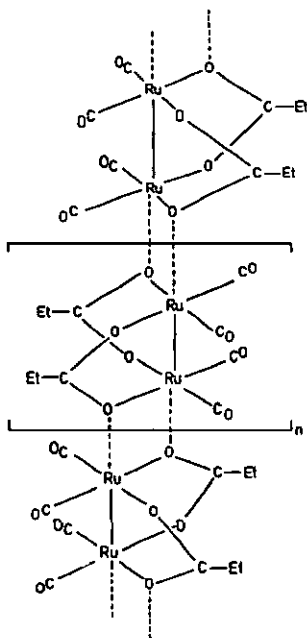


Fig. 10 – proposition de structure
du complexe polymère
 $\{Ru(CO)_2(\mu-O_2C-Et)\}_n$ ⁹⁰

Piacenti et al. ont pu isoler des complexes carboxylato du type $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CMe)]_n$ et $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CMe)_2(PBu_3)_2$ comme espèces intermédiaires catalytiques probables lors de l'hydrogénation de quelques acides carboxyliques avec le $Ru_4(CO)_8(\mu-H)_4(PBu_3)_4$ ⁹¹.

M. Spohn et al. ont déterminé par analyse cristallographique aux rayons-X la structure du complexe polymère $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CPh)]_n$, obtenu par réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec l'acide benzoïque⁹² (fig. 11).

Le premier complexe dinucléaire du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ a été isolé par Lewis et al.⁸⁵. Il s'agissait de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2$. Le spectre infrarouge de ce complexe, dans la région des carbonyles, se caractérise par quatre bandes intenses vers 2000 cm^{-1} . La bande située à 2100 cm^{-1} est caractéristique d'une structure dinucléaire hexacarbonyle en solution⁸⁹. Les complexes de ce type sont instables et polymérisent facilement. Ainsi le complexe dinucléaire $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2$ se forme quantitativement par réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec l'acide benzoïque sous pression élevée de CO⁹² (fig. 12). Sous pression réduite le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2$ polymérise pour donner le $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})]_n$.

Les complexes carboxylato dinucléaires du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ou THF) sont accessibles par dépolymérisation à l'aide d'un solvant donneur d'électrons comme le THF ou l'acétonitrile. Ces ligands labiles peuvent être facilement substitués par des phosphines, des arsines ou des amines tertiaires comme la pyridine⁸⁵.

H. Schumann et al. ont obtenu des complexes du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ par réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec différents acides carboxyliques, en présence de P^tBu_3 ^{81,93}. Lorsque la dépolymérisation des chaînes du type $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})]_n$ se fait avec un rapport Ru/P de 2:1, des complexes tétranucléaires du type $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{L})_2$ peuvent se former. Ainsi par exemple Piacenti et al. mentionnent que la réaction du polymère $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]_n$ avec un équivalent de PBu_3 dans le benzène à 80°C donne le $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{PBu}_3)_2$, tandis que la même réaction avec 0.5 équivalent de phosphine, dans le benzène à 150° , donne le complexe $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{PBu}_3)_2$, qui est un dimère formé de deux unités diruthénium reliées par des ponts Ru—O—Ru⁹⁴. Dans certains cas le ligand L peut être l'acide carboxylique lui-même relié de façon monodentée le long de l'axe Ru—Ru du complexe dinucléaire. Quelques complexes ayant un rapport Ru/RCOOH de 1:2 ont été décrits dans la littérature⁹².

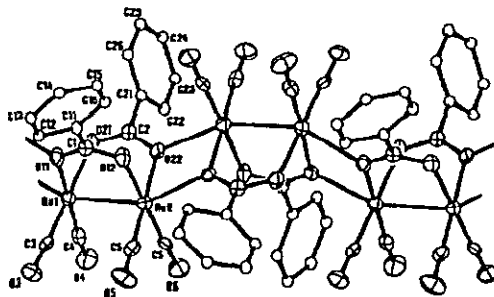


Fig. 11 – représentation ORTEP du complexe polymère $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CPh)]_n$ ⁹²

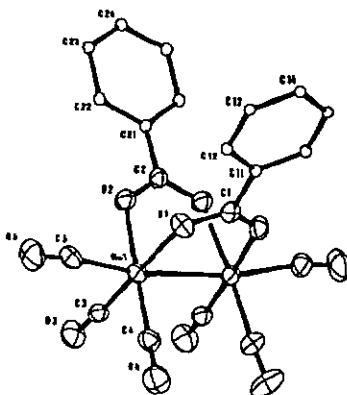


Fig. 12 – représentation ORTEP du complexe "chevalier" $Ru_2(CO)_6(\mu-O_2CPh)_2$ ⁹²

Les spectres infrarouge de ces complexes montrent les bandes typiques des acides carboxyliques: tandis qu'une bande large vers $2700-3200\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de valence de la liaison O-H, la vibration de la liaison C=O est associée à la bande située autour de $1660-1670\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes se trouvent nettement en-dehors de la région caractéristique

de vibration des ligands μ -carboxylato ($1550\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$). Un complexe de ce type est le $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2[\eta^1\text{-OC(OH)Ph}]_2$ (fig. 13), obtenu par Y. Shvo et al. lors de la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec l'acide benzoïque dans le toluène à 145°C ⁸².

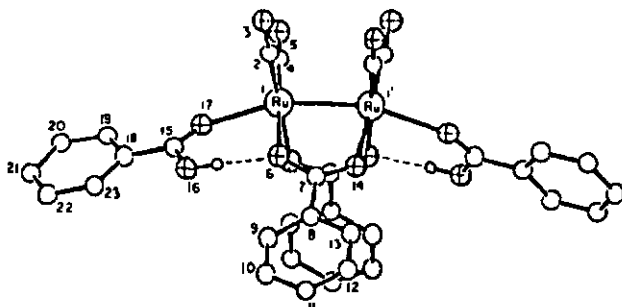


Fig. 13 – représentation PLUTO de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -
 $(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2[\eta^1\text{-OC(OH)Ph}]_2$ ⁸²

Des complexes paramagnétiques de type tétra- μ -carboxylato-diruthénium ($\text{Ru}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}$) ont été obtenus par G. Wilkinson et al. dans la réaction d'une solution méthanolique bleue de RuCl_3 (obtenue par réduction à l'hydrogène moléculaire) avec un carboxylate de métal alcalin. Cette réaction forme des espèces coordonnées faiblement par les solvants, de type $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{L})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Et}$ ou Ph , $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}, \text{THF}, \text{Me}_2\text{CO}$ ou MeCN) ⁹⁵.

En résumé, au vu des différents exemples cités, on peut distinguer essentiellement trois types de complexes μ -carboxylato-pontés: $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})]_n$ (polymères insolubles), $\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ - $(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ (dimères instables polymérisant instantanément) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{L})_2$ (dimères stables, $\text{L} =$ phosphine, arsine, amine). Dans le cadre de ce travail, seule la troisième catégorie fera l'objet d'une étude approfondie de ses propriétés physico-chimiques et de sa réactivité.

3. Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes Ru_2 et Fe_2 phospharés

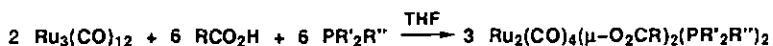
3.1. Complexes à ponts carboxylato

3.1.1. Synthèse des complexes dinucléaires

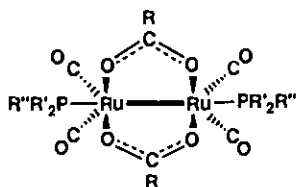
"chevalets" $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(PR'_2R'')_2$ (1-Z)

Comme *J. Lewis* et al. l'ont montré pour la première fois, les complexes de diruthénium "chevalets" à ponts carboxylato du type $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(L)_2$ ($R = \text{alkyl, aryl, } L = PR_3, AsR_3, NR_2$) sont accessibles en deux étapes à partir de $Ru_3(CO)_{12}$ ⁸⁵. Celui-ci réagit tout d'abord avec un grand excès de l'acide carboxylique correspondant à reflux (acide = solvant) pour former un complexe polymère du type $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CR)]_n$; la deuxième étape de la synthèse consiste à dépolymériser le complexe par addition d'une phosphine (schéma 2), d'une arsine ou d'une amine tertiaire comme la pyridine; il est aussi possible de dépolymériser le complexe en faisant réagir celui-ci avec un solvant électrodonneur comme le THF ou le CH_3CN . Toutefois ces solvants ne donnent pas de ligands stables: ils se décoordonnent sous vide poussé et le polymère de départ est ainsi régénéré. A noter que le schéma réactionnel 2 est comparable à celui de la réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec le pyrazole (ou l'un de ses dérivés substitués) pour former un complexe "chevalet" μ -pyrazolato-ponté du type $Ru_2(CO)_6(\mu-C_3R_3N_2)_2$ ($R = H$ ou Me), décrit par *G. Süss-Fink* et al.⁹⁶.

Lorsqu'on chauffe le $Ru_3(CO)_{12}$ dans l'acide formique, acétique ou propionique à reflux, les complexes polymères correspondants connus⁸⁵, oranges, se forment avec des rendements presque quantitatifs. Ceux-ci réagissent dans le THF à température ambiante avec un équivalent de diphényl-, éthyldiphényl-, dicyclohexyl-, ditertiobutyl- ou triphénylphosphine pour former les complexes dinucléaires "chevalets" $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(PR'_2R'')_2$, avec des rendements presque quantitatifs aussi.



1-7



	1	2	3	4	5	6	7
R	H	H	Me	Et	Et	Et	Et
R'	Ph	Cy	^t Bu	Ph	Ph	Cy	^t Bu
R''	Ph	H	H	H	Et	H	H

Schéma 2 – synthèse des complexes "chevalets" carboxylato 1-7

Pendant l'évolution de la réaction la suspension orange se clarifie; lorsque la réaction est complète la solution est jaune, limpide. Les rendements se situent entre 69 (6) et 100% (4). Tous les complexes sont des solides microcristallins jaunes (2 et 3: jaune pâle, 4: jaune, 1 et 5-7: jaune vif); ils sont solubles dans les solvants polaires (méthanol, acétone) ou légèrement polaires (THF, chloroforme). Les complexes 1, 2, 4 et 5 sont pratiquement insolubles dans le pentane à température ambiante; ils sont analytiquement purs déjà après quelques lavages avec ce solvant, suivis d'un séchage sous vide poussé. Les complexes 3, 6 et 7, en revanche, sont solubles dans le pentane à température ambiante et doivent être purifiés par une cristallisation à basse température (-50 à -70 °C).

En ce qui concerne la structure des complexes du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{L})_2$, R.A. Jones et al. ont synthétisé en 1988 un complexe de ruthénium dinucléaire "chevalier" contenant deux ponts μ -carboxylato et deux ligands dialkylphosphine en positions axiales par rapport à la liaison Ru–Ru, le $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (3) ⁹⁷. Il s'agit du premier complexe décrit de ce type contenant deux ligands phosphines secondaires. La structure aux rayons-X a été élucidée (fig. 14). Dans ce complexe chaque atome de ruthénium est coordonné de façon quasiment octaédrique. La distance de liaison intermétallique est de 2.735 Å. Cette valeur se situe dans le domaine des liaisons Ru–Ru observées pour les complexes de diruthénium μ -carboxylato pontés tels que le $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ (R = Me: Ru–Ru = 2.690 Å, R = Ph: 2.704 Å ⁹⁸) ou le $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$ (Ru–Ru = 2.728 Å ⁸¹).

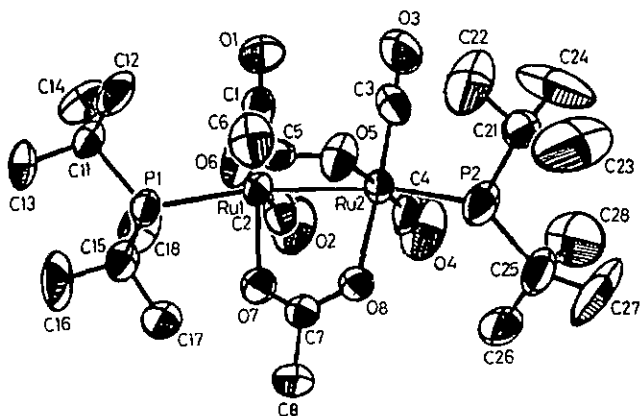


Fig. 14 – représentation ORTEP de la structure de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (3) ⁹⁷
(ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Pour chacun des complexes 1–7 le spectre infrarouge en solution montre, dans la région des ligands carbonyles terminaux, trois bandes typiques d'un système "chevalier" $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ de symétrie C_{2v} (fig. 15, tab. 4). Ces bandes ont les intensités "fort / moyen / très fort" (2030–1950 cm^{-1}) et sont relatives aux vibrations A_1 , B_1 et B_2 ⁸¹, respectivement. Les vibrations asymétriques des ligands carboxylato se manifestent par une bande faible (1940–1910 cm^{-1}),

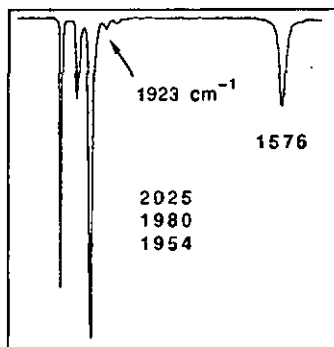


Fig. 15 – vue partielle du spectre IR de 7
(cyclohexane, région des carbonyles)

Tab. 4 – données spectroscopiques IR des complexes 1-7

IR (en solution) / cm^{-1}		IR (sur KBr) / cm^{-1}		
$\nu(\text{CO})$		$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ $\nu(\text{PH})$
1	2028s, 1984m, 1957vs ^{a)}	1927vw, 1592m ^{a)}	2024s, 1980m, 1947vs,	1921m, 1584s
2	2022s, 1974m, 1949vs ^{a)}	1919vw, 1595m ^{a)}	2023vs, 1969s, 1943vs(br),	1896m(sh), 2307w 1593vs
3 ⁹⁷	2027s, 1981m, 1956vs ^{b)}	1925vw, 1583m ^{b)}	2021s, 1965s, 1938vs(br),	1907m(sh), 2325w, 1885m(sh), 2311w 1582m
4	2030s, 1988m, 1962vs ^{c)}	1934vw, 1570m ^{c)}	2025s, 1976s, 1946vs(br),	1934w(sh), 2329w 1562s
5	2025s, 1981m, 1956vs ^{c)}	1926vw, 1573m ^{c)}	2026s, 1973s, 1949vs,	1914s, 1567s
6	2024s, 1978m, 1952vs ^{c)}	1922vw, 1575m ^{c)}	2023vs, 1969s, 1945vs(br),	1915m(sh), 2325w 1891m(sh), 1571s
7	2025s, 1980m, 1954vs ^{c)}	1923vw, 1576m ^{c)}	2025vs, 1969s, 1952vs(br),	1915m, 2320w(sh), 1892m(sh), 2306m 1575s

^{a)} Dans le THF. ^{b)} Dans le pentane. ^{c)} Dans le cyclohexane.

correspondant à la vibration A_2 et par une bande moyenne, caractéristique (1595–1570 cm^{-1}), correspondant à la vibration B_1 ⁸¹. Les bandes de vibrations symétriques $\nu_s(\text{OCO})$ se trouvent normalement dans le domaine compris entre 1500 et 1300 cm^{-1} ; pour les complexes 1–7 elles n'ont pas pu être attribuées, car dans cette région de nombreuses autres bandes de vibration de ligands interfèrent. Les spectres IR sur KBr des complexes 2–4, 6 et 7, contenant des ligands dialkyl- ou diarylphosphines, présentent autour de 2300 cm^{-1} une, voire deux bandes d'absorption faible(s) due(s) aux vibrations des liaisons P–H.

3.1.1.1. Analyse des spectres RMN des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PR}'_2\text{R}'')_2$ (1–7)

En RMN-³¹P les complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PR}'_2\text{R}'')_2$ (1–7) produisent un singulet à champ élevé (0–50 ppm), typique de la coordination équivalente des deux phosphines terminales sur le squelette Ru_2 ⁸⁵ (tab. 5).

Tab. 5 – données spectroscopiques RMN-³¹P, -¹H, et -¹³C des complexes 1–7

	RMN- ³¹ P a)	RMN- ¹ H b)	RMN- ¹³ C c)
1	13.5 (s)	8.15 (s, 2H, HCOO), 7.66–7.34 (m, 30H, C ₆ H ₅)	205.3 (vt ^d), 4.1, 4C, CO), 177.0 (t, ³ J _{CP} 8.1, 2C, HCOO), 134.4 (vt ^d), 6.0, 12C, PCCH (phényl) ^e), 133.9 (vt ^d), 16.3, 6C, PC (phényl)), 130.5 (s, 6C, PCCHCHCH (phényl) ^e), 129.0 (vt, 4.6, 12C, PCCHCH (phényl) ^e)
2	13.1 (s)	8.19 (s, 2H, HCOO), 4.08 (dt ^l), 310.7, ³ J _{HH} 4.1, 2H, PH), 2.31–1.21 (m, 44H, C ₆ H ₁₁)	206.8 (vt ^d), 4.0, 4C, CO), 177.1 (t, ³ J _{CP} , 8.9, 2C, HCOO), 32.8 (vt ^d), 8.4), 31.2 (s), 31.0 (s), 27.9 (vt ^d), 4.95), 27.7 (vt ^d), 5.8), 26.6 (s)
3 ⁹⁷	41.5 (s)	4.19 (d ^g), 305.8, 2H, PH), 1.90 (s, 6H, CH ₃ COO), 1.45 (t ^h), 6.4, 36H, PC(CH ₃) ₃)	206.9 (vt ^d), 3.7, 4C, CO), 186.2 (t, ³ J _{CP} 7.7, CH ₃ COO), 36.2 (vt ^d), 3.1, 4C, PC(CH ₃) ₃), 32.1 (s, 12C, PC(CH ₃) ₃), 24.3 (s, 2C, CH ₃ COO)

Tab. 5 (suite)

	RMN- ³¹ P a)	RMN- ¹ H b)	RMN- ¹³ C c)
4	2.5 (s)	7.71–7.35 (m, 20H, C ₆ H ₅), 6.31 (d ^g), 335.4, 2H, PH), 2.04 (q, ³ J _{HH} 7.6, 4H, CH ₂), 0.77 (t, ³ J _{HH} 7.6, 6H, CH ₃)	205.5 (vt ^d), 3.9, 4C, CO), 190.2 (t, ³ J _{CP} 8.9, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 134.0 (vt ^d), 5.6, 8C, PCCH (phényl) ^e), 131.5 (vt ^d), 16.3, 4C, PC (phényl)), 130.5 (s, 4C, PCCHCHCH (phényl) ^e), 129.3 (vt ^d), 4.0, 8C, PCCHCH (phényl) ^e), 31.0 (s, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 10.9 (s, 2C, CH ₃ CH ₂ COO)
5	15.3 (s) ^a); 14.0 (s) ^h)	7.58–7.36 (m, 20H, C ₆ H ₅), 2.48 (dq, ² J _{PH} 11.1, ² J _{HH} 7.45, 4H, PCH ₂), 1.98 (q, ³ J _{HH} 7.6, 4H, CH ₂), 1.02 (dt, ³ J _{PH} 17.0, ² J _{HH} 7.45, 6H, PCH ₂ CH ₃), 0.79 (t, ³ J _{HH} 7.6, 6H, CH ₃)	206.7 (vt ^d), 3.8, 4C, CO), 189.6 (t, ³ J _{CP} 7.9, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 135.2 (vt ^d), 15.6, 4C, PC (phényl)), 133.5 (vt ^d), 5.0, 8C, PCCH (phényl) ^e), 130.0 (s, 4C, PCCHCHCH (phényl) ^e), 128.8 (vt ^d), 4.0, 8C, PCCHCH (phényl) ^e), 31.0 (s, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 20.5 (vt ^d), 9.3, 2C, PCH ₂), 10.9 (s, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 8.5 (s, 2C, PCH ₂ CH ₃)
6	11.0 (s)	4.02 (dt ^f), 309.9, ³ J _{HH} 4.6, 2 H, PH), 2.26–1.22 (m, 44 H, C ₆ H ₁₁), 2.15 (q, ³ J _{HH} 7.6, 4 H, CH ₂), 0.98 (t, ³ J _{HH} 7.6, 6H, CH ₃)	207.4 (vt ^d), 3.9, 4C, CO), 189.8 (t, ³ J _{CP} 7.9, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 32.6 (vt ^d), 8.0), 31.2 (s, CH ₃ CH ₂ COO), 30.8 (s), 27.9 (vt ^d), 4.7), 27.8 (vt ^d), 6.1), 26.7 (s), 11.2 (s, CH ₃ CH ₂ COO)
7	41.5 (s)	4.17 (d ^g), 305.9, 2H, PH), 2.15 (q, ³ J _{HH} 7.6, 4 H, CH ₃ CH ₂ COO), 1.44 (t ^h), 6.4, 36 H, PC(CH ₃) ₃), 0.98 (t, ³ J _{HH} 7.6, 6 H, C ₂ H ₅ CH ₂ COO)	206.9 (vt ^d), 3.1, 4C, CO), 189.4 (t, ³ J _{CP} 7.6, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 36.1 (vt ^d), 3.1, 4C, PC(CH ₃) ₃), 32.1 (s, 12C, PC(CH ₃) ₃), 31.3 (s, 2C, CH ₃ CH ₂ COO), 11.3 (s, 2C, CH ₃ CH ₂ COO)

a) δ (ppm), 162.0 MHz, CDCl₃, 298K, réf. ext. H₃PO₄ 85%. b) δ (ppm), J(Hz), 400.1 MHz, CDCl₃, 298K. c) δ (ppm), J(Hz), 100.6 MHz, CDCl₃, 298K. d) Triplet virtuel; partie X d'un système de spins AA'X (²J_{CP} + ³J_{CP}). e) Attribution non-prouvable. f) Pseudo-doublet de triplets; 2^e ordre: partie X d'un système de spins AA'XX' (¹J_{PH} + ⁴J_{PH}), 1^{er} ordre: ³J_{HH}. g) Pseudo-doublet; partie X d'un système de spins AA'XX' (¹J_{PH} + ⁴J_{PH}). h) Pseudo-triplet; partie X d'un système de spins AA'X₁₈X'₁₈ (³J_{PH} + ⁶J_{PH}). i) Acétone-d₆.

Les spectres RMN- ^1H montrent essentiellement trois groupes de signaux (tab. 5): (a) les groupes aliphatiques, alicycliques et aromatiques sur les phosphines résonnent entre 2 et 4 ppm, respectivement entre 6 et 9 ppm; comme leur environnement chimique est très proche, les protons des groupes cyclohexyle et phényle ne sont pas différenciables et apparaissent sous forme de larges multiplets. (b) Par un effet de blindage dû aux oxygènes, les groupes aliphatiques sur les ligands carboxylato résonnent à champ plus bas que les groupes liés aux phosphines. Dans les complexes 3 et 7 les protons tert-butyls, par couplage avec les phosphores, produisent autour de 1.45 ppm un pseudo-triplet d'intensités 2 : 1 : 2 qui peut être attribué à la partie X d'un système de spins de deuxième ordre, de type $\text{AA}'\text{X}_{18}\text{X}'_{18}$ ($\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^1\text{H}$)⁹⁹⁻¹⁰² (fig. 16 et 17b). (c) Dans les complexes 3, 4 et 7, les protons liés aux phosphores produisent un pseudo-doublet correspondant à la partie X d'un système de spins de deuxième ordre, de type $\text{AA}'\text{XX}'$ ($\text{A}' = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^1\text{H}$)¹⁰³ (3 et 7: env. 4.2 ppm, 4: 6.3 ppm, fig. 16 et 17a). Les sommes des constantes de couplage ($^1\text{J}_{\text{AX}} + ^3\text{J}_{\text{AX}'}$) sont comprises entre 300 et 350 Hz, grandeur typique d'un couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$. L'analyse RMN- ^1H et ^{-31}P du signal PH de 7 sera détaillée plus loin. Dans les complexes 2 et 6 le signal des protons PH est un pseudo-doublet de triplets dû au couplage supplémentaire $^3\text{J}_{\text{HH}}$ du proton PH avec les deux protons cyclohexyliques les plus proches (fig. 18).

Sur les spectres RMN- ^{13}C des complexes 1-7 les résonances des carbones carboxylato des ligands pontants formate, acétate et propionate apparaissent chacune sous la forme d'un vrai triplet (170-190 ppm environ, tab. 5). Ces signaux sont dus au couplage symétrique de premier ordre $^3\text{J}_{\text{PC}}$ des carbones avec les deux phosphores; les constantes de couplage varient entre 7 et 9 Hz. Pour chaque complexe les carbones des quatre carbonyles résonnent sous la forme d'un triplet virtuel (205-207 ppm) avec une constante de couplage apparente variant entre 3 et 4 Hz environ. Ces signaux sont dus à des couplages de deuxième ordre et correspondent à la partie X d'un système de spins de type $\text{AA}'\text{X}$ ($\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$)¹⁰⁴, compte tenu du fait que l'abondance naturelle du ^{13}C n'est que le centième de celle du ^{12}C , inactif en RMN- ^{13}C (fig. 17c). Tous les autres carbones résonnent sous forme de singulets

ou de triplets virtuels (constantes de couplage apparentes: env. 3–16 Hz, systèmes de spins AA'X). L'apparition d'un couplage ^{13}C - ^{31}P de deuxième ordre est systématiquement liée à l'environnement chimique des carbones. Une mesure RMN "triple résonance" $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ fait disparaître tous les couplages ^{13}C - ^{31}P .

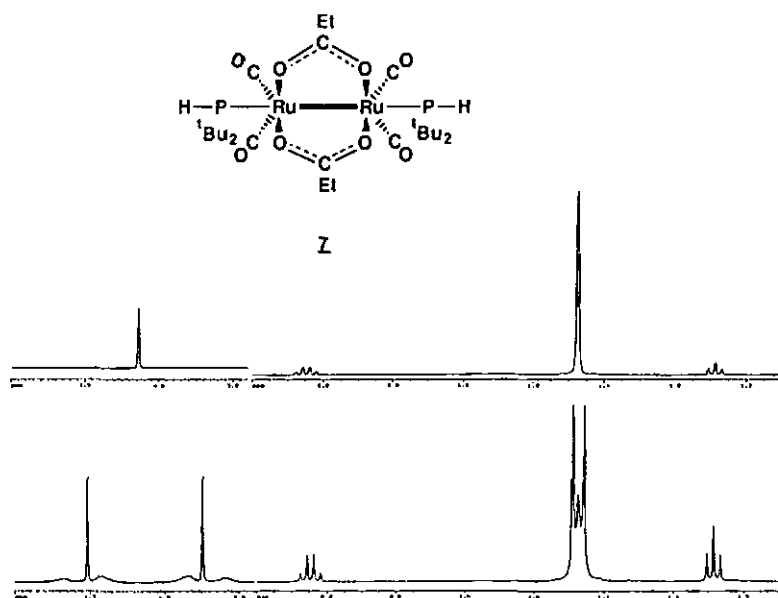


Fig. 16 – spectre RMN- ^{31}P (au-dessus) et ^1H (au-dessous) de **7** (400.1 MHz, CDCl_3 , 298K)

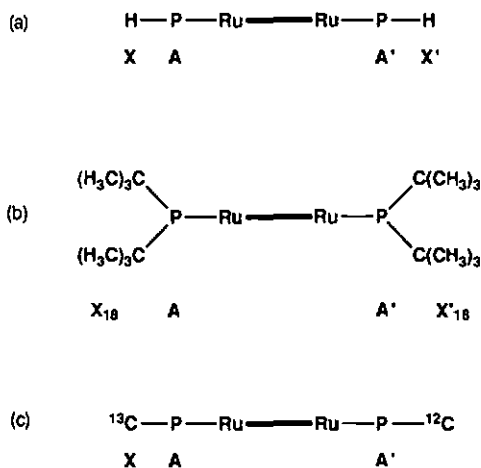
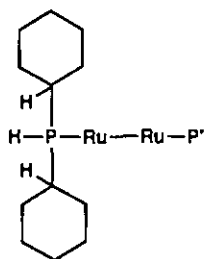


Fig. 17 – analyse RMN- ^1H et ^{13}C des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ ($R=\text{Me}$: 3, Et: 7). Systèmes de spins ^1H : (a) AA'XX' (b) AA'X₁₈X'₁₈ et ^{13}C : (c) AA'X

Tous les carbones de 7 ont pu être attribués grâce à des analyses RMN- ^1H et ^{13}C à une et à deux dimensions. Les carbones de 3 ont été attribués sur la base des résultats obtenus pour 7. En revanche les carbones cyclohexyliques et phényliques des complexes 1,2 et 4-6 n'ont pas tous pu être attribués sans ambiguïté. En effet la plupart des protons correspondants, avec des environnements chimiques très voisins, donnent de larges multiplets sur les spectres RMN- ^1H et ne peuvent donc pas être différenciés (tab. 5). A titre représentatif une analyse approfondie des spectres RMN des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ ($R = \text{Me}$: 3, Et: 7) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) a été effectuée.

Comme les autres complexes "chevalets" 1-6, les complexes 3, 5 et 7 appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} . Ils contiennent un axe C_2 traversant le centre de la liaison Ru-Ru et confondu au moins dans les deux plans suivants: le plan bissecteur de l'angle formé par les ligands carboxylato, traversant les liaisons P-Ru-Ru-P, et le plan perpendiculaire au premier, passant par les carbones carboxylato. A travers ces deux plans tous les atomes ou groupes d'atomes sont chimiquement équivalents deux à deux. Sur le spectre RMN- 1H de 7 les protons des groupes éthyle non-couplés aux phosphores produisent un quartet (2.2 ppm, $^3J_{HH}$ 7.6 Hz) et un triplet (1.0 ppm, $^3J_{HH}$ 7.6 Hz, fig. 16). Sur les spectres RMN- 1H de 3 et 7 les protons PH donnent un pseudo-doublet (4.2 ppm, 306 Hz) et les protons tertiaires un pseudo-triplet (1.4 ppm, 6.4 Hz, fig. 16), ce qui montre que l'information donnée par Jones et al. d'un signal doublet à 1.4 ppm⁹⁷ pour 3 n'est pas exacte. Un découplage hétérospin ^{31}P transforme le pseudo-doublet et le pseudo-triplet en singulets et confirme que ces signaux proviennent de couplages $^{31}P-^1H$ (fig. 16). L'analyse du signal 1H à 4.2 ppm montre qu'il s'agit de la moitié X d'un système de spins à quatre noyaux du deuxième ordre, de type AA'XX' (fig. 16 et 18). Dans un tel système les protons X et X' et les phosphores A et A' sont chimiquement équivalents mais magnétiquement non-équivalents, car les chemins de couplage J_{AX} et $J_{A'X}$ sont différents. Le signal RMN observé est donc la résultante de plusieurs couplages. Quatre constantes de couplage peuvent être extraites d'un système de spins AA'XX': $J_{AA'}$ (= J_A), $J_{XX'}$ (= J_X), $J_{AX} = J_{A'X}$ (= J) et $J_{AX'} = J_{A'X}$ (= J') (fig. 19).

Normalement chaque moitié de spectre contient dix lignes, dont quatre correspondent à deux sous-spectres ab¹⁰³. Toutefois il y a des exceptions; les signaux 1H des protons PH des complexes 2-4, 6 et 7 présentent chacun un cas particulier de spectre AA'XX' dégénéré pour lequel J_X est voisin de zéro et $J_X \ll J_A$. Par conséquent il y a dégénérescence des sous-spectres ab¹⁰³, ce qui entraîne que six lignes seulement sont visibles sur la moitié A, respectivement X. Un exemple de spectre dégénéré de ce type a été observé par W.E. Bleck pour le complexe tricyclo [4.3.1.0^{1,6}]-décadiène-(2,4)-tricarboxyle¹⁰⁵. Les moitiés X des spectres de 2-4, 6 et 7 montrent que quatre lignes sur six, formant deux sous-spectres ab,



(J/Hz)	<u>2</u>	<u>6</u>
$^1J_{PH} + ^4J_{P'H}$	310.7	309.9
$^3J_{PP'}$	101.4	104.3
$^3J_{HH}$	4.1	4.6

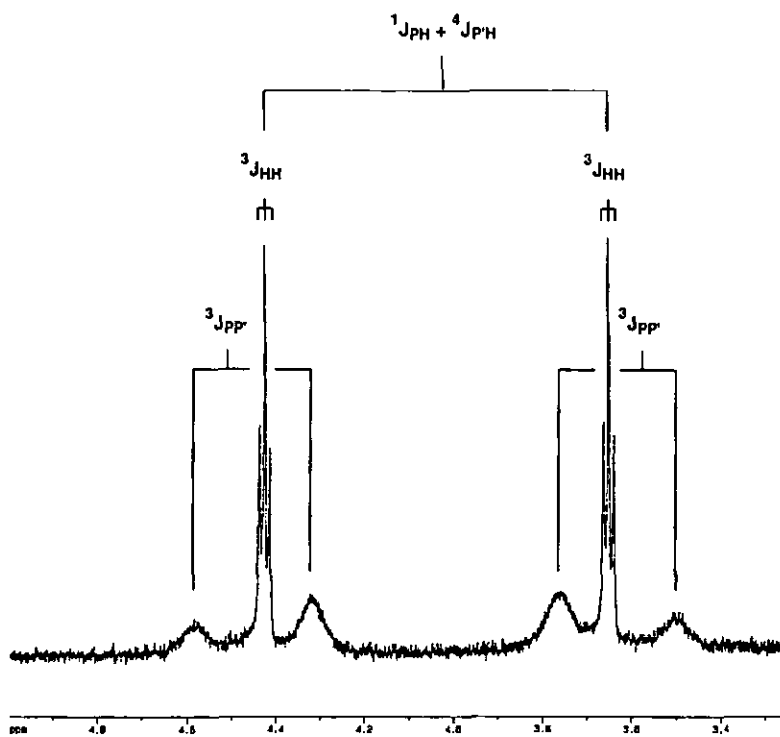


Fig. 18 – partie P-H du spectre RMN- 1H
de $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PCy_2H)_2$
(6) (400 MHz, $CDCl_3$, 298K)

sont particulièrement larges et peu intenses (fig. 16 et 18). Une interprétation serait, vu la largeur de ces signaux, que les complexes 2-4, 6 et 7 existent sous deux formes isomères en solution ¹⁰⁶; les spectres à température ambiante se situeraient donc dans un domaine de fluxionnalité. Cette hypothèse n'a pas encore été vérifiée. Le spectre RMN-³¹P découplé sélectivement à la fréquence des protons tert-butyliques montre la moitié A du système de spins. Ce spectre a été simulé ¹⁰⁷; les résultats sont donnés à la fig. 20. Les constantes de couplage calculées sont en très bon accord avec les valeurs mesurées.

En RMN-¹H des complexes 3 et 7 le pseudo-triplet centré à 1.4 ppm (intensités 2 : 1 : 2) est dû au couplage des deux paires de dix-huit protons tert-butyliques avec les phosphores et correspond probablement à la partie X d'un système de spins AA'X₁₈X'₁₈ (A = ³¹P, X = ¹H), où $J_{XX'} = 0$ ⁹⁹⁻¹⁰². R.K. Harris a montré que la forme de triplet apparent provient de la valeur du couplage ³¹P-³¹P relativement élevée par rapport aux couplages ³¹P-¹H ($|J_{AA'}| \gg |J_{AA'} - J_{A'X}|$) ⁹⁹. Ce type de signal a été observé chez les complexes mononucléaires Pd(S₂CO)[PCH₃(C₆H₅)₂]₂ (système de spins AA'X₂₀X'₂₀) ¹⁰² et Ru(CO)₃(P^tBu₂H)₂ (système de spins AA'X₁₈X'₁₈) ¹⁰⁸, ainsi que chez le cluster [Os₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-PPh)₂Hg] (système de spins AA'XX') ¹⁰⁹.

Les nouvelles techniques d'analyse RMN à une et à deux dimensions (DEPT, COSY, NOESY, HETCOR, INADEQUATE, etc.) permettent aujourd'hui d'attribuer sans ambiguïté une grande partie des protons et des carbones, voire d'autres noyaux, sur des molécules difficilement cristallisables. Si une analyse aux rayons-X n'est pas possible, il n'y a que la RMN qui puisse apporter un grand nombre d'informations structurales. Aujourd'hui les nouvelles techniques RMN s'appliquent de plus en plus aux clusters organométalliques, toujours plus nombreux. On sait en effet quelles difficultés se posent parfois pour obtenir des monocristaux intéressants; bien sûr les méthodes sont limitées, notamment par la nucléarité des clusters.

Il peut être intéressant d'effectuer une analyse RMN à deux dimensions sur un complexe "chevalet". Le choix s'est porté sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5), en raison de son nombre relativement élevé de carbones. La plupart de ceux-ci ont pu être attribués avec succès; les résultats obtenus peuvent être généralisés aux autres structures dinucléaires "chevalets". Une telle analyse comporte plusieurs étapes. En choisissant des mesures à une et à deux dimensions adéquates les informations obtenues permettent d'interpréter les spectres de manière consécutive. Un spectre DEPT 135 distingue les carbones non-liés à un proton. De cette manière les carbones P-C des cycles ont été localisés à 135.2 ppm.

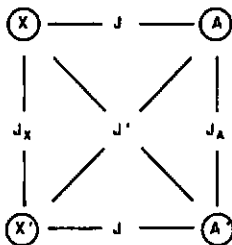


Fig. 19 – schéma de couplage du système de spins $AA'XX'$

Un spectre de corrélation homonucléaire $\text{COSY-}^1\text{H}, ^1\text{H}$ permet de distinguer tous les protons vicinaux aliphatiques (fig. 21). Sur le spectre on constate que le triplet à 0.79 ppm est couplé avec le quartet à 1.98, tandis que le doublet de quartets à 2.48 couple avec le doublet de triplets à 1.02. Comme le triplet et le quartet sont les signaux typiques d'un groupe éthyle et ne couplent pas avec les phosphores, ces signaux peuvent être attribués aux groupes méthyle et méthylène des ligands propionato. L'autre groupe éthyle couple avec le phosphore; moins blindé, il résonne à champ plus bas.

(J/Hz)	Spectre	
	mesuré	calculé
J	276.8	275.8
J _A	120.2	120.5
J'	0	- 1
J _X	0	0

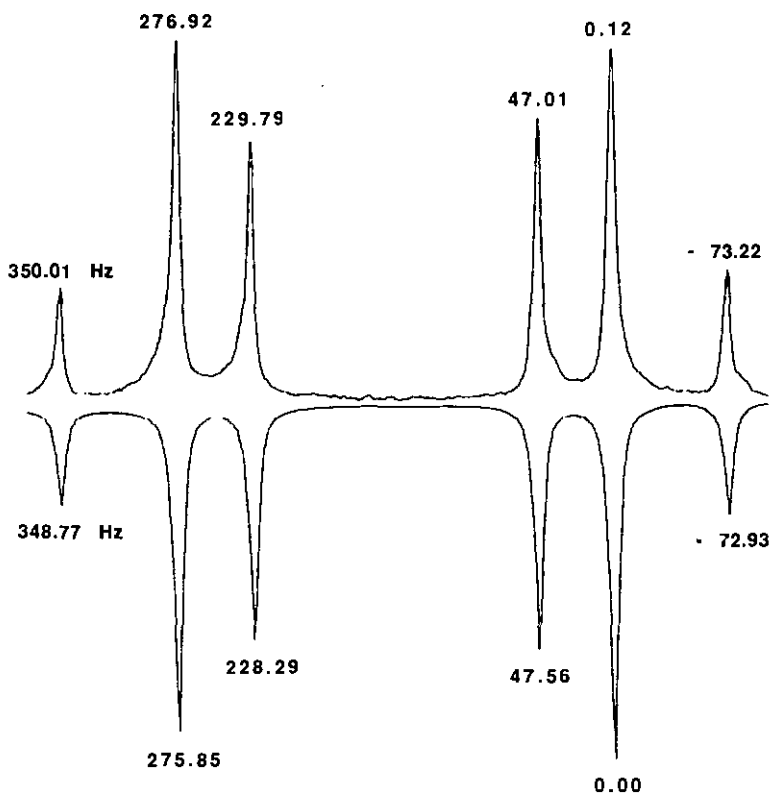


Fig. 20 – analyse RMN-³¹P (avec découplage sélectif à la fréquence des protons tert-butyliques) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (7). Partie AA' du système de spins AA'XX'. Au-dessus: spectre expérimental (121.5 MHz, CDCl_3 , 298K, H_3PO_4 85%). Au-dessous: spectre simulé, programme PANIC 107

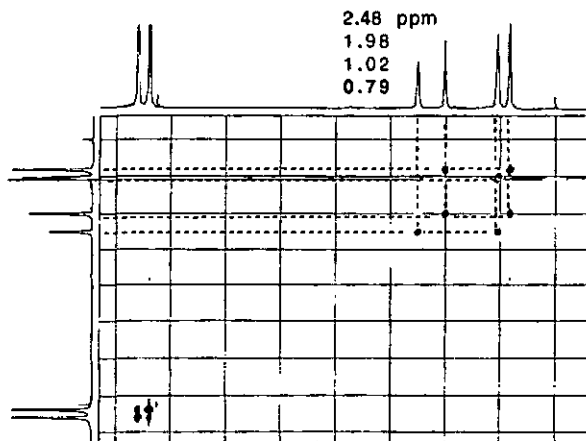
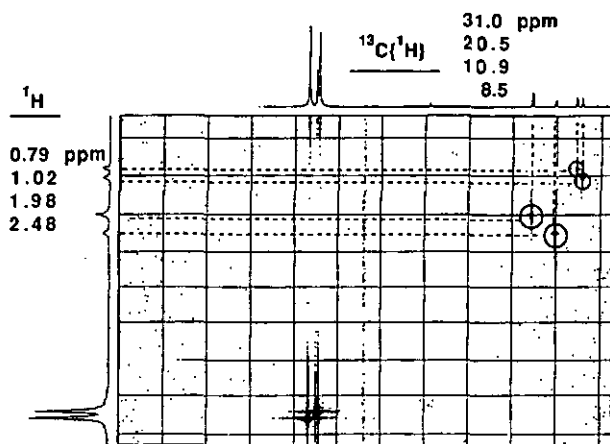
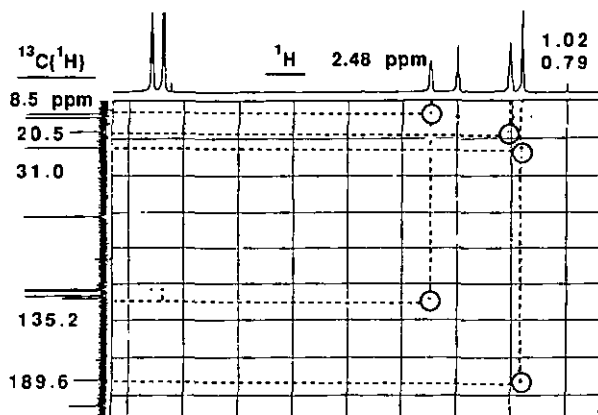


Fig. 21 – spectre de corrélation RMN homonucléaire ^1H , ^1H -COSY (45°) de 5 (400 MHz, CDCl_3 , 298K)

Ensuite, un spectre de corrélation hétéronucléaire HETCOR (short range) indique tous les couplages C–H à courte distance (fig. 22 a). Les connexions suivantes apparaissent: 0.79 ppm (^1H , t) \leftrightarrow 10.9 ppm (^{13}C , s), 1.98 ppm (^1H , q) \leftrightarrow 31 ppm (^{13}C , s). Un spectre HETCOR (long range) donne tous les couplages C–H à longue distance: 0.79 ppm (^1H , t) \leftrightarrow 31 ppm (^{13}C , s) et 189.6 ppm (^{13}C , t) (fig. 22b). La littérature indique que la valeur de 189.6 ppm correspond à un carbone de type carboxylato ¹¹⁰. En ce qui concerne le groupe éthyle lié au phosphore les connexions suivantes apparaissent: 1 ppm (^1H , m) \leftrightarrow 20.5 ppm (^{13}C , s) et 2.5 ppm (^1H , m) \leftrightarrow 8.5 ppm (^{13}C , vt) et 135.2 ppm (^{13}C , vt). La fig. 23 résume les résultats. Les trois carbones CH phéniliques n'ont pas pu être attribués avec certitude, car les protons correspondants ne sont pas différenciables en RMN- ^1H . L'assignation a été faite sur la base des constantes de couplage P–C de la diphenylphosphine.



(a)



(b)

Fig. 22 – spectres de corrélation RMN hétéronucléaire $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HETCOR de 5. (a) Couplages à petite distance ($J = 125$ Hz). (b) Couplages à grande distance ($J = 5$ Hz) (400 / 100.6 MHz, CDCl_3 , 298K)

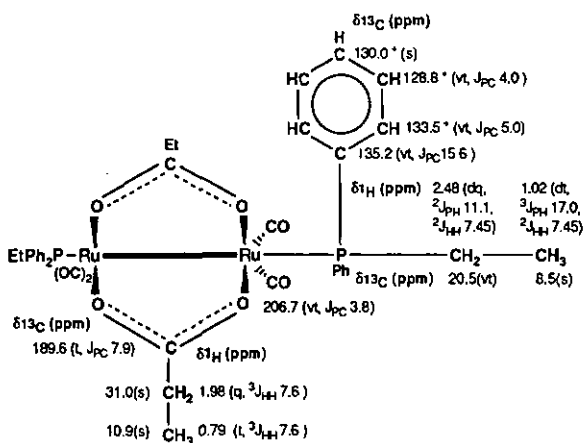


Fig. 23 – analyse RMN de 6 (J/Hz, *attribution non-prouvée)

En résumé les complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ ($\text{R}=\text{Me}$: 3, Et: 7) contiennent chacun trois différents systèmes de spins de deuxième ordre, dus à la non-équivalence magnétique d'atomes et de groupes d'atomes. L'analyse des spectres à deux dimensions du $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) donne plusieurs informations sur les connexions C-C, C-H et C-P. La possibilité d'attribuer plusieurs carbones de 5 permet de tirer des conclusions intéressantes sur le phénomène du couplage virtuel dans les complexes du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PR}'_2\text{R}'')_2$. Les conditions nécessaires à l'apparition d'un couplage virtuel $^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}$ forment une règle empirique qui peut être généralisée pour tous les complexes dinucléaires "chevalets" à ligands phosphorés de ce type. Ainsi les couplages virtuels $^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}$ s'appliquent à trois types de carbones: (a) les carbones liés à un phosphore, (b) les carbones des ligands carbonyles, (c) les carbones appartenant aux cycles liés à un phosphore. Sur les quatre carbones phényles de 5, trois subissent un couplage virtuel.

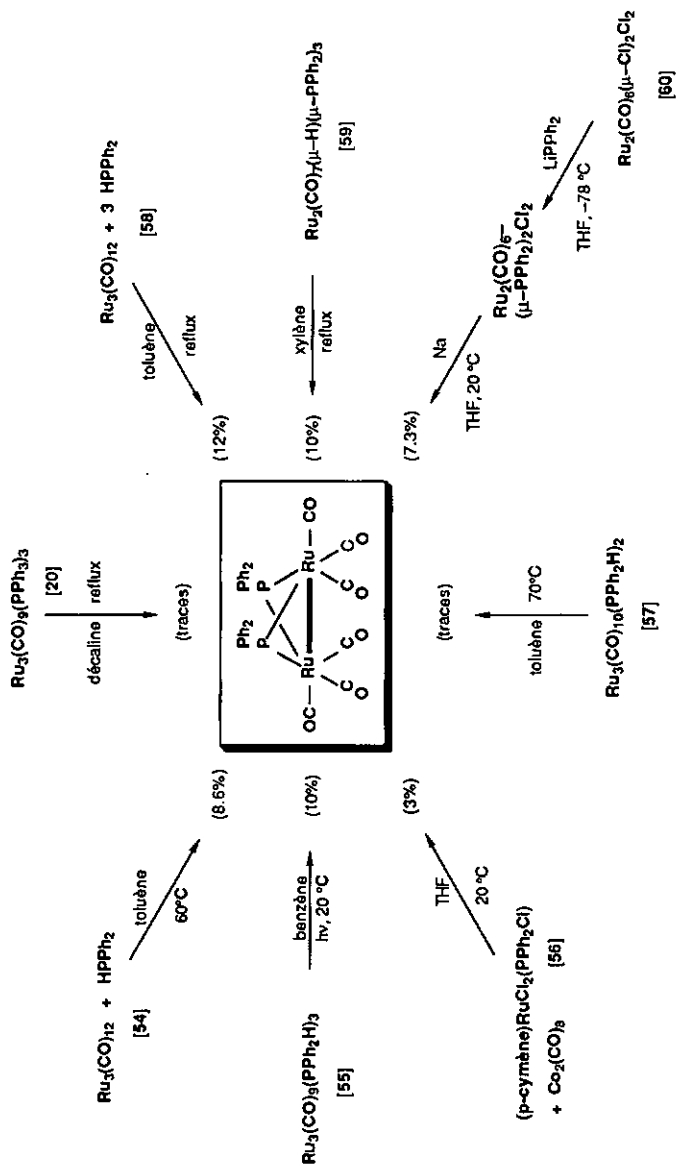
3.2. Complexes à ponts phosphuro

3.2.1. Synthèse à haut rendement du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**)

Contrairement à l'analogue de fer ⁵³, aucune voie de synthèse systématique à haut rendement du complexe dinucléaire "chevalier" $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**), connu depuis 1972 ²⁰, n'a été décrite dans la littérature jusqu'en 1991, ce qui a mis un frein à l'étude des propriétés catalytiques et de la réactivité chimique de ce complexe. Toutes les voies de synthèse répertoriées ne dépassaient pas 15% de rendement ^{20,54-60} (schéma 3). Dans la plupart des cas ce complexe a été cité comme produit secondaire, souvent obtenu en quantité de traces dans des réactions de dégradation thermique ou photochimique de clusters trinucléaires à ligands phosphorés. Ce n'est qu'en 1992 que *R. Mathieu* et al. ont publié une voie de synthèse qui donne **8** avec un rendement de 46%, par dégradation thermique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la tétraphényldiphosphine dans le toluène à reflux ⁶¹.

Déjà en 1990 *M.R. Adams*, dans sa thèse, avait tenté d'obtenir **8** avec un rendement élevé, afin de comparer la chimie de ce complexe avec celle de l'analogue de fer. Dans son essai de synthèse la réduction au sodium du complexe dinucléaire $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)\text{Cl}_2$ n'avait donné **8** qu'avec un rendement de 7% ⁶⁰ (schéma 3). Cet échec montre que la réduction d'un complexe diruthénium halogéné à ponts phosphuro avec un métal alcalin n'est pas une bonne méthode; elle aboutit à des complexes de dégradation vraisemblablement mononucléaires, comme l'a observé *Adams*.

R.J. Haines et al. ont montré que la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un excès de diphénylphosphine à reflux dans le toluène produit de nombreux clusters di- ou trinucléaires ⁵⁸. Dans cette réaction le complexe **8** se forme avec un rendement de 12% seulement. Le rendement est toutefois supérieur à celui obtenu par *G. Huttner* et al. dans la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à température modérée avec un équivalent de diphénylphosphine ⁵⁴ (9%, schéma 3).



Sch\u00e9ma 3 - voies de synth\u00e8se de $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) (jusqu'en 1991) ^{20,54-60}

La réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec deux équivalents de diphénylphosphine dans le THF à $160\text{ }^\circ\text{C}$ donne un mélange dont les trois constituants principaux ont été identifiés comme les complexes connus $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**, 30%), $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})$ ¹¹¹ (37%) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ ⁵⁵ (18.5%). Si la réaction est répétée à d'autres températures (120, 140 ou 180 °) les mêmes complexes se forment, mais les rendements de **8** sont inférieurs à celui de la réaction à 160 ° (15, 27 et 29%, respectivement).

Il est connu dans la littérature que la carbonylation dans des conditions forcées d'un cluster organométallique conduit à des produits de dégradation de nucléarité inférieure ^{85,112}. Par conséquent la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la diphénylphosphine, suivie d'une carbonylation du mélange réactionnel, devrait en principe dégrader les espèces trinuécléaires et donner le complexe **8** avec un rendement plus élevé. Cette réaction a été effectuée avec deux équivalents de diphénylphosphine; le complexe **8** a été effectivement obtenu avec un rendement supérieur à la précédente réaction, soit 44%. Au cours de chaque réaction un deuxième produit de dégradation du cluster de départ, le complexe mononucléaire pentacarbonylruthénium $\text{Ru}(\text{CO})_5$, se forme en quantité équimolaire à **8**. Ce complexe est un liquide incolore volatil; peu stable, il réagit presque instantanément à la lumière du jour pour former le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (schéma 4).

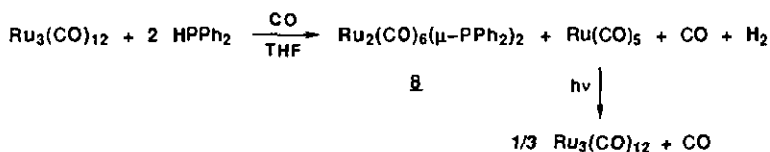


Schéma 4 – réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec HPPH_2 ,
suivie d'une carbonylation

Une autre voie de synthèse de **8** consiste en la carbonylation directe, sous conditions forcées (60 bar, $160\text{ }^\circ\text{C}$), du cluster trinuécléaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$. Celui-ci a été décrit à plusieurs reprises dans la littérature ^{55,57,113,114}. Après séparation par chromatographie

sur couche épaisse d'alox le complexe 8 a été obtenu avec un rendement de 89%, ce qui représente à l'heure actuelle le rendement de synthèse le plus élevé de ce complexe (schéma 5).

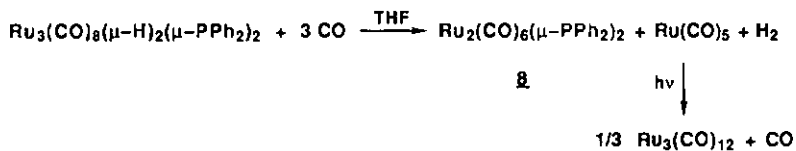
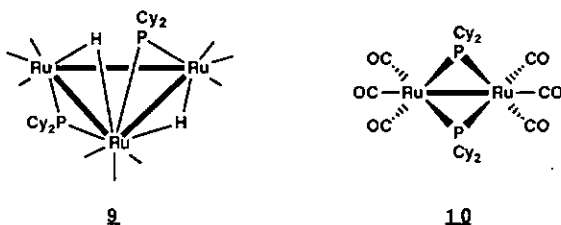


Schéma 5 – carbonylation du complexe
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$

3.2.2. Synthèse des complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2$ - $(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**9**) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**)

Le nouveau complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**9**) a été préparé de la même manière que son analogue phénylique ¹¹⁴, par acidification de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)_2]^-$ avec du H_3PO_4 concentré; cette réaction donne un rendement de 52%. Le complexe **9** se présente sous la forme d'un solide microcristallin orange, soluble dans les solvants organiques polaires. En spectrométrie de masse il se caractérise par un pic moléculaire à $m/e = 926$ (8%, rel. au ^{101}Ru); sur le spectre de masse la perte de huit ligands CO est aussi visible. Sur le spectre RMN-³¹P un singulet dans la région des phosphores pontants (212.3 ppm) indique que les noyaux ³¹P sont équivalents. Sur le spectre RMN-¹H les deux ligands hydrures équivalents produisent un triplet à -17.5 ppm (²J_{PH} 20.6 Hz) par couplage avec les phosphores équivalents. L'équivalence magnétique des hydrures et des phosphores, déterminée par spectroscopie RMN, suggère une structure dans laquelle les ligands $\mu\text{-PCy}_2$ et $\mu\text{-H}$ se trouvent dans une conformation transoïde l'un par rapport à l'autre, à travers le plan formé par les trois atomes métalliques, comme cela a été observé chez les clusters analogues $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)_2$ ¹¹⁵ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ⁵⁷, de structure moléculaire connue.

Par analogie à la carbonylation de l'analogue phénylique $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$, la réaction de **9** avec le monoxyde de carbone dans des conditions forcées (80 bar, 160°) donne le complexe dinucléaire "chevalet" $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**) avec un rendement de 48%. Contrairement au complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) déjà connu^{20,54-60}, l'analogue cyclohexylique **10** n'a pas encore été décrit.



3.2.2.1. Structure moléculaire du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**)

Des cristaux du complexe **10**, convenables à une analyse structurale, ont été obtenus après 24h dans une solution concentrée dans le pentane, à température ambiante. Ils se présentent sous la forme de blocs rectangulaires transparents de couleur vert pâle. Une analyse cristallographique aux rayons-X a été effectuée. La structure moléculaire est représentée à la fig. 24. Les distances, angles de liaisons et angles de torsion importants figurent au tab. 6. Avec un groupe de symétrie C_{2v} ce complexe est de type "chevalet"; sa structure est analogue à celle du complexe **8**⁵⁸. La coordination de chaque ruthénium est pratiquement octaédrique. Tous les groupes cyclohexyle se trouvent dans la forme "chaise". Les quatre cycles sont reliés aux phosphores de façon équatoriale.

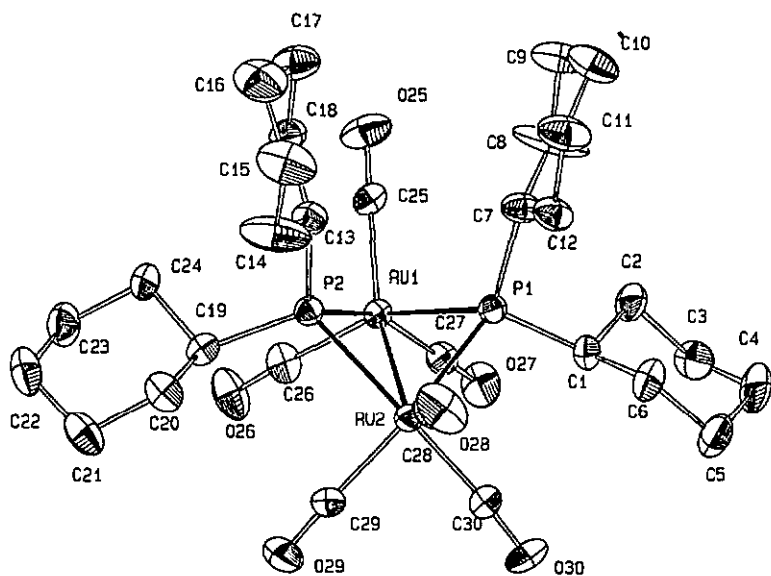


Fig. 24 – Structure moléculaire du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)_2$ (10) ¹¹⁶.

Représentation ZORTEP ¹¹⁷ (ellipsoïdes avec 30% de probabilité)

La distance interatomique Ru–Ru est de 2.845 Å, par rapport à 2.820 Å chez l'analogue phénylique **8** ⁵⁸; selon toute vraisemblance cette différence provient de l'encombrement stérique plus important des groupes cyclohexyles sur le système, ce qui a pour effet d'éloigner davantage les Ru que dans le complexe phénylique **8**. L'angle de valence formé par les liaisons Ru_2P varie entre 52 et 53°; on trouve un angle dièdre entre les plans Ru_2P de 68.7°, contre 75.1° pour le complexe **8** ⁵⁸.

Tab. 6 – distances [\AA], angles de liaisons [$^\circ$] et de torsion [$^\circ$]
importants du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10)

Ru(1)–Ru(2)	2.8452(8)	Ru(2)–C(28)	1.907(9)
Ru(1)–P(1)	2.355(2)	Ru(2)–C(29)	1.914(9)
Ru(1)–P(2)	2.379(2)	P(1)–C(1)	1.849(8)
Ru(2)–P(1)	2.379(2)	P(1)–C(7)	1.855(6)
Ru(2)–P(2)	2.355(2)	P(2)–C(13)	1.875(8)
P(2)–C(19)	1.853(8)	P(1)–Ru(1)–P(2)	82.57(7)
Ru(1)–Ru(2)–P(1)	53.45(5)	Ru(1)–Ru(2)–P(1)–C(1)	–112.1(3)
Ru(1)–Ru(2)–P(2)	52.66(5)	Ru(1)–Ru(2)–P(1)–C(7)	115.9(3)
Ru(1)–P(1)–Ru(2)	73.89(6)	Ru(2)–Ru(1)–P(2)–C(13)	115.5(3)
Ru(1)–P(2)–Ru(2)	73.89(6)	Ru(2)–Ru(1)–P(2)–C(19)	–112.1(3)

3.2.2.2. Analyse des spectres RMN du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10)

Tout comme le complexe phénylique 8, le nouveau complexe 10 produit en spectroscopie infrarouge six bandes d'absorption dans la région des carbonyles (tab. 11, fig. 35). En RMN- ^{31}P à température ambiante le complexe 8 produit un signal singulet unique à 110.1 ppm (CDCl_3). Comme le montre son analyse aux rayons-X, le complexe 10 est symétrique le long de la liaison Ru–Ru, ce qui devrait produire un signal RMN- ^{31}P unique. Toutefois trois signaux ^{31}P larges à 147.1, 139.7 et 138.7 ppm sont obtenus (toluène- d_8 , tab. 12). Des mesures RMN- ^{31}P de 10 ont été effectuées à des températures comprises entre -70 et $+80^\circ\text{C}$ (toluène- d_8 , fig. 25). Les trois signaux larges coalescent graduellement à température plus élevée pour donner, à 80° , un singulet large à 142 ppm; à 0° les trois signaux observés à température ambiante sont plus fins et plus intenses et sont légèrement déplacés à champ plus haut (un singulet à 139.5 ppm, deux doublets à 147.0 et 138.4 ppm). Aucune différence majeure de déplacements chimiques et de forme de ces signaux n'a été observée jusqu'à -70° .

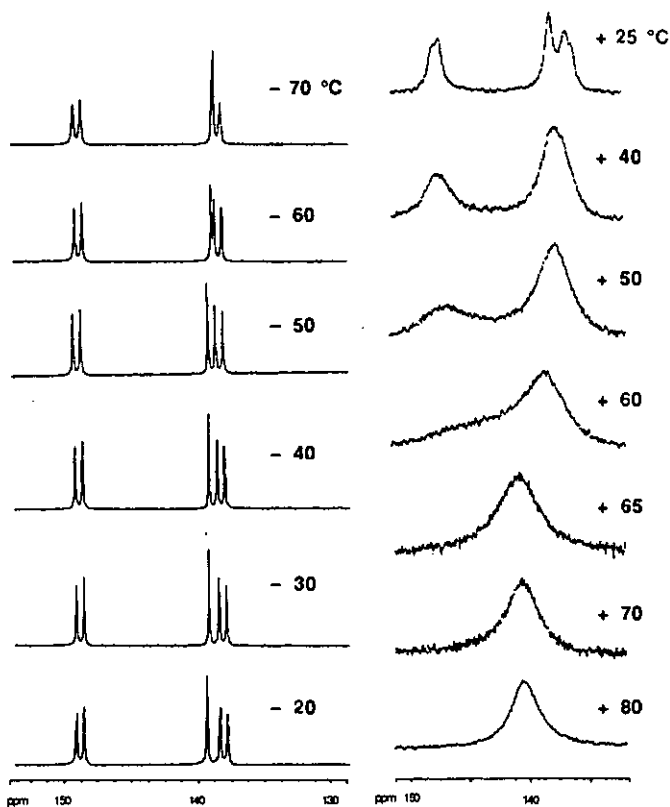


Fig. 25 – spectres RMN- ^{31}P de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10)
à différentes températures (162 MHz, toluène- d_6)

Un spectre RMN- ^{13}C mesuré à température ambiante (toluène- d_6) donne quatre signaux cyclohexyliques distincts, mais larges et peu intenses, à 56.5 (C^{1a}), 35.2 (C^{2a}), 28.1 (C^{3a}) et 26.3 ppm (C^{4a}) (fig. 26, schéma 6), ainsi que trois signaux carbonyles faibles à 200.9, 201.3 et 199.2 ppm. D'autres signaux larges et peu intenses se trouvent dans la région des cyclohexyles entre 48.0 et 23.0 ppm. Ces résultats indiquent que le complexe 10 en solution ne possède pas la même conformation hautement symétrique que celle que l'on peut voir sur la structure moléculaire obtenue par analyse aux rayons-X (fig. 24).

Il est à noter également qu'un effet de solvant important se manifeste sur les spectres RMN- ^{31}P de **10**, comme on peut le voir en comparant les spectres à -30° mesurés dans différents solvants: dans le deutérochloroforme les signaux sont déplacés à champ plus élevé (env. 20 ppm, fig. 27) par rapport à ceux que l'on observe dans le toluène- d_6 (fig. 25). Une mesure ^{31}P -NOESYTP a été effectuée à -30° (CDCl_3); elle montre un échange constant entre le singulet (118.5 ppm) et les deux doublets (126.1 et 117.5 ppm). L'analyse montre que les deux doublets échangent aussi mutuellement (fig. 27).

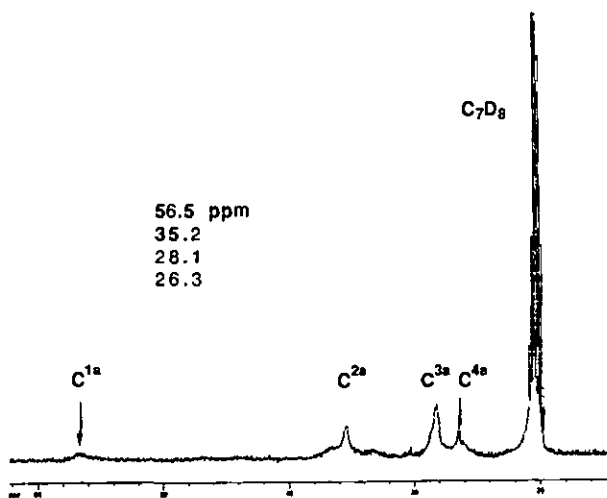


Fig. 26 – vue partielle du spectre RMN- ^{13}C de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6-(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**) à 25°C (100 MHz, toluène- d_6)

Ces résultats indiquent que le complexe **10** se dédouble en deux isomères en solution (**10a** symétrique, deux P équivalents, et **10b** asymétrique, deux P non-équivalents). Autant les spectres RMN- ^{31}P à différentes températures (fig. 25) qu'un spectre à deux dimensions ^{31}P -NOESYTP (-30° , fig. 27) révèlent que **10a** se trouve en équilibre avec **10b**. Un examen détaillé de ce dernier spectre montre que les deux phosphores non-équivalents de **10b** se trouvent aussi mutuellement en équilibre.

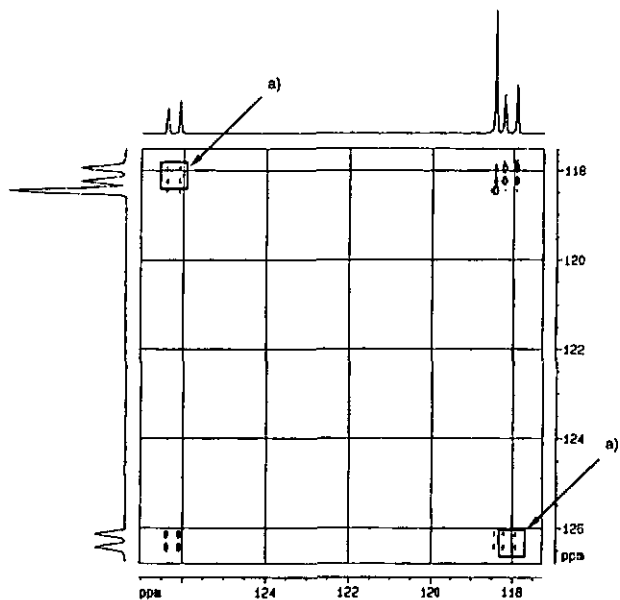


Fig. 27 – spectre ^{31}P -NOESYTP de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10) (243 MHz, CDCl_3 , -30°C). a) Evidence de la présence d'un second équilibre

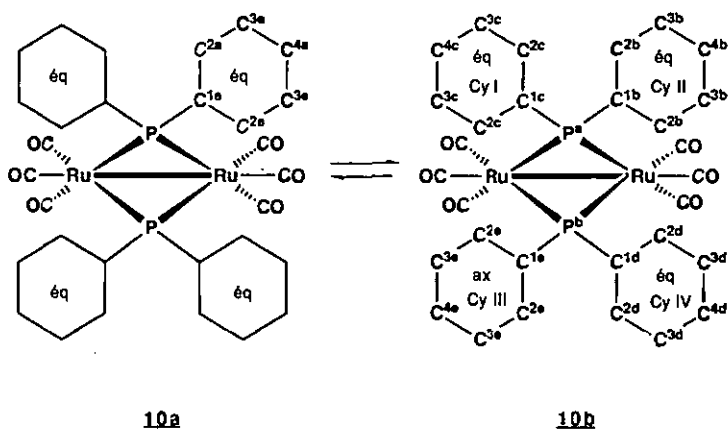
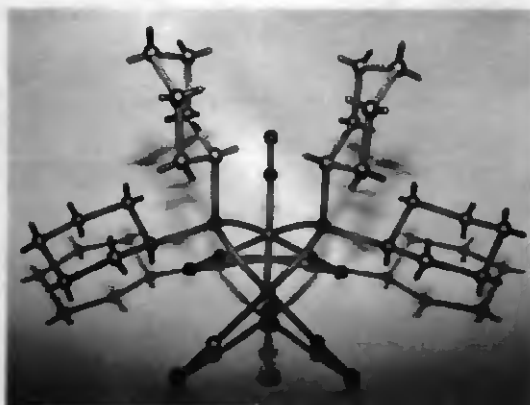


Schéma 6 – premier équilibre proposé entre deux isomères de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10)

L'analyse RMN- ^{31}P (fig. 25) montre que l'équilibre **10a/10b** est déplacé du côté de l'isomère symétrique **10a** lorsque la température s'élève, ce qui signifie que l'isomère asymétrique **10b** est thermodynamiquement plus stable et que la réaction qui transforme **10a** en **10b** est donc exothermique. Par comparaison, un calcul de minimisation thermodynamique sur la molécule-modèle MePCy_2 a montré que la liaison équatoriale est plus stable que la liaison axiale dans la molécule ¹¹⁸.

L'examen d'un modèle tridimensionnel "ball-and-stick" du complexe **10** (isomère **10a**, 4 Cy équatoriaux) révèle une contrainte stérique importante entre deux cycles cyclohexyliques proches l'un de l'autre dans l'espace; un changement de position de l'un de ces deux groupes "axial \rightarrow équatorial" diminue les interactions stériques et donne naissance à un isomère asymétrique de **10** (fig. 28). Cette modification perturbe la symétrie du complexe et produit en RMN- ^{13}C des signaux dus à des cyclohexyles magnétiquement non-équivalents.

L'hypothèse la plus vraisemblable consiste à dire que l'équilibre transforme **10a** en **10b**, contenant trois cyclohexyles en position équatoriale et un en position axiale (schéma 6), car le changement de position "axial \rightarrow équatorial" d'un cycle supplémentaire demanderait plus d'énergie. Les isomères **10a** et **10b** contiennent un total de quarante-huit carbones cyclohexyliques, dont vingt peuvent être différenciés. Ainsi, pour satisfaire cette hypothèse, cinq groupes de signaux pour chacun des carbones $\text{C}^1\text{--C}^4$, soit 20 signaux, doivent apparaître sur le spectre ^{13}C à basse température: un groupe correspondant à l'isomère symétrique **10a** (C^{na} , $n=1\text{--}4$) et les quatre autres correspondant à l'isomère asymétrique **10b** ($\text{C}^{\text{nb-e}}$, $n=1\text{--}4$), isomère à l'équilibre avec **10a** (fig. 30, schéma 6). Cette hypothèse est en accord avec des mesures RMN- ^{13}C découplées ^1H et ^{31}P . De même, une expérience "J-resolved" (corrélation fine $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$) produit un total de 20 signaux ^{13}C dans la région des carbones cyclohexyliques (fig. 31). Afin de confirmer l'hypothèse du schéma 6 le décompte des signaux ^{13}C dus aux carbones C^3 des ligands PCy_2 "all-equatorial" a été effectué.



(a)



(b)

Fig. 28 – représentation tridimensionnelle "ball-and-stick" du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)_2$ (10). (a) Isomère 10a; (b) isomère 10b

En chimie organique, les déplacements chimiques des carbones et les constantes de couplage $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ au sein d'un couple de phosphonocyclohexanes, de stéréochimie définie entre la liaison C-P et le cycle (I et II, fig. 29), ont été mesurés par G.W. Buchanan et al. ¹¹⁹⁻¹²¹.

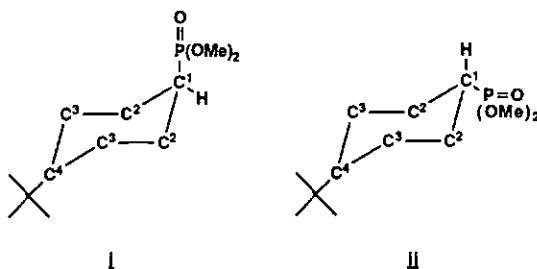


Fig. 29 – couple de phosphonocyclohexanes isomères ¹¹⁹⁻¹²¹.

Isomère I: liaison P-C axiale; isomère II: liaison P-C équatoriale

Ces auteurs ont observé que les signaux ^{13}C des carbones C¹, C³ et C⁴ de l'isomère I se trouvent à champ légèrement plus élevé que ceux de l'isomère II. La constante de couplage $^3J_{\text{CP}}$ observée chez l'isomère I, dont le groupe P(O)(OMe)₂ est disposé de façon axiale, est de 0.6 Hz, tandis que cette valeur s'élève à 16.2 Hz chez l'analogue équatorial. Ce couplage 3J est aussi appelé couplage W. Une comparaison des spectres RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{-13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ (-30°, CD₂Cl₂) de **10** révèle que les quatre signaux suivants possèdent des valeurs de J_{CP} élevées: $\delta = 28.1$ ppm (d, $J = 10.7$ Hz), $\delta = 27.6$ ppm (d, $J = 10.8$ Hz), $\delta = 27.3$ ppm (d, $J = 12.4$ Hz), $\delta = 26.7$ ppm (d, $J = 10$ Hz). D'après ce résultat, entre autres, l'isomère asymétrique **10b** est supposé être correct. Tandis que le doublet à 28.1 ppm peut être attribué sans ambiguïté au carbone C^{3a} (isomère symétrique **10a**), les doublets à 27.6, 27.3 et 26.7 ppm correspondent également à des carbones C³ de cyclohexyles équatoriaux, mais leur attribution non-ambiguë n'est pas possible.

L'attribution des treize signaux restants (carbones C^{1b-e}, C^{2b-e}, un carbone C³ et C^{4b-e}) n'a pas pu être effectuée avec les moyens spectroscopiques à disposition.

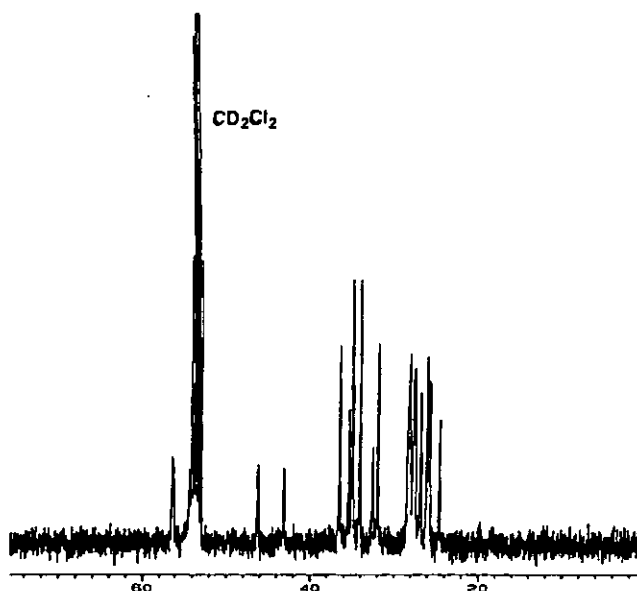


Fig. 30 – vue partielle du spectre RMN- ^{13}C de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10) à -10°C (région des cyclohexyles, δ/ppm , 100 MHz, CD_2Cl_2). Nombre de signaux: 20

Sur le spectre ^{31}P -NOESYTP représenté à la fig. 27 on constate que les deux doublets de l'isomère asymétrique 10b se trouvent non seulement en équilibre avec le singulet de 10a, mais aussi l'un avec l'autre. Cette observation a été confirmée lors de la simulation des spectres ^{31}P , dont le calcul exige la présence d'un second équilibre pour que le "fitting" des résultats soit bon. Les résultats RMN et le calcul des spectres montrent que le second équilibre affecte exclusivement l'isomère asymétrique 10b, et contient une constante plus élevée que l'équilibre 10a/10b. Autrement dit les deux phosphores magnétiquement non-équivalents de 10b se trouvent à l'équilibre l'un avec l'autre (schéma 7); cet équilibre peut donc être qualifié d'intramoléculaire.

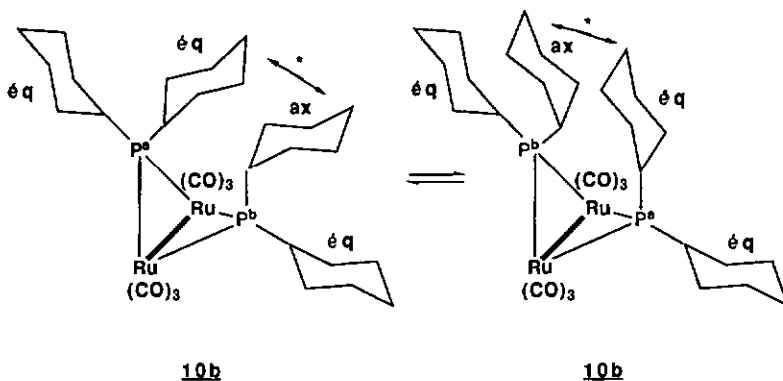


Schéma 7 – second équilibre probable: isomérisation
interne de 10b (*: interactions stériques)

Une étude détaillée des spectres RMN- ^{31}P à différentes températures de **10** a été effectuée. Le rapport des populations $K = \mathbf{10b}/\mathbf{10a}$ a été calculé à partir des intégrales des signaux correspondants entre -80 et $+50$ °C; une régression linéaire des courbes $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$ (courbes d'Eyring) fournit les paramètres thermodynamiques donnés au tab. 10 (programme ECHANGE 122-127).

Sur la base du rapport des populations des deux isomères **10a** et **10b** à chaque température, les spectres calculés ont été lissés en utilisant les éléments matriciels d'échange suivants (programme SIMUL 122-127, fig. 32):

$$\begin{aligned}
 -k_1 &= P(\mathbf{10a}), P(\mathbf{10a}) \\
 -k_1/K - k_2 &= P^a(\mathbf{10b}), P^a(\mathbf{10b}) \\
 &= P^b(\mathbf{10b}), P^b(\mathbf{10b})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k_1 &= P(10e), P^a(10b) \\
 &= P(10a), P^b(10b) \\
 k_1/k_2 &= P^b(10b), P(10a) \\
 &= P^a(10b), P(10a) \\
 k_2 &= P^b(10b), P^a(10b) \\
 &= P^a(10b), P^b(10b),
 \end{aligned}$$

où k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse d'isomérisation $10a \rightarrow 10b$ et d'échange intramoléculaire sur les phosphores de l'isomère $10b$ (symbolisé "10b/10b" dans les tab. 9 et 10). Les paramètres cinétiques ont été calculés par régression linéaire des graphes $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$ (courbes d'Eyring, fig. 33), et figurent aux tab. 8-10.

Le tab. 7 résume toutes les attributions ^{13}C des carbones cyclohexyliques possibles pour 10.

Tab. 7 - analyse RMN- ^{13}C du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)_2$ (10): signaux attribués aux isomères 10a et 10b (δ/ppm , 100 MHz, toluène- d_8 , -30°)

	C ¹	C ²	C ³	C ⁴
a	56.5	35.2	28.1	26.3
b,c,d			$\left\{ \begin{array}{l} 27.3 \text{ }^1) \\ 27.6 \text{ }^1) \\ 26.7 \text{ }^1) \end{array} \right.$	

¹⁾ Attribution incertaine.

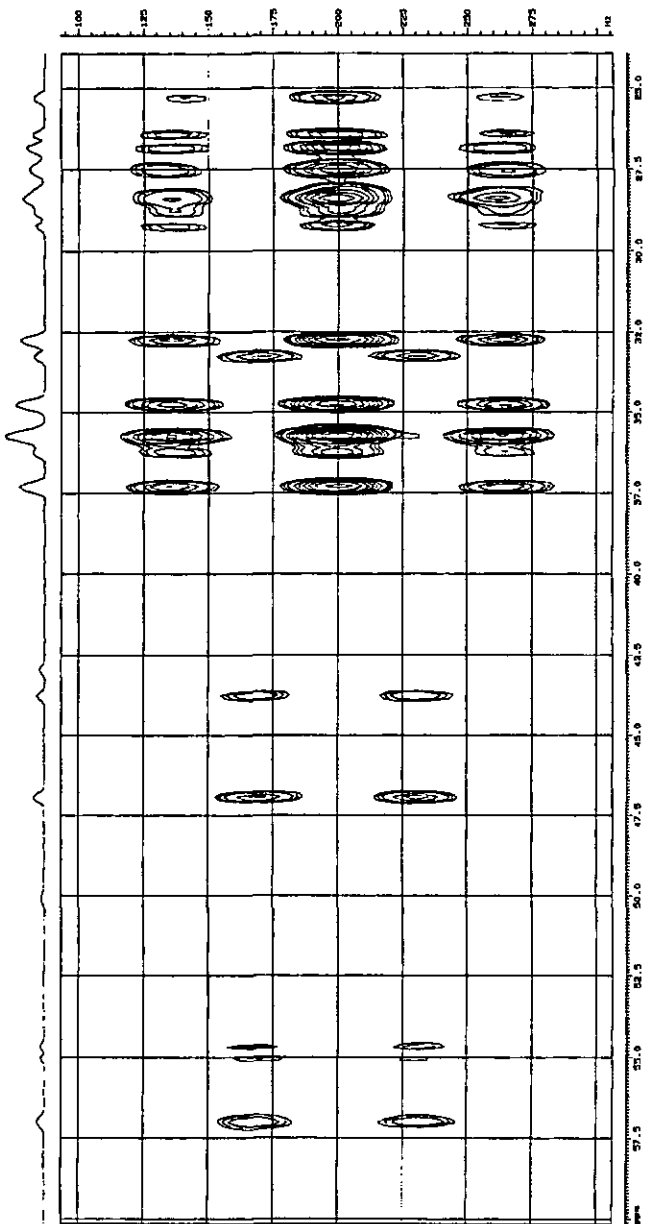


Fig. 31 - spectre RMN- $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ "J-resolved" de 10
(100 MHz, CDCl_3 , -30°C)

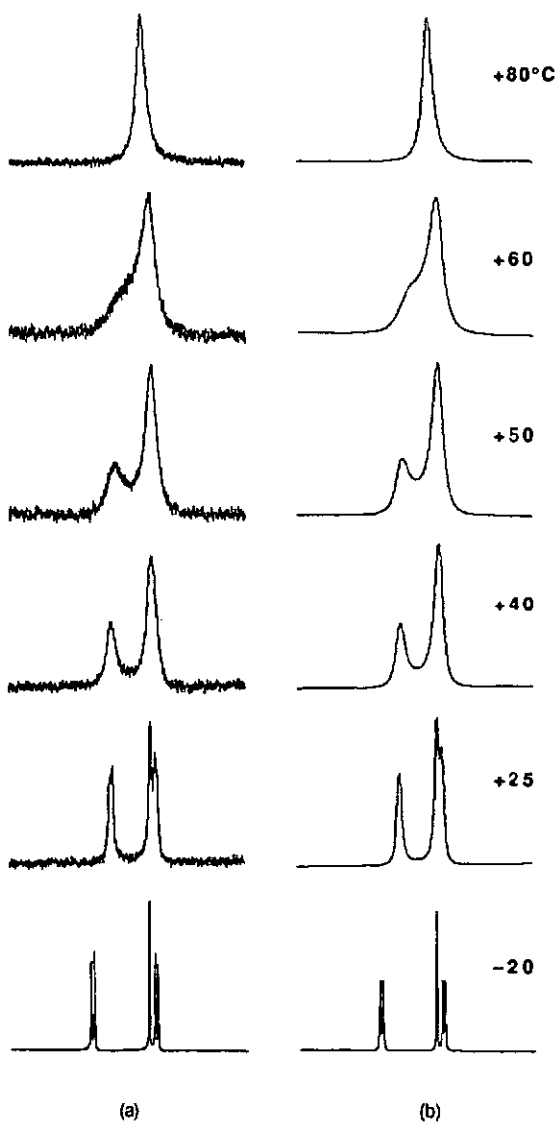


Fig. 32 – spectres RMN- ^{31}P à différentes températures de $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (10). (a) Mesurés (toluène- d_6 , 162 MHz); (b) calculés. Programme SIMUL 122-127

Tab. 8 – constantes de vitesse et données thermodynamiques observées et calculées pour le premier équilibre d'isomérisation du complexe $Ru_2(CO)_8(\mu-PCy_2)_2$ (10) (isomérisation "intermoléculaire" 10a/10b, k_1 , courbe d'Eyring à la fig. 33a)

T/K	1000 T ⁻¹ / 1000 K ⁻¹	k_{obs}/s^{-1}	k_{calc}/s^{-1}	$\Delta k_{obs}/\%$ = $[(k_{obs}-k_{calc})/$ $k_{obs}] \cdot 100$	$\ln(k_{calc}/T)$
253.2	3.949	4.56	4.74	-3.94	-3.977
313.2	3.193	379.90	463.37	-21.97	0.392
323.2	3.094	1272.00	845.91	33.50	0.962
333.2	3.001	1702.00	1490.85	12.41	1.498
343.2	2.914	2131.00	2544.36	-19.40	2.003
353.2	2.831	3718.00	4216.36	-13.40	2.480

Tab. 9 – constantes de vitesse et données thermodynamiques observées et calculées pour le second équilibre d'isomérisation du complexe $Ru_2(CO)_8(\mu-PCy_2)_2$ (10) (isomérisation "intramoléculaire" 10b/10b, k_2 , courbe d'Eyring à la fig. 33b)

T/K	1000 T ⁻¹ / 1000 K ⁻¹	k_{obs}/s^{-1}	k_{calc}/s^{-1}	$\Delta k_{obs}/\%$ = $[(k_{obs}-k_{calc})/$ $k_{obs}] \cdot 100$	$\ln(k_{calc}/T)$
313.2	3.193	1136.00	945.50	16.77	1.105
323.2	3.094	2516.00	2412.42	4.12	2.010
333.2	3.001	4440.00	5824.11	-31.17	2.861
343.2	2.914	9147.00	13368.42	-46.15	3.662
353.2	2.831	44826.00	29299.18	34.64	4.418

Tab. 10 – constantes de vitesse et données thermodynamiques associées, calculées pour les deux équilibres précités à partir des courbes d'Eyring (résultats extrapolés à 298 K)

équilibre	k_{298}/s^{-1}	$\Delta S_{298}^\ddagger/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta H_{298}^\ddagger/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_{298}^\ddagger/kJ \cdot mol^{-1}$
k_1 : 10a/10b	174±2	-41±8	48±3	60,24±0.34
k_2 : 10b/10b	205±124	55±41	76±14	59,82±1.50

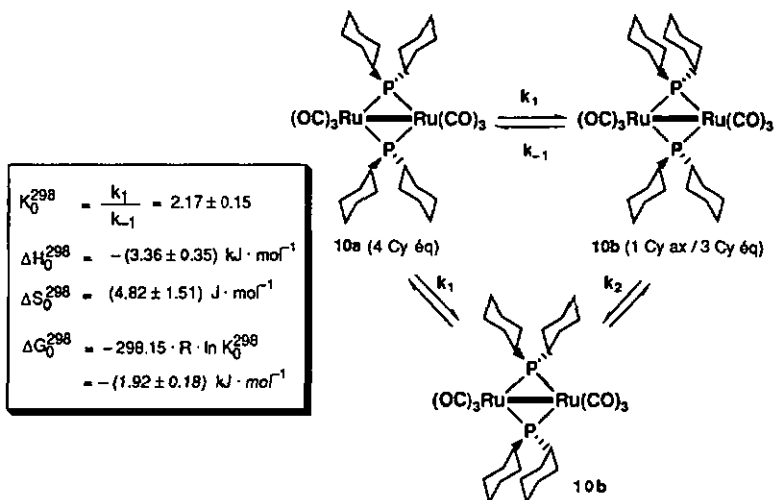
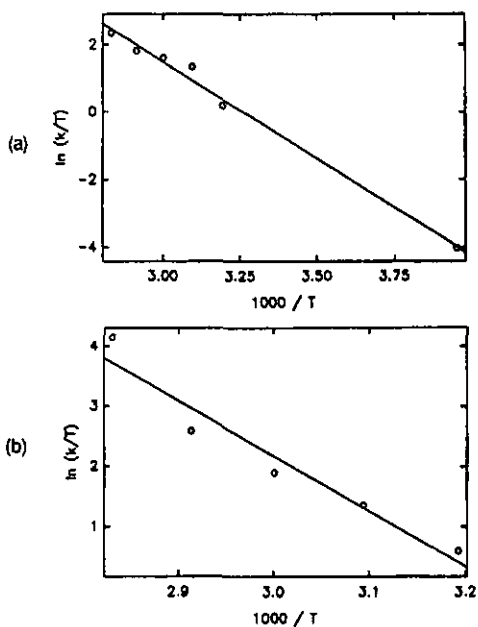


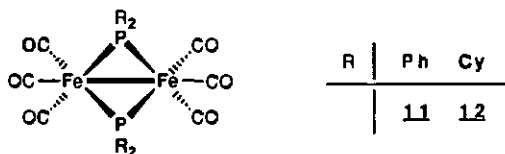
Fig. 33 – équilibres d'isomérisation "inter-" et "intramoléculaire" de 10.
 Courbes d'Eyring: (a) k_1 , (b) k_2 . Programme ECHANGE 122-127

En résumé, la constante d'équilibre K_0^{296} calculée pour l'équilibre **10a/10b** est de 2.17 et montre qu'à température ambiante le rapport **10a/10b** est d'environ $\frac{1}{3} / \frac{2}{3}$. La transformation **10a** → **10b** est exothermique ($\Delta H_0^{298} = -3.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, fig. 33) et presque aussi rapide que l'échange intramoléculaire **10b/10b** (174 contre 205 s^{-1} à 298K, respectivement). Les spectres RMN- ^{13}C montrent clairement que la non-équivalence des atomes de phosphore dans l'isomère **10b** est due à un groupe Cy axial (et non deux) et trois groupes Cy équatoriaux (20 signaux RMN- ^{13}C observés, fig. 30 et 31). L'examen de la structure moléculaire "ball-and-stick" de **10** (fig. 28) suggère que l'échange intramoléculaire au sein de l'isomère **10b** consiste en un changement de mode de liaison concerté de deux groupes cyclohexyle: tandis que le premier cycle axial sur P^b devient équatorial, le cycle équatorial le plus proche de lui, sur P^a , devient axial (voir le schéma 7). Il s'agit d'un processus "caché" (en anglais: hidden process), de type "flip-flap". Il serait intéressant de connaître le mécanisme de changement de liaison axial → équatorial des cycles. Ceux-ci empruntent vraisemblablement la conformation "bateau", plus énergétique, ce qui explique l'énergie libre d'activation relativement élevée qui a été mesurée pour l'équilibre **10a/10b** à 25°C (60 kJ/mol, tab. 10). A titre de comparaison on peut mentionner la valeur de $43.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'inversion de conformation "chaise-bateau" du 1,1-diméthylcyclohexane, valeur déterminée par *H. Friebolin* et al. sur la base du spectre RMN- ^1H à -60°C ¹²⁸.

3.2.3. Synthèse et caractérisation des complexes dinucléaires "chevalets" $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ (**11,12**) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ (**13,14**)

Le complexe dinucléaire "chevalet" $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**12**) a été synthétisé dans l'optique de comparer son comportement spectroscopique RMN à différentes températures avec celui de l'analogue de ruthénium **10**. Ce complexe est connu ¹²⁹, tout comme son analogue phénylique **11** ⁵³. D'ordinaire les complexes **11** et **12** peuvent être obtenus aisément par réaction thermique ou photochimique d'un carbonyle de fer neutre comme le $\text{Fe}(\text{CO})_5$,

le $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ou le $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec une phosphine secondaire (PR_2H) ou une diphosphine (P_2R_4)¹³⁰. Une autre voie de synthèse consiste à générer le dianion cluster $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ par réduction sodique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, suivie d'une condensation avec le $\text{Fe}(\text{CO})_5$, et à le faire réagir avec une chlorophosphine PR_2Cl ¹²⁹. La synthèse des complexes du type $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ peut être dissociée en deux étapes: dans la première, le complexe anionique $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PR}_2)]^-$ peut être isolé après la réaction de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ avec un équivalent de PR_2Cl (schéma 8); dans la seconde, l'adjonction d'un deuxième équivalent de chlorophosphine au produit de cette réaction génère le complexe diphosphuro-ponté¹³¹.



La réaction du dianion $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ avec le PCy_2Cl ou le PPh_2Cl dans un rapport équimolaire, suivie d'une séparation par chromatographie sur couche épaisse d'alox, donne les complexes dinucléaires "chevalets" diphosphuro-pontés $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ (11,12) et phosphuro-, hydroxo-pontés $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ (13,14) (schéma 8). Une réaction de ce type, aboutissant à un cluster à pont hydroxo, a été reportée dans la littérature par G. Hogarth et al.¹³². Ces auteurs obtiennent le complexe de couleur orange $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-OH})$ avec un rendement de 86%, par simple migration sur couche épaisse d'alox du complexe jaune $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})$. Le changement de couleur de la bande chromatographique est visible pendant l'éluion. Le bilan stoechiométrique de la réaction montre qu'il y a eu échange d'un ligand $\mu\text{-H}$ (1 électron) et d'un ligand $\mu\text{-CO}$ (2 électrons) contre un ligand $\mu\text{-OH}$ (3 électrons). C'est sur la base de ce résultat que le schéma de synthèse 8 a été proposé. Lors de la réaction avec la diphenylchlorophosphine, la présence de l'intermédiaire probable connu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)$ n'a toutefois pas été décelée dans le mélange réactionnel.

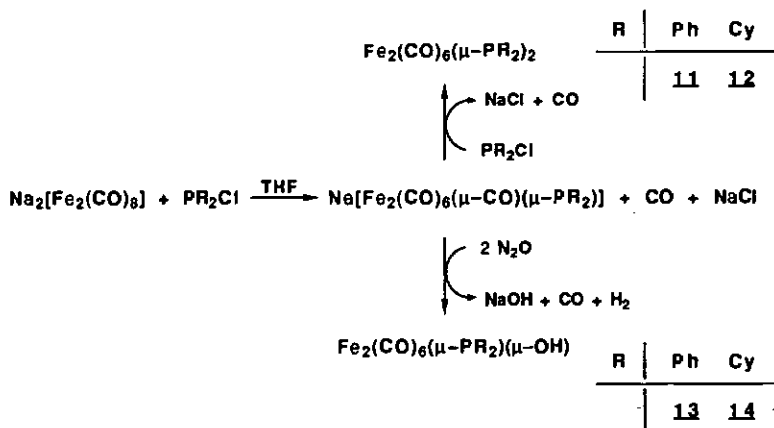
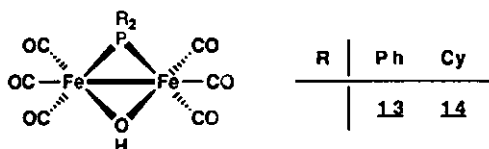


Schéma 8 – synthèse des complexes "chevalets" 11–14
(selon la réf. 132; H₂O: traces d'humidité sur l'alox)

Afin de le comparer à l'analogue de ruthénium **10**, le complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**12**) a été soumis à une analyse RMN-³¹P à différentes températures. Tandis qu'à haute température seul un singulet est visible (186 ppm), à basse température le spectre consiste en un singulet et deux doublets de type AB à 186, 191 et 185 ppm respectivement; comme chez le complexe **10**, lorsqu'on élève la température les trois signaux deviennent d'abord plus larges, coalescent ensuite vers 50° et donnent enfin un singulet fin et intense (fig. 34). Ces résultats montrent que l'information donnée par *B. Walther* et al. d'un signal singulet pour **12** à 180.4 ppm (C₆D₆)¹²⁹ n'est pas exacte. Sur les spectres RMN-³¹P de **12** l'abondance relative des populations de l'isomère symétrique est nettement plus importante que celle de l'isomère asymétrique (fig. 34), par rapport à l'analyse effectuée sur le complexe **10** (fig. 25 et 32). Toutefois les spectres de **12** ne peuvent pas être traités avec les programmes ECHANGE et SIMUL¹²²⁻¹²⁷, car ils sont de deuxième ordre; une analyse avec un programme spécifique, le DNMR5¹³³, est en cours.

Les rendements de synthèse des complexes diphosphuro **11** et **12** sont assez bas (**11**: 15%, **12**: 10%); ceci est dû à la stoechiométrie 1:1 de la réaction. En revanche les complexes μ -phosphuro, μ -hydroxo se forment avec des rendements plus élevés (**13**: 65%, **14**: 24%).



Tandis que le complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-OH})$ (**13**) est connu et possède une structure de type "chevalet" ¹³⁴, son analogue cyclohexylique **14** n'a pas encore été décrit. Les complexes **11-14** peuvent être isolés après chromatographie sur couche épaisse d'alox sous forme de solides microcristallins jaunes (**11,12**) ou oranges (**13,14**). Dans la région des carbonyles les spectres infrarouge de **11-14** montrent exclusivement la présence de ligands terminaux ($2074\text{-}1924\text{ cm}^{-1}$, tab. 11). Les spectres IR des complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ (**13,14**) présentent entre 3600 et 3500 cm^{-1} une bande moyenne, large, due au ligand $\mu\text{-OH}$ (tab. 11). En spectrométrie de masse le nouveau complexe **14** se caractérise par un pic moléculaire à $m/e = 494$. La perte successive de six ligands CO est visible sur le spectre. Sur le spectre RMN-³¹P ce complexe produit un singulet à 163 ppm, typique d'un ligand phosphuro pontant (tab. 12). Sur le spectre RMN-¹H le ligand $\mu\text{-hydroxo}$ donne un doublet à -2.1 ppm par couplage avec le phosphore ($^3J_{\text{PH}}$ 12.3 Hz). Par comparaison, le doublet $\mu\text{-OH}$ correspondant à l'analogue phénylique **13** se trouve à -2.8 ppm ($^3J_{\text{PH}}$ 11.3 Hz) ¹³⁴.

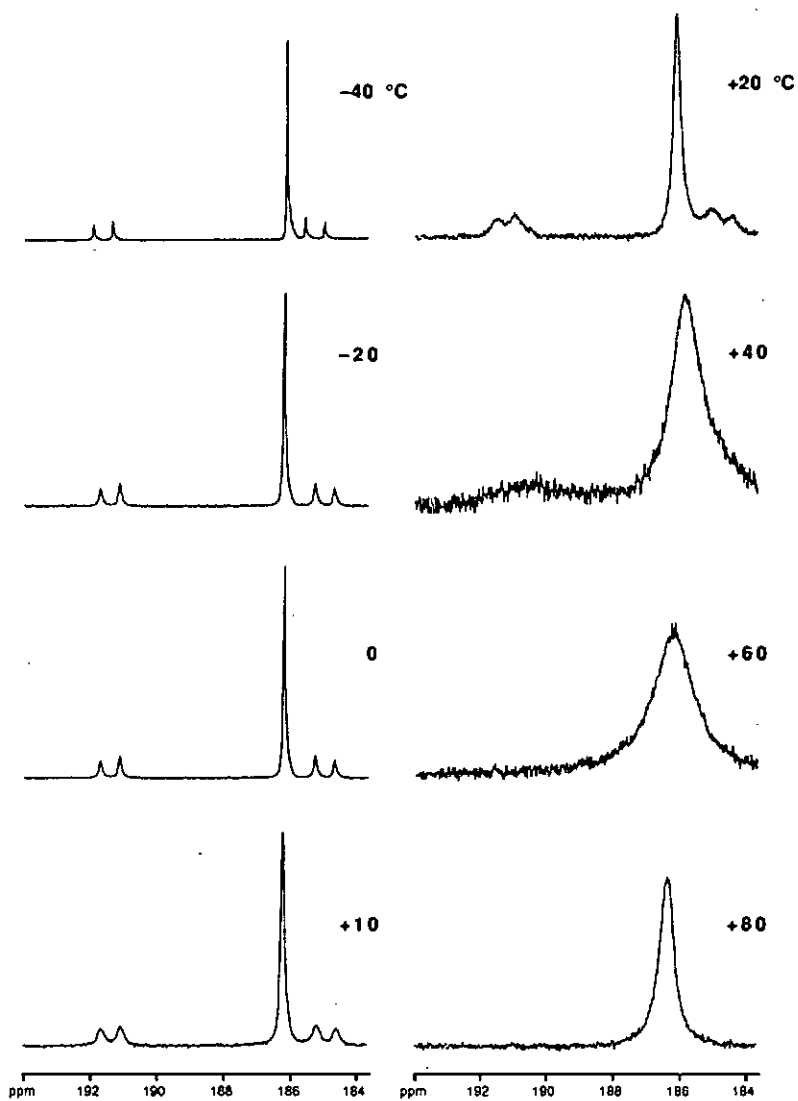


Fig. 34 – spectres RMN- ^{31}P de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (12)
à différentes températures (162 MHz, toluène- d_6)

4. Applications catalytiques

4.1. Détermination du potentiel catalytique de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) dans l'hydroformylation de l'éthylène

Il est connu depuis 1968 que les complexes dinucléaires "chevalets" du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PR}_3)_2$ catalysent l'hydroformylation des oléfines (schéma 9) en présence d'une base ou d'eau ^{135,136}. Récemment aussi une publication sur l'activité catalytique de complexes du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ dans l'hydroformylation a paru ⁶¹. Dans sa thèse *H. Jungbluth* a montré que le sel $[\text{PPN}][\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ présente une activité intéressante dans l'hydroformylation des oléfines ¹¹⁴. Toutefois, à des températures supérieures à 100 °C, le système catalytique ne demeure pas intact. Comme le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) a été identifié comme produit de dégradation après la réaction et comme le résidu de cette réaction montre à son tour une activité comparable dans l'hydroformylation, le complexe **8** a été considéré à tort comme le catalyseur de cette réaction ¹¹⁴.

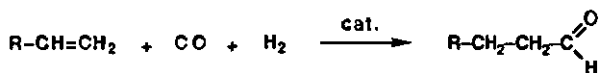


Schéma 9 – hydroformylation des oléfines terminales

En effet lorsque le complexe **8** pur est engagé dans l'hydroformylation de l'éthylène, seule une faible activité catalytique est observée. En guise d'explication on peut dire que l'activité catalytique du résidu isolé par *Jungbluth* est probablement liée à la présence d'anions clusters mononucléaires catalytiquement actifs, formés à côté de **8** par la dégradation de l'anion cluster précurseur. Lorsque le complexe **8** est engagé dans l'hydroformylation de l'éthylène en présence d'eau, la réaction catalytique a lieu, mais l'activité n'est pas très élevée (TON = 3-5 cycles par cluster). La mesure d'un spectre IR du mélange réactionnel indique la présence d'un ligand carboxylato pontant. Cette observation est à l'origine des réactions et marquage isotopique présentés dans la suite de ce travail, visant à démontrer le lien mécanistique entre un complexe phosphuro-ponté et un complexe carboxylato-ponté au cours de l'hydroformylation.

4.2. Addition d'éthylène et d'eau sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8). Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)

Le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) réagit à 160 °C avec l'éthylène et l'eau, sous une pression de 50 bar, pour donner le complexe éthylidiphénylphosphine propionato-ponté $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) avec un rendement de 15% (schéma 10).

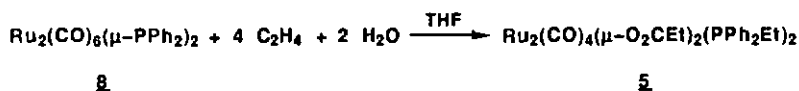


Schéma 10 – addition d'éthylène et d'eau sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8)

Le complexe 5 a été isolé par chromatographie sur couche épaisse d'alox du résidu de la réaction. Il a été identifié par spectroscopie IR et RMN- ^1H et ^{-31}P . Tandis qu'au-dessous de 150 °C aucune réaction n'a lieu, au-dessus de 170 °C de nombreux produits de décomposition se forment et peuvent être dénombrés par spectroscopie RMN- ^{31}P .

La formation du complexe 5 à partir du complexe 8 implique l'assemblage d'un ligand μ -propionato à partir d'un ligand carbonyle, d'éthylène et d'eau (schéma 11). Süss-Fink et al. ont obtenu le complexe polymère $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CEt})]_n$ par réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec l'éthylène et l'eau; ce processus a pu être démontré à travers des marquages isotopiques avec le ^{13}C et le ^{18}O . L'activité du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) dans l'hydroformylation en présence d'eau est due en partie à un échange de ligands phosphine et phosphuro sur le squelette dinucléaire.

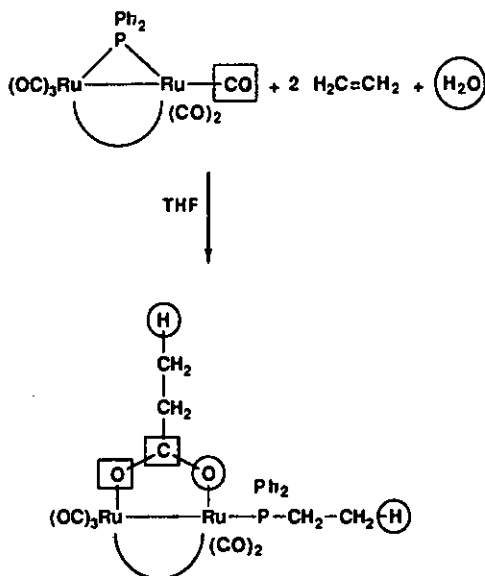


Schéma 11 -

génération d'un ligand μ -propionato et d'un ligand éthyldiphénylphosphine à partir d'un ligand carbonylé, d'éthylène et d'eau

4.3. Carbonylation des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ (4 ou 6). Synthèse des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ (8 ou 10) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)[\mu\text{-P(O)R}_2]$ (15 ou 16)

Les complexes dinucléaires "chevalets" à ponts carboxylato $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ (R = Ph: 4, Cy: 6) réagissent en autoclave avec le monoxyde de carbone dans des conditions forcées (160 °C, 50 bar) pour former les complexes dinucléaires "chevalets" diphosphuro-pontés $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ (R=Ph: 8, Cy: 10) et phosphuro-, phosphinito-pontés $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)[\mu\text{-P(O)R}_2]$ (R=Ph: 15, Cy: 16, schéma 12). Les complexes 15 et 16 sont nouveaux.

1972 cm^{-1} , tab. 11, fig. 35). Sur ces complexes la liaison P=O se fait remarquer par une absorption à 973 cm^{-1} (15), respectivement 982 cm^{-1} (16). Les spectres RMN- ^{31}P de 15 et 16 montrent deux doublets intenses, caractéristiques d'un couplage homospin ^{31}P - ^{31}P ($^2J_{\text{PP}}$ 35.4 Hz (15), resp. 25.7 Hz (16), tab. 12). Les deux signaux se trouvent dans la région des phosphores pontants 137 ; les doublets à champ plus élevé correspondent aux ligands $\mu\text{-P(O)R}_2$.

Tab. 11 – données spectroscopiques IR des complexes B-16

	IR (dans le pentane) / cm^{-1} $\nu(\text{CO})$	IR (sur KBr) / cm^{-1} $\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{PO})$
8 ²⁰	2072s, 2042vs, 2011s, 1985s, 1977m, 1965wsh	2067s, 2036vs, 1998vssh, 1989vs(br), 1979vs(br)		
9	2069m, 2033vs, 2021vs, 2003s, 1992w, 1977m, 1965m,	2068m, 2030s, 2016vs, 1999s, 1969m, 1958m		
10	2058m, 2029vs, 1986s, 1979s, 1970msh, 1943vw	2055s, 2018vs, 1981ssh, 1972vs, 1953ssh, 1924msh		
11 ⁵³	2058m, 2019vs, 1996s, 1969s, 1962msh	2056s, 2012vs, 1988s, 1969s, 1956vs		
12 ¹²⁹	2041m, 2004vs, 1968s, 1962m, 1924vw	2038m, 1992vs, 1964ssh, 1954vs, 1935ssh		
13 ¹³⁴	2074m, 2032vs, 2003m, 1993m, 1977s	2066m, 2027vs, 1994s, 1982s, 1960vs(br)	3560m, 3548m	
14	2062m, 2024vs, 2002w, 1988s, 1972s, 1962msh, 1941m 1968ssh, 1951vs	2071m, 2054m, 2037m, 2014m, 1997m, 1978ssh,	3590m	
15	2081m, 2049vs, 2018vs, 2006m, 1988m, 1981m, 1973 s(br)	2080s, 2045s, 2013vs,		973w
16	2069m, 2036vs, 1999s, 1990m, 1972m	2067m, 2032vs, 1999m, 1967m, 1961s(br)		982w

Tab. 12 – données spectroscopiques RMN-³¹P et -¹H des complexes 8–16

	RMN- ³¹ P a)	RMN- ¹ H b)
8 ²⁰	110.1 (s) a); 109.3 (s) c)	7.58–6.68 (m)
9	212.3 (s) d)	2.35–1.27 (m, 44H), –17.49 (t, ² J _{PH} 20.6, 2H, Ru–H–Ru)
10	147.1 (large), 139.7 (large), 138.7 (large) d)	2.14–1.26 (m)
11 ⁵³	142.8 (s)	
12 ¹²⁹	191.5 (d (large), ² J _{PP} 73.7), 186.3 (s (large)), 185.1 (d e) (large) d), f)	2.18–1.26 (m)
13 ¹³⁴	122.5 (s)	7.78–7.32 (m, 10H, Ph), –2.78 (d, ³ J _{PH} 11.3, 1H, OH)
14	163.4 (s)	2.24–1.22 (m, 22H, Cy), –2.15 (d, ³ J _{PH} 12.3, 1H, OH)
15	147.0 (d, ² J _{PP} 35.4, 1P, Ru–P–Ru), 87.7 (d, ² J _{PP} 35.4, 1P, Ru–P–O–Ru)	7.79–6.74 (m)
16	175.4 (d, ² J _{PP} 25.7, 1P, Ru–P–Ru), 109.8 (d, ² J _{PP} 25.7, 1P, Ru–P–O–Ru)	2.48–0.84 (m)

a) δ(ppm), J(Hz), 162.0 MHz, CDCl₃, 298K, réf. ext. H₃PO₄ 85%. b) δ(ppm), J(Hz), 400.1 MHz, CDCl₃, 298K. c) Acétone-d₆. d) Toluène-d₈. e) Signal confondu dans le singulet; valeur de déplacement chimique approximative, constante de couplage non-mesurable. f) 293K.

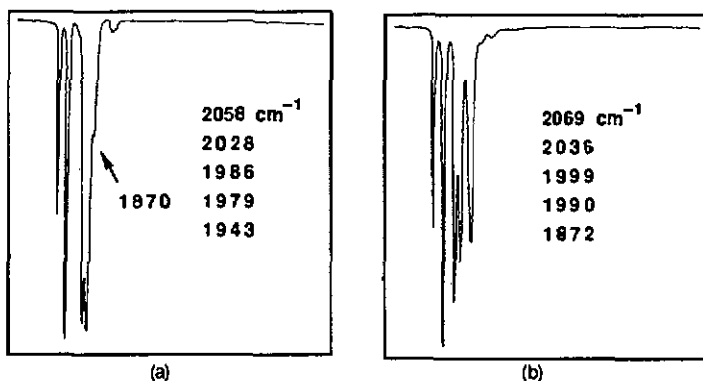


Fig. 35 – vue partielle des spectres IR (cyclohexane, région des carbonyles) des complexes (a) $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)_2$ (10) et (b) $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)(\mu-P(O)Cy_2)$ (16)

4.3.1. Structure moléculaire du complexe $Ru_2(CO)_8(\mu-PCy_2)(\mu-P(O)Cy_2)$ (16)

Le complexe **16** cristallise sous forme de bâtonnets jaune pâle à partir d'une solution d'hexane à température ambiante. La structure moléculaire de ce composé est représentée à la fig. 36. Les distances, angles de liaisons et angles de torsion importants sont donnés au tab. 13. La structure de **16**, de type "butterfly", ressemble beaucoup à celle de **8**⁵⁸, de **10** (chap. 3.2.2.1) et du complexe dinucléaire "cheval" $Ru_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-C_2Bu^1)(\mu-P(O)Ph_2)$ ¹³⁸. Chaque ruthénium est coordonné de façon pratiquement octaédrique. Tous les cyclohexyles sont coordonnés de façon équatoriale et se trouvent dans la forme "chaise". Pour **16** la distance interatomique Ru-Ru est de 2.801 Å, par rapport à 2.820 Å (**8**⁵⁸), 2.845 Å (**10**) ou 2.773 Å¹³⁸. Les deux atomes métalliques sont pontés par un ligand $\mu-P(O)R_2$. La liaison P-O mesure 1.566 Å, ce qui lui confère un caractère multiple, car elle est plus courte qu'une simple liaison P-O (1.6–1.7 Å¹³⁹); elle est cependant remarquablement longue, si on la compare aux distances P-O dans les complexes μ -phosphinito typiques (1.54 Å pour le $Cl(Et_3P)Pt[\mu-P(O)Ph_2]_2Pt(PEt_3)_2[BF_4]$ ¹⁴⁰ et 1.51 Å pour le $U(Ni[P(O)(OCH_3)_2]_2(\eta^5-C_5H_5))_4$ ¹⁴¹). L'angle de valence formé par les liaisons $Ru_2P(1)$ est de 66.4°; l'angle de valence de $Ru_2O(1)$ vaut 80.6°; on trouve un angle de torsion pour $P(1)-Ru(1)-Ru(2)-O(1)$ de -11.3°. L'angle dièdre entre les plans Ru_2P et $Ru_2P(O)$ vaut 78.6°, contre 75.1° pour le complexe **8**⁵⁸.

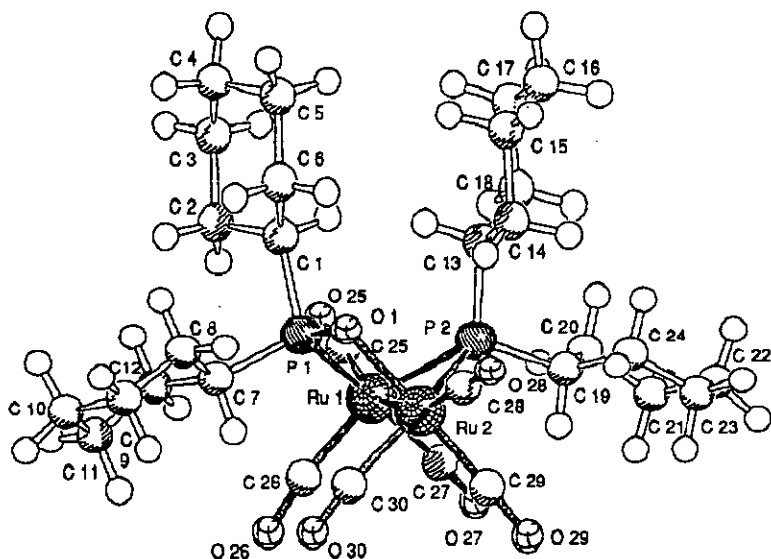


Fig. 36 – structure moléculaire du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)[\mu-P(O)Cy_2]$ (16)¹⁴². Dessin SCHAKAL¹⁴³

Tab. 13 – distances [Å], angles de liaisons [°] et de torsion [°]
importants du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PCy_2)[\mu-P(O)Cy_2]$ (16)

Ru(1)–Ru(2)	2.8005(2)	Ru(2)–C(29)	1.887(2)
Ru(1)–P(1)	2.378(4)	Ru(2)–C(30)	1.980(2)
Ru(1)–P(2)	2.434(4)	P(1)–O(1)	1.567(1)
Ru(2)–P(1)	2.858(4)	P(1)–C(1)	1.883(1)
Ru(2)–P(2)	2.365(4)	P(1)–C(7)	1.853(1)
Ru(2)–O(1)	2.111(9)	P(2)–C(13)	1.844(1)
Ru(2)–C(28)	1.940(2)	P(2)–C(19)	1.844(1)
Ru(1)–Ru(2)–P(1)	49.68(8)	Ru(2)–O(1)–P(1)	100.9(5)
Ru(1)–Ru(2)–P(2)	55.45(9)	P(1)–Ru(1)–P(2)	85.28(1)
Ru(2)–Ru(1)–P(1)	66.42(9)	P(1)–Ru(2)–P(2)	76.58(1)
Ru(2)–Ru(1)–P(2)	53.16(1)	P(1)–Ru(2)–O(1)	32.6(3)

Tab. 13 (suite)

Ru(1)-Ru(2)-O(1)	80.6(3)	P(2)-Ru(2)-O(1)	85.6(3)
Ru(1)-P(2)-Ru(2)	71.40(1)	Ru(2)-Ru(1)-P(1)-C(1)	131.9(4)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)-O(1)	-11.3(3)	Ru(2)-Ru(1)-P(1)-C(7)	-98.6(4)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)-P(2)	-102.4(1)	Ru(2)-Ru(1)-P(2)-C(13)	-110.0(5)
P(2)-Ru(1)-Ru(2)-O(1)	91.1(3)	Ru(2)-Ru(1)-P(2)-C(19)	110.2(4)

4.4. Carbonylation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)

Afin d'étudier la réactivité avec le CO, au sein d'un complexe carboxylato, d'un ligand phosphine dépourvu de liaison P-H, le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) a été chauffé sous pression de monoxyde de carbone (50 bar, THF, 160°, 18h). Il réagit partiellement; aucune trace des complexes diphosphuro 8 ou phosphuro, phosphinito 15 n'a été observée. Le mélange réactionnel a été analysé par RMN- ^{31}P . Après évaporation du solvant un spectre RMN- ^{31}P du résidu montre, à côté du signal de 5 (15.3 ppm), trois singulets à champ élevé également (42.6, 35.2 et 28.2 ppm) qui peuvent être attribués à des complexes mononucléaires formés par dégradation. La nature de ces complexes n'a pas été élucidée. *Piacenti* et al. ont obtenu le complexe $\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PBU}_3)$ lors de la réaction analogue de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{PBU}_3)_2$ ⁶⁸. Par analogie à *Piacenti* et al. l'un des trois signaux observés après la carbonylation de 5 pourrait correspondre au complexe $\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Et})$. Ce résultat montre que la présence d'une liaison P-H sur le ligand phosphine est indispensable pour générer le ligand phosphuro, resp. phosphinito correspondant, au cours de la carbonylation.

4.5. Hypothèses mécanistiques

R. Mathieu et al. décrivent l'hydroformylation du styrène en présence du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) et en l'absence d'eau (120°, CO/H₂ = 10:10 bar, 23h, 10 mmol de styrène, 8 ml de THF), mais le TON est très bas (8.3)⁶¹. Le complexe 8 catalyse l'hydroformylation de

l'éthylène en l'absence d'eau avec un rendement assez faible (TON = 24 cycles par complexe) pour former du propionaldéhyde, du propanol et de la diéthylcétone. Tandis que l'aldéhyde et la cétone se forment probablement indépendamment l'un de l'autre, le propanol est le résultat de l'hydrogénation du propionaldéhyde. Les rapports molaires alco/one sont 39/42/19. Si la réaction est effectuée en présence d'eau, le TON et le rapport alco/one restent inchangés.

En 1977 plusieurs communications décrivent pour la première fois, indépendamment l'une de l'autre, le phénomène de la "water gas shift reaction" (WGSR, réaction du gaz à l'eau) dans la catalyse homogène ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ (schéma 13). A l'heure actuelle cette réaction joue un rôle considérable en chimie industrielle, notamment dans la synthèse de l'ammoniac, où l'hydrogène formé par WGSR est très avantageux.



Schéma 13 – réaction du gaz à l'eau (WGSR)

P.C. Ford a montré que cette réaction peut mettre aussi en jeu des complexes organométalliques carbonyles, à côté de l'eau ¹⁴⁷. Une étape couramment citée de la réaction WGSR organométallique est la dissociation d'une molécule d'eau au voisinage d'un ligand carbonyle, suivie de l'attaque sur le CO de l'ion hydroxyde formé, engendrant un ligand hydroxycarbonyle (schéma 14).



Schéma 14 – activation C-O. Première étape de la WGSR.

Attaque d'un OH⁻ sur un ligand carbonyle

Au cours de la réaction du complexe phosphuro-ponté $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) avec l'eau et l'éthylène, l'hydroxylation du carbonyle doit nécessairement être suivie de la rupture de la liaison Ru-C du ligand hydroxycarbonyle formé (sous forme de formiate HCOO^-), afin de permettre une coordination pontale de type Ru-O-C-O-Ru ¹⁴⁸. Parallèlement à l'attaque de OH^- la formation probable d'une liaison Ru-H labile préserve l'électronéutralité de l'intermédiaire réactionnel (schéma 15). D'après les résultats du chap. 4.2, l'activité du système $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) / H_2O repose probablement sur un échange de ligands phosphine et phosphuro sur le squelette diruthénium. Une proposition de cycle catalytique peut être élaborée (schéma 16). Selon toute vraisemblance le complexe **8** additionne dans la première étape une molécule d'eau et se transforme en complexe formate contenant des ligands phosphine terminaux. A partir de là deux chemins réactionnels sont possibles. D'une part l'intermédiaire formate peut additionner deux molécules d'éthylène et se transformer en complexe propionate à ligands diphenylphosphine **4**. D'autre part l'intermédiaire formate peut aussi additionner quatre molécules d'éthylène pour former le complexe propionate à ligands éthyldiphenylphosphine **5**. Il faut préciser toutefois que le complexe **5** n'a pas été détecté dans le mélange réactionnel d'hydroformylation de l'éthylène en présence de **8** et d'eau, ce qui montre qu'aucune preuve directe de l'interconversion $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{5}$ ne peut appuyer la proposition de cycle catalytique du schéma 16, à partir de ces résultats.

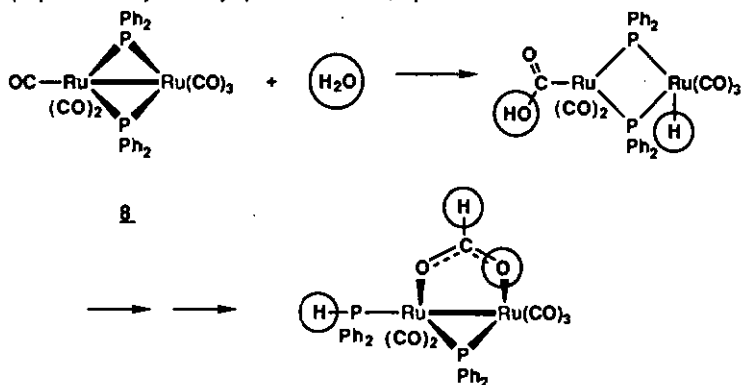


Schéma 15 – première étape de la WGSR sur le complexe **8**. Formation probable d'un ligand hydroxycarbonyle, puis coordination pontale sous la forme d'un ligand μ -formate

Ces deux chemins réactionnels expliquent la formation de la diéthylcétone à côté du propionaldéhyde. Dans la suite de la réaction l'éthylène est inséré dans les liaisons C-H et P-H pour former des ligands propionato et éthyldiphénylphosphine, respectivement. A noter que le propionate d'éthyle n'a pas été détecté dans le mélange réactionnel, preuve que l'éthylène n'attaque pas l'oxygène d'un pont carboxylato.

Au cours de la carbonylation des complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PR_2H)_2$ (R=Ph: 4, Cy: 6), les complexes mixtes phosphuro-phosphinito $Ru_2(CO)_6(\mu-PR_2)[\mu-P(O)R_2]$ (15 ou 16) se forment à côté de leurs homologues diphosphuro-pontés 8 ou 10 (chap. 4.3). Cette observation suggère qu'un lien existe peut-être entre ces deux derniers types de complexes, au cours de l'hydroformylation. Dans les conditions catalytiques on peut envisager que le complexe phosphuro-phosphinito 15 se transforme directement en complexe phosphuro 8 par perte de l'atome d'oxygène du pont phosphinito. Une hypothèse plausible serait que le complexe 15 réagisse avec l'hydrogène moléculaire et donne 8 en libérant une molécule d'eau. Malheureusement 15 ne réagit pas avec l'hydrogène dans les conditions catalytiques (15 bar, 160°, 18h); sous pression plus élevée ce complexe est réduit entièrement en ruthénium métallique (50 bar, 160°, 18h) (schéma 17).

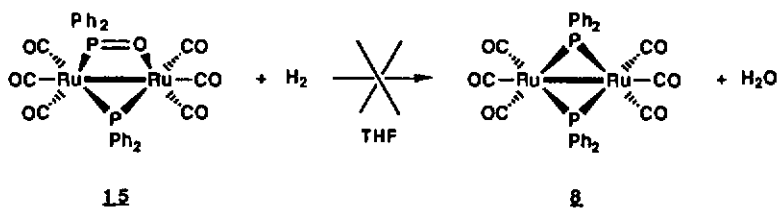


Schéma 17 – essai de désoxygénation du complexe $Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)-[\mu-P(O)Ph_2]$ (15) avec l'hydrogène

La probabilité du cycle catalytique d'hydroformylation de l'éthylène en propionaldéhyde et en diéthylcétone, en présence du complexe 8 et d'eau (schéma 16), doit être encore soutenue

par plusieurs expériences indépendantes. Ainsi, tout d'abord, les intermédiaires propionato 4 et 5 ont été synthétisés de manière indépendante avec des rendements élevés (chap. 3.1.1). P. Kalck et al. ont montré dans la littérature que les complexes carboxylato à ligands phosphines $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(L)_2$ (R = Me, Ph, CMe₃ ou CF₃, L = PPh₃, PBu₃, P(OMe)₃ ou P(OPh)₃) sont des précurseurs catalytiques actifs dans l'hydroformylation des oléfines, uniquement en présence d'eau ou d'une base forte comme le KOH^{135,136}. Il est surprenant de constater que les complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2R)_2$ (R=H: 4, Et: 5), analogues à certains complexes décrits par Kalck et al., peuvent catalyser l'hydroformylation de l'éthylène en l'absence d'eau (15 bar C₂H₄, 15 bar CO, 10 bar H₂, 160°, 18h, TON: 4: 27 cycles par complexe, 5: 111 cycles, calcul basé sur la fraction molaire du propionaldéhyde; fractions molaires propionaldéhyde/propanol/diéthylcétone: 4: 36:34:30 (fig. 37), 5: 14:62:24). Tandis que le complexe 5 peut être récupéré intact après la catalyse, le complexe 4 se transforme partiellement en complexe diphosphuro 8, comme le montre un spectre infrarouge du mélange réactionnel. La différence d'activité catalytique entre les complexes 4 et 5 s'explique peut-être par le fait que la carbonylation du complexe 4 au cours de la catalyse donne le complexe 8 (voir le chap. 4.3), peu actif dans l'hydroformylation de l'éthylène en l'absence d'eau.

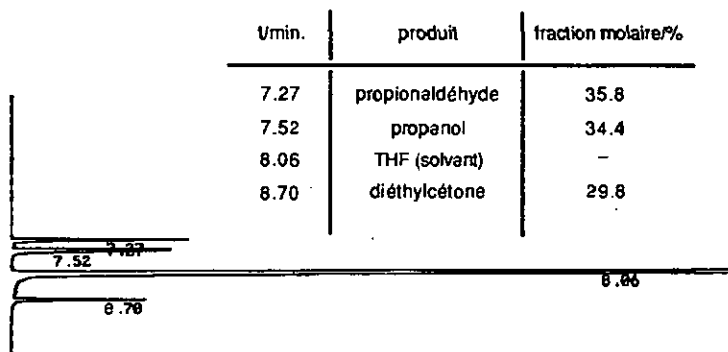


Fig. 37 - chromatogramme d'éluion GC du mélange réactionnel d'hydroformylation de l'éthylène en présence de $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2H)_2$ (4). Conditions: 100 mg (0.12 mmol) de 4, 10 ml de THF; colonne SPB™-1, 60m x 0.25mm; $T_{four} = 60^\circ C$ (isotherme), $T_{FID} = T_{bloc\ d'injection} = 180^\circ C$.

La carbonylation directe des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: 4, Cy : 6) pour former entre-autres les complexes diphosphuro-pontés 8, respectivement 10 (chap. 4.3), est une preuve supplémentaire à mettre au compte du cycle catalytique proposé. Cette réaction montre que la régénération du complexe de départ 8 à partir de l'intermédiaire propionato 4 est possible sous pression de CO. Toutefois le complexe phosphuro, phosphinito 15 n'est vraisemblablement pas lié au cycle catalytique d'hydroformylation; comme le montre le chap. 4.3 sa présence est due à la carbonylation du complexe μ -carboxylato précurseur 4. Dans ces conditions catalytiques le système de liaisons M-P-O-M d'un ligand μ -phosphinito est stable par nature; comme le complexe 15 est incapable de perdre son oxygène phosphinito il représente un "cul-de-sac" dans le cycle catalytique ¹⁴⁸.

4.6. Activation C-H. Addition d'éthylène sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2$ (1). Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_3)_2$ (17)

Afin de démontrer que l'insertion d'éthylène est possible sur une liaison C-H formate et d'appuyer la proposition de cycle catalytique faite au schéma 16, le complexe formate $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2$ (1) a été mis sous pression d'éthylène (50 bar) dans le THF à 120° pendant 14h. Le complexe 1 additionne comme prévu l'éthylène pour former le complexe propionato 17 (schéma 18).

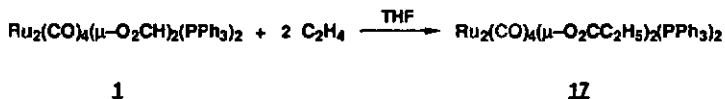


Schéma 18 – réactivité du complexe 1 avec l'éthylène

Le complexe 17 a été isolé après chromatographie sur couche épaisse de silicagel sous forme d'un solide jaune, microcristallin, avec un rendement de 12%. D'autres complexes se forment probablement aussi au cours de la réaction, en quantités de traces (bandes IR à 1963 et 1920 cm^{-1} sur le spectre du mélange réactionnel).

4.7. Activation P-H. Addition d'éthylène sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4). Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)

Le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) n'a été détecté ni dans le mélange réactionnel d'hydroformylation de l'éthylène en présence du complexe 8 et d'eau, ni dans la réaction d'addition d'éthylène et d'eau sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8, schéma 10). Il s'agit par conséquent de démontrer que la formation d'une liaison P-éthyl provient de l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison P-H. Le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) a été mis sous pression d'éthylène (50 bar) à 120 °C pendant 14h, dans le THF. Ce complexe additionne l'éthylène pour former le complexe à ligands éthyldiphénylphosphine 5 (schéma 19).

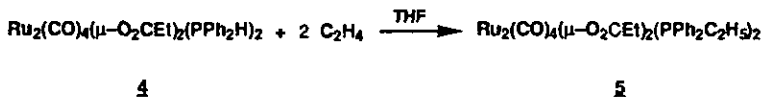


Schéma 19 – réactivité du complexe 4 avec l'éthylène

Après la réaction le complexe 5 a été isolé après chromatographie sur couche épaisse de silicagel. Cette réaction n'est pas quantitative (rendement: 28%). Toutefois le complexe de départ réagit entièrement, car il n'est pas détecté dans la solution à la fin de la réaction; d'autres complexes se forment probablement aussi au cours de la réaction, en quantités de traces (bandes IR à 2044 et 1910 cm^{-1} sur le spectre du mélange réactionnel).

Ce résultat, ainsi que l'addition d'eau et d'éthylène sur le complexe 8 pour former le complexe 5, mettent pour la première fois en jeu les ligands phosphorés comme des centres réactionnels dans une catalyse organométallique. Jusqu'à présent de tels ligands n'avaient été considérés que comme des ensembles d'atomes capables d'orienter une réaction catalytique autour des centres métalliques, sans prendre part à celle-ci. Cette image devrait peut-être être révisée.

4.8. Marquage isotopique au ^{13}C . Démonstration de l'insertion d'un ligand carbonyle

4.8.1. Synthèse des complexes $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (18) et $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2^{13}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (19)

Le marquage isotopique au carbone-13 est destiné à démontrer que les carbones carboxylato OCO du complexe 5 proviennent de ligands carbonyles issus du complexe phosphuro 8 (schémas 10 et 20). Dans la première étape le dodécacarbonyltriruthénium enrichi au ^{13}C est préparé par barbotage de ^{13}CO dans une solution concentrée de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. La deuxième étape consiste à préparer l'analogue enrichi du complexe 8, le complexe $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (18). Celui-ci est accessible par voie directe, à partir de $\text{Ru}_3(^{13}\text{CO})_{12}$ et de diphénylphosphine (voir chap. 3.2.1).

Après séparation par chromatographie sur couche épaisse d'alox le complexe **18** a été obtenu avec un rendement de 24%. Sur son spectre infrarouge, dans la région des carbonyles, tandis qu'on note un déplacement de la plupart des bandes d'absorption vers les longueurs d'onde plus basses par rapport au complexe non-enrichi **8**, deux bandes apparaissent plus intenses chez le complexe **18**, à 1963 et 1941 cm^{-1} respectivement (fig. 38, tab. 16). Sur le spectre RMN- ^{31}P le couplage ^{31}P - ^{13}C est visible sous forme d'un doublet centré à 110 ppm ($^2J_{\text{PC}}$ 4.9 Hz, tab. 17).

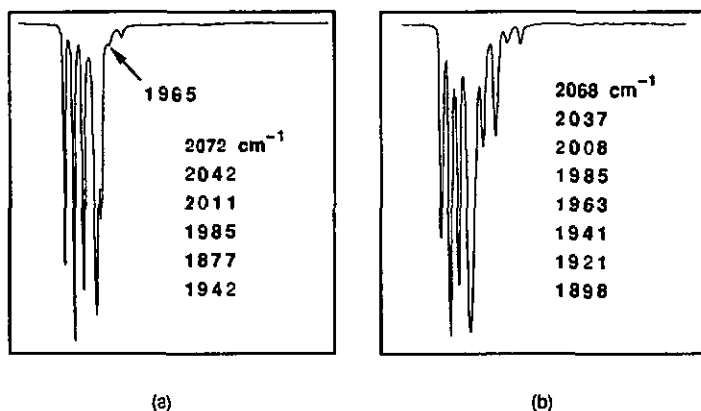


Fig. 38 - vue partielle des spectres IR (pentane, région des carbonyles) des complexes (a) $\text{Ru}_2(^{12}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) et (b) $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**18**)

Dans la dernière étape le complexe propionato $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2^{13}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**19**) se forme par réaction du complexe **18** avec l'éthylène et l'eau, par analogie à la réaction décrite au chap. 4.2 (schéma 20). Cette réaction donne un rendement de 20%. Le complexe **19** a été analysé par spectroscopie RMN- ^{13}C . Une comparaison avec le spectre de l'analogue non-enrichi **5** montre que les signaux qui correspondent aux ligands carbonyles (206.7 ppm), et en particulier aux carbones OCO (189.6 ppm), sont beaucoup plus intenses (fig. 39). Le degré d'enrichissement en ^{13}C a été déterminé en faisant le rapport des rapports d'intensités (I) des signaux CO (206.7 ppm)/solvant (CDCl_3 , 77.7 ppm), enrichi sur non-enrichi: $(I(^{13}\text{CO}) / I(\text{CDCl}_3)) / (I(^{12}\text{CO}) / I(\text{CDCl}_3))$. Un degré d'enrichissement de 16.5% a été trouvé chez le complexe **19**.

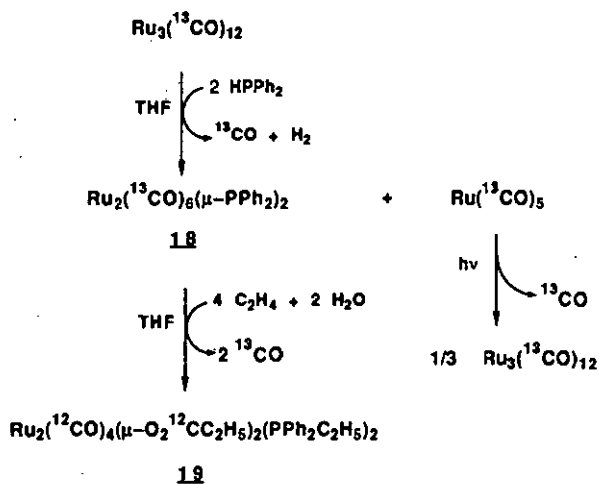


Schéma 20 - enrichissement isotopique au ^{13}C .

Synthèse des complexes 18 et 19

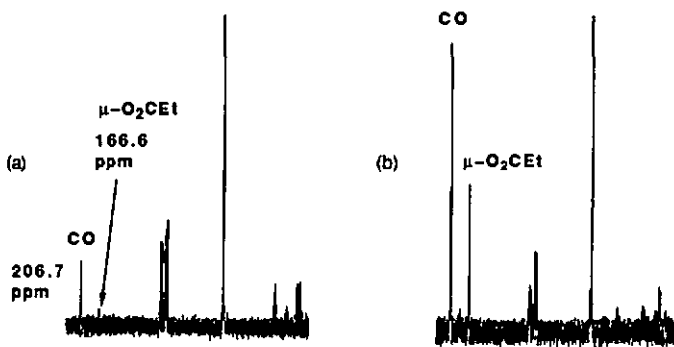


Fig. 39 - spectres RMN- ^{13}C des complexes (a) $\text{Ru}_2(^{12}\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2^{12}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) et (b) $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2^{13}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (19) (100 MHz, CDCl_3 , 298K)

4.8.2. Essais de marquage isotopique en ^2D

Dans le but de démontrer partiellement que l'addition d'une molécule d'eau sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) correspond à la proposition faite au schéma 11, différents essais de marquage isotopique au deutérium ont été effectués. La réaction de **8** avec l'éthylène et le D_2O dans le THF produit le complexe non-deutééré $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**), comme le montrant des analyses spectroscopiques IR et RMN- ^1H . Un essai de réaction dans un solvant protique moins acide que le THF, le cyclohexane, a été effectué dans le but de restreindre l'échange $^1\text{H} \leftrightarrow ^2\text{D}$. Dans ce solvant la réactivité de **8** est différente; un mélange formé essentiellement par le complexe de départ **8** et trois produits de dégradation oranges, en quantités de traces, est obtenu. Le complexe deutéré attendu $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{D})_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D})_2$ (voir le schéma 11) est absent du mélange réactionnel. Si un solvant aprotique comme le CCl_4 est utilisé la réaction n'a pas lieu non plus; d'autres complexes se forment, mais ils n'ont pas été caractérisés. Un essai de réaction dans le D_2O pur ne produit à nouveau ni le complexe propionato **5**, ni son analogue deutéré.

4.8. Polymérisation de l'éthylène en présence du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ et d'eau

A ce stade il est intéressant de savoir si le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) se forme directement par dégradation d'un complexe phosphuro-ponté de nucléarité supérieure à deux, en présence d'eau et d'éthylène. Dans ce but une solution de 1.4 mmol du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ dans un mélange THF/ H_2O 50:1 a été mise sous pression de 60 bar d'éthylène et chauffée 15h à 120° . Après la réaction une suspension est obtenue, formée d'un solide blanc d'apparence granuleuse, dans une solution rouge-orange. Tandis que le complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ est absent du mélange réactionnel, le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) a été détecté par spectroscopie IR. Le solide blanc

est identifié par spectroscopie infrarouge (sur KBr) comme étant du polyéthylène; une quantité de 200 mg a été isolée, soit 7.1 mmol de monomère C_2H_4 , ce qui représente cinq cycles catalytiques environ. Cette réaction est de type Ziegler-Natta ^{149,150} (schéma 21).

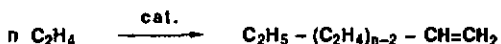


Schéma 21 – polymérisation de l'éthylène

Jungbluth a montré que la réaction thermique du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2$ avec l'éthylène dans le THF anhydre ne polymérise pas l'oléfine; dans ces conditions le complexe dinucléaire $Ru_2(CO)_6(\mu-PPh_2)_2$ (8) se forme à côté d'autres produits de dégradation ¹¹⁴. La réaction de 8 avec l'éthylène et l'eau ne catalyse pas la polymérisation de l'oléfine. Le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5) se forme aussi dans cette réaction (v. chap. 4.2). Sur la base de cette observation on peut déduire que, lors de la polymérisation de l'éthylène en présence du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2$ et d'eau, l'espèce catalytiquement active n'est pas le complexe dinucléaire 5, mais probablement un complexe mononucléaire issu de la dégradation. Comme Natta et Ziegler l'ont montré dans le cas de la polymérisation de l'éthylène en présence de $TiCl_4$ ^{149,150}, l'espèce active en catalyse n'a pas pu être isolée à l'issue de la réaction. La nature de celle-ci peut être déduite à travers la stoechiométrie (schéma 22).

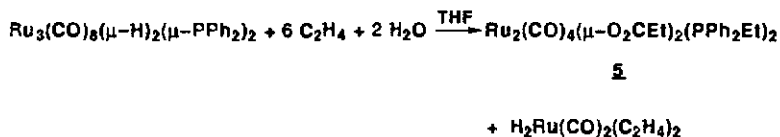


Schéma 22 – réaction probable de dégradation du complexe Ru_3-
 $(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2$ en présence d'éthylène et d'eau

Par analogie au mécanisme de propagation de la chaîne hydrocarbonée, proposé par P. Cossee et al.^{151,152}, un mécanisme de polymérisation catalytique, basé sur le complexe $H_2Ru(CO)_2(C_2H_4)_2$, peut être proposé (schéma 23).

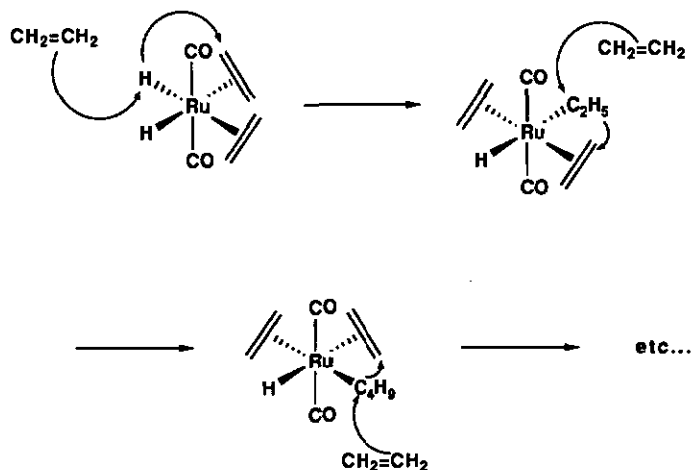


Schéma 23 – proposition de mécanisme de polymérisation de l'éthylène en présence de $H_2Ru(CO)_2(C_2H_4)_2$

B. Complexes trinucéaires

Toutes les réactions qui se déroulent avec des complexes de métaux de transition peuvent être réalisées en principe de la même façon avec des clusters organométalliques. Les réactions des clusters se divisent en deux grandes catégories: d'une part les réactions de construction ou de dégradation de l'ossature métallique, d'autre part les réactions spécifiquement liées à la sphère de coordination des centres métalliques, telles que les substitutions ou les réactions de transformation de ligands, par exemple, qui ne modifient pas la nucléarité du cluster.

**5. Synthèse d'un anion cluster par réaction "one-pot".
Synthèse du sel $[K(18\text{-couronne-6})][HRu_3(CO)_{11}]$ (20)
par carbonylation directe de $RuCl_3$ en milieu basique**

Dans la littérature de nombreux articles décrivent la synthèse de l'anion cluster trinuécléaire $[HRu_3(CO)_{11}]^-$. Toutes les voies de synthèse connues à ce jour mettent en jeu le cluster $Ru_3(CO)_{12}$ et des réactifs basiques ¹⁵³⁻¹⁶⁰. Jusqu'à présent les méthodes les plus efficaces utilisent les réactifs $NaBH_4$ ¹⁵⁴, $[NEt_4][BH_4]$ ¹⁵⁵ ou KH ¹⁵⁶. L'un des meilleurs rendements décrits a été obtenu lors de la réduction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec le $NaBH_4$ (rendement jusqu'à 85%, par rapport à $Ru_3(CO)_{12}$), suivie d'une cristallisation dans le méthanol sous forme du sel de tétraéthylammonium $[NEt_4][HRu_3(CO)_{11}]$ ¹⁶⁰. Néanmoins toutes les voies de synthèse conduisant à cet anion cluster nécessitent au moins deux étapes, à partir de $RuCl_3 \cdot n H_2O$. La première consiste en la carbonylation du chlorure de ruthénium; le cluster $Ru_3(CO)_{12}$ se forme ainsi avec un rendement allant jusqu'à 80% ¹⁶¹. Dans la seconde le cluster réagit avec un équivalent de KBH_4 , en présence d'un équivalent de 18-couronne-6, pour former le sel 20 avec un rendement de 69% ¹⁶³, ce qui donne un rendement global sur les deux étapes de 55%.

L.A. Oro et al. ont montré que la carbonylation réductrice "one-pot" de $RuCl_3 \cdot n H_2O$ avec le zinc, en présence du pyrazole ou de l'un de ses dérivés (HPz), forme des complexes carbonylés dinuécléaires pyrazolato-pontés du type $Ru_2(CO)_6(\mu\text{-Pz})_2$ ¹⁶². Cette réaction représente la première voie de synthèse publiée de clusters carbonylés substitués, obtenus directement à partir de chlorure de ruthénium.

La voie de synthèse "one-pot" décrite ci-après (schéma 24) donne le sel $[K(18\text{-couronne-6})][HRu_3(CO)_{11}]$ (20) avec un rendement de 78% par rapport au produit de départ $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$. La réaction se déroule à 120° sous une pression de 60 bar de CO.

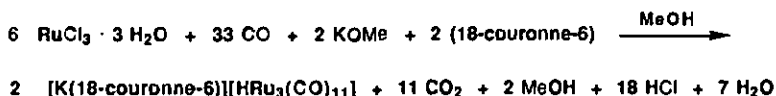
**20**

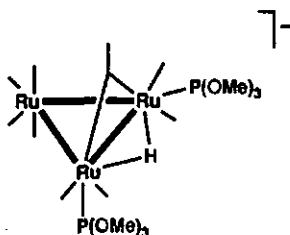
Schéma 24 – synthèse "one-pot" de 20

Des essais de synthèse "one-pot" de 20 ont été effectués en utilisant une pression de CO plus basse (50 bar) ou en faisant varier la température (100 ou 160°). Toutefois le rendement ne dépasse pas 45% dans ces conditions. *M.I. Bruce* et al. ont montré que la synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se déroule avec un rendement optimal à 120° et sous une pression de 60 bar de CO¹⁶¹. On sait également que les clusters carbonylés de ruthénium se dégradent à haute température sous pression de CO pour former le complexe liquide volatil $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ¹⁶⁴. Cela peut expliquer le faible rendement trouvé à 160°. La carbonylation à 100°, quant à elle, n'est probablement pas suffisamment activée thermiquement pour être totale. Si la réaction "one-pot" est effectuée avec une quantité stoechiométrique de KOMe_3 , seul le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se forme. Ainsi, un excès de méthanolate s'avère indispensable pour obtenir 20.

Le sel 20 est un composé microcristallin rouge foncé. Les cristaux sont légèrement sensibles à l'air et se décomposent à partir de 180° environ. Ils sont solubles dans les solvants polaires comme le THF, le DMF, le CH_2Cl_2 , le CH_3CN ou le MeOH. Les solutions rouge-sang obtenues sont beaucoup plus sensibles à l'oxygène que le solide. Le spectre infrarouge de ce composé dans le THF montre, à côté de bandes d'absorption typiques de ligands CO terminaux (2052–1952 cm^{-1}), une bande large de faible intensité due au ligand $\mu\text{-CO}$ à 1733 cm^{-1} (tab. 16).

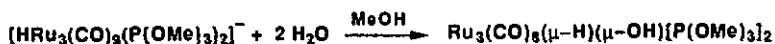
6. Hydrolyse aqueuse de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21). Synthèse et structure moléculaire du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (22)

G. Süss-Fink et al. ont montré que l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ réagit à température ambiante avec deux équivalents de triméthylphosphite $\text{P}(\text{OMe})_3$, pour former l'anion cluster disubstitué $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21) avec un rendement de 54%¹⁶⁵. 21 représente le premier exemple d'anion cluster du type $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{L})_2]^-$; il a été isolé sous forme de sel de tétraéthylammonium, mais des monocristaux convenables à une analyse structurale aux rayons-X n'ont jamais pu être obtenus.



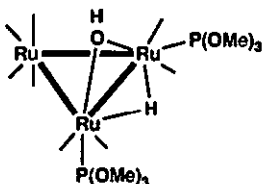
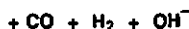
21¹⁶⁵

Tandis que l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20) est stable plusieurs jours dans une solution de THF/ H_2O , l'analogue disubstitué $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21) est susceptible de s'hydrolyser. Il réagit en effet en quelques heures dans une solution méthanolique par adjonction d'un excès d'eau, dans le rapport $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 20:1. Pendant la réaction la solution vire du rouge vin à l'orange, tandis qu'un dégagement gazeux se produit dès l'adjonction de l'eau. Le produit de la réaction est un complexe neutre disubstitué, contenant un ligand μ -hydroxo et un ligand μ -hydruro, le $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (22) (schéma 25). Il se présente sous la forme d'un solide microcristallin orange peu sensible à l'air, soluble dans les solvants polaires. Le rendement de cette réaction est de 29%.



21

22



22

Schéma 25 - hydrolyse de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21).

Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (22)

Sur le spectre infrarouge en solution du complexe 22 cinq bandes d'absorption sont visibles dans la région des carbonyles terminaux (fig. 40, tab. 16); quatre d'entre-elles correspondent à peu près à celles du complexe de départ 21, signe que la symétrie moléculaire n'est pas très différente. La bande large à 1640 cm^{-1} du complexe 21, correspondant au carbonyle ponté, n'est pas visible chez le complexe 22. Sur le spectre infrarouge sur KBr de 22 le ligand μ -hydroxo produit une bande d'absorption moyenne à 3553 cm^{-1} (tab. 16).

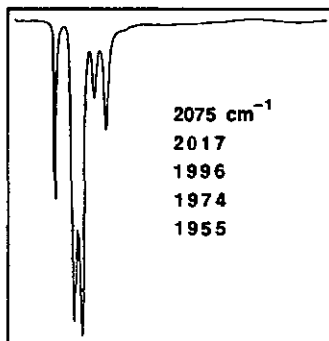


Fig. 40 - vue partielle du spectre IR (cyclohexane, région des carbonyles) du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (22)

Sur le spectre RMN- ^{31}P de **22** un singulet à 135 ppm correspond aux deux phosphores magnétiquement équivalents (tab. 17). Le complexe **22** produit trois signaux en RMN- ^1H (tab. 17). Le premier est un doublet centré à 3.6 ppm, dû au couplage interne $^3J_{\text{P-H}}$ des ligands phosphites. Dans la région des hydrures deux triplets apparaissent. Le premier est centré à -0.55 ppm et représente le couplage du proton $\mu\text{-OH}$ avec les deux phosphores équivalents ($^3J_{\text{P-H}}$ 7.0 Hz). Cette valeur peut être comparée à celles des protons $\mu\text{-OH}$ des complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ (R = Ph: **13**, -2.78 ppm, $^3J_{\text{P-H}}$ 11.3 Hz; R = Cy: **14**, -2.15 ppm, $^3J_{\text{P-H}}$ 12.3 Hz). Le proton $\mu\text{-OH}$ du complexe **22** est moins blindé que ceux des complexes **13** ou **14**, ce qui peut s'expliquer en partie par la nature différente des ligands phosphorés: les ligands $\mu\text{-dialkylphosphuro}$ de **13** et **14** sont de meilleurs donneurs σ que la phosphite de **22**¹³⁷. Par conséquent l'apport d'électrons σ sur le squelette métallique de **13** ou **14** est important et les protons $\mu\text{-OH}$ sont plus blindés. Le second triplet à champ élevé, observé chez le complexe **22**, est centré à -12.3 ppm et provient du couplage du ligand $\mu\text{-H}$ avec les deux phosphores équivalents ($^2J_{\text{P-H}}$ 8.6 Hz).

Un mécanisme réactionnel en trois étapes peut être proposé pour l'hydrolyse:

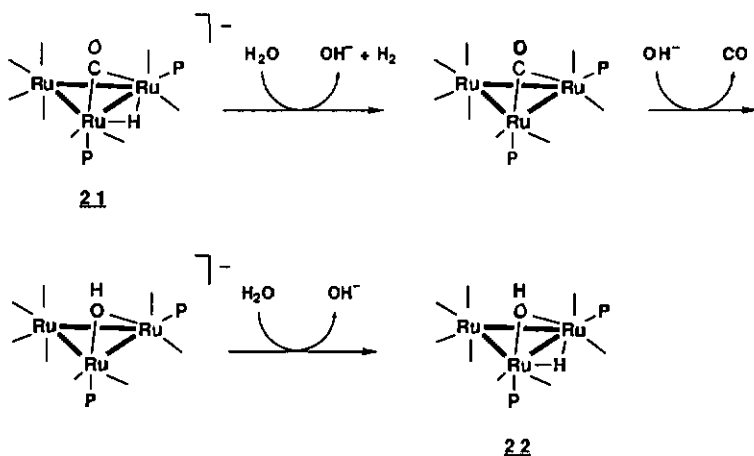


Schéma 26 – proposition de mécanisme d'hydrolyse de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) (P = $\text{P}(\text{OMe})_3$)

L'hydrure quitte l'anion cluster de départ et attaque une molécule d'eau, ce qui génère une molécule d'hydrogène et un ion OH^- . Celui-ci attaque le système et se substitue au ligand CO ponté; il y a formation d'un ligand μ -hydroxo-ponté. Enfin une seconde molécule d'eau fournit un proton à l'intermédiaire anionique; tandis que le proton se coordonne de manière pontale face au ligand μ -OH, la charge disparaît.

Aucun autre complexe trinocléaire de ruthénium à ponts μ -H et μ -OH n'a été décrit dans la littérature. Dans la triade du fer, seuls des complexes d'osmium de ce type ont pu être isolés et caractérisés ¹⁶⁶⁻¹⁶⁸. Chez le ruthénium des complexes tétranucléaires ¹⁶⁹ ou hexanucléaires ¹⁷⁰ à ponts hydroxo ont été décrits. J. Lewis et al. ont isolé l'analogue d'osmium du complexe 22, dont la structure cristallographique aux rayons-X n'a jamais pu être déterminée ¹⁶⁶. La synthèse de ce complexe est différente; elle se déroule en trois étapes, avec des intermédiaires neutres: l' $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ réagit tout d'abord avec un mélange MeCN/Me₃NO, pour donner le dérivé disubstitué $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$. Ce complexe s'hydrolyse dans l'éther humide à reflux; au cours de la réaction un ligand μ -hydrure et un ligand μ -hydroxo se substituent eux deux ligands isonitrile pour donner l' $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})$. Dans l'étape suivante le complexe hydruro-, hydroxo-ponté réagit avec un mélange MeCN/Me₃NO et conduit à l'analogue disubstitué; les ligands MeCN sont ensuite facilement substitués par des ligands $\text{P}(\text{OMe})_3$, par réaction avec deux équivalents de phosphite. Les auteurs indiquent que le produit d'hydrolyse $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ne peut être obtenu par réaction directe du complexe disubstitué avec l'eau. Autrement dit, l'hydrolyse doit précéder la substitution. Le complexe 22 se forme par le chemin inverse.

Des monocristaux convenables du complexe orange $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (22) ont été obtenus à partir d'une solution méthanolique concentrée à -30° . La représentation ORTEP ¹⁷¹ de la structure moléculaire est donnée à la fig. 41. Les distances, angles de liaisons et angles de torsion importants figurent au tab. 14. La structure de 22 consiste en un arrangement triangulaire presque isocèle des atomes de ruthénium ($\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2) = 2.769(1) \text{ \AA}$,

$Ru(1)-Ru(3) = 2.817(1) \text{ \AA}$, $Ru(2)-Ru(3) = 2.813(1) \text{ \AA}$). Deux des trois atomes de ruthénium portent chacun deux carbonyles et un ligand $P(OMe)_3$ terminaux, tandis que le troisième, $Ru(3)$, est lié à quatre carbonyles. Un ligand μ -hydruure et un ligand μ -hydroxo pontent chacun la liaison intermétallique la plus courte, $Ru(1)-Ru(2)$. En ce qui concerne l'hydruure, les distances $Ru-H$ ($Ru(1)-H = 1.903 \text{ \AA}$ et $Ru(2)-H = 1.921 \text{ \AA}$) sont sensiblement plus longues que celles trouvées par *Carty* et al. pour le $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2$ (1.64 et 1.85 \AA)⁵⁷. L'angle dièdre entre les plans $Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)$ (plan Ru_3) et $Ru(1)-Ru(2)-H$ est de $113.71(3)^\circ$. En ce qui concerne le ligand pontant hydroxo, les distances $Ru-O$ ($Ru(1)-O(7) = 2.127(5) \text{ \AA}$ et $Ru(2)-O(7) = 2.118(5) \text{ \AA}$) se comparent assez bien avec celles trouvées dans un autre cluster à ligands $\mu-OH$, le $Ru_5(CO)_{15}(\mu_4-S)(\mu-CO)_2(\mu-OH)_2$ (distances $Ru-O$ comprises entre 2.116 et 2.134 \AA)¹⁶⁹, tandis qu'elles sont nettement plus courtes que celles trouvées dans le cluster $Ru_4(CO)_{10}(\mu_4-C=CHPr)(\mu_3-OH)(\mu-PPh_2)$, contenant un ligand hydroxo triplement ponté ($2.140-2.183 \text{ \AA}$)¹⁷⁰.

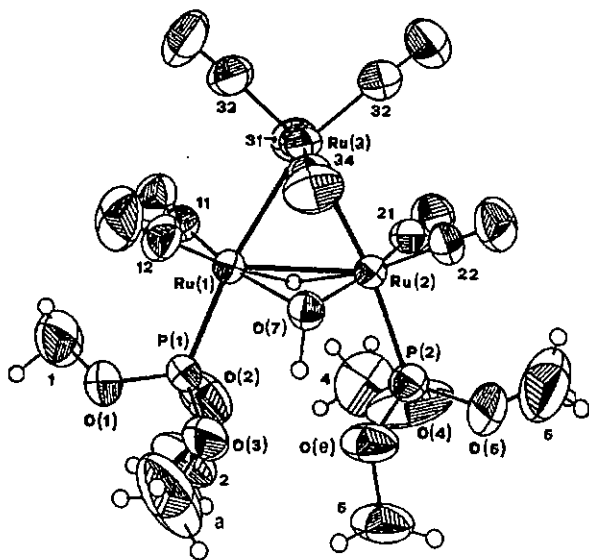


Fig. 41 – structure moléculaire de $Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-OH)[P(OMe)_3]_2$ (22). Représentation ORTEP¹⁷¹ (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Les ligands triméthylphosphites sont coordonnés de façon équatoriale par rapport au plan Ru_3 , comme l'indiquent aussi les distances qui séparent les phosphores du plan Ru_3 : $\text{P}(1)$ -plan Ru_3 : 0.029(3) Å, $\text{P}(2)$ -plan Ru_3 : -0.034 Å; de plus, on trouve un angle de 2° entre les liaisons $\text{Ru}-\text{P}$, par rapport à la liaison $\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)$ (angle dièdre $\text{P}(1)-\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)-\text{P}(2)$: $-2.0(1)^\circ$).

Tab. 14 - distances [Å], angles de liaisons [$^\circ$] et de torsion [$^\circ$]
importants du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (22)

$\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)$	2.7685(9)	$\text{Ru}(1)-\text{O}(7)$	2.127(5)
$\text{Ru}(1)-\text{Ru}(3)$	2.8173(1)	$\text{Ru}(2)-\text{O}(7)$	2.118(5)
$\text{Ru}(2)-\text{Ru}(3)$	2.8128(1)	$\text{Ru}(1)-\text{P}(1)$	2.290(2)
$\text{Ru}(1)-\text{H}(\text{Ru})$	1.903(7)	$\text{Ru}(2)-\text{P}(2)$	2.285(3)
$\text{Ru}(2)-\text{H}(\text{Ru})$	1.921(7)	$\text{Ru}(1)-\text{C}(11)$	1.856(1)
$\text{Ru}(2)-\text{Ru}(1)-\text{Ru}(3)$	60.463(3)	$\text{Ru}(2)-\text{Ru}(1)-\text{H}(\text{Ru})$	43.876(2)
$\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)-\text{Ru}(3)$	60.628(2)	$\text{Ru}(3)-\text{Ru}(1)-\text{H}(\text{Ru})$	83.52(3)
$\text{Ru}(1)-\text{Ru}(3)-\text{Ru}(2)$	58.909(2)	$\text{Ru}(1)-\text{H}-\text{Ru}(2)$	92.76(3)
$\text{Ru}(2)-\text{Ru}(1)-\text{O}(7)$	49.17(1)	$\text{Ru}(1)-\text{O}(7)-\text{Ru}(2)$	81.41(2)
$\text{Ru}(3)-\text{Ru}(1)-\text{O}(7)$	81.93(2)	$\text{Ru}(1)-\text{O}(7)-\text{H}(\text{O}7)$	99.1(3)
$\text{Ru}(2)-\text{O}(7)-\text{H}(\text{O}7)$	105.1(3)	$\text{O}(7)-\text{Ru}(2)-\text{H}(\text{Ru})$	85.87(2)
$\text{P}(1)-\text{Ru}(1)-\text{H}(\text{Ru})$	89.42(7)	$\text{P}(1)-\text{Ru}(1)-\text{O}(7)$	92.90(2)
$\text{P}(2)-\text{Ru}(2)-\text{H}(\text{Ru})$	90.77(8)	$\text{P}(2)-\text{Ru}(2)-\text{O}(7)$	91.39(2)
$\text{P}(1)-\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)-\text{P}(2)$	$-2.0(1)$	$\text{P}(1)-\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2)-\text{Ru}(3)$	179.1(1)
$\text{P}(2)-\text{Ru}(2)-\text{Ru}(3)-\text{Ru}(1)$	$-6.8(1)$	$\text{O}(7)-\text{Ru}(2)-\text{Ru}(3)-\text{Ru}(1)$	$-47.5(1)$

7. Application catalytique. Hydroformylation du propylène en présence de l'enton cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21)

Dans un complexe carbonylé la stabilité d'une liaison $\text{M}-\text{CO}$ dépend du degré de substitution du complexe par d'autres ligands^{20,172}. Ainsi le caractère électronique donneur σ /accepteur π des carbonyles se modifie lors de l'arrivée d'un ligand donneur d'électrons sur un centre métallique, tel qu'une phosphine PR_3 , une phosphite $\text{P}(\text{OR})_3$ ou une arsine AsR_3 , par exemple. Les liaisons $\text{M}-\text{CO}$ se trouvent renforcées. Ce phénomène s'explique par le fait que les ligands électrodonneurs précités sont de meilleurs donneurs σ et de moins bons

accepteurs π que les carbonyles ¹⁷; il en résulte un accroissement de la densité électronique sur le métal et une plus grande stabilisation de la liaison M-CO, grâce à un don en retour d'électrons.

Ces modifications de ligands ont des conséquences intéressantes dans l'hydroformylation des oléfines. *E. Sappa* et al. ont montré que la sélectivité dans la catalyse peut être fortement améliorée lors de l'utilisation de complexes organométalliques contenant des ligands phosphorés ¹⁷³. L'un des buts principaux de la recherche en hydroformylation des oléfines est d'obtenir une régiosélectivité de 100% en faveur des aldéhydes linéaires. Dans ce sens les efforts convergent vers l'obtention de complexes et de clusters organométalliques contenant des ligands phosphorés très volumineux, de manière à conjuguer les effets électroniques avec les effets stériques ².

G. Süß-Fink et al. ont montré que l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20) catalyse l'hydroformylation du propylène avec une très grande régiosélectivité (rapport *n*/*i*-butenal = 72.5, TON 57.4) ¹⁷⁴. La chemosélectivité est de 100%, ce qui signifie que le propanol ne se forme pas dans ces conditions; les meilleurs résultats ont été obtenus dans le solvant diglyme (diméthyl-éther du diéthyléneglycol). Ces auteurs ont montré aussi que le squelette du cluster demeure intact pendant la catalyse ¹⁷⁵ (schéma 27). La question se posait dès lors de savoir s'il était possible d'influencer la sélectivité et l'activité de ce complexe par une substitution de ligands carbonyles par des ligands stériquement plus encombrés et possédant de surcroît des propriétés électroniques de donneurs σ / accepteurs π différentes de celles des carbonyles. L'empêchement stérique des ligands phosphorés devrait favoriser la "linéarisation" de l'aldéhyde en construction. L'approche de l'oléfine sur un anion cluster encombré ne devrait pas être quelconque, mais dirigée, comme le montre la fig. 42.

La triphénylphosphine semblait donc être un ligand phosphoré adéquat, capable de satisfaire ces conditions. Toutefois *Jungbluth* a montré que le produit de la réaction de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ avec PPh_3 est inactif dans l'hydroformylation des oléfines ¹¹⁴.

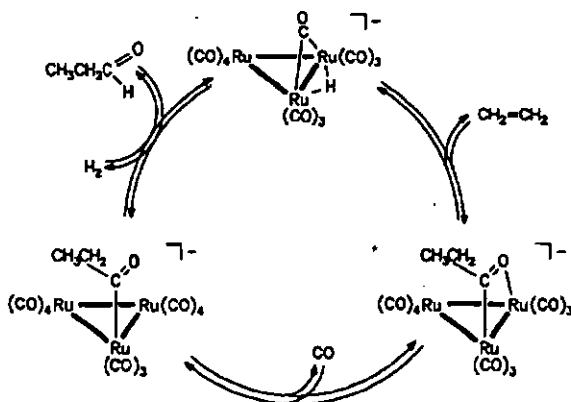


Schéma 27 - cycle catalytique d'hydroformylation
de l'éthylène en présence de l'anion
cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20) 175

En effet la phosphine subit dans ces conditions une orthométtallation irréversible, conduisant à l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (fig. 43). Sur ce complexe la coordination tripodale très stable du ligand orthométtallé $-\text{PPhC}_6\text{H}_4-$ bloque l'accès et l'"ancrage" du substrat sur un centre métallique.

B. Cornils a montré que parmi tous les paramètres pouvant être variés dans un système catalytique d'hydroformylation des oléfines - dans l'optique d'améliorer la sélectivité et/ou l'activité - la modification des ligands phosphorés est l'un des facteurs essentiels 176. L'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21) a été engagé comme catalyseur dans l'hydroformylation du propylène, afin de comparer sa régiosélectivité, sa chemosélectivité et son activité catalytique avec celles de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20), décrites par Süss-Fink et al. 174.

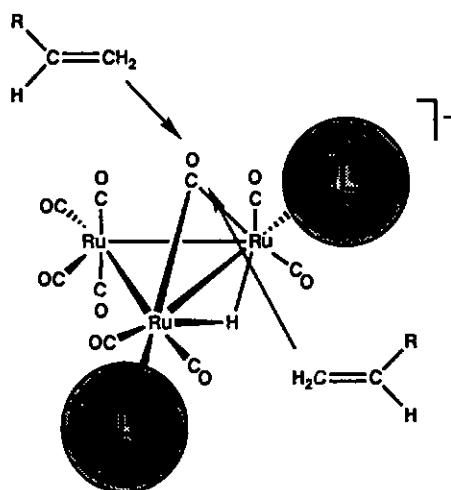


Fig. 42 – première étape de l'hydroformylation.
Restrictions stériques à l'approche de
l'oléfine sur un anion cluster encombré

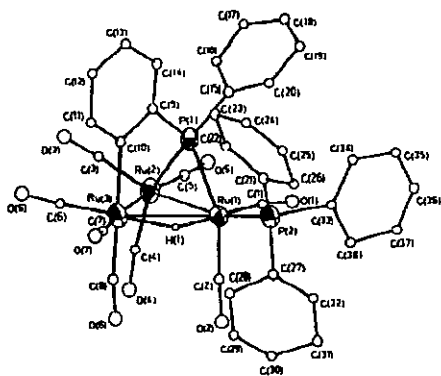


Fig. 43 – représentation ORTEP de l'anion cluster
[$\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)$] $^{-177}$

Tout comme en présence de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20)¹⁷⁴, la catalyse d'hydroformylation du propylène en présence de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (21) montre une activité et une régiosélectivité élevée en faveur de l'aldéhyde linéaire, ainsi qu'une chémosélectivité de 100%, ce qui signifie que l'alcool propylique ne se forme pas (schéma 28).

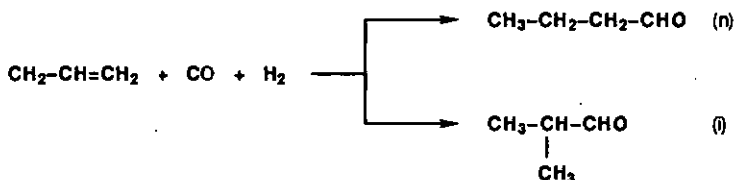


Schéma 28 – hydroformylation du propylène en présence de l'anion cluster 20 comme catalyseur ou 21 comme précurseur catalytique

Tandis que l'anion 20 est stable dans les conditions catalytiques et peut être régénéré et réutilisé par évaporation des composés organiques, l'anion 21 se dégrade entièrement pendant la réaction; un spectre infrarouge du résidu montre des bandes d'absorption de carbonyles terminaux à des longueurs d'onde plus basses que celles de l'anion 21, typiques d'espèces mononucléaires. En RMN-³¹P le signal de l'anion 21 à 159 ppm¹⁶⁵ n'est plus visible dans le résidu, mais il est remplacé par plusieurs signaux situés entre 0 et 50 ppm; les espèces correspondantes n'ont pas été caractérisées. Du point de vue de l'activité catalytique, la réaction en présence de l'anion cluster 21 se déroule avec un nombre de cycles catalytiques plus élevés qu'en présence de 20; cependant la régiosélectivité *ni* présentée par 21 est inférieure (fig. 44, tab. 15). Les résultats obtenus en présence de l'anion cluster 21 s'expliquent très probablement par des effets électroniques: les phosphites sont en effet de meilleurs donneurs σ que les carbonyles¹⁷⁸. L'apport d'électrons sur l'ossature trinuéaire favorise le caractère antiliant des liaisons intermétalliques et donc leur rupture. Il n'est donc pas surprenant de constater que le squelette trinuéaire se dégrade dans les conditions catalytiques, pour former par exemple les complexes mononucléaires $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]$ ou $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, certainement actifs eux aussi dans l'hydroformylation.

Tab. 15 - résultats de la catalyse d'hydroformylation du propylène, en présence de l'anion cluster $[HRu_3(CO)_9(P(OMe)_3)_2]^-$ (21). Conditions: $C_3H_6/CO/H_2$ 4:2.5:1.5 bar; 60h; 0.1 mmol de 21, 10 ml de solvant

Solvant	T/°C	% n-butanal	TON (nb. cycles/cluster)
diglyme	70	92.8	35
diglyme	75	92.9	52
diglyme	80	92.4	66
diglyme	90	91.5	94
diglyme	100	89.2	111
diglyme	110	88.0	< 20
triglyme	75	96.4	45
tétraglyme	75	97.0	38

Le choix du solvant joue aussi un rôle important au niveau de la régiosélectivité. Si le triglyme (diméthyléther du triéthyléneglycol) ou le tétraglyme (diméthyléther du tétraéthyléneglycol), des molécules à longues chaînes, sont utilisés, le pourcentage de n-butanal augmente notablement (tab. 15). Cette particularité est très intéressante; par la suite des essais d'hydroformylation du propylène dans le triglyme ou le tétraglyme devraient être effectués en présence de l'anion cluster 20, afin de pouvoir idéalement atteindre une régiosélectivité de 100% en faveur du n-butanal.

8. Réactivité du complexe $Ru_3(CO)_{12}$ avec des phosphines secondaires en conditions douces

On sait aujourd'hui que les ligands phosphuro pontants doivent être considérés comme des sites de réactivité au sein des complexes organométalliques, comme le montre le chap. 2.1. Plusieurs articles dans la littérature mentionnent des réactions mettant en jeu des complexes di- et polynucléaires $\mu-PR_2$ -pontés¹⁷⁹⁻¹⁸⁷.

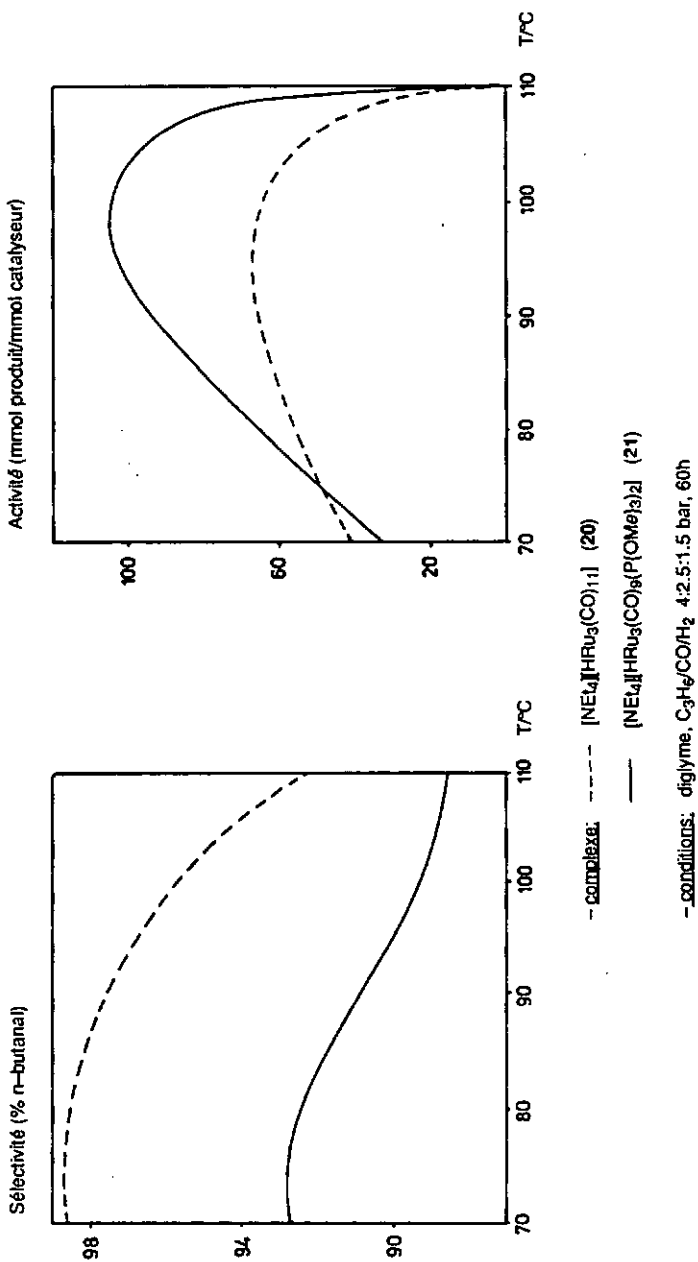


Fig. 44 - hydroformylation du propylène en présence des anions clusters 17^{A} ou 21. Comparaison des sélectivités (rapport *nv*-butanol) et des activités catalytiques (TON) en fonction de la température

Une catégorie de complexes phosphuro-pontés ayant peu focalisé l'attention ces dernières années sont les clusters μ -hydruro, μ -phosphuro-pontés. Sur la base des connaissances accumulées au sujet de la réactivité des hydrures métalliques, les complexes hydruro, phosphuro devraient à coup sûr pouvoir être impliqués dans un processus de réaction d'hydrogénation stoechiométrique ou catalytique, par exemple 57. La présence de ponts phosphuro, on l'a vu, joue un rôle important de stabilisateur de liaison intermétallique (v. chap. 2.1). Assez peu de complexes μ -hydruro, μ -phosphuro-pontés sont connus à l'heure actuelle; les voies de synthèse spécifiques à hauts rendements de tels complexes sont rares. Dans la triade du fer la plupart des complexes connus de ce type sont des clusters de ruthénium.

En chimie du fer *H. Vahrenkamp* et al. ont montré que la réaction directe du $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec le PMe_2H produit le cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2$ avec un rendement de 1% seulement 166, et ne représente donc pas une bonne voie de synthèse. En effet, dans une telle réaction, l'activation thermique ou photochimique nécessaire à la rupture de la liaison P-H est suffisante pour dégrader le complexe carbonyle de fer et donne des rendements bas. Forts de cette expérience, *A.J. Carty* et al. tentent une autre voie: ils dégradent de manière contrôlée à basse température le cluster hydrure tétranucléaire $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}(\mu\text{-H})_2$ en présence de diphénylphosphine, pour former le cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ avec un rendement de 60% 57.

Contrairement aux complexes de fer, les complexes analogues de ruthénium et d'osmium μ -hydruro, μ -phosphuro-pontés sont accessibles par voie thermochimique, à température modérée, sans qu'il n'y ait dégradation du cœur métallique; le clivage intramoléculaire des liaisons P-H, au sein d'un complexe précurseur du type $\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$), génère les ponts phosphuro correspondants. Ainsi *Carty* et al. forment les complexes μ -hydruro, μ -phosphuro-pontés $\text{M}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ($\text{M}=\text{Ru}$: 38%, Os : 60%) par pyrolyse des complexes $\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ dans la toluène ($\text{M}=\text{Ru}$) ou la décaline ($\text{M}=\text{Os}$) 57.

R.J. Haines et al. ont montré que la réaction analogue de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un excès de diphénylphosphine (quatre équivalents) dans le toluène à reflux pendant 2h donne principalement les quatre complexes suivants: $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ (45%), deux isomères du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{PPh}_2\text{H})$ (isomère A: 20%, B: 10%) et le complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8h de réaction, un équivalent PPh_2H : 20%; 2h, deux équiv.: 25%; 2h, trois équiv.: 15%)⁵⁸. Récemment Süss-Fink et al. ont fait réagir le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la phosphine $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$ en excès dans le THF ou le méthanol à reflux. Le nouveau complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (Ru=Ru) se forme quantitativement¹⁸⁹. Il est très sensible à l'oxygène et au CO. Il convient aussi d'étudier, pour ce type de réaction, l'influence stérique et électronique d'une phosphine secondaire contenant un groupe hydrocarboné comme le cyclohexyle, PCy_2H , dont l'angle de cône de Tolman^{190,191} occupe une position intermédiaire entre ceux de PPh_2H et de $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$.

B.1. Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (23)

La réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un large excès (10 équivalents) de dicyclohexylphosphine dans le méthanol peut être activée par voie thermique ou photochimique, pour former chaque fois le nouveau cluster trinuécléaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (23) (schéma 29).

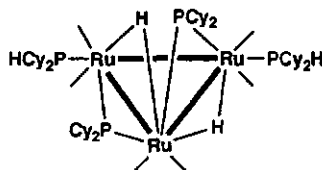
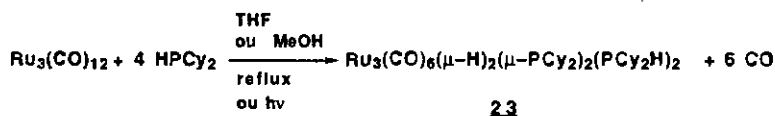


Schéma 29 - synthèse du complexe 23

Les réactions thermique et photochimique sont suivies par spectroscopie IR; elles sont complètes après 1.5h. Tandis que le rendement de synthèse par voie thermique s'élève à 51%, la réaction photochimique donne un rendement de 2% seulement.

Le complexe **23** est nouveau; aucun complexe strictement analogue n'a été décrit dans la littérature. Il se présente sous la forme d'un solide microcristallin rouge-orange, peu sensible à l'air. Après chaque réaction (thermique, resp. photochimique) une solution rouge-orange est obtenue qui, après évaporation à sec, produit une huile rouge-orange contenant la phosphine non-réagie. Avant de purifier le complexe **23** par chromatographie sur couche épaisse, la phosphine est éliminée par quelques lavages au méthanol. **23** ne peut être isolé, par chromatographie sur couche épaisse, que sur alox. Sur le silicagel le complexe se décompose entièrement en 15 à 20 minutes; la bande rouge se décolore progressivement au cours de sa migration, jusqu'à sa disparition totale.

Le complexe **23** a été caractérisé sur la base de ses spectres infrarouge, RMN- ^1H et ^{-31}P , de son spectre de masse et de son analyse élémentaire; des mesures RMN- ^1H avec découplages ^{31}P sélectifs (fig. 45) ont permis de confirmer la structure saturée à 48 électrons représentée à la p. 101. Comme c'est le cas du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$, dont la structure cristallographique a été décrite par Carty et al. ⁵⁷, le complexe **23** adopte vraisemblablement une géométrie dans laquelle les ligands $\mu\text{-PCy}_2$, ainsi que les ligands $\mu\text{-H}$, se trouvent dans une conformation "transoïde" les uns par rapport aux autres, au-dessus et au-dessous du plan Ru_3 . Ceci est dû à la répulsion stérique et électronique. Cette conformation "anti" mutuelle des deux ligands phosphuro pontants sur un squelette métallique trinocléaire est assez fréquente et se retrouve chez les clusters homo- et dimétalliques $\text{M}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PR}_2)_2$ (M=Fe, R=Me ¹⁸⁸, R=Ph ⁵⁷, M=Ru ou Os, R=Ph ⁵⁷), $\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ¹⁹² ou $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ¹⁹³.

Sur le spectre IR en solution de 23 les ligands carbonyles, tous terminaux, se manifestent par des bandes d'absorption comprises entre 2030 et 1901 cm^{-1} (tab. 16); le spectre IR sur KBr montre une bande très faible à 2314 cm^{-1} , correspondant à la vibration des deux liaisons P-H. Cette valeur se compare assez bien à celles qui ont été obtenues pour les complexes "chevalets" du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{C}^i\text{Et})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$, dans lesquels on trouve aussi un système de deux ligands phosphines en position axiale le long d'une liaison Ru-Ru: R = Ph (4): 2329, Cy (6): 2325, ^tBu (7): 2320 et 2306 cm^{-1} (tab. 4).

Le spectre RMN-³¹P de 23 montre deux signaux: un triplet centré à 192 ppm (²J_{PP} = 10 Hz) et un singulet à 32 ppm, respectivement (tab. 17). Le triplet correspond aux deux ponts μ-PCy₂ équivalents; le singulet correspond aux deux ligands PCy₂H équivalents; pour une raison indéterminée, le couplage avec les ligands phosphuro n'est pas visible sur ce signal. Ceci est peut-être dû à un phénomène dynamique, comparable au résultat obtenu chez le cluster tétranucléaire $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (25, chap. 9.1). Un spectre RMN-³¹P couplé-¹H transforme le singulet en un large doublet (J_{PH} 315 Hz).

Sur le spectre RMN-¹H de 23 trois signaux sont visibles (tab. 17). Le premier consiste en un doublet centré à 4.24 ppm, avec une grande constante de couplage ¹J_{PH} de 318.1 Hz, correspondant aux deux protons des liaisons P-H. Le deuxième représente un multiplet entre 2.27 et 1.08 ppm, dû à la résonance des 88 protons des groupes cyclohexyles. Le troisième est un triplet de triplets centré à -16.94 ppm; ce signal provient de la résonance des deux hydrures équivalents. Les deux constantes de couplage s'élevaient à 20.4 Hz (²J_{PH}, grand couplage avec les deux phosphores μ-PCy₂ équivalents) et 3.5 Hz (²J_{PH}, petit couplage avec les deux phosphores PCy₂H terminaux, fig. 45a). Le spectre RMN-¹H, découplé sélectivement à la fréquence du signal ³¹P à 31.9 ppm, montre un singulet à 4.24 ppm et un triplet à -16.94 ppm (²J_{PH} = 20.4 Hz, fig. 45b). Un découplage sélectif à la fréquence du signal ³¹P à 192.3 ppm donne le spectre suivant: doublet inchangé à 4.24 ppm, triplet à -16.94 ppm (²J_{PH} = 3.5 Hz, fig. 45c).

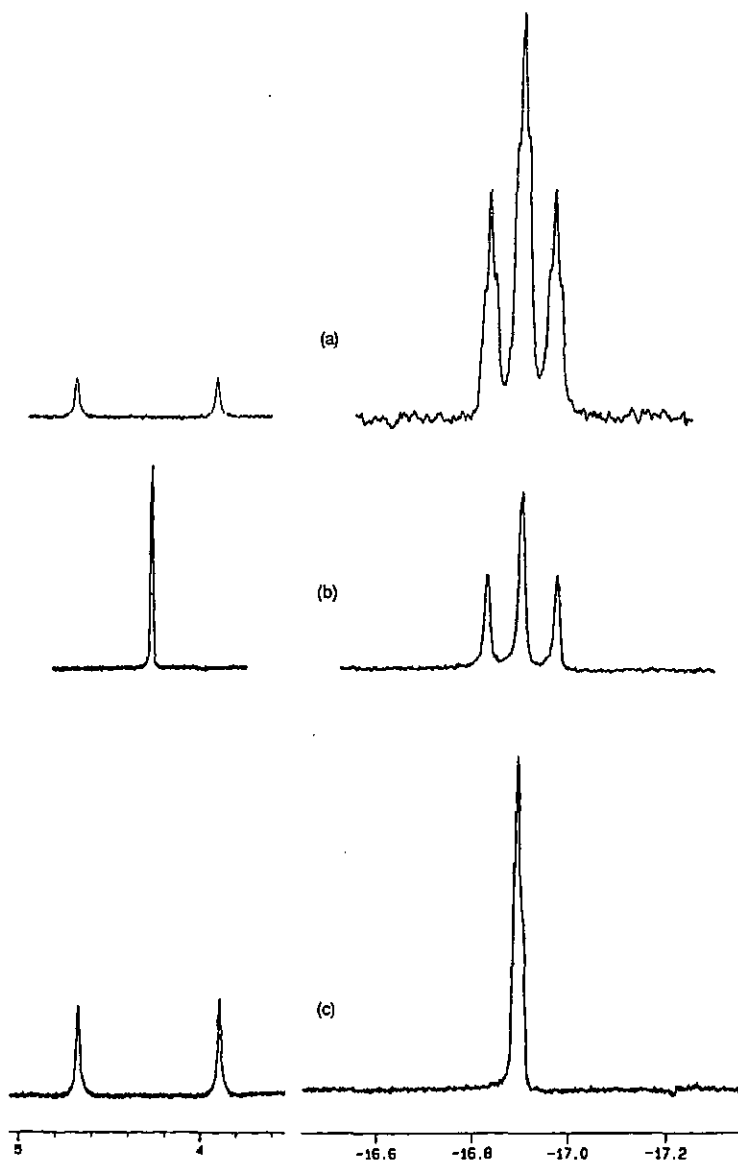


Fig. 45 – analyse RMN- ^1H et $^{-1}\text{H}^{31}\text{P}$ de 23 (δ/ppm , 400.1 MHz, C_6D_6 , 298K): (a) RMN- ^1H ; (b) RMN- $^{-1}\text{H}^{31}\text{P}$, découplage à la fréquence du signal ^{31}P à 31.9 ppm; (c) RMN- $^{-1}\text{H}^{31}\text{P}$, découplage à la fréquence du signal ^{31}P à 192.3 ppm

8.2. Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})$ (**24**)

Dans le but de synthétiser l'analogue phénylique du complexe **23**, la réaction du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un excès de cinq équivalents de diphénylphosphine a été effectuée dans le méthanol à reflux. La réaction est suivie par spectroscopie IR; elle est complète après une heure. Le complexe **24**, produit majoritaire, est obtenu avec un rendement de 46%. Ce complexe est connu; il est décrit par *Geoffroy et al.* comme produit de la photolyse en 4 à 5h dans le benzène du cluster trisubstitué $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2\text{H})_3$, avec un rendement d'environ 70%⁵⁵. Il est toutefois à noter que, contrairement au présent travail, ces auteurs ne sont pas parvenus à séparer le complexe **24** d'un autre complexe trinuécléaire formé dans la photolyse, le $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3$; l'analyse spectroscopique de **24** n'y est par conséquent pas absolument sûre⁵⁵.

Le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) se forme dans la réaction 8.2 avec un rendement inférieur à 15%. Lors de la séparation par chromatographie sur couche épaisse la bande correspondant à **8** est contaminée par du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - comme le confirme une analyse infrarouge - et ne peut être purifiée davantage. Le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est probablement formé dans cette réaction par la condensation photochimique du complexe mononucléaire $\text{Ru}(\text{CO})_5$, comme cela a été observé ailleurs (schémas 4 et 5). Stoechiométriquement deux unités $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ réagissent pour former trois complexes: un trinuécléaire (**24**), un dinuécléaire (**8**) et un mononucléaire, le $\text{Ru}(\text{CO})_5$ (schéma 30).

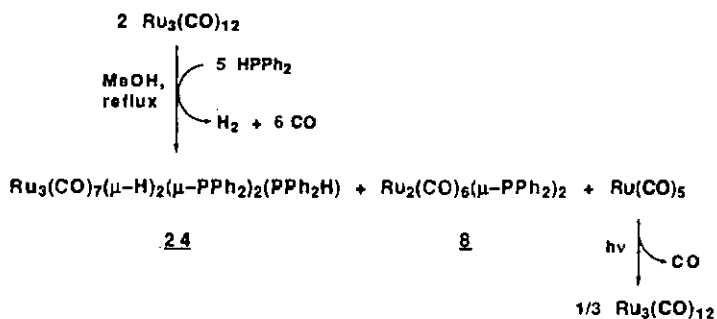
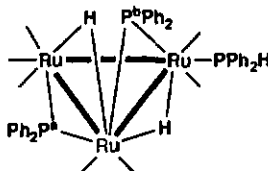


Schéma 30 - synthèse du complexe **24**

Comme chez le complexe 23 (chap. 6.1), le spectre IR sur KBr du complexe 24 montre, outre les absorptions des ligands carbonyles – tous terminaux – comprises entre 2060 et 1964 cm^{-1} , une bande très faible à 2323 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison P–H (tab. 16).

Le spectre RMN- ^{31}P du complexe 24 présente trois signaux: un doublet à 166.4 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ 103.4 Hz), un doublet de doublets à 161.4 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ 103.4 et 17.0 Hz), et un doublet à 25.0 ppm ($^2J_{\text{PP}}$ 17.0 Hz) (tab. 17). Les deux signaux à champ bas correspondent aux phosphores pontants – comme l'ont montré *A.J. Carty et al.*¹³⁷ – et peuvent être attribués aux phosphores P^a et P^b , respectivement. Une mesure RMN- ^{31}P (couplé ^1H) transforme le signal à 25.0 ppm en un large doublet ($J_{\text{PH}} = 360$ Hz), correspondant à un couplage P–H direct.



24

Sur le spectre RMN- ^1H de 24 le proton P–H résonne sous la forme d'un large doublet centré à 5.5 ppm (J_{PH} 365 Hz) (tab. 17). Dans la région des hydrures deux doublets de doublets en recouvrement partiel, à –15.6 ppm (J_{PH} 26.0, 20.9 et 4.5 Hz) et –16.6 ppm (J_{PH} 24.6, 21.2 et 4.4 Hz) respectivement, correspondent aux deux hydrures non-équivalents (fig. 46, tab. 17). Cette affirmation a été vérifiée par une mesure RMN- ^1H de 24 à champ plus bas (200 MHz au lieu de 400), ce qui a pour effet de rapprocher les deux signaux. Les couplages entre les hydrures et le proton P–H ne sont pas visibles.

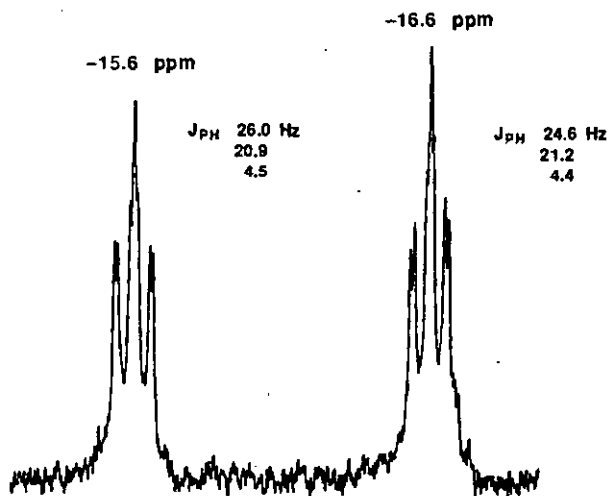


Fig. 46 – partie du spectre RMN-¹H du complexe
 $Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2(\mu-PPh_2)_2(PPh_2H)$ (24)
 (région des hydrures, 400 MHz, $CDCl_3$, 298K)

Tab. 16 – données spectroscopiques IR des complexes 17, 18, 20 et 22–24

	IR (en solution) / cm^{-1} $\nu(CO)$	$\nu_{as}(OCO)$	IR (sur KBr) / cm^{-1} $\nu(CO)$	$\nu_{as}(OCO)$
17 ⁸⁵	2023s, 1976m, 1952vs ^{a)}	1912w, 1567m ^{a)}	2017s, 1975m, 1940vs	1913m, 1564m
18	2068m, 2037vs, 2008s, 1985vs(br), 1963w, 1941w, 1921vw, 1898vw ^{b)}		2064m, 2032s, 1988vs, 1979vs, 1950msh, 1907msh	

Tab. 16 (suite)

	IR (en solution) / cm ⁻¹ v(CO _{terminaux})	v(CO) pontant)	IR (sur KBr) / cm ⁻¹ v(CO)	v(CO) pontant)	v(OH)	v(PO)	v(PH)
20 ¹⁵⁹	2072w, 2014vs, 1987s, 1952m ^{a)}	1733m ^{a)}	2074w, 2010vs, 1990s, 1974ssh, 1960s, 1941msh	1701m			
2 2	2075m, 2017vs, 2012ssh, 2003msh, 1996vs, 1974w, 1955m ^{c)}		2080–1960 vs(br) ^{d)}		3553m	1100– 900s(br)	
2 3	2030vwsh, 2009m, 1978wsh, 1951s, 1932m, 1921w(sh), 1901vw ^{b)}		2007m, 1987vs, 1974msh, 1945s, 1927m				2314vw
24 ⁵⁵	2060s, 2044w, 2021vs, 2008vs, 1984w, 1964m ^{b)}		2100wsh, 2055s, 2039m, 2019vs, 1995vs, 1966vs, 1956vssh				2323vw

a) Dans le THF. b) Dans le pentane. c) Dans le cyclohexane. d) Signaux mal résolus.

Tab. 17 – données spectroscopiques RMN-³¹P et -¹H des complexes 17, 18, 20 et 22–24

	RMN- ³¹ P a)	RMN- ¹ H b)
17 ⁸⁵	14.5 (s)	7.55–7.32 (m, 30H, C ₆ H ₅), 1.94 (q, ³ J _{HH} 7.6, 4H, CH ₂), 0.63 (t, ³ J _{HH} 7.6, 6H, CH ₃)
1 8	109.8 (d, ² J _{PC} 4.9)	7.58–6.68 (m)

Tab. 17 (suite)

	RMN- ³¹ P a)	RMN- ¹ H b)
20 ¹⁵⁹	—	3.66 (s, cation), -12.73 (s, 1H, μ-H) ^{c)}
22	135.4 (s)	3.66 (d, ³ J _{PH} 11.9, 18H, P(OCH ₃) ₃), -0.55 (t, ³ J _{PH} 7.0, μ ₂ -OH), -2.32 (t, ² J _{PH} 8.6, μ ₂ -H)
23	192.3 (t, ² J _{PP} 10.0, 2P, μ ₂ -PCy ₂), 31.9 (s, 2P, PCy ₂ H)	4.24 (d, ¹ J _{PH} 318.1, 2H, PH), 2.27-1.08 (m, 88H, Cy), -16.94 (tt, ² J _{PH} 20.4, ² J _{PH} 3.5, 2H, μ ₂ -H)
24 ⁵⁵	166.4 (d, ² J _{PP} 103.4, 1P, μ ₂ -P ^a), 161.4 (dd, ² J _{PP} 103.4, ² J _{PP} 17.0, 1P, μ ₂ -P ^b), 25.0 (d, ² J _{PP} 17.0, 1P, PPh ₂ H)	7.90-7.21 (m, 30H, Ph), 5.51 (d, ¹ J _{PH} 365.1, 1H, P-H), -15.61 (ddd, ² J _{PH} 26.0, ² J _{PH} 20.9, ² J _{PH} 4.5, 1H, μ ₂ -H), -16.63 (ddd, ² J _{PH} 24.6, ² J _{PH} 21.2, ² J _{PH} 4.4, 1H, PH)

^{a)} δ(ppm), J(Hz), 162.0 MHz, CDCl₃, 298K, réf. ext. H₃PO₄ 85%. ^{b)} δ(ppm), J(Hz), 400.1 MHz, CDCl₃, 298K. ^{c)} 200 MHz.

C. Complexes tétranucléaires

L'un des problèmes majeurs qui s'opposent au développement de la chimie des clusters organométalliques tétranucléaires et de nucléarité supérieure est l'absence de méthodologie rationnelle, systématique, de synthèse. La plupart des voies de synthèse de tels clusters impliquent des conditions de réaction drastiques comme la thermolyse ou l'irradiation UV ¹⁹⁴. Le problème s'accroît dans de nombreux cas par la fragmentation des clusters, qui impose de faire réagir les complexes de départ à plus basse température, par exemple.

La présence de ligands pontants phosphorés ³⁰ ou soufrés ¹⁹⁵⁻¹⁹⁹ stabilise considérablement l'ossature métallique, grâce à plusieurs interactions métal-ligand. Cette stabilisation (v. chap. 2) protège le cluster de la dégradation ²⁰⁰, mais autorise par contre deux clusters à condenser ²⁰¹. Récemment G. Süss-Fink et al. ont publié la synthèse et la structure moléculaire de deux clusters de ruthénium hexanucléaires contenant une ossature métallique en forme de bateau ou de divan, obtenus chaque fois par condensation thermique de deux unités trinuécléaires ²⁰².

9. Réactions de thermolyse. Synthèse d'un nouveau complexe Ru₄ phosphoré

9.1. Thermolyse des complexes Ru₂(CO)₄(μ-O₂CET)₂(PPh₂H)₂ (4) ou Ru₂(CO)₆(μ-PR₂)₂ (8). Synthèse du complexe Ru₄(CO)₈(μ₄-PPh)₂(μ-PPh₂)₂ (25)

La thermolyse à 160°C des complexes dinucléaires Ru₂(CO)₄(μ-O₂CET)₂(PPh₂H)₂ (4) ou Ru₂(CO)₆(μ-PPh₂)₂ (8) dans le THF donne invariablement naissance au complexe tétranucléaire Ru₄(CO)₈(μ-H)₄(μ-PCy₂)₄ (25). Cette réaction consiste en une condensation de deux unités Ru₂P₂, aboutissant à la formation d'une unité Ru₄P₄ (schéma 31).

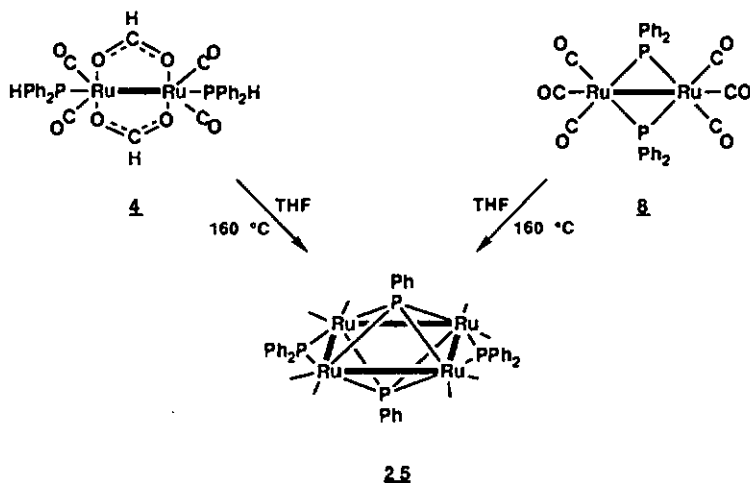


Schéma 31 – *condensation thermique*
des complexes 4 ou 8

L'analogie de fer de 25 est connu; sa structure moléculaire a été publiée, mais ce complexe n'a pas pu être caractérisé spectroscopiquement²⁰³.

Le complexe 25 peut être purifié par chromatographie sur couche épaisse; on l'obtient sous forme de cristaux verts. Ce composé est peu sensible à l'air et soluble dans les solvants organiques polaires ou apolaires. Une solution dans le dichlorométhane du complexe 25, vert à l'état solide, a une couleur rouge-bordeaux. Ce complexe présente une inertie chimique remarquable: il ne réagit en effet ni avec un acide fort comme le H_2SO_4 concentré, ni avec un oxydant puissant comme le H_2O_2 , à température ambiante.

Le complexe $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (25) contient deux ligands phénylphosphinidène coiffant les faces du réseau rectangulaire plan et deux ligands diphenylphosphuro portant deux arêtes opposées de celui-ci. L'allure du spectre infrarouge de 25 dans la région des

carbonyles est caractéristique d'une unité Ru_2 "chevalet" (fig. 51a). L'analyse RMN- ^{31}P de ce complexe donne un triplet à 299 ppm et un multiplet centré à 251 ppm (fig. 47, tab. 20). Le triplet correspond aux coiffes μ_4 -phosphinidène; sa multiplicité indique que les deux ligands μ_4 -pontés sont parfaitement équivalents et couplent avec les ponts μ -phosphuro. La présence de signaux multiplets, correspondant aux ligands μ -phosphuro, est probablement due au fait que les phosphores correspondants ne sont pas tout-à-fait équivalents entre-eux. Il est possible que les ligands μ - PR_2 s'animent d'un mouvement de battement, comme le proposent *Haines et al.* pour le cluster $Ru_4(CO)_8(\mu_4-PPh)_2(\mu-PPhH)_2$ ²⁰⁴. Les résultats IR et RMN- ^{31}P du complexe 25 sont analogues à ceux du complexe cyclohexylique $Ru_4(CO)_8(\mu_4-PCy)_2(\mu-PCy_2)_2$, dont la structure moléculaire a été élucidée²⁰⁵, mais qui ne figure pas dans ce travail.

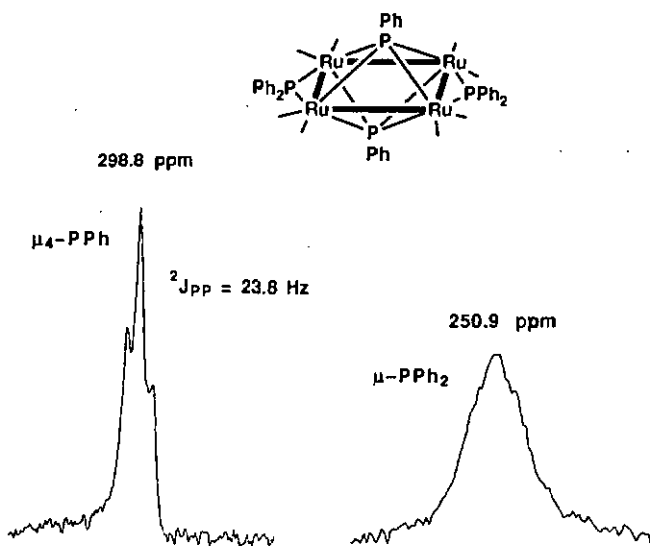


Fig. 47 - spectre RMN- ^{31}P de 25 ($CDCl_3$, 298 K)

9.2. Thermolyse des complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PR_2R')_2$ (5,Z)

Les complexes dinucléaires "chevalets" $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PR_2R')_2$ ($R=Ph$, $R'=Et$: 5, $R=^tBu$, $R'=H$: 7) présentent chacun une particularité par rapport à d'autres complexes à ligands pontants propionato ($R=Ph$, $R'=H$: 4, $R=Cy$, $R'=H$: 6), ou par rapport au complexe $Ru_2(CO)_4-(\mu-O_2CH)_2(PCy_2H)_2$ (2): le complexe 5 ne contient pas de liaisons P-H réactives pouvant être facilement clivées dans des réactions de carbonylation (chap. 4.3) ou de thermolyse (chap. 9.1). On a vu que ce complexe se dégrade au cours de la carbonylation (chap. 4.4). La réactivité de 5 dans la thermolyse peut apporter un élément de comparaison intéressant avec la réactivité des complexes analogues à liaisons P-H. Le complexe 7, quant à lui, possède des ligands ditertiobutylphosphine stériquement très encombrés, capables d'influencer de manière prépondérante la réactivité au cours de la thermolyse, par exemple. Avec un angle de Tolman de $(182 \pm 2)^\circ$, contre $(179 \pm 10)^\circ$ (PCy_3 , forme chaise) ou $(145 \pm 2)^\circ$ (PPh_3)^{190,191}, le ligand P^tBu_3 est le plus volumineux de la série. Les angles de Tolman des ligands P^tBu_2H , PPh_2H ou PCy_2H ne sont pas cités dans la littérature, mais on sait cependant que le groupe tBu occupe l'espace le plus grand¹⁹⁰.

La thermolyse pendant 14h à 160° de $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5) consiste en une dégradation quantitative du complexe pour former du ruthénium métallique. Ceci s'explique par le fait que les ligands phosphorés ne contiennent pas de liaisons P-H labiles et ne peuvent donc pas être les précurseurs de ligands phosphorés pontants ou colifants. La thermolyse pendant 14h à 160° du complexe 7 dégrade environ 5% du complexe; le reste ne réagit pas et peut être récupéré par chromatographie sur couche épaisse. Si la réaction est effectuée à plus haute température (200°) le complexe se dégrade totalement pour former du ruthénium métallique. Ce phénomène s'explique par le fait que le système Ru_2 , pour les raisons stériques et électroniques évoquées, ne parvient pas trouver de canal réactionnel "stabilisateur" dans

ces conditions – par le biais de la construction d'un cluster μ -P^tBu₂-ponté et μ_3 -P^tBu coiffé, par exemple (par analogie à la synthèse du complexe 25, chap. 9.1) – et se réduit donc entièrement en Ru métallique.

10. Réactions d'hydrogénation. Synthèse de nouveaux complexes Ru₃ et Ru₄ phosphorés à ligands hydrures pontants

10.1. Hydrogénation des complexes Ru₂(CO)₄(μ -O₂CEt)₂(PPh₂H)₂ (4) ou Ru₂(CO)₆(μ -PPh₂)₂ (8). Synthèse des complexes Ru₄(CO)₈(μ_4 -PPh)₂(μ -PPh₂)₂ (25) et Ru₄(CO)₈(μ -H)₄(μ_4 -PPh)(μ -PPh₂)₂ (26)

L'hydrogénation dans des conditions forcées (50 bar, 160°) des complexes dinucléaires phényliques Ru₂(CO)₄(μ -O₂CEt)₂(PPh₂H)₂ (4) ou Ru₂(CO)₆(μ -PPh₂)₂ (8) dans le THF à 160° donne invariablement le cluster Ru₄(CO)₈(μ_4 -PPh)₂(μ -PPh₂)₂ (25) – déjà isolé comme produit unique de la thermolyse des mêmes complexes –, ainsi qu'un nouveau cluster tétra-nucléaire μ_4 -PPh-coiffé à ponts hydrures, le Ru₄(CO)₈(μ -H)₄(μ_4 -PPh)(μ -PPh₂)₂ (26), dont aucun complexe analogue n'est connu (schéma 32). Comme la thermolyse décrite au chap. 9.1., cette réaction consiste en une condensation de deux unités Ru₂P₂ pour former une unité Ru₄P₄, dans chaque cas. L'hydrogénation de 4 donne des rendements faibles: 25: 5%, 26: 4%. Les rendements obtenus à partir de 8 sont plus un peu plus hauts: 25: 14%, 26: 21%. Les produits ont été séparés dans chaque cas par chromatographie sur couche épaisse d'alox.

Le spectre infrarouge en solution du complexe 26, dans la région des ligands carbonyles terminaux, ne présente que trois bandes d'absorption comprises entre 2054 et 1989 cm⁻¹, signe d'une grande symétrie moléculaire (fig. 52b, tab. 19).

Le spectre RMN- ^{31}P de **26** consiste en un doublet et un triplet correspondant à un système de spins AB_2 . Tandis que les deux ponts diphénylphosphuro magnétiquement équivalents donnent un doublet à 92.7 ppm ($^2\text{J}_{\text{PP}}$ 31.7 Hz), la coiffe phosphinidène donne un triplet à un champ remarquablement plus élevé (47.3 ppm, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 31.7 Hz) (tab. 20). Ce phénomène particulier s'explique peut-être par un effet de blindage particulier dû aux hydrures.

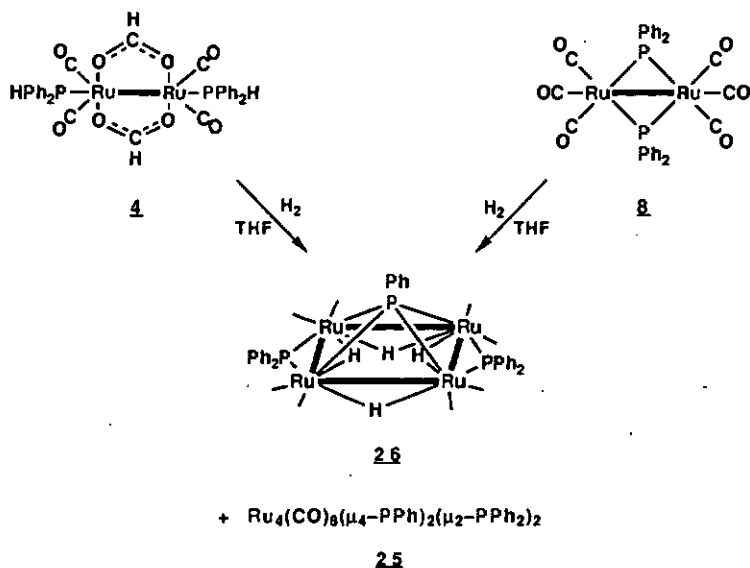
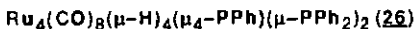


Schéma 32 – hydrogénation des complexes **4** ou **8**

Le spectre RMN- ^1H de **26** contient trois signaux. Tandis que les protons aromatiques résonnent sous forme d'un multiplet entre 7.4 et 6.2 ppm, les quatre hydrures équivalents deux à deux produisent deux multiplets centrés à -8.9 et -14.5 ppm (tab. 20). Les hydrures les plus blindés, c'est à dire les plus "entourés d'électrons", sont probablement ceux qui font face aux ligands μ_2 -phosphuro, et qui produisent le signal situé au champ le plus élevé. Un effet dynamique, expliquant la nature de ces deux signaux multiplets, n'est pas à exclure, mais une telle éventualité n'a pas été recherchée dans le cadre de ce travail.

10.1.1. Structure moléculaire du complexe



Des monocristaux cubiques rouge vif du complexe $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (26), convenables à une analyse cristallographique aux rayons-X, ont été obtenus après une nuit à température ambiante, dans une solution concentrée dans l'hexane. Le dessin de la structure moléculaire, de type ZORTEP¹¹⁷, est représenté à la fig. 48. Les distances et angles de liaisons importants sont donnés au tab. 18.

Le squelette métallique du complexe $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (26) consiste en un arrangement Ru_4 quasiment rectangulaire (angles de valence $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(1)\text{-Ru}(2A) = 89.46(2)^\circ$. Les plans $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(1)\text{-Ru}(2')$ et $\text{Ru}(2')\text{-Ru}(1')\text{-Ru}(2)$ ne sont pas confondus, comme le montre l'angle de torsion important de $3.74(4)^\circ$ trouvé pour le système de liaisons $\text{Ru}(2')\text{-Ru}(1)\text{-Ru}(2)\text{-Ru}(1')$. Les quatre arêtes de 26 sont pontées par des ligands $\mu\text{-H}$, tandis que deux arêtes opposées sont pontées par des ligands $\mu\text{-PPh}_2$. Un ligand $\mu_4\text{-PPh}$ coiffe l'une des faces (fig. 48). Le complexe appartient au groupe de symétrie C_{2v} , ce qui confère à chaque atome un équivalent de symétrie. Tandis que la longueur des arêtes portant les ligands pontants ($\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2) = 2.825(1) \text{ \AA}$) est comparable à la distance de 2.814 \AA trouvée chez le $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8)⁵⁸, les autres arêtes sont plus longues d'environ 0.1 \AA ($2.945(1) \text{ \AA}$). La conformation des six atomes $\mu\text{-P}(2')\text{-Ru}_4\text{-}\mu\text{-P}(2)$ peut être comparée à une forme bateau du cyclohexane ($\text{P}(2)\text{-Ru}(2)\text{-Ru}(1')$: $134.51(5)^\circ$). Les quatre ponts hydrides sont localisés sous la face pontée par le ligand $\mu_4\text{-PPh}$. Les distances H-Ru varient entre 1.71 et 1.83 \AA . Les hydrides de 26 "pointent" légèrement à l'intérieur du parallépipède Ru_4 ; ici les données cristallographiques (angles de torsion, angles interplanaires $\text{Ru}_4/\text{Ru}_2\text{H}$) font défaut, vu la faible densité électronique présentée par ces ligands.

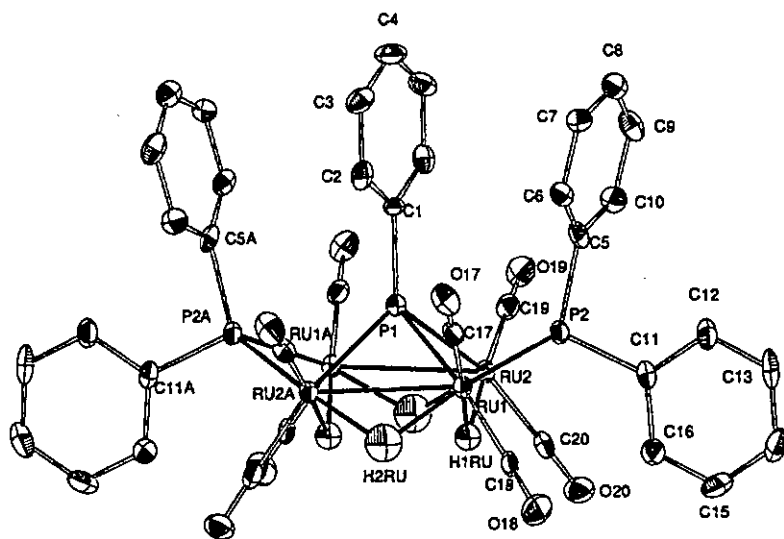


Fig. 48 – Structure moléculaire du complexe $Ru_4(CO)_8(\mu-H)_4(\mu_4-PPh)(\mu-PPh_2)_2$ (26). Dessin ZORTEP 117 (ellipsoïdes avec 50% de probabilité)

Tab. 18 – Distances [Å] et angles [°] de liaisons importants de $Ru_4(CO)_8(\mu-H)_4(\mu_4-PPh)(\mu-PPh_2)_2$ (26)

Ru(1)–Ru(2)	2.8252(9)	P(1)–C(1)	1.812(1)
Ru(1)–Ru(2')	2.9454(9)	P(2)–C(5)	1.821(7)
Ru(1)–P(1)	2.425(2)	Ru(2)–Ru(1)–Ru(2')	89.46(2)
Ru(1)–P(2)	2.331(2)	P(1)–Ru(1)–Ru(2)	55.35(3)
Ru(1)–H(1Ru)	1.71(7)	P(1)–Ru(1)–Ru(2)	53.56(3)
Ru(1)–H(2Ru)	1.83(9)	P(2)–Ru(1)–Ru(2)	52.49(5)
Ru(2)–H(1Ru)	1.81(7)	P(2)–Ru(1)–P(1)	83.25(5)
Ru(2)–Ru(1)–H(1Ru)	38(2)	Ru(2')–Ru(1)–H(2Ru)	38(3)
Ru(2')–Ru(1)–H(1Ru)	84(2)	H(1Ru)–Ru(1)–H(2Ru)	84(4)
Ru(2)–Ru(1)–H(2Ru)	110(3)		

10.2. Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**Z**).
 Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})$ (**Z7**)

L'hydrogénation du complexe dinucléaire "chevalet" $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**7**) donne le cluster trinucléaire jaune $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})$ (**27**) comme produit majoritaire, à côté de trois autres complexes jaunes obtenus en quantité de traces seulement (schéma 33). Deux complexes de structure voisine, le $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})(\text{PH}_2\text{Ph})$ et le $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})(\text{PPh}_3)$, ont été décrits dans la littérature par *M.J. Mays* et al. 206-208. La structure moléculaire du second a été élucidée 207. Tandis que le premier complexe se forme par réaction du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})$ avec la phénylphosphine dans le cyclohexane à reflux 206, le second est un produit minoritaire de la réaction de l'anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})]^-$ avec le cation $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ 208.

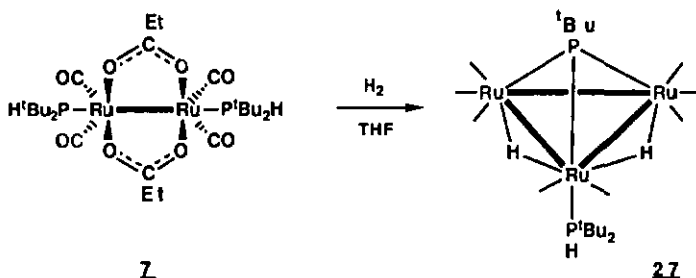


Schéma 33 – hydrogénation du complexe **7**

Le spectre infrarouge en solution du complexe **27** dans la région des carbonyles montre, avec six bandes d'absorption comprises entre 2071 et 1950 cm^{-1} , la présence de ligands CO exclusivement terminaux (tab. 19). Sur le spectre IR en phase solide (sur pastille de KBr) une bande faible à 2354 cm^{-1} indique la présence d'une liaison P-H.

En spectrométrie de masse le complexe 27 présente un pic moléculaire de faible intensité à $m/e=766$ (20%); Il est immédiatement suivi de deux signaux beaucoup plus importants à $m/e=765$ (90%) et 764 (82%), correspondant aux ions $[H_nRu_3(CO)_8(P^iBu)(P^iBu_2H)]^+$ ($n=1$ et 0, respectivement). Le schéma de fragmentation par perte des huit ligands carbonyles montre des signaux importants à $m/e=736$ (38%, $M^+-2H-CO$), 708 (58%, $M^+-2H-2CO$), 680 (33%, $M^+-2H-3CO$), 652 (30%, $M^+-2H-4CO$), 624 (18%, $M^+-2H-5CO$), 596 (18%, $M^+-2H-6CO$), 568 (16%, $M^+-2H-7CO$) et 540 (8%, $M^+-2H-8CO$) (fig. 49).

Le spectre RMN- ^{31}P de 27 présente deux doublets de type AB à 138 et 58 ppm (tab. 20). D'après les déplacements chimiques le premier signal à 138 ppm est dû à un phosphore portant (coiffe phosphinidène μ_3-P^iBu), tandis que le second, à 58 ppm, correspond à un ligand phosphine terminal (groupe P^iBu_2H). La constante de couplage homonucléaire $^{31}P-^{31}P$ de 101 Hz est typique d'une interaction 2J ¹³⁷. L'intensité relative des deux signaux à ^{31}P à 138 et 58 ppm est de un à trois environ, respectivement (Fig. 50a). En RMN du phosphore, l'intensité – et donc l'intégrale – d'un signal n'est pas uniquement proportionnelle au nombre de phosphores qui composent ce signal, mais le temps de relaxation des noyaux ^{31}P en fonction de leur environnement chimique intervient également: si le phosphore est coordonné en mode coiffe tripodale μ_3-PR le temps de relaxation du phosphore sera plus long et l'intensité du signal sera plus faible que pour un phosphore terminal de type PR_3 ¹³⁷.

Le spectre RMN- 1H de 27 contient essentiellement quatre types de signaux (tab. 20, fig. 50): le premier consiste en un doublet à 4.55 ppm avec une constante de couplage de 325 Hz et correspond au proton d'une liaison P-H (Fig. 50b₁). Cette valeur se compare bien à celles qui ont été observées chez les complexes du type $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(PR'_2H)_2$ (systèmes de spins AA'XX', $^1J_{PH} + ^3J_{PH} = 311$ Hz (2), 335 Hz (4), 310 Hz (6) ou 306 Hz (7), tab. 5). Les intégrales ont été calibrées sur celle du doublet centré à 4.55 ppm (intégrale = 1).

Le deuxième signal observé est un doublet centré à 1.70 ppm, avec une constante de couplage $^3J_{PH}$ hétéronucléaire de 18.4 Hz. Avec une intégrale de neuf, ce signal peut être attribué aux protons des groupes tertibutyle du ligand coiffant μ_3 -P^tBu. En général la grandeur du couplage 3J entre un proton aliphatique et un phosphore se situe entre 10 et 20 Hz, ce qui correspond bien à la valeur trouvée.

Le troisième signal est un doublet centré à 1.37 ppm, avec une constante de couplage $^3J_{PH}$ hétéronucléaire de 14.5 Hz. L'intégrale vaut dix-huit. Ce doublet correspond aux protons des groupes tertibutyles sur la phosphine. Comme cela a été observé dans le cas du complexe dinucléaire "chevalier" $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(P^tBu_2H)_2$ (7), il n'y a aucun couplage apparent $^4J_{HH}$ entre les protons méthyliques et le proton directement lié au phosphore. Contrairement au spectre RMN-¹H du complexe "chevalier" 7, le couplage des protons tertibutylques avec le phosphore adjacent de 27 donne un vrai doublet (système de spins AB). Ceci n'est pas le cas du complexe dinucléaire "chevalier" 7, pour lequel les protons des groupes ^tBu subissent un couplage du deuxième ordre avec les phosphores (système de spins AA'X₁₈X'₁₈, fig. 50b₂).

Le quatrième signal est un doublet de doublets de doublets en recouvrement partiel, centré à -19 ppm. Il correspond aux deux hydrures équivalents et est dû à deux couplages hétérospin différents ($^2J_{PH}$ 14.8 Hz, couplage avec μ_3 -P^tBu; 12.4 Hz, couplage avec P^tBu₂H) et à un couplage homospin ¹H-¹H ($^3J_{HH}$ 2.4 Hz, couplage avec P^tBu₂H) (Fig. 50c).

10.3. Hydrogénation du complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5)

Afin de comparer la réactivité dans l'hydrogénation sous conditions forcées d'un complexe dinucléaire "chevalier" du type $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(PR'_2R'')_2$ (R' et R'' ≠ H) avec les complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(PR'_2H)_2$ (2, 4, 6 ou 7), le complexe $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CEt)_2(PPh_2Et)_2$ (5) a été mis sous une pression de 50 bar d'hydrogène et chauffé 14h à 160°. Le mélange

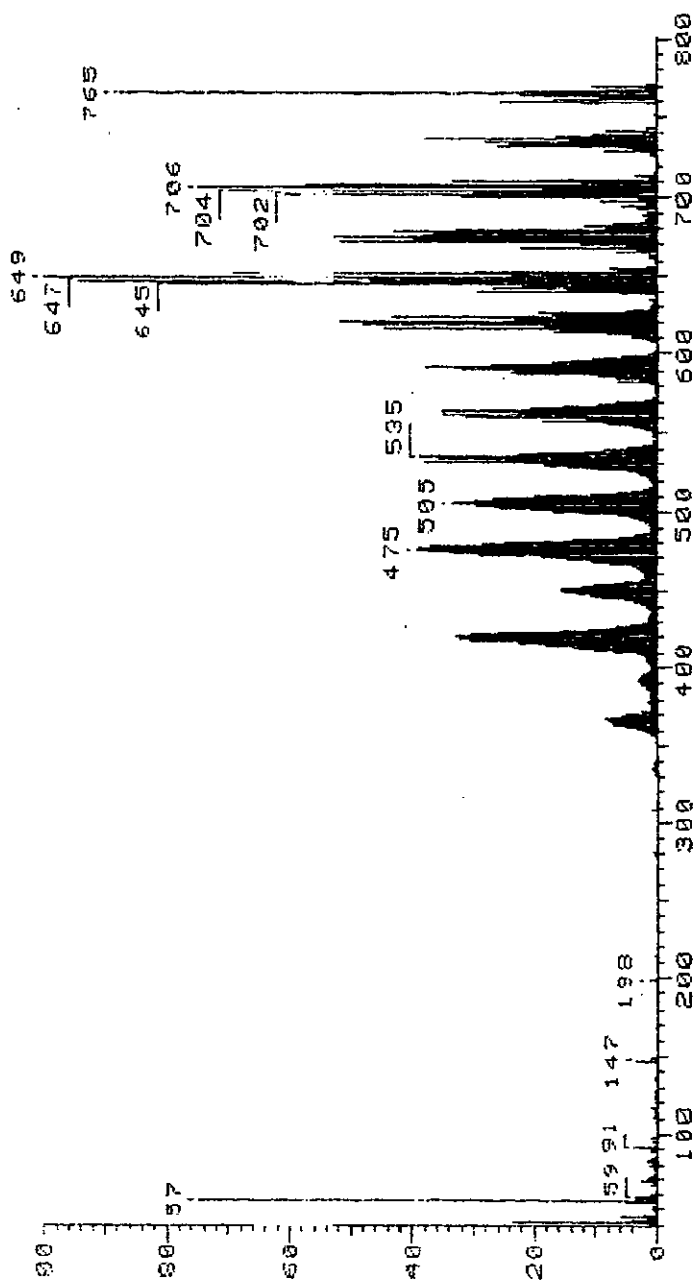


Fig. 49 - spectre de masse (EI) du complexe $Ru_3(CO)_9(\mu-\eta^2)_2(\mu_3-P Bu)_2(P Bu_2)_2$ (27)

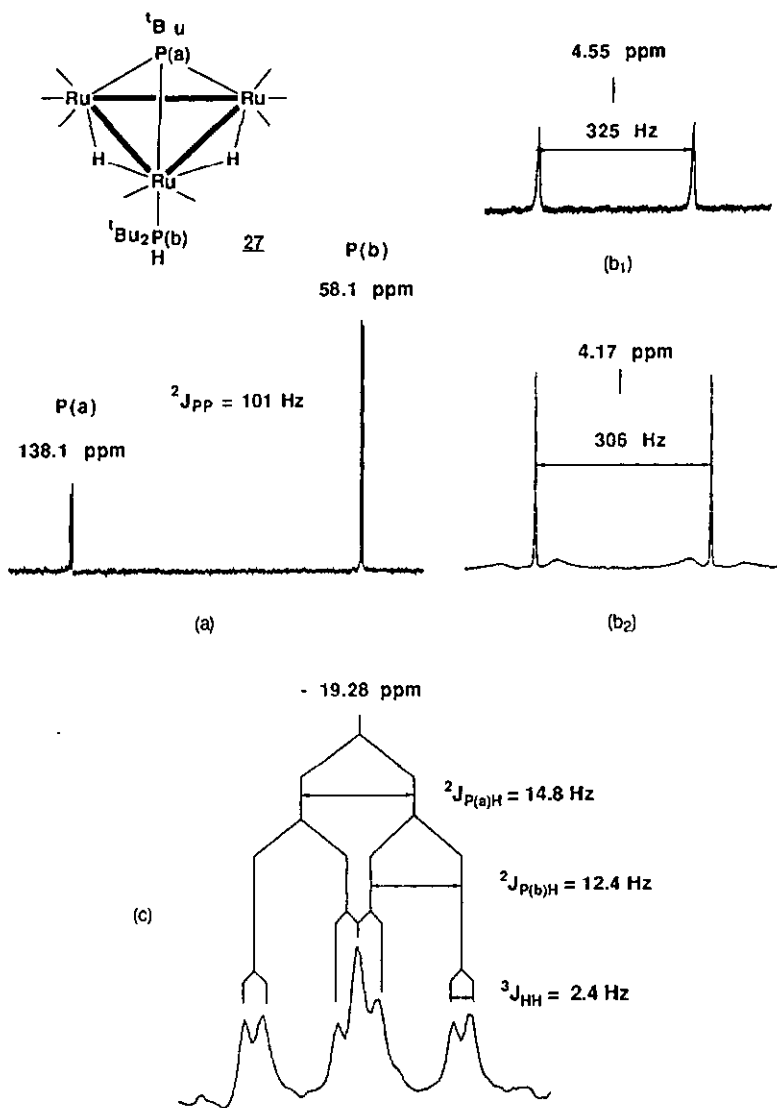


Fig. 50 – Analyse RMN du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)_2(\mu_3-P^tBu)(P^tBu_2H)$ (27);
 (a) spectre ^{31}P , (b) comparaison des signaux dus aux protons PH:
 (b₁) du complexe 27, (b₂) de $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CtEt)(P^tBu_2H)_2$ (7);
 (c) partie du spectre 1H (région des hydrides) du complexe 27

réactionnel, brun-noir, ne contient que des produits de dégradation qui ne migrent pas sur couche mince. La présence de liaisons P-H réactives ou tout au moins de ligands μ -phosphuro, comme cela a été montré dans l'essai de thermolyse de 5 (chap. 9.2), se révèle indispensable dans ces conditions pour qu'une réaction avec l'hydrogène puisse générer des complexes de nucléarité supérieure contenant des ligands μ_2 -PR₂ et/ou μ_4 -PR. Toutefois *F. Piacenti* et al. ont obtenu des clusters de mono-, tri-, tétra-, hexa- et heptaruthénium à ponts hydrures par hydrogénation du complexe Ru₂(CO)₄(μ -O₂CMe)₂(PBu₃)₂ sous une pression d'hydrogène beaucoup plus élevée (172 bar, 140-200 °C) ²⁰⁹. Des travaux ultérieurs sur l'hydrogénation des complexes apparentés à 5 pourraient favorablement s'orienter dans cette direction.

Tab. 19 – données spectroscopiques IR des complexes 25–27

	IR (en solution) / cm ⁻¹ v(CO) ^{a)}	IR (sur KBr) / cm ⁻¹ v(CO)	v(PH)
25	2032w, 2011vs, 1996m, 1970m	2033m, 2008vs, 1996ssh, 1985s, 1956vs, 1945msh	
26	2054w, 2034vs, 1989m ^{b)}	2054w, 2027vs, 1977s(br), 1948msh	
27	2071m, 2036vs, 2004s, 1985m, 1972wsh, 1950vw ^{b)}	2067m, 2025vs, 1990s, 1977ssh, 1964s	2354vw

a) Dans le THF. b) Dans le pentane.

Tab. 20 – données spectroscopiques RMN- ^{31}P et ^{-1}H des complexes 25–27

	RMN- ^{31}P a)	RMN- ^1H b)
25	298.8 (t, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 23.8, 2P, $\mu_4\text{-PPh}$), 251.0–250.8 (m, 2P, $\mu\text{-PPh}_2$)	7.08–6.34 (m) ^{c)}
26	92.7 (d, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 31.7, 2P, $\mu\text{-PPh}_2$), 47.3 (t, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 31.7, 1P, $\mu_4\text{-PPh}$)	7.36–6.24 (m, 25H, Ph), –8.88 (m, 2H, $\mu\text{-H}$), –14.47 (m, 2H, $\mu\text{-H}$) ^{d)}
27	138.1 (d, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 101.0, 1P, $\mu_3\text{-P}^t\text{Bu}$), 58.1 (d, $^2\text{J}_{\text{PP}}$ 101.0, 1P, $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$)	4.55 (d, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ 325.0, 2H, PH), 1.70 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 18.4, 9H, $\mu_3\text{-PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.37 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 14.5, 18H, $\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{H}$), –19.28 (ddd, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 14.8, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 12.4, $^2\text{J}_{\text{HH}}$ 2.4, 2H, $\mu_2\text{-H}$)

a) δ (ppm), J(Hz), 162.0 MHz, CDCl_3 , 298K, réf. ext. H_3PO_4 85%. b) δ (ppm), J(Hz), 200.0 MHz, CDCl_3 , 298K. c) 81.0 MHz, réf. int. H_3PO_4 85%. d) benzène- d_6 .

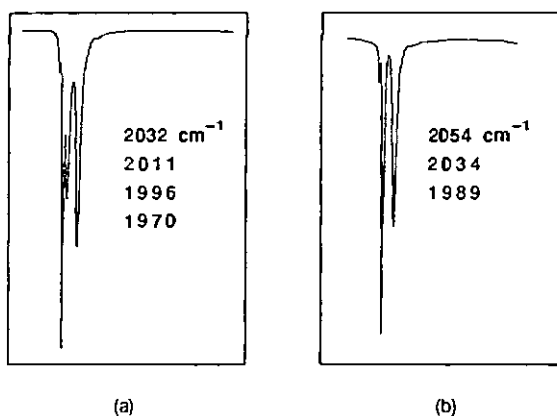


Fig. 51 – vue partielle des spectres IR (région des carbonyles) des complexes a) $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (25, THF) et b) $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (26, pentane)

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Généralités

11.1. Techniques de travail

Toutes les réactions à température ambiante et à reflux ont été effectuées dans des tubes de Schlenk de 100 ml ²¹⁰, dans une atmosphère d'azote purifié. Les réactions de thermolyse et les réactions sous pression se sont déroulées dans des tubes de Schlenk à pression de 100 ml ²¹⁰ ou dans des autoclaves en acier inoxydable contenant des tubes de verre (autoclaves de 250 ml pour la synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, de 100 ml pour toutes les autres réactions). Typiquement, pendant une réaction, le contenu de l'autoclave est agité magnétiquement et chauffé grâce à un agitateur magnétique chauffant spécialement conçu pour autoclaves. Avant chaque réaction le gaz est introduit directement au-dessus du mélange réactionnel par passage, depuis les cylindres à haute pression, à travers une conduite de cuivre reliée à l'autoclave (fig. 52). Après réaction les autoclaves sont mis à refroidir à l'air jusqu'à température ambiante. La réaction photochimique a été effectuée à l'aide d'une lampe à haute pression au mercure (Heraeus mod. TO 150).

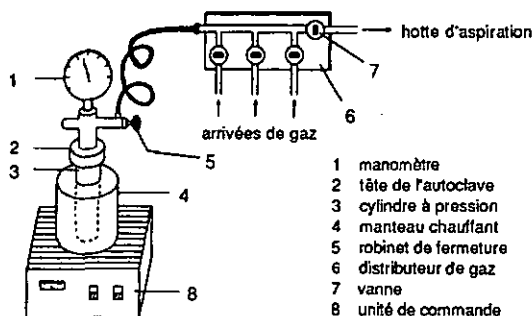


Fig. 52 – station d'autoclaves

Les complexes neutres ont été purifiés par chromatographie préparative sur couche épaisse ²¹¹, en utilisant des plaques de verre de 20x20 cm recouvertes d'une couche d'oxyde d'aluminium ou de gel de silice (Macherey-Nagel G/UV254) de 0.5 mm environ ²¹². Après préséchage les plaques sont activées pendant 7h à 130°C. Les mélanges de produits à séparer sont mis en solution concentrée dans le dichlorométhane; celle-ci est déposée goutte à goutte sur les plaques à l'aide d'une pipette Pasteur; les plaques sont ensuite déposées dans des cuves à séparation en verre. Les éluants consistent en un mélange CH₂Cl₂/hexane ou CH₂Cl₂/cyclohexane. Après la séparation les produits sont extraits sur des trilles de verre poreux, à l'aide de dichlorométhane, puis, après évaporation à sec, les résidus sont séchés sous vide poussé. Les monocristaux ont été obtenus par cristallisation à froid (-18 ou -70°C) ou à température ambiante dans des solutions homogènes, concentrées. A température ambiante les cristaux se forment par évaporation lente du solvant et absorption de celui-ci dans le bouchon en caoutchouc du tube de Schlenk ou du ballon en verre.

11.2. Solvants et gaz de laboratoire

Les solvants ont été purifiés selon des méthodes publiées ²¹³. Le dichlorométhane et les hydrocarbures ont été purifiés au préalable avec de l'acide sulfurique concentré: typiquement, 2 l de solvant sont agités une nuit sur 50 ml H₂SO₄ conc., puis neutralisés et préséchés sur du MgSO₄ anhydre, avant d'être distillés sur l'agent dessicant respectif. Les solvants diglyme, triglyme et tétraglyme sont séchés sur du MgSO₄ anhydre, puis distillés et conservés sous azote, sur tamis moléculaire. Les gaz de laboratoire ont été prélevés directement à partir des cylindres à haute pression, sans purification préalable (fournisseurs: Carbagas ou Messer Griesheim).

11.3. Produits de départ

Les composés suivants ont été synthétisés selon des procédés publiés: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ²¹⁴, $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$ ²¹⁵, PPh_2Et ²¹⁶, $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ¹¹⁴, $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ (21) ¹⁶⁵, $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2]_n$ (R = H, Me ou Et) ⁸⁵, $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ ⁵³. L'eau a été bidistillée sur un appareil Büchi, mod. Fontavapor. Tous les autres réactifs proviennent du commerce et ont été engagés tels quels dans les réactions:

- acide acétique glacial (Fluka puriss. p.a. > 99.5%)
- acide formique (Fluka puriss. p.a., ~98%)
- acide phosphorique (85%, Siegfried pharm.)
- acide propionique (Fluka puriss. p.a. > 99.5%)
- chlorure de ruthénium-hydrate (Johnson-Matthey)
- ^{13}CO (MSD Isotopes, 99.4% ^{13}C)
- 18-couronne-6 (Fluka purum, > 97%)
- diphénylphosphine (Fluka pract., >95%)
- diphénylchlorophosphine (Alfa, 97%)
- dicyclohexylphosphine (Strem, 98%)
- dicyclohexylchlorophosphine (Alfa, 97%)
- triphénylphosphine (Merck, 98%)

11.4. Analyses physico-chimiques

Les spectres infrarouge ont été mesurés avec un spectromètre FT-IR PERKIN-ELMER 1720 X en mode transmission. Les fréquences sont données en nombres d'onde (cm^{-1}). Les spectres ont été mesurés soit sur pastilles de KBr, soit en solution dans le pentane, dans le cyclohexane

ou dans le THF. Les mesures en solution ont été effectuées à l'aide d'une cellule de CaF_2 (épaisseur du film de solvant: 0.1 mm). Les intensités relatives des spectres d'absorption ont été abrégées comme suit: vs = very strong (très intense), s = strong (intense), m = medium (moyen), w = weak (faible), vw = very weak (très faible), br = broad (large), sh = shoulder (épaulement).

Les spectres RMN- ^1H , ^1H (découplé- ^{31}P), ^{31}P , ^{31}P (couplé- ^1H) et ^{13}C ont été mesurés à l'aide de spectromètres BRUKER AMX-300 et AC-300 (Institut für Organische Chemie der Universität Zürich), BRUKER AMX-400 et VARIAN Gemini 200 (Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel). Les spectres de triple résonance RMN- $^{31}\text{P}\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ et $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ ont été mesurés à l'aide de spectromètres BRUKER AMX-600 et AMX-500 (Spectrospin AG, Fällanden, ZH). Pour les mesures ^1H et ^{13}C le calibrage a été effectué sur le signal du solvant; les mesures ^{31}P ont été réréférencées par rapport à des tubes capillaires contenant du H_3PO_4 85% (VARIAN Gemini 200: tube capillaire coaxial au tube RMN; BRUKER AMX-400, -500 et -600 et AC-300: référence mesurée séparément). La simulation RMN- ^{31}P du complexe 7 a été effectuée à l'aide d'un ordinateur Bruker ASPECT-3000 (programme PANIC¹⁰⁷, Institut für Organische Chemie der Universität Zürich).

Les simulations RMN- ^{31}P du complexe 10 ont été effectuées à l'aide d'un ordinateur VAX 9000 (programme SIMUL¹¹⁸⁻¹²², Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne). Les déplacements chimiques des signaux ont été mesurés sur l'échelle δ et sont donnés en ppm. Les multiplicités des signaux ont été abrégées comme suit: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, dd = doublet de doublets, ddd = doublet de doublets de doublets, dq = doublet de quartets. Les solvants deutérés ont été obtenus auprès de la Maison ICN et contiennent un degré de deutération supérieur à 99.8%.

Les analyses GC ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse DANI, mod. 86.10, avec bloc d'injection PTV et détecteur FID, équipé d'une colonne capillaire apolaire SPB™-1 de dimensions 60m x 0.25 mm. Le gaz vecteur est l'hélium (Carbagas, He 99.9999%).

Les mesures de monocristaux ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Stoe-Siemens AED 2, avec un rayonnement Mo-K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur au graphite, à température ambiante, à 193 ou à 173 K. Les paquets de données obtenus ont été traités sur un cluster VAX du Centre de Calcul de l'Université de Neuchâtel, à l'aide des paquets de programmes "SHELXS" ²¹⁷, "SHELXL" ²¹⁸ et "NRCVAX" ²¹⁹. Les structures ont été dessinées grâce aux programmes "ORTEP" ¹⁷¹, "ZORTEP" ¹¹⁷ ou "SCHAKAL 88B" ¹⁴³. Pour chaque complexe caractérisé, des tableaux contenant les distances de liaisons et les angles les plus importants, ainsi que les dessins des structures moléculaires, sont représentés dans la partie générale de ce travail. Les détails des déterminations des structures analytiques ainsi que les tableaux des coordonnées atomiques et des valeurs B_{iso} se trouvent dans l'annexe. Les écarts standard sont indiqués entre parenthèses après la dernière décimale de la valeur correspondante. Pour chaque complexe les tables complètes des distances et angles de liaisons et des facteurs de température anisotropes peuvent être demandés, avec indication de la référence correspondante dans la littérature, auprès du Directeur du *Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Angleterre)*.

Les spectres de masse ont été mesurés dans le "Laboratorium für Organische Chemie" de l'Université de Zurich et dans le "Laboratoire de Chimie Organique" de l'Université de Fribourg. Les analyses élémentaires ont été effectuées auprès du "Mikroanalytisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule" à Zurich. Les points de fusion ont été déterminés dans des tubes capillaires scellés sous atmosphère d'azote, à l'aide d'un appareil Gallenkamp.

II. Modes opératoires des synthèses et réactions

Remarque: S'il y a lieu, les réactions isolées, citées dans le texte et ne justifiant pas un sous-chapitre entier, sont décrites dans la partie expérimentale selon l'ordre dans lequel elles figurent dans la partie générale.

12. Complexes dinucléaires

12.1. Complexes à ponts carboxylato

12.1.1. Synthèse des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ (1,2)

Une suspension de 1 mmol (202 mg) de $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})]_n$ ⁸⁵ et 1 mmol de phosphine $\text{PR}_2\text{R}'$ (R=R'=Ph: 232 mg; R=Cy, R'=H: 198 mg, 202 μl) dans 30 ml de THF est agitée pendant 2h à température ambiante. La solution limpide résultante, jaune, est évaporée à sec. Les résidus microcristallins sont lavés avec trois portions de 10 ml de pentane, puis séchés une nuit sous vide poussé (10^{-3} mbar) pour donner les complexes 1, resp. 2, sous forme de solides microcristallins jaunes. Rendements: 1: 396 mg (85%); 2: 333 mg (83%).

1:	$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2$	jaune vif
	$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (928.81)	trouvé: 54.16 %C, 3.75 %H
	F: 162–164 °C (d)	calc.: 54.31 %C, 3.47 %H
2:	$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$	jaune pâle
	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (800.80)	trouvé: 45.21 %C, 6.15 %H
	F: 100–102°C (d)	calc.: 45.00 %C, 6.04 %H

12.1.2. Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (3)

Par analogie au chap. 12.1.1, à partir de 1 mmol (216 mg) de $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]_n$ ⁸⁵ et 1 mmol (146 mg, 137 μl) de phosphine $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$ ²²⁵. Le résidu est dissout dans 3 ml de pentane et mis à cristalliser une nuit à -70° . Les cristaux sont lavés trois fois avec des portions

de 3 ml de pentane à -70° et séchés une nuit sous vide poussé (10^{-3} mbar), pour donner le complexe 3 sous forme d'un solide microcristallin jaune. Rendement: 290 mg (80%).

3 97: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ jaune pâle
 $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (724.70)
 F: 195–197 °C (d)

12.1.3. Synthèse des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ (4–7)

Par analogie au chap. 12.1.1, à partir de 1 mmol (230 mg) de $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CEt})]_n$ ⁸⁵ et 1 mmol de phosphine $\text{PR}_2\text{R}'$ (R=Ph, R'=H: 186 mg, 174 μl ; R=Ph, R'=Et²¹⁷: 214 mg; R=Cy, R'=H: 198 mg, 202 μl ; R=^tBu, R'=H²¹⁶: 146 mg, 137 μl). Réactions avec PPh_2H et PPh_2Et : la purification est faite par analogie au chap. 12.1.1. Réactions avec PCy_2H et $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$: la purification est faite par analogie au chap. 12.1.2. Les complexes 4–7 sont obtenus sous la forme de solides jaunes, microcristallins. Rendements: 4: 417 mg (100%), 5: 308 mg (69%), 6: 347 mg (81%), 7: 314 mg (83%).

4: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ jaune
 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (832.72) trouvé: 48.88 %C, 3.70 %H
 F: 120–122°C (d) calc.: 49.04 %C, 3.87 %H

5: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ jaune vif
 $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (888.83) trouvé: 50.94 %C, 4.32 %H
 F: 132–134°C (d) calc.: 51.35 %C, 4.54 %H

6: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ jaune vif
 $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (856.91) trouvé: 47.29 %C, 6.31 %H
 F: 100–102°C (d) calc.: 47.66 %C, 6.59 %H

7:	$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$	jaune vil
	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (752.76)	trouvé: 41.71 %C, 6.18 %H
	F: 192–194°C (d)	calc.: 41.49 %C, 6.43 %H

12.2. Complexes à ponts phosphuro

12.2.1. Synthèses à hauts rendements du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8)

(a) *Réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec deux équivalents de PPh_2H à 160 °C* – Dans un autoclave une solution de 234 mg (0.5 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et 186 mg (0.17 ml, 1 mmol) de PPh_2H dans 50 ml de THF est chauffée sous agitation à 160° pendant huit heures. La solution, orange, devient brun-noir. Après refroidissement elle est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur couche épaisse d'alox en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Les trois premières bandes, en quantité suffisante (jaune, brun-rouge et rouge-orange) sont extraites au dichlorométhane. La première bande donne 111 mg (30%) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) (cristaux jaune pâle). Bande 2: 118 mg (37%) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})(\mu_2\text{-H})_2$ (cristaux jaunes). Bande 3: 100 mg (18.5%) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3$, (cristaux jaune-orange).

(b) *Réaction à 120 °C (par analogie à la réaction (a))* – Obtention de 56 mg (15%) de 8 (les autres bandes n'ont pas été extraites).

(c) *Réaction à 140 °C (par analogie à la réaction (a))* – Obtention de 100 mg (27%) de 8.

(d) *Réaction à 180 °C (par analogie à la réaction (a))* – Obtention de 107 mg (29%) de 8.

(e) *Réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec deux équivalents de PPh_2H , suivie d'une carbonylation* – Dans un tube de Schlenk à pression de 100 ml une solution de 320 mg (0.5 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et 186 mg (0.17 ml, 1 mmol) de PPh_2H dans 20 ml de THF est chauffée sous agitation à 100° pendant 2h. Après refroidissement la solution est mise sous azote et transférée

dans un autoclave; elle est ensuite mise sous une pression de 80 bar de CO et chauffée sous agitation à 160° pendant 24h. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution orange est évaporée à sec dans l'obscurité et le complexe liquide $\text{Ru}(\text{CO})_5$ est éliminé sous vide poussé (10^{-3} mbar) pendant 1h. Le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 et séparé par chromatographie sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. La première bande incolore est extraite au dichlorométhane pour donner 163 mg de **8**, sous la forme d'un solide blanc microcristallin. Rendement: 44%.

(f) *Carbonylation du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$* – Dans un autoclave une solution de 0.5 mmol (450 mg) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ¹¹⁴ dans 10 ml de THF est mise sous pression de 80 bar de CO et chauffée sous agitation à 160° pendant 24h. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution orange est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml CH_2Cl_2 et séparé par chromatographie sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Le complexe **8** est extrait au dichlorométhane à partir de la première bande incolore, pour donner 333 mg d'un solide microcristallin blanc. Rendement: 89%.

8²⁰: $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ incolore
 $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$ (740.58)
 F: 175–177°C (d)

12.2.2. Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**9**)

La synthèse comprend deux étapes:

(a) *Synthèse de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)_2]^-$ (anion non-isolé; par analogie à la synthèse de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2]^-$ ¹¹⁴)* – Dans un tube de Schlenk, à une

solution de 0.5 mmol de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_1]^-$ – obtenue par réaction de 320 mg (0.5 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec 80 mg (2.0 mmol) de NaBH_4 dans 50 ml de THF ²²¹ – sont ajoutés 198 mg (0.2 ml, 1 mmol) de PCy_2H . La solution obtenue est agitée 6h à température ambiante.

(b) *Protonation de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)_2]^-$* – A la solution obtenue en (a) on ajoute 0.75 ml d' H_3PO_4 85%. La solution est agitée une heure à température ambiante. Sa coloration passe du rouge au brun foncé. Après évaporation du solvant le résidu huileux est extrait trois fois avec 20 ml de CH_2Cl_2 , puis l'extrait est filtré sur une fritte poreuse, à travers du silicagel (Macherey-Nagel G/UV₂₅₄). Le filtrat est concentré jusqu'au volume de 5 ml et chromatographié sur couche épaisse de silicagel (Macherey-Nagel G/UV₂₅₄), en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. La première bande, jaune orange, est extraite au dichlorométhane pour donner 242 mg de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (9), sous forme d'un solide microcristallin jaune-orange. Rendement: 52%.

9:	$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$	orange
	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (923.88)	trouvé: 41.86 %C, 5.14 %H
	F: 208–210°C (d)	calc.: 41.60 %C, 5.02 %H

12.2.3. Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{-}(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (1Q) par carbonylation de 9

Dans un autoclave une solution de 290 mg (0.31 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (9) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 80 bar de CO et chauffée sous agitation à 160 °C pendant 24h. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution rouge est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 et séparé par chromatographie sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. L'extraction de la première bande incolore donne 130 mg du complexe 10, sous forme d'un solide blanc microcristallin. Rendement: 48%.

10:	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$	incolore
	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$ (764.77)	trouvé: 47.17 %C, 5.70 %H
	F: 180–182°C (d)'	calc.: 47.12 %C, 5.80 %H

**12.2.4. Synthèse des complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$
(11,12) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ (13,14)**

Des solutions de 1480 mg (2.88 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{53}$ et 635 mg (0.52 ml, 2.88 mmol) de PPh_2Cl , respectivement 670 mg (0.84 ml, 2.88 mmol) de PCy_2Cl dans 40 ml de THF, sont mises à reflux pendant 4h. Le solvant est évaporé à sec. Les résidus huileux oranges sont chromatographiés sur couche épaisse d'alox, avec le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Deux bandes sont obtenues chaque fois, dans l'ordre d'éluion: jaune, orange. Les bandes jaunes sont extraites à l'éther et les résidus sont mis à cristalliser une nuit à -75°C ; les complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ sont obtenus sous forme de solides microcristallins jaunes (R=Ph (**11**): 283 mg, soit 15%, R=Cy (**12**): 190 mg, soit 10%). Les bandes oranges sont extraites au dichlorométhane et les résidus sont mis à cristalliser une nuit dans le pentane à -18°C . Les complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ sont obtenus sous forme de solides microcristallins oranges (R=Ph (**13**): 904 mg, soit 65%, R=Cy (**14**): 348 mg, soit 24%).

11 ⁵³ :	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$	jaune
	$\text{C}_{30}\text{Fe}_2\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2$ (650.13)	
	F: 181–183° (d)	
12 ¹²⁹ :	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$	jaune
	$\text{C}_{30}\text{Fe}_2\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_2$ (674.32)	trouvé: 53.49 %C, 6.53 %H
	F: 245–247°C (d)	calc.: 53.44 %C, 6.58 %H

13 ¹³¹ :	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)(\mu\text{-OH})$ $\text{C}_{18}\text{Fe}_2\text{H}_{11}\text{O}_7\text{P}$ (481.95) F: 120–122°C (d)	jaune
14:	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OH})$ $\text{C}_{18}\text{Fe}_2\text{H}_{23}\text{O}_7\text{P}$ (494.05) F: 140–142°C (d)	jaune trouvé: 44.05 %C, 4.73 %H calc.: 43.76 %C, 4.69 %H

12.3. Applications catalytiques

12.3.1. Hydrolormylation de l'éthylène en présence du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (8)

(a) *Réaction en l'absence d'eau* – Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.14 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (8) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 15 bar C_2H_4 , 15 bar de CO et 10 bar H_2 , puis chauffé 18h à 160 °. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution est analysée directement par GC capillaire ($T_{\text{four}} = 80$ °C (isotherme) 9 mn, puis chauffage à 3.5 °C/mn. $T_{\text{bloc}} = T_{\text{dét}} = 180$ °C, injection de 0.75 μl). TON: 14 cycles/complexe; al/o/one: 47/13/40.

(b) *Réaction en présence d'eau (par analogie à l'expérience (a))* – 5 ml d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel. Les résultats ne varient pas.

12.3.2. Addition d'éthylène et d'eau sur le complexe 8. Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPH}_2\text{Et})_2$ (5)

Dans un autoclave une solution de 150 mg (0.2 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (8) dans 10 ml de THF et 5 ml d'eau est mise sous pression de 50 bar d'éthylène et chauffée 18h sous agitation à 160°. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution jaune est évaporée à sec. Le résidu huileux jaune-orange est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur plaques d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 2:3 comme éluant.

Une cristallisation dans le pentane du résidu d'extraction au CH_2Cl_2 de la bande jaune produit 30 mg du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**), soit un rendement de 15%.

12.3.3. Carbonylation des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ (4** ou **5**). Synthèse des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ (**8** ou **10**) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)[\mu\text{-P(O)R}_2]$ (**15** ou **16**)**

Dans un autoclave une solution de 250 mg (0.30 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (**4**), respectivement 250 mg (0.29 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (**6**) dans 10 ml de THF, est mise sous pression de 50 bar de CO et chauffée 18 h sous agitation à 160°. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution orange, respectivement rouge, est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur plaques d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Les complexes **8** et **10** sont obtenus chaque fois à partir de la première bande incolore. Les complexes **15** et **16** sont obtenus chaque fois à partir de la dernière bande jaune très pâle. Rendements: **8**: 135 mg (60%), **10**: 157 mg (69%), **15**: 66 mg (29%), **16**: 33 mg (14%).

15:	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)[\mu\text{-P(O)Ph}_2]$	jaune pâle
	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}_2$ (756.58)	Pour $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 0.25 \text{C}_6\text{H}_{14}$
	F: 100–102 °C (d)	(778.12):
		trouvé: 48.33 %C, 3.00 %H
		calc.: 47.85 %C, 3.04 %H
16:	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)[\mu\text{-P(O)Cy}_2]$	jaune pâle
	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}_2$ (780.77)	trouvé: 46.29 %C, 5.74 %H
	F: 170–172 °C (d)	calc.: 46.15 %C, 5.68 %H

12.3.4. Carbonylation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)

Dans un autoclave une solution de 50 mg (0.06 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar de CO et agitée 18 h à 160°. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution jaune-orange est évaporée à sec. Le résidu est analysé tel quel par RMN- ^{31}P (162 MHz, CDCl_3 , 298K). 4 singulets sont obtenus: 15.3 ppm (complexe 5), 28.2, 35.2 et 42.6 ppm. L'analyse n'a pas été poussée davantage.

12.3.5. Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)[\mu\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2]$

(15). Essai de synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)_2$ (8)

(a) *Réaction sous pression modérée, d'ordre catalytique* – Dans un autoclave une solution de 30 mg (0.04 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPH}_2)[\mu\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2]$ (15) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'hydrogène et agitée 18 h à 160°. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès une solution incolore est obtenue. Un spectre infrarouge indique que seul le complexe de départ 15 est présent dans le mélange réactionnel. Celui-ci est évaporé à sec. Le résidu est dissout dans 2 ml de dichlorométhane, puis chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. 20 mg du complexe 15 sont obtenus à partir de l'unique bande jaune très pâle, soit un taux de récupération de 67%.

(b) *Réaction sous pression élevée (50 bar H_2 , par analogie à la réaction (a))* – Après refroidissement et évacuation du gaz en excès une solution brun-noir, ainsi qu'un miroir de ruthénium tapissant les parois du tube de l'autoclave, sont obtenus. Un spectre IR indique qu'aussi bien les complexes 8 que 15 sont absents du mélange réactionnel; toutes les tentatives de séparation des constituants de celui-ci, par chromatographie sur couche mince (silicagel ou alox), sont restées sans succès, car le résidu brun-noir ne migre pas.

12.3.6. Hydroformylation de l'éthylène en présence des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{R})_2$ (4 ou 5)

Dans un autoclave une solution de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{R})_2$ (R=H: 4, 100 mg, 0.12 mmol ou R=Et: 5, 200 mg, 0.22 mmol) dans 10 ml THF est mise sous une pression de 15 bar C_2H_4 , 15 bar CO et 10 bar H_2 , puis chauffée 18h sous agitation à 160°C. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès, la solution est analysée directement par GC capillaire ($T_{\text{four}} = 80$ °C (isotherme), 9 mn, puis chauffage à 3.5 °C/mn. $T_{\text{bloc}} = T_{\text{dét}} = 180$ °C, injection de 0.75 μl).
TON: avec 4: 27, avec 5: 111 cycles/complexe; alv/one: avec 4: 36/34/30, avec 5: 14/62/24.

12.3.7. Addition d'éthylène sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2$ (1). Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_3)_2$ (17)

Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.11 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2$ (1) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'éthylène et agitée à 120 °C pendant 14h. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution résultante, orange-brun, est évaporée à sec. Le résidu huileux est chromatographié sur couche épaisse de silicagel, avec le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. La majeure partie du résidu, brun-foncé, ne migre pas; le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_3)_2$ (17) est isolé à partir de l'unique bande jaune, sous forme d'un solide microcristallin jaune. Rendement: 12 mg (12%).

17 85: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_3)_2$ jaune
 $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$
F: 280–285 °C (d)

12.3.8. Addition d'éthylène sur le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4)**(4). Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)**

Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.12 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'éthylène et agitée à 120 °C pendant 14h. Après évacuation du gaz en excès la solution résultante, orange-brun, est évaporée à sec. Le résidu huileux est chromatographié sur couche épaisse de silicagel, avec le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. La majeure partie du résidu, brun-foncé, ne migre pas; le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) est isolé à partir de l'unique bande jaune intense, sous forme d'un solide microcristallin jaune vif. Rendement: 30 mg (28%).

12.3.9. Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(^{13}\text{C})_{12}$

L'enrichissement ^{13}C du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est effectué à l'aide du montage expérimental représenté à la fig. 53. Le tube de Schlenk, contenant une solution de 1280 mg (2 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans 100 ml de THF est plongé dans de l'azote liquide; la solution gèle. Le système est alors mis sous vide poussé, par ouverture du robinet représenté à droite sur la fig. 53. Ce robinet est ensuite re fermé, et la membrane en verre de la bouteille de ^{13}CO est brisée à l'aide d'un (lourd) poisson magnétique. Le monoxyde de carbone enrichi remplit tout le volume à disposition. Pour que la bouteille soit totalement vidée de son gaz, celle-ci est remplie entièrement avec du mercure, par ouverture du robinet correspondant. Le tube de Schlenk est ensuite ramené à température ambiante, puis chauffé 2.5h sous agitation à 50 °C. Le complexe enrichi est obtenu par évaporation à sec du solvant. Le pourcentage d'enrichissement obtenu, mesuré par RMN- ^{13}C , est d'environ 20%.

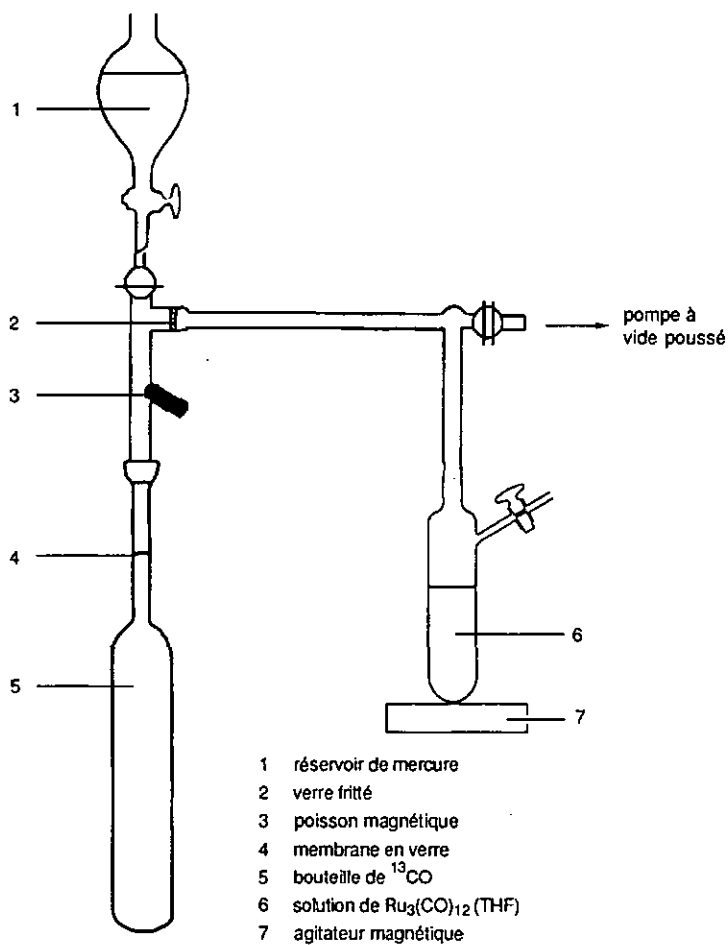


Fig. 53 – enrichissement en ^{13}C de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Montage expérimental

12.3.10. Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (18)

Dans un autoclave une solution de 800 mg (1.23 mmol) de $\text{Ru}_3(^{13}\text{CO})_{12}$ et 535 mg (0.5 ml, 2.6 mmol) de PPh_2H dans 10 ml de THF est chauffée 8h sous agitation à 160°C. Le mélange réactionnel, orange, devient brun-noir. Après refroidissement la solution est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Le complexe $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (18) est isolé à partir de la première bande incolore. Rendement: 222 mg (24%, calculé sur la base de 100% d'enrichissement ^{13}C).

18: $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ incolore
 $^{12}\text{C}_{24}^{13}\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$ (746.58)
 F: 177–179 °C (d)

12.3.11. Synthèse du complexe $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_4(\mu\text{-D}_2^{13}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (19)

Dans un autoclave une solution de 130 mg (0.17 mmol) de $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (18) et 5 ml d'eau dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'éthylène et chauffée 18h sous agitation à 160 °C. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution jaune est évaporée à sec. Le résidu huileux jaune-orange est dissout dans 5 ml CH_2Cl_2 et chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 2:3 comme éluant. La bande jaune fournit après cristallisation dans le pentane 30 mg de $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2^{13}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (19). Rendement: 20% (calculé sur la base de 100% d'enrichissement ^{13}C).

19: $\text{Ru}_2(^{13}\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2^{13}\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ jaune vif
 $^{12}\text{C}_{32}^{13}\text{C}_6\text{H}_{40}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (894.83)
 F: non-mesuré

12.3.12. Essais de marquage isotopique au ^2D . Réactions du complexe $\text{Ru}_2\text{-(CO)}_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8**) avec le C_2H_4 et le D_2O dans différents solvants**

(a) *Réaction dans le THF* – Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.14 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) dans 10 ml de THF et 1 ml de D_2O est mise sous pression de 50 bar d'éthylène et chauffée 18h sous agitation à 160 °C. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution brun-orange est évaporée à sec. Le résidu huileux brun clair est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur plaques d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 2:3 comme éluant. Une cristallisation dans le pentane du résidu d'extraction au CH_2Cl_2 de la bande jaune produit 15 mg du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**), soit un rendement de 12%.

(b) *Réaction dans le cyclohexane* – Par analogie à la réaction (a), avec 10 ml de cyclohexane (solvant). Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution orange est évaporée à sec. Le résidu microcristallin orange est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur plaques d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 2:3 comme éluant. Quatre bandes sont obtenues, dans l'ordre d'éluion: incolore, orange, orange, orange. Seule la première bande, en quantité suffisante, est récupérée et extraite au dichlorométhane, pour donner 40 mg de complexe de départ **8**, soit un taux de récupération de 40%.

(c) *Réaction dans le CCl_4* – Par analogie à la réaction (a), avec 10 ml de CCl_4 (solvant). A la fin de la réaction la pression a chuté jusqu'à 15 bar. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution jaune est évaporée à sec. Le résidu huileux jaune dégage une forte odeur organique, repoussante. Une analyse infrarouge montre que ni le complexe de départ, ni un complexe à ponts carboxylato, ne se trouvent dans le résidu. Une analyse plus poussée des produits de réaction n'a pas été effectuée.

(d) *Réaction dans le D_2O* – Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.14 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) dans 5 ml de D_2O est mise sous pression de 50 bar d'éthylène et chauffée 18h sous agitation à 160 °C. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès

la solution orange est évaporée à sec. Le résidu huileux brun clair est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur plaques d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 2:3 comme éluant. Une cristallisation dans le pentane du résidu d'extraction au CH_2Cl_2 de la bande jaune produit 10 mg du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5), soit un rendement de 8%.

12.3.13. Polymérisation de l'éthylène en présence du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ et d'eau

Dans un autoclave une solution de 1243 mg (1.38 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ¹¹⁴ et 1 ml d'eau dans 100 ml de THF est mise sous pression de 60 bar d'éthylène et chauffée 15h sous agitation à 120°C. Une suspension rouge-orange est obtenue, contenant un solide blanc de structure amorphe. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès le mélange réactionnel est décanté et le solide est lavé au THF et séché sous vide poussé, pour donner 200 mg de polyéthylène, soit 7.1 mmol de monomère C_2H_4 .

13. Complexes trinuécléaires

13.1. Réaction "one-pot". Synthèse du sel $[\text{K}(18\text{-couronne-6})][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (20) par carbonylation directe de RuCl_3 en milieu basique

Dans un autoclave une solution de 261 mg (1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3$), 475 mg de KOMe (2 ml d'une solution méthanolique à 25% , 6.8 mmol) et 262 mg (1 mmol) de 18-couronne-6 dans 10 ml de méthanol est mise sous une pression de 60 bar de CO et chauffée 14h sous agitation à 120 °. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution rouge foncé est filtrée à l'abri de l'air sur cuate de cellulose et le filtrat est concentré à un volume de 2 ml, puis mis à cristalliser à -75 °. Après 14 h le précipité microcristallin rouge foncé est isolé, lavé trois fois avec des portions de 2 ml de méthanol à -75 °, puis séché sous vide poussé (10^{-3} mbar) pendant 2 h. Rendement: 237 mg (78%) de $[\text{K}(18\text{-couronne-6})][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (20).

20 159: $[K(18\text{-couronne-6})][HRu_3(CO)_{11}]$ rouge foncé

$C_{23}H_{25}KO_{17}Ru_3$ (915.75)

F: 180–190 °C (d)

13.2. Hydrolyse aqueuse de l'anion cluster $[HRu_3(CO)_8(P(OMe)_3)_2]^-$ (21).

Synthèse du complexe $Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-OH)[P(OMe)_3]_2$ (22)

A une solution de 458 mg (0.5 mmol) de $[K(18\text{-couronne-6})][HRu_3(CO)_{11}]$ (20) dans 50 ml de THF sont ajoutés 124 mg (1.0 mmol) de triméthylphosphite. La solution est agitée six heures à température ambiante ¹⁶⁵, puis 1 ml d'eau bidistillée y est ajouté; un dégagement gazeux se produit dès l'adjonction de l'eau. L'agitation se poursuit pendant deux heures. La solution est évaporée jusqu'au volume de 3 ml puis déposée à -30 °C. Des cristaux oranges sont obtenus après deux jours. Ils sont lavés avec trois portions de 2 ml de méthanol à -80 °C, puis séchés sous vide poussé, pour donner 98 mg (29%) de $Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-OH)[P(OMe)_3]_2$ (22), impur d'après l'analyse élémentaire.

22: $Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-OH)[P(OMe)_3]_2$ orange

$C_{14}H_{20}O_{15}P_2Ru_3$ (793.46) trouvé: 22.02 %C, 2.65 %H

F: 150–152 °C (d) calc.: 21.19 %C, 2.54 %H

13.3. Hydroformylation du propylène en présence de

l'anion cluster $[HRu_3(CO)_9(P(OMe)_3)_2]^-$ (21)

Dans un autoclave une solution de 93 mg (0.1 mmol) de $[NEt_4][HRu_3(CO)_9(P(OMe)_3)_2]$ (21) dans 10 ml de solvant (diglyme, triglyme ou tétraglyme) est mise sous une pression de gaz de 8 bar ($C_2H_4/CO/H_2$ 4:2.5:1.5 bar) et chauffée 60h sous agitation à 70, 75, 80, 90, 100 ou 110°C (voir le tab. 15). Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution est analysée directement par GC capillaire ($T_{four} = 115^\circ C$ (isotherme), 36 mn, puis chauffage à 5 °C/mn. $T_{bloc} = T_{dét} = 230^\circ C$, injection de 2.5 µl). Résultats: voir le tab. 15.

13.4. Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (23)

(a) *Voie thermique* – Dans un tube de Schlenk relié à un réfrigérant à spirales une solution de 300 mg (0.47 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et 880 mg (0.9 ml, 4.44 mmol) de PCy_2H dans 50 ml de THF est chauffée à reflux pendant 1.5 h. La solution vire de l'orange au rouge. Après refroidissement et évaporation à sec le résidu rouge-orange est lavé trois fois avec des portions de 5 ml de méthanol, afin d'éliminer la phosphine libre résiduelle. Il est ensuite dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 et chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:16 comme éluant. Six bandes sont obtenues (dans l'ordre d'élu-tion): orange, rouge-orange, jaune, beige, brun-orange, brun-orange. Seule la deuxième bande, en quantité suffisante, est récupérée. Elle est extraite avec le CH_2Cl_2 . Après évaporation à sec le résidu est lavé trois fois avec des portions de 3 ml de MeOH, afin d'éliminer la phosphine libre résiduelle. 302 mg du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (23) sont obtenus, sous forme d'un solide microcristallin rouge-orange. Rendement: 51%.

(b) *Voie photochimique* – Dans un tube de Schlenk une solution de 100 mg (0.16 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et 295 mg (0.3 ml, 1.48 mmol) de PCy_2H dans 40 ml de THF est irradiée avec une lampe au mercure, à température ambiante pendant deux jours. Presque immédiatement un dégagement gazeux se produit. La solution rouge-orange est évaporée à sec. Le résidu huileux rouge-orange est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 et chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:16 comme éluant. Six bandes d'intensité très faible sont obtenues (dans l'ordre d'élu-tion): jaune pâle, beige, jaune pâle, rouge-orange, jaune pâle, jaune pâle. Seule la quatrième bande, en quantité plus importante que les autres, est récupérée. Elle est extraite avec le CH_2Cl_2 . Après évaporation à sec le résidu est lavé trois fois avec des portions de 0.5 ml de MeOH, afin d'éliminer la phosphine libre résiduelle. 4 mg du complexe 23 sont obtenus, sous forme d'un solide microcristallin rouge-orange. Rendement: 2%.

23:	$\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$	rouge-orange
	$\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{O}_6\text{P}_4\text{Ru}_3$ (1264.44)	trouvé: 51.73 % C, 7.19 % H
	F: 192–194 °C (d)	calc.: 51.30 % C, 7.33 % H

13.5. Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})$ (24)

Dans un tube de Schlenk relié à un réfrigérant à spirales une solution de 150 mg (0.23 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et 213 mg (0.20 ml, 1.15 mmol) de PPh_2H dans 50 ml de THF est chauffée à reflux pendant 1 h. La solution vire de l'orange au rouge. Après refroidissement et évaporation à sec le résidu rouge-orange est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 et chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Six bandes sont obtenues (dans l'ordre d'éluion): jaune, rose, jaune, orange, rouge, orange. Seules les bandes 1 et 4, en quantité suffisante, sont récupérées. Elles sont extraites avec le CH_2Cl_2 . Après évaporation à sec les résidus sont lavés 3 fois avec des portions de 3 ml de MeOH, afin d'éliminer la phosphine libre résiduelle. La bande 1 donne 25 mg (15%) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8, solide microcristallin jaune, légèrement impur); la bande 4 donne 111 mg (46%) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})$ (24, solide microcristallin orange).

24 55:	$\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})$	orange
	$\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{P}_3\text{Ru}_3$ (1057.87)	trouvé: 48.97% C, 3.16% H
	F: 153–155 °C (d)	calc.: 48.82 % C, 3.14 % H

14. Complexes tétranucléaires

14.1. Réactions de thermolyse

14.1.1. Thermolyse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**).

Synthèse du complexe $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (**25**)

Dans un autoclave une solution de 250 mg (0.34 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) dans 10 ml de THF est mise sous azote à pression ambiante et chauffée 14h sous agitation à 160°. Après refroidissement la solution brun foncé est évaporée à sec et le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur plaques de silicagel, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. 6 bandes sont obtenues (dans l'ordre d'éluion): incolore, orange, jaune, rouge-bordeaux, brun, brun-vert. Seules les bandes 1 et 4, en quantité suffisante, sont recueillies et extraites au dichlorométhane, puis leurs résidus microcristallins séchés une nuit sous vide poussé pour donner respectivement: 44 mg de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**, 17%) et 59 mg de $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (**25**, cristaux verts, 14%).

25 :	$\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$	vert
	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{P}_4\text{Ru}_4$ (1214.90)	trouvé: 43.63 % C, 2.69 % H
	F: 180–185 °C (d)	calc.: 43.50 % C, 2.49 % H

14.1.2. Thermolyse du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (**4**). Synthèse de **25**

Par analogie à l'expérience 14.1.1., à partir de 250 mg (0.30 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (**4**). 63 mg (17%) de **25** sont obtenus.

14.1.3. Thermolyse des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ (5,Z)

(a) *Thermolyse de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)* à 160° – Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.12 mmol) de 5 dans 10 ml de THF est mise sous atmosphère d'azote à pression ambiante et chauffée 14h sous agitation à 160°. Une solution limpide incolore et un miroir de ruthénium sont obtenus. Aucun produit ne migre à partir de la solution, par chromatographie sur couche mince (silicagel ou alox).

(b) *Thermolyse de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (7)* à 160° – Par analogie à l'expérience (a), à partir de 100 mg (0.13 mmol) de 7, pendant 14h. Une solution brun clair est obtenue. Après évaporation à sec le résidu est chromatographié sur couche mince d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. Seule une bande jaune, abondante, peut être récupérée et extraite au dichlorométhane: 95 mg, soit les 95% de 7 non réagi, sont obtenus.

(c) *Thermolyse de 7 à 200°* – Par analogie à l'expérience (b). Une solution limpide incolore et un miroir de ruthénium sont obtenus. La solution n'est pas analysée.

14.2. Réactions d'hydrogénation

14.2.1. Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4).

Synthèse des complexes $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (25)

et $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh})_2$ (26)

Dans un autoclave une solution de 200 mg (0.24 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'hydrogène et chauffée 14h sous agitation à 160°. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution brun-noir est évaporée à sec, et le résidu est dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , puis chromatographié sur couche épaisse d'alox, en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant. 6 bandes sont

obtenues, dans l'ordre d'éluion: rose intense, lie-de-vin, brun-jaune, brun, brun-vert, brun-vert. Seules les deux premières bandes, en quantité suffisante, sont recueillies et extraites au dichlorométhane, pour donner respectivement 10 mg de $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})\text{-}(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**26**, cristaux rouge foncé, 4%) et 15 mg de $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**25**, cristaux verts, 5%).

26:	$\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$	rouge foncé
	$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ru}_4$ (1110.85)	trouvé: 40.89 % C, 2.93 % H
	F: 155–157 °C (d)	calc.: 41.09 % C, 2.63 % H

14.2.2. Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{-}(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**). Synthèse de **25** et **26**

Par analogie à l'expérience 14.2.1., à partir de 150 mg (0.20 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**). Une solution brun foncé est obtenue. Chromatographie sur couche épaisse d'alox (CH_2Cl_2 /hexane 1:4): 4 bandes (dans l'ordre d'éluion): rose intense, lie-de-vin, jaune-vert pâle, beige. Seules les deux premières bandes, en quantité suffisante, sont récupérées et extraites au dichlorométhane, pour donner respectivement 47 mg de **26** (21%) et 34 mg de **25** (14%).

14.2.3. Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**7**). Synthèse du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**27**)

Dans un autoclave une solution de 250 mg (0.33 mmol) de $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**7**) dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'hydrogène et chauffée 14h sous agitation à 160°. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la solution jaune est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml CH_2Cl_2 et chromatographié sur couche épaisse d'alox (Macherey-Nagel G/UV₂₅₄), en utilisant le mélange CH_2Cl_2 /hexane 1:4 comme éluant.

Quatre bandes apparaissent, dans l'ordre d'éluion: jaune citron, jaune orange, jaune très pâle, jaune moyen. Seule la première bande, en quantité suffisante, est récupérée et extraite au dichlorométhane pour donner, après séchage sous vide poussé, 53 mg de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})$ (27, 21%).

27:	$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})$	jaune
	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (763.61)	trouvé: 31.70 % C 4.01% H
	F: 137–138 °C (d)	calc.: 31.46% C, 3.96% H

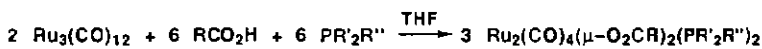
14.2.4. Hydrogénation du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5)

Dans un autoclave une solution de 100 mg (0.12 mmol) de 5 dans 10 ml de THF est mise sous pression de 50 bar d'hydrogène et chauffée 14h sous agitation à 160°. Une solution brun foncé est obtenue. Aucun produit ne migre à partir de la solution, par chromatographie sur couche mince (silicagel ou alox).

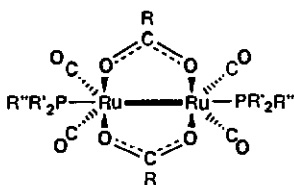
Résumé

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse et la réactivité de complexes di-, tri- et tétranucléaires de ruthénium et de fer à ligands phosphorés ont été étudiées. Pour quelques complexes synthétisés le potentiel catalytique a été évalué dans l'hydroformylation des oléfines.

- La première partie de ce travail est consacrée à la synthèse et à l'analyse spectroscopique approfondie de quelques complexes dinucléaires "chevalets" à ponts carboxylato et ligands terminaux phosphines du type $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(PR'_2R'')_2$ (1-7). Ces complexes se forment facilement par dépolymérisation des complexes polymères connus $[Ru(CO)_2(\mu-O_2CR)]_n$, en présence d'un équivalent de phosphine, selon l'équation généralisée suivante:



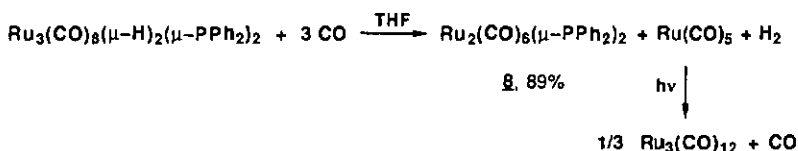
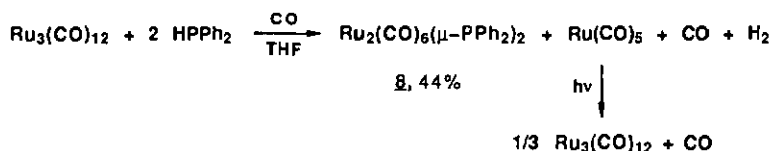
1-7



	1	2	3	4	5	6	7
R	H	H	Me	Et	Et	Et	Et
R'	Ph	Cy	^t Bu	Ph	Ph	Cy	^t Bu
R''	Ph	H	H	H	Et	H	H

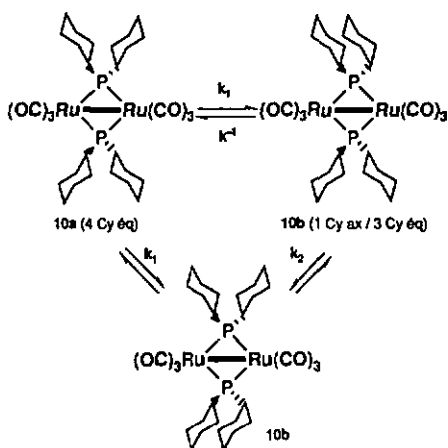
- Les analyses RMN-¹H, -³¹P et -¹³C des complexes $Ru_2(CO)_4(\mu-O_2CR)_2(P^tBu_2H)_2$ (R=Me, 3, Et; 7) révèlent qu'ils contiennent chacun trois systèmes de spins différents de deuxième ordre: AA'XX' (A=³¹P, X=¹H, pseudo-doublet), AA'X₁BX'₁B (A=³¹P, X=¹H, pseudo-triplet) et AA'X (A=³¹P, X=¹³C, triplets virtuels). A partir d'analyses RMN à une et à deux dimensions des complexes 1-7, une règle empirique sur les couplages virtuels ¹³C-³¹P dans de tels complexes peut être tirée: les couplages virtuels ¹³C-³¹P s'appliquent à trois types de carbones: (a) les carbones liés à un phosphore, (b) les carbones des ligands carbonyles, (c) les carbones appartenant aux cycles liés à un phosphore.

- Aucune voie de synthèse systématique à haut rendement du complexe dinucléaire "chevalet" $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) n'a été décrite dans la littérature jusqu'en 1991; toutes les voies de synthèse répertoriées ne dépassaient pas 15% en rendement. Nous avons mis au point deux nouvelles voies de synthèse à hauts rendements de ce complexe:



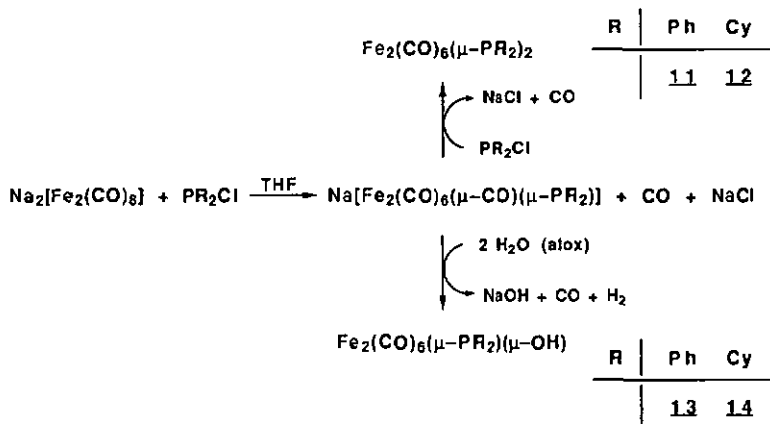
- Par analogie à la seconde voie de synthèse, la carbonylation du nouveau cluster cyclohexylique $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**9**) donne le nouveau complexe "chevalet" $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**) avec un rendement de 48%. Une analyse cristallographique de **10** révèle que tous les cyclohexyles se trouvent dans la conformation "chaise" et sont liés de façon équatoriale aux phosphores. Une analyse RMN- ^{31}P en solution de **10** donne deux doublets et un singulet à basse température, et un singulet à haute température. L'intégration des spectres RMN- ^{31}P à différentes températures, ainsi que l'analyse de spectres RMN- ^{13}C et -NOESYTP montrent clairement que deux isomères de **10** coexistent en solution: **10a** (symétrique, tous les cycles liés de façon équatoriale) et **10b** (asymétrique, un Cy axial et trois Cy équatoriaux). Sur vingt carbones différents contenus dans les isomères **10a** et **10b**, sept ont pu être attribués. Les isomères **10a** et **10b** sont les éléments centraux de deux équilibres simultanés en solution (schéma à la page suivante). Le premier équilibre transforme **10a** en **10b**. Le second consiste en un changement concerté du mode de liaison de deux groupes cyclohexyles voisins, au sein de l'isomère asymétrique **10b**: tandis que le cycle axial sur le premier phosphore devient équatorial, le cycle équatorial le plus proche de lui sur le second phosphore devient axial.

$$\begin{aligned}
 K_0^{298} &= \frac{k^1}{k^{-1}} = 2.17 \pm 0.15 \\
 \Delta H_0^{298} &= -(3.36 \pm 0.35) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta S_0^{298} &= (4.82 \pm 1.51) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta G_0^{298} &= -298.15 \cdot R \cdot \ln K_0^{298} \\
 &= -(1.92 \pm 0.18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

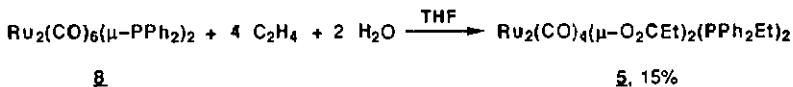


Il s'agit d'un processus "caché" (en anglais: hidden process) de type "flip-flop". La transformation $10a \rightarrow 10b$ est exothermique et presque aussi rapide que l'échange intramoléculaire $10b/10b$ (174 contre 205 s^{-1} à 25°C, respectivement); l'isomère asymétrique $10b$ est plus stable. A 25°C le rapport des populations $10a/10b$ est d'environ $\frac{1}{3}$.

- Les complexes de fer $Fe_2(CO)_6(\mu-PR_2)_2$ (11,12) et $Fe_2(CO)_6(\mu-PR_2)(\mu-OH)$ (13,14) se forment par réaction du dianion $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ avec les chlorophosphines PR_2Cl , suivie d'une séparation par chromatographie sur couche épaisse d'alox:

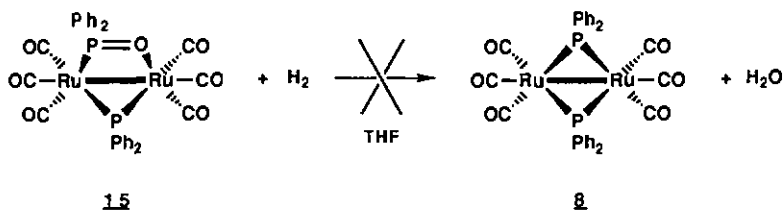


- La carbonylation (50 bar, 160°) du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) ne donne pas de complexes phosphuro-pontés, mais vraisemblablement des complexes mononucléaires produits par dégradation. La présence d'une liaison P-H labile s'avère ainsi être indispensable pour générer le ligand phosphuro.
- Le complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) additionne l'éthylène et l'eau pour former le complexe "chevalier" $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**):

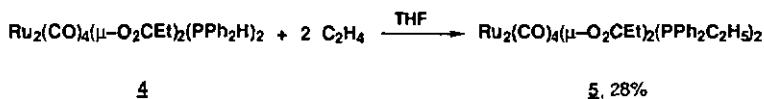
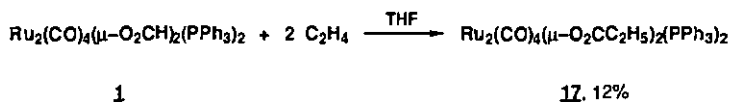


Dans cette réaction l'insertion d'un ligand carbonyle issu de **8** dans le ligand propionato en formation a pu être vérifiée par un marquage isotopique au ^{13}C (^{13}CO); toutefois des essais de marquage au deutérium (D_2O) n'ont pas pu mettre en évidence l'insertion de l'eau.

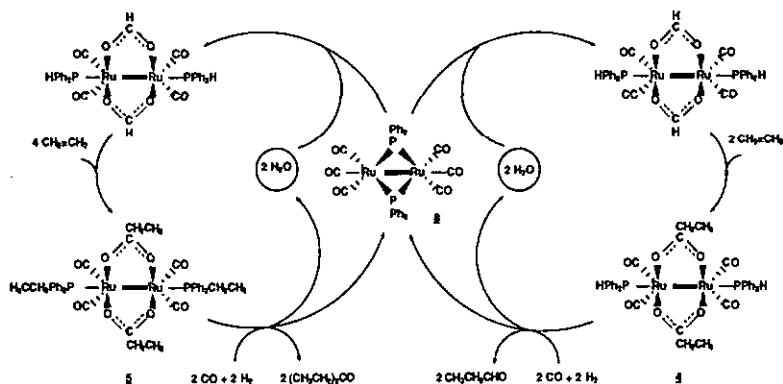
- Les complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{R})_2$ (R=H: **4**, Et: **5**) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) catalysent tous trois l'hydroformylation de l'éthylène (rapports propanal/propanol/diéthylcétone: **4**: 36/34/30, TON 27; **5**: 14/62/24, TON 111; **8**: 47/13/40, TON 14). En présence d'eau le complexe **8** présente une activité catalytique inchangée. Tandis que les complexes **5** et **8** peuvent être récupérés intacts après la catalyse, le complexe **4** se transforme partiellement en **8**.
- Le complexe phosphuro-, phosphinito-ponté $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)[\mu\text{-P(O)Ph}_2]$ (**15**) a été pressenti comme un précurseur du complexe diphosphuro-ponté **8** au cours de la catalyse. Une hypothèse consiste à dire que le complexe **15** se désoxygène en présence d'hydrogène pour former le complexe **8**. Toutefois l'hydrogénation de **15** ne produit pas **8**, ce qui montre que ce complexe représente un "cul-de-sac" dans le cycle catalytique:



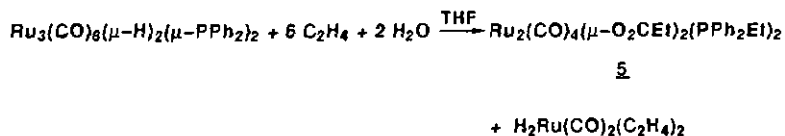
- L'insertion d'éthylène dans un ligand μ -formato (activation C-H) ou dans un ligand phosphine PR_2H (activation P-C) a pu être démontrée par les deux réactions suivantes:



La deuxième réaction, ainsi que l'addition d'eau et d'éthylène sur le complexe **8** pour former le complexe **5**, mettent pour la première fois en jeu les ligands phosphorés comme des centres réactionnels dans une catalyse organométallique. Jusqu'à présent de tels ligands n'avaient été considérés que comme des ensembles d'atomes capables d'orienter une réaction catalytique autour des centres métalliques, sans prendre part à celle-ci. Cette image devrait peut-être être révisée. Un double cycle catalytique d'hydroformylation a pu être proposé. Même si toutes ses étapes n'ont pas pu être vérifiées individuellement, ce cycle représente à l'heure actuelle la proposition la plus plausible:

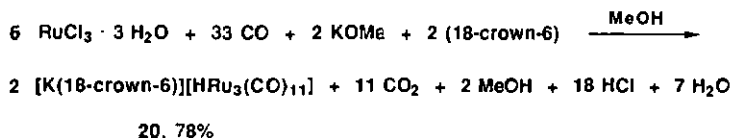


- Le complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ se dégrade dans le THF aqueux sous pression d'éthylène pendant 15h à 120° pour former le complexe dinucléaire $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) et un complexe mononucléaire non-isolable, probablement le $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, dont la nature peut être proposée d'après la stoechiométrie de la réaction:



Dans le mélange réactionnel l'éthylène est polymérisé par le complexe mononucléaire avec un rendement bas (5 cycles catalytiques par complexe).

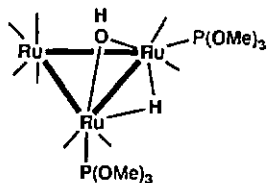
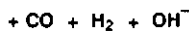
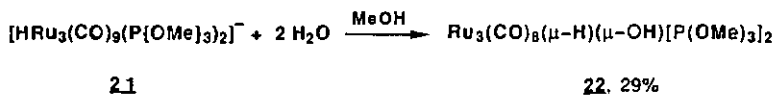
- La voie de synthèse classique de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20) se fait en deux étapes à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ($n=3$), avec un rendement global de 55%. Nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse "one-pot" à rendement élevé de cet anion, directement à partir du chlorure de ruthénium:



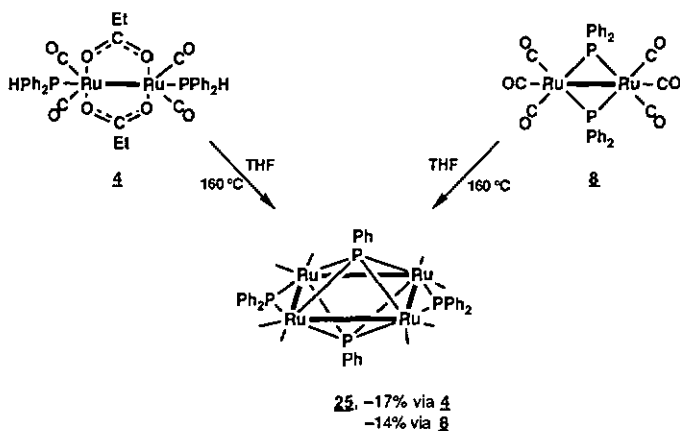
- Tout comme pour l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (**20**), une solution de l'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) dans le diglyme est catalytiquement active dans l'hydroformylation du propylène. Tandis que l'activité observée pour **21** est supérieure à celle de **20**, la régiosélectivité reste inférieure dans tout le domaine de températures étudié (rapport *n*-butanal maximal: 13.1 à 75°C); toutefois l'anion cluster **21** se dégrade entièrement dans le mélange réactionnel, pour former vraisemblablement les complexes mononucléaires $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]$ et/ou $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, plus actifs mais moins régiosélectifs que **20**.

La régiosélectivité d'hydroformylation en présence de **21** comme précurseur catalytique est encore plus élevée si la réaction a lieu dans des solvants polyéthers à longues chaînes du type triglyme (rapport *n*-butanal: 26.8 à 75°C) ou tétraglyme (*n*/*i* = 32.3 à 75°C).

- L'anion cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) s'hydrolyse facilement dans une solution méthanolique hydratée, pour former le nouveau complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (**22**):

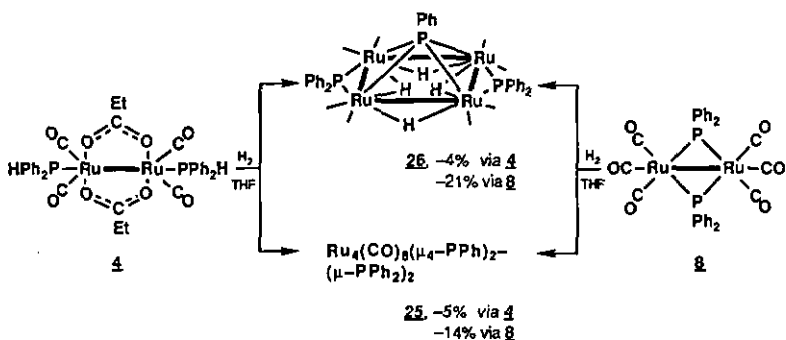


22

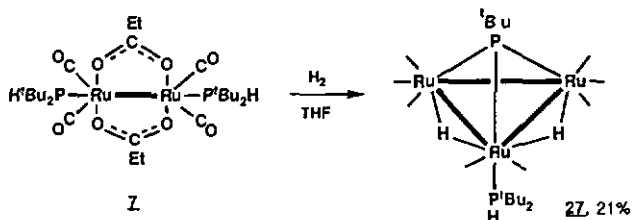


La remarquable inertie chimique du cluster 25 est avant tout due à la présence des deux coiffes μ_4 -PR stabilisant l'ossature tétranucléaire: ce cluster ne réagit en effet ni avec un acide fort comme le H_2SO_4 (conc.), ni avec un oxydant puissant comme le H_2O_2 (35%), à température ambiante.

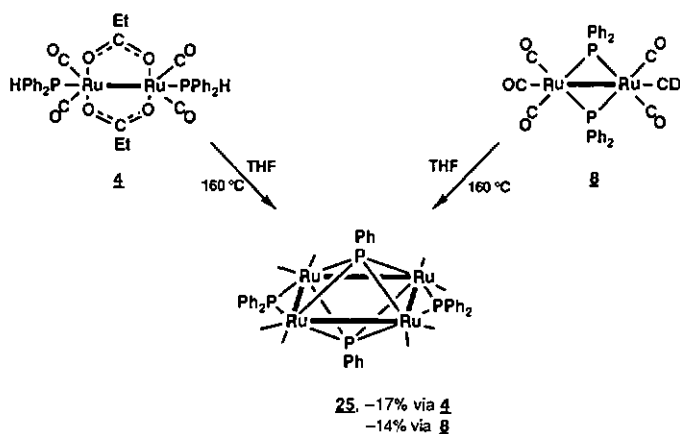
- La thermolyse dans le THF à 160° des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Et}$: 5, $\text{R}=\text{tBu}$, $\text{R}'=\text{H}$: 7) aboutit soit à une dégradation quantitative du complexe, pour former du ruthénium métallique (complexe 5), soit au complexe de départ non-réagi (7). La thermolyse de 7 à 200° donne du ruthénium métallique. Dans le cas du complexe 5 ce phénomène s'explique par le fait que ses ligands phosphorés ne contiennent pas de liaisons P-H labiles et ne peuvent donc pas être les précurseurs de ligands phosphorés pontants ou coiffants. Dans le cas du complexe 7 l'absence de réaction à 160° est probablement due à la contrainte stérique importante des groupes tertiobutyles.
- L'hydrogénation dans des conditions forcées (50 bar, 160°C) des complexes dinucléaires $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) ou $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) donne invariablement naissance aux clusters $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (25) – déjà obtenu par thermolyse – et $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-t})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (26):



- L'hydrogénation dans des conditions forcées (50 bar, 160°C) du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (7) produit le complexe trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})\text{-}(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})$ (27):

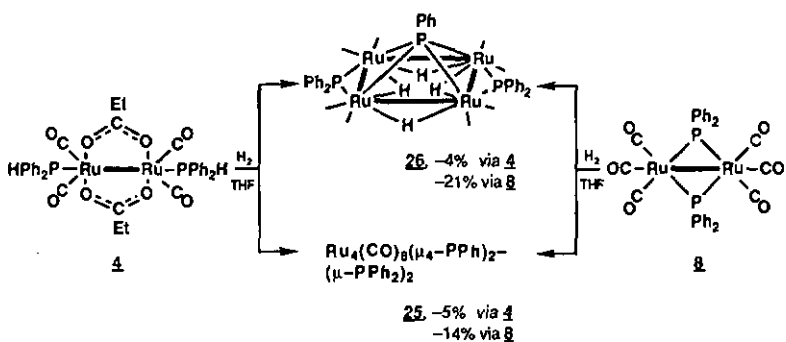


- L'hydrogénation (50 bar, 160°C) du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) ne donne que des produits de dégradation; comme dans le cas de la thermolyse l'absence de liaisons P-H réactives empêche qu'une condensation de deux unités Ru_2P_2 puisse se produire.

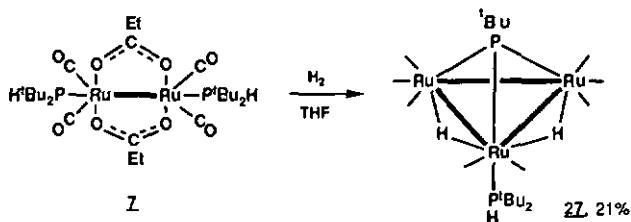


La remarquable inertie chimique du cluster 25 est avant tout due à la présence des deux coiffes μ_4 -PR stabilisant l'ossature tétranucléaire: ce cluster ne réagit en effet ni avec un acide fort comme le H_2SO_4 (conc.), ni avec un oxydant puissant comme le H_2O_2 (35%), à température ambiante.

- La thermolyse dans le THF à 160° des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Et}$: 5, $\text{R}=\text{tBu}$, $\text{R}'=\text{H}$: 7) aboutit soit à une dégradation quantitative du complexe, pour former du ruthénium métallique (complexe 5), soit au complexe de départ non-réagi (7). La thermolyse de 7 à 200° donne du ruthénium métallique. Dans le cas du complexe 5 ce phénomène s'explique par le fait que ses ligands phosphorés ne contiennent pas de liaisons P-H labiles et ne peuvent donc pas être les précurseurs de ligands phosphorés pontants ou coiffants. Dans le cas du complexe 7 l'absence de réaction à 160° est probablement due à la contrainte stérique importante des groupes tertiobutyles.
- L'hydrogénation dans des conditions forcées (50 bar, 160°C) des complexes dinucléaires $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) ou $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (8) donne invariablement naissance aux clusters $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (25) - déjà obtenu par thermolyse - et $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (26):



- L'hydrogénation dans des conditions forcées (50 bar, 160°C) du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (7) produit le complexe trinucéaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})$ (27):

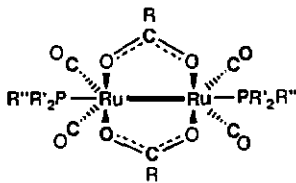
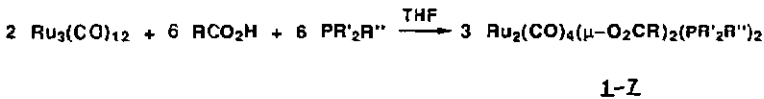


- L'hydrogénation (50 bar, 160°C) du complexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) ne donne que des produits de dégradation; comme dans le cas de la thermolyse l'absence de liaisons P-H réactives empêche qu'une condensation de deux unités Ru_2P_2 puisse se produire.

Zusammenfassung

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Synthese und das chemische Verhalten zwei-, drei- und vierkerniger Ruthenium- und Eisenkomplexe mit phosphorhaltigen Liganden zu untersuchen. Dazu wurde auch das katalytische Potential einiger synthetisierter Komplexe in der Hydroformylierung der Olefine ausgewertet.

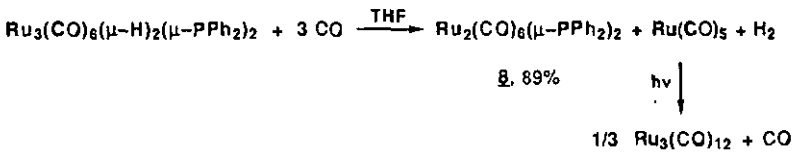
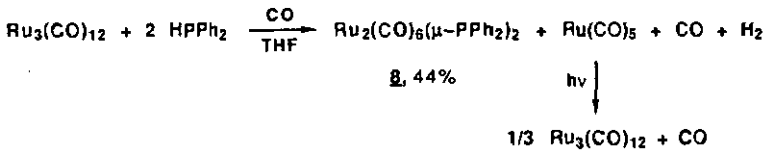
- Der erste Teil dieser Arbeit ist der Synthese und der gründlichen spektroskopischen Analyse von einigen zweikernigen "Sägebock"-Komplexe mit Carboxylatbrücken und endständigen Phosphinliganden des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PR}'_2\text{R}'')_2$ (1-7) gewidmet. Diese Komplexe bilden sich leicht durch Depolymerisierung der bekannten Polymerkomplexe $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})]_n$ in Anwesenheit eines Äquivalents des Phosphins, nach der folgenden allgemeinen Gleichung:



	1	2	3	4	5	6	7
R	H	H	Me	Et	Et	Et	Et
R'	Ph	Cy	^t Bu	Ph	Ph	Cy	^t Bu
R''	Ph	H	H	H	Et	H	H

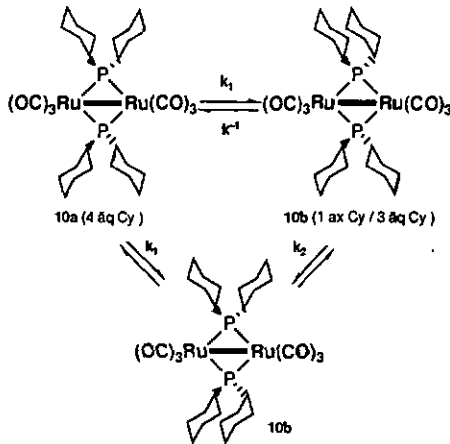
- Die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR Analysen der Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (R=Me:3, Et:7) zeigen, dass jeder drei verschiedene Spinsysteme zweiter Ordnung enthält: $\text{AA}'\text{X}\text{X}'$ (A= ^{31}P , X= ^1H , Pseudo-Dublett), $\text{AA}'\text{X}_1\text{X}_2\text{X}'_1\text{X}'_2$ (A= ^{31}P , X= ^1H , Pseudo-Triplett) und $\text{AA}'\text{X}$ (A= ^{31}P , X= ^{13}C , virtuelle Triplett). Durch ein- und zweidimensionale NMR Analysen der Komplexe 1-7 konnte eine empirische Regel abgeleitet werden: die virtuellen ^{13}C - ^{31}P Kopplungen entsprechen drei Typen von Kohlenstoffatomen: (a) diejenigen, die mit einem Phosphoratom verbunden sind, (b) die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden, (c) die Kohlenstoffatome, die zu den Zyklen gehören, die mit einem Phosphor verbunden sind.

- Bis 1991 wurde kein systematischer Syntheseweg mit höherer Ausbeute des zweikernigen "Sägebock"-Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) beschrieben; alle bekannten Synthesewege ergeben Ausbeuten bis maximal 15%. Wir haben zwei neuartige Synthesen dieses Komplexes mit höheren Ausbeuten gefunden:



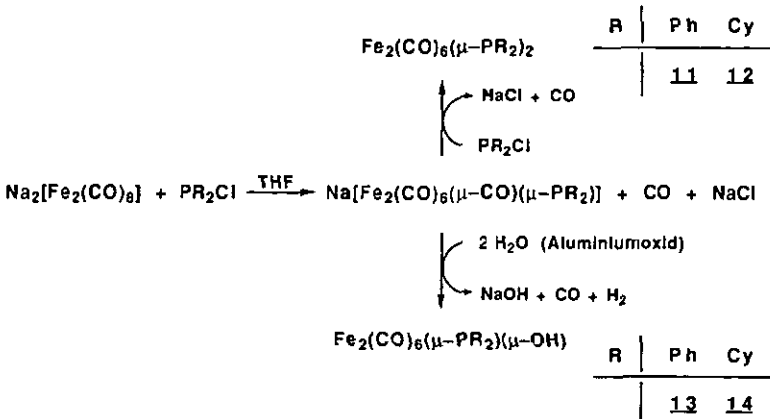
- Das neue "Sägebock"-Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**) bildet sich, analog zum zweiten Syntheseweg, durch die Carbonylierung des neuen Clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**9**) mit einer Ausbeute von 48%. Eine Röntgenstrukturanalyse von **10** zeigt, dass sich alle Cyclohexylgruppen in der "Sessel"-Konformation befinden und äquatorial mit den Phosphoratomen verbunden sind. Eine ^{31}P -NMR Analyse in Lösung von **10** ergibt bei tieferer Temperatur zwei Dubletts und ein Singulett und bei höherer Temperatur ein Singulett. Die Integration der ^{31}P -NMR Spektren bei verschiedenen Temperaturen sowie die Analyse der ^{13}C - und NOESYTP-NMR Spektren zeigen deutlich, dass zwei Isomere von **10** in Lösung vorliegen: **10a** (symmetrisch, alle Cy-Gruppen äquatorial gebunden) und **10b** (unsymmetrisch, eine axiale und drei äquatoriale Cy-Gruppen). Von 20 verschiedenen Kohlenstoffatomen in den Isomeren **10a** und **10b** konnten 7 zugeordnet werden. Die Isomere **10a** und **10b** sind die Zentralelemente von zwei parallelen Gleichgewichten in Lösung. Das erste Gleichgewicht verwandelt **10a** in **10b**; das zweite stellt eine gleichzeitige Umwandlung des Bindungstyps zweier benachbarten Cyclohexylgruppen in dem unsymmetrischen Isomer **10b** dar: Während der axial gebundene Zyklus am ersten Phosphoratom äquatorial gebunden wird, wird der am nächststuierten äquatorial gebundene Zyklus am zweiten Phosphoratom axial gebunden.

$$\begin{aligned}
 K_0^{298} &= \frac{k_1}{k^{-1}} = 2.17 \pm 0.15 \\
 \Delta H_0^{298} &= -(3.36 \pm 0.35) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta S_0^{298} &= (4.62 \pm 1.51) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta G_0^{298} &= -298.15 \cdot R \cdot \ln K_0^{298} \\
 &= -(1.92 \pm 0.18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

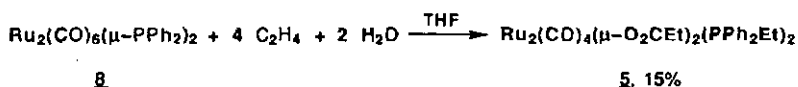


Es handelt sich um einen "verborgenen" Prozess (in Englisch: hidden process) des Typs "flip-flap". Die Umwandlung 10a \rightarrow 10b ist exotherm und fast so schnell wie der intramolekulare Wechsel 10b \rightarrow 10b (174 und 205 s⁻¹ bei 25°C, bzw.); das unsymmetrische Isomer 10b ist stabiler. Bei 25°C ist das Populationsverhältnis 10a/10b ungefähr $\frac{1}{3} / \frac{2}{3}$.

- Die Eisenkomplexe Fe₂(CO)₆(μ-PR₂)₂ (11,12) und Fe₂(CO)₆(μ-PR₂)(μ-OH) (13,14) bilden sich durch die Reaktion des Dianions [Fe₂(CO)₈]²⁻ mit den Chlorphosphinen PR₂Cl, gefolgt von einer dünn-schichtchromatographischen Trennung auf Aluminiumoxid:

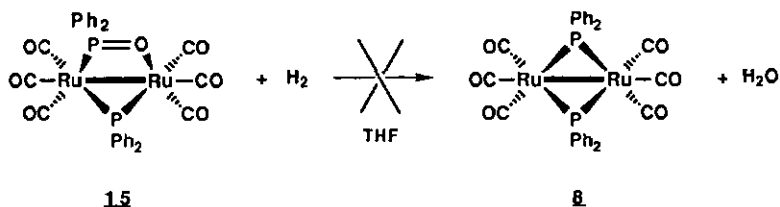


- Die Carbonylierung (30 bar, 160°) des Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) ergibt keine phosphidoverbrückten, sondern wahrscheinlich einkernige Komplexe, die sich durch Abbau bilden. Die Anwesenheit einer labilen P–H Bindung erweist sich somit als unentbehrlich, um den Phosphidoliganden zu bilden.
- Der Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) addiert Äthylen und Wasser durch Bildung des "Sägebock"-Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**):

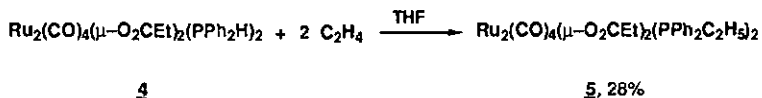
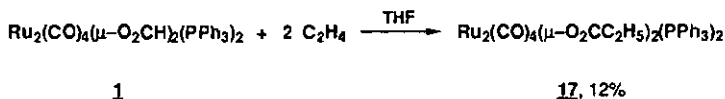


In dieser Reaktion lässt sich durch ^{13}C -Isotopenmarkierung nachweisen, dass die CO-Einheit des Propionatliganden in **5** aus einem Carbonylliganden von **8** stammt (experiment (^{13}C) nachgeprüft werden können; ^2D -Markierungsexperimente mit D_2O können den Wassereinschub aber nicht belegen.

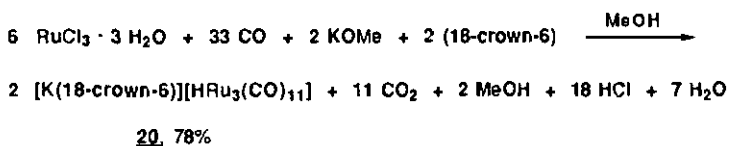
- Alle drei Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{R})_2$ (R=H: **4**, Et: **5**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) katalysieren die Hydroformylierung des Äthylens (Verhältnisse Propionaldehyd/Propanol/Diethylketon: **4**: 36/34/30, TON 27; **5**: 14/62/24, TON 111; **8**: 47/13/40, TON 14). Bei Anwesenheit von Wasser zeigt Komplex **8** eine unveränderte katalytische Aktivität. Während die Komplexe **5** und **8** intakt nach dem katalytischen Prozess wiederhalten werden können, verwandelt sich der Komplex **4** teilweise in **8**.
- Der phosphido-, phosphinito-verbrückte Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)[\mu\text{-P(O)Ph}_2]$ (**15**) wurde früh als der Vorläufer des diphosphido-verbrückten Komplexes **8** im katalytischen Prozess vermutet. Nach einer naheliegenden Hypothese könnte Komplex **15** in Anwesenheit von Wasserstoff Sauerstoff verlieren und Komplex **8** bilden. Jedoch ließ sich die Hydrierung von **15** zu **8** in einer separaten Reaktion nicht nachvollziehen, sodass **15** vermutlich eine "Sackgasse" im katalytischen Zyklus darstellt:



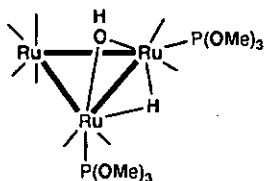
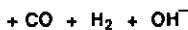
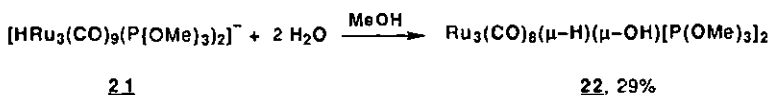
- Der Äthyleneinschub in einen μ -formato Liganden (C–H-Aktivierung) oder in einen Phosphinliganden (P–C-Aktivierung) konnte durch beide folgenden Reaktionen geprüft werden:



Die zweite Reaktion, ebenso wie die Addition von Wasser und Äthylen an **8**, bringen als Belunde zum ersten Mal bei einer metallorganischen Katalyse die phosphorhaltigen Liganden als Reaktionszentren ins Spiel. Bisher waren solche Liganden nur als Steuerfaktoren für die Metallzentren angesehen worden, die am eigentlichen katalytischen Geschehen nicht teilnehmen. Diese Ansicht muss möglicherweise revidiert werden. Ein doppelter katalytischer Zyklus kann für den Hydroformylierungsprozeß vorgeschlagen werden. Selbst wenn alle Etappen bisher nicht individuell getestet werden konnten, stellt dieser Zyklus den bis jetzt höchstwahrscheinlichsten Vorschlag dar:

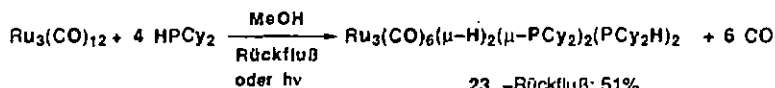


- Wie auch mit dem Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (**20**), katalysiert eine Lösung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) in Diglyme die Hydroformylierung des Propylens. Während die beobachtete Aktivität für **21** grösser ist, als diejenige mit **20**, bleibt die Regioselektivität in der ganzen Temperaturreihe, die untersucht wurde, deutlich kleiner (maximales *n*-Butyraldehyd Verhältnis: 13.1 bei 75°C); jedoch wird das Clusteranion **21** in der Reaktionlösung völlig abgebaut, um wahrscheinlich einkernige Komplexe wie $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]$ oder $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ zu bilden, die aktiver, aber weniger regioselektiv als **20** sind. Die Regioselektivität in der Hydroformylierung, in Anwesenheit von **21** als katalytischer Vorläufer, ist noch höher, wenn die Reaktion in langkettigen Polyäther Solventien des Typs Triglyme (*n*-Butyraldehyd Verhältnis: 26.8 bei 75°C) oder Tetraglyme (*n*: 32.3 bei 75°C) abläuft.
- Das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) wird leicht in einer wasserhaltigen Methanol-Lösung hydrolysiert, wobei der neue Komplex $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (**22**) entsteht:

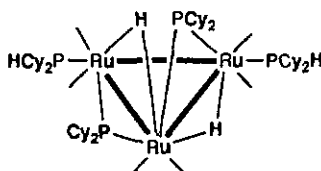


22

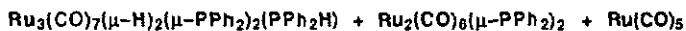
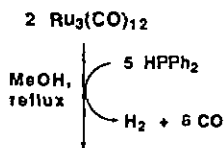
- Die thermische oder photochemische Reaktion des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einem beträchtlichen Überschuß (10 Äquivalente) HCy_2P , in einer Methanollösung, ergibt den neuen Komplex $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (23):



23. -Rückfluß: 51%,
-Photolyse: 2%

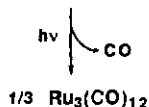


- Die analoge Reaktion mit Diphenylphosphin (5 Äquivalente) liefert den schon bekannten Komplex $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (24). In dieser Reaktion bilden sich auch die Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (B) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Das $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ist wahrscheinlich das Produkt der photochemischen Kondensierung des $\text{Ru}(\text{CO})_5$ (sobald der Autoklav im Tageslicht geöffnet wird), wie es die Reaktionsstoechiometrie zeigt:

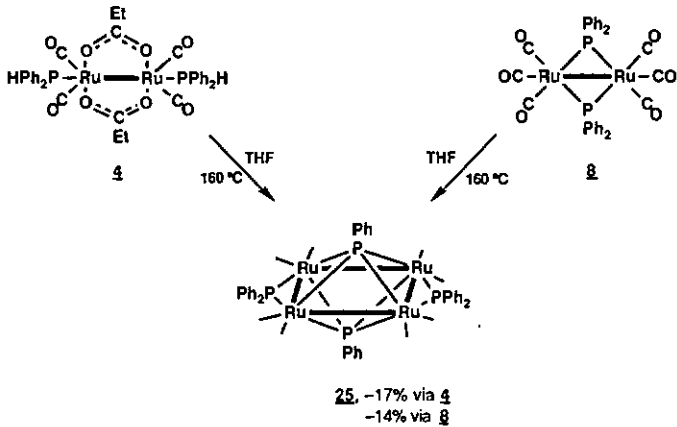


24. 46%

B. 15%

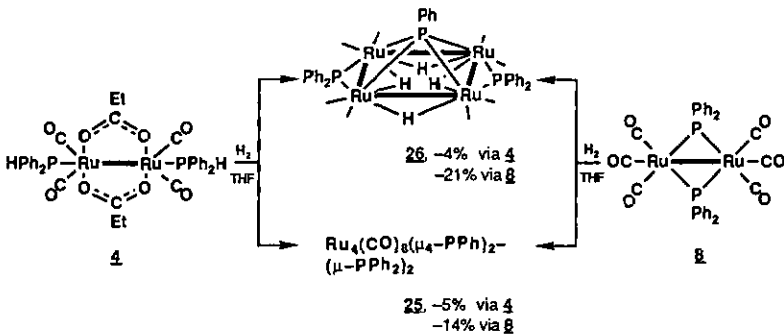


- Durch Thermolyse der zweikernigen Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (4) oder $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (B) in THF bei 160°C entsteht der vierkernige Komplex $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (25) entstehen. Diese Reaktion besteht aus einer Kondensation von zwei Ru_2P_2 -Fragmenten und führt zur Bildung einer Ru_4P_4 -Einheit:

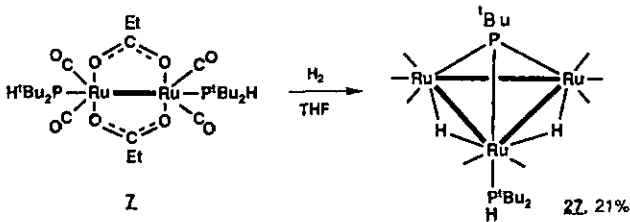


Die Ursache der bemerkenswerten chemischen Stabilität des Clusters **25** ist offenbar in der Anwesenheit der beiden μ_4 -PR Kappen zu finden, die das vierkernige Gerüst stabilisieren: dieser Cluster reagiert tatsächlich weder mit einer starken Säure wie konz. H_2SO_4 , noch mit einem starken Oxidationsmittel wie H_2O_2 (35%), bei Raumtemperatur.

- Die Thermolyse der Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Et}$: **5**, $\text{R}=\text{t-Bu}$, $\text{R}'=\text{H}$: **7**) in THF bei 160°C führt entweder zu einem völligen Abbau des Komplexes, zu metallischem Ruthenium, oder zum unumgesetzten Ausgangskomplex (**7**). Die Thermolyse von **7** bei 200° liefert metallisches Ruthenium. Im Fall des Komplexes **5** erklärt sich dieses Verhalten dadurch, dass die phosphorhaltigen Liganden keine labile P-H Bindung enthalten und folglich keine Verläufer der verbrückenden phosphorhaltigen Liganden sein können. Im Fall vom Komplex **7** ist die Ursache der fehlenden Reaktivität wahrscheinlich im grösseren Raumanpruch der *tert*-Butyl-Liganden zu suchen.
- Die Hydrierung unter drastischen Bedingungen (50 bar, 160°C) der zweikernigen Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (**4**) oder $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) ergibt unveränderlich die Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**25**) – schon thermolytisch erhalten – und $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**26**):



- Die Hydrierung unter drastischen Bedingungen (50 bar, 160°C) des Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (7) ergibt den dreikernigen Komplex $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})$ (27):

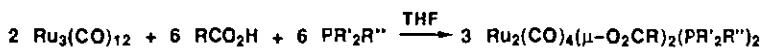


- Die Hydrierung (50 bar, 160°C) des Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) führt ausschliesslich zu Abbauprodukten; wie bei der Thermolyse verhindert hier die Abwesenheit reaktiver P-H Bindungen eine mögliche Kondensierungsreaktion von zwei Ru_2P_2 -Einheiten.

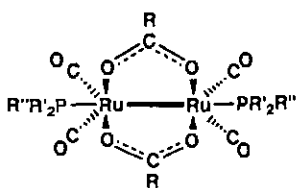
Summary

In this thesis the synthesis and chemical reactivity of di-, tri- and tetranuclear ruthenium and iron complexes containing phosphorous-containing ligands have been studied. The catalytic potential of some synthesized complexes has been evaluated in the hydrotormylation of olefins.

- The first part of this work is devoted to the synthesis and thorough spectroscopic analysis of some dinuclear "sawhorse" $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PR}'_2\text{R}'')_2$ (1-7) complexes containing carbonylato bridges and terminal phosphine ligands. These complexes are easily prepared by depolymerization of the known polymeric $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})]_n$ complexes, in the presence of one equivalent of the phosphine, according to the following generalized equation:



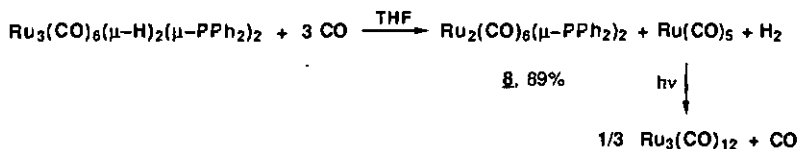
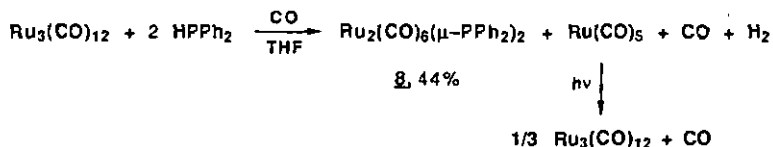
1-7



	1	2	3	4	5	6	7
R	H	H	Me	Et	Et	Et	Et
R'	Ph	Cy	^t Bu	Ph	Ph	Cy	^t Bu
R''	Ph	H	H	H	Et	H	H

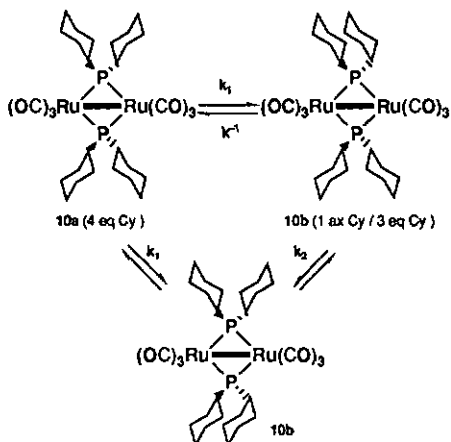
- ^1H -, ^{31}P - and ^{13}C -NMR analyses of the complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (R=Me:3, Et:7) show that both of them contain three different second order spin systems: AA'XX' (A= ^{31}P , X= ^1H , pseudo-doublet), AA'X₁₈X'₁₈ (A= ^{31}P , X= ^1H , pseudo-triplet) and AA'X (A= ^{31}P , X= ^{13}C , virtual triplets). By means of one- and two-dimensional NMR analyses of complexes 1-7 an empirical rule can be formulated: virtual couplings ^{13}C - ^{31}P apply to three types of carbon atoms: (a) those which are bound to a phosphorus atom, (b) those which belong to a carbonyl ligand and (c) those which belong to a cycle bound to a phosphorus atom.

- No systematic high-yield synthesis of the dinuclear "sawhorse" complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) was quoted in the literature until 1991; all known synthetic pathways gave yields up to 15% only. We have found two new synthetic pathways giving high yields of this complex:



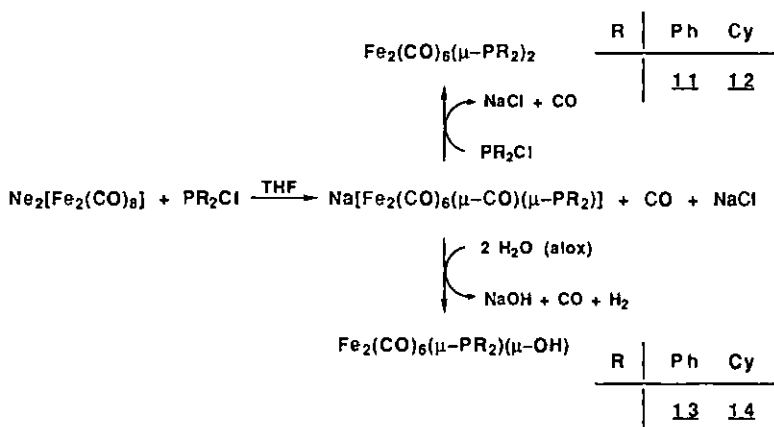
- Following the second synthetic pathway, the new "sawhorse" complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**10**) can be obtained with a yield of 48% by the carbonylation of the new cyclohexylic cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2$ (**9**). A crystallographic analysis of **10** reveals that all cyclohexyl groups are in the "chair" conformation and are bound equatorially to the phosphorus atoms. A ^{31}P -NMR analysis of **10** in solution gives two doublets and a singlet at low temperature, and a singlet at high temperature. The integration of the ^{31}P -NMR spectra at different temperatures, as well as the analysis of the ^{13}C - and NOESYTP-NMR spectra show clearly that two isomers of **10** coexist in solution: **10a** (symmetrical, all cycles equatorially bound) and **10b** (asymmetrical, one axial and three equatorial Cy groups). Out of 20 different carbon atoms contained in both isomers **10a** and **10b**, 7 could be attributed. The isomers **10a** and **10b** are the central elements of two simultaneous equilibria in solution (scheme: see next page). The first equilibrium transforms **10a** into **10b**. The second one is a concerted change of the binding mode of two cyclohexyl groups on the asymmetrical isomer **10b**: whereas the axial cycle on the first phosphorus atom becomes equatorial, the closest equatorial cycle on the second phosphorus atom becomes axial.

$$\begin{aligned}
 K_6^{298} &= \frac{k_1}{k^{-1}} = 2.17 \pm 0.15 \\
 \Delta H_6^{298} &= -(3.36 \pm 0.35) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta S_6^{298} &= (4.82 \pm 1.51) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta G_6^{298} &= -298.15 \cdot R \cdot \ln K_6^{298} \\
 &= -(1.92 \pm 0.18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

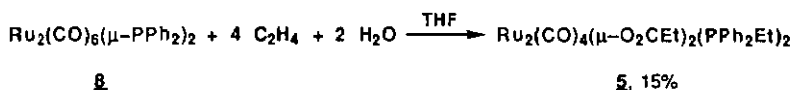


This phenomenon can be considered as a "flip-flap" hidden process. The change $10a \rightarrow 10b$ is exothermic and almost as fast as the intramolecular change $10b/10b$ (174 and 205 s^{-1} at 25°C , respectively); the asymmetrical isomer $10b$ is more stable. At 25°C the population ratio $10a/10b$ is about $\frac{1}{3} / \frac{2}{3}$.

- The iron complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ (11,12) and $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OH})$ (13,14) are obtained by reacting the dianion $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ with the chlorophosphines PR_2Cl , and purifying the residues on alox TLC-plates:

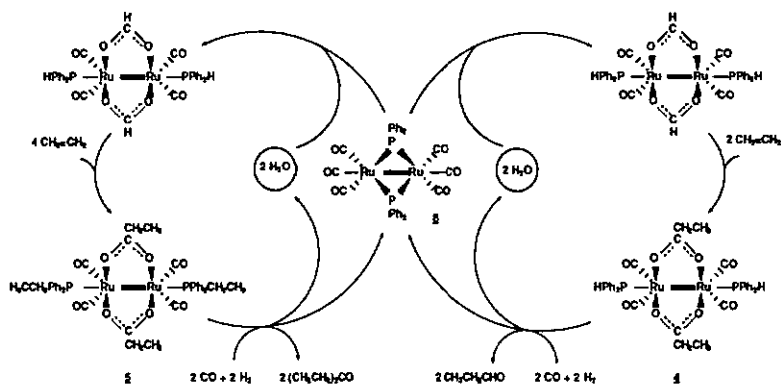


- The carbonylation reaction (50 bar, 160°) of complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) does not yield phosphido-bridged complexes, but it likely degrades **5** to give mononuclear species. The presence of a labile P-H bond is proving essential in order to generate the phosphido ligand.
- The $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) complex reacts with ethylene and water to give the "sawhorse" $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) complex:

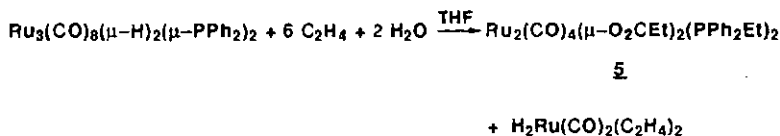


In this reaction the insertion of a carbonyl ligand originating from **8** into the propionato ligand in formation could be verified by means of a ^{13}C isotopic labeling experiment (^{13}CO); however deuterium labeling experiments (D_2O) could not put in evidence the insertion of water molecules.

- Complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{R})_2$ (R=H: **4**, Et: **5**) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) catalyze each one the hydroformylation of ethylene (propanal/propanol/diethylketone ratios: **4**: 36/34/30, TON 27; **5**: 14/62/24, TON 111; **8**: 47/13/40, TON 14). In the presence of water, complex **8** presents an unchanged catalytic activity. Whereas complexes **5** and **8** can be recuperated intact after the catalytic run, complex **4** partially transforms into **8**.
- The phosphido-, phosphinito-bridged complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)[\mu\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2]$ (**15**) has been considered as a precursor of the diphosphido-bridged complex **8** in catalysis. Assuming that, complex **15** loses an oxygen atom in the presence of hydrogen and yields complex **8**, an experiment was carried out. However the hydrogenation of **15** does not give **8**; it shows that this complex can be considered as a "dead-end" in the catalytic cycle:

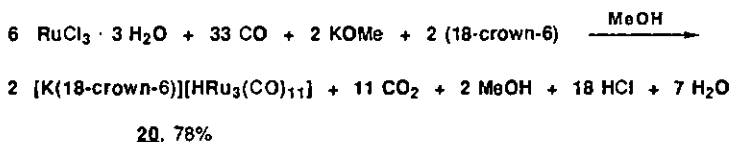


- Complex $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ undergoes degradation in aqueous THF under ethylene pressure for 15h at 120° to yield the dinuclear complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (5) and another mononuclear non-isolable complex, probably the $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, the nature of which can be proposed according to the reaction stoichiometry:



In the reaction mixture ethylene undergoes polymerization with the mononuclear complex as the catalyst, with a low yield (5 catalytic runs per complex).

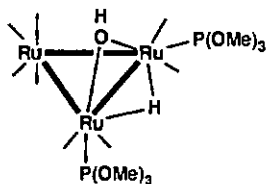
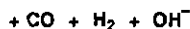
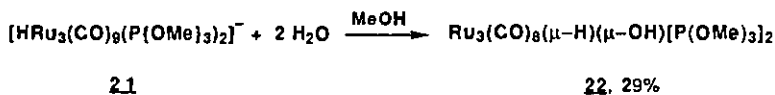
- The classical synthetic pathway of the cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (20) requires two steps, starting from $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ($n=3$), with a global yield of 55%. We have found a new high-yield one-pot synthetic pathway for this anion, directly starting from ruthenium chloride:



- As well as for the cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (**20**), a solution of the cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) in diglyme is catalytically active in hydroformylation of propylene. Whereas the observed catalytic activity for **21** is higher as that of **20**, the regioselectivity remains definitely lower throughout the whole temperature range investigated (maximum *n*/*i*-butanal ratio: 13.1 at 75°C); however the cluster anion **21** undergoes a total degradation in the reaction mixture, probably yielding mononuclear complexes like $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]$ or $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, more active but less regioselective than **20**.

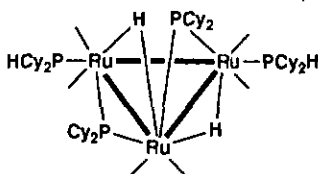
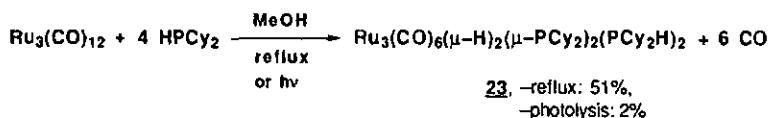
The regioselectivity of hydroformylation in the presence of **21** as a catalytic precursor happens to be even higher when the reaction is performed in polyether solvents containing long chains, of the triglyme (*n*/*i*-butanal ratio: 26.8 at 75°C) or tetraglyme (*n*/*i* = 32.3 at 75°C) types.

- The cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^-$ (**21**) undergoes a facile hydrolysis in a water-containing methanolic solution, to yield the new $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (**22**) complex:

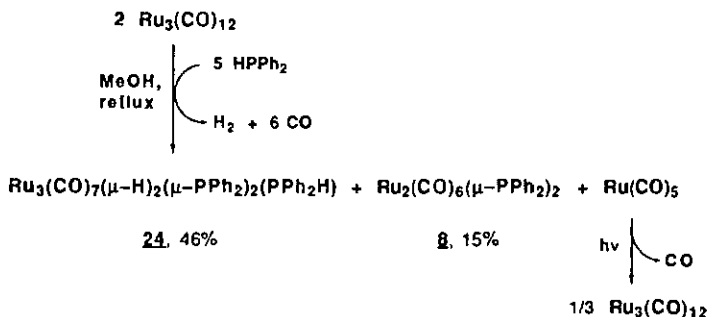


22

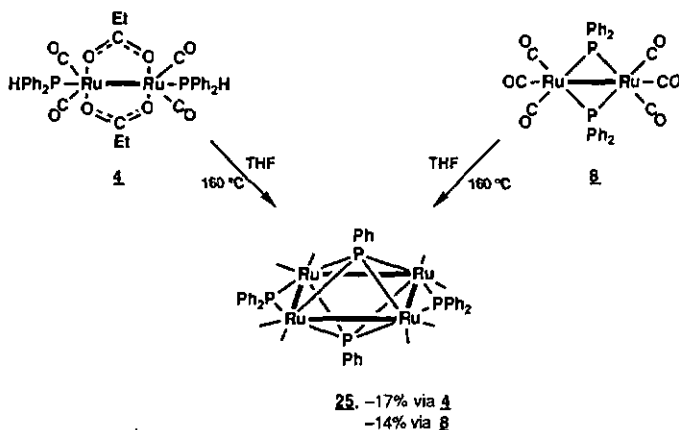
- The thermal or photochemical reaction between $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and a large excess (10 equivalents) of HPCy_2 in methanol yields the new complex $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (**23**):



- The analogous reaction with diphenylphosphine (5 equivalents) only yields the known complex $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PPh}_2\text{H})$ (**24**). Throughout the reaction, complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ are also formed. The $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ results very likely from the photochemical condensation of $\text{Ru}(\text{CO})_5$ (as soon as the autoclave is opened in daylight), as shown by the stoichiometry of the reaction:



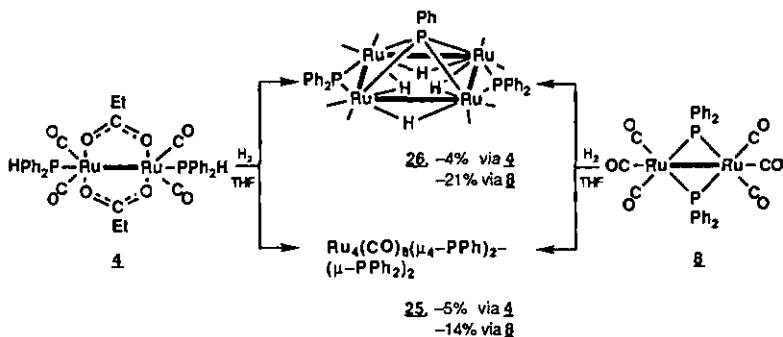
- The thermolysis in THF at 160°C of the dinuclear complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (**4**) or $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) yields invariably the tetranuclear complex $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**25**). This reaction consists of a condensation of two Ru_2P_2 units, leading to the formation of a Ru_4P_4 unit:



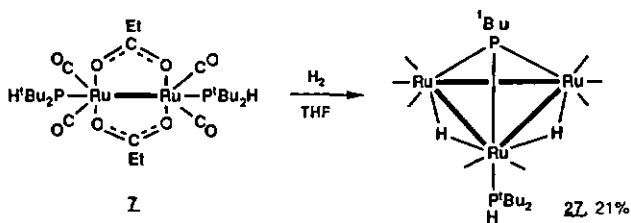
The remarkable chemical inertness of cluster **25** is above all due to the presence of two $\mu_4\text{-PR}$ caps that stabilize the tetranuclear framework: this cluster reacts indeed neither with a strong acid like concentrated H_2SO_4 , nor with a strong oxidizing agent like H_2O_2 (35%), at room temperature.

- The thermolysis in THF at 160°C of complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Et}$: **5**, $\text{R}=\text{tBu}$, $\text{R}'=\text{H}$: **7**) leads either to a quantitative degradation of the complex, which yields metallic ruthenium (complex **5**), or to the unreacted starting material (complex **7**). The thermolysis of **7** at 200° yields metallic ruthenium. In the case of complex **5** this phenomenon can be explained by the fact that its phosphorus-containing ligands do not contain any labile P-H bond and cannot therefore act as the precursors of bridging phosphido or capping phosphinidene ligands. In the case of complex **7** the non-reactivity at 160° is probably due to the important steric hindrance of the tertibutyl groups.

- The hydrogenation reaction of dinuclear complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{H})_2$ (**4**) or $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**8**) under forcing conditions (50 bar, 160°C) invariably leads to the clusters $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**25**) – already formed by a thermolytic process – and $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-PPh})(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (**26**):



- The hydrogenation reaction under forcing conditions (50 bar, 160°C) of complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**7**) provides the trinuclear $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H})$ (**27**) complex:



- The hydrogenation reaction (50 bar, 160°C) of complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2$ (**5**) only yields degradation products; as in the case of thermolysis the absence of reactive P–H bonds prevents the condensation of two Ru_2P_2 units.

Références

- 1 G. Süss-Fink, F. Neumann: "The Use of Transition-metal Clusters in Organic Synthesis", in F.R. Hartley (ed.): "The Chemistry of the Metal-carbon Bond", Wiley, Chichester, 1989, vol. 5, 231.
- 2 G. Süss-Fink, G. Meister, *Adv. Inorg. Chem.* 1993, 35, 41.
- 3 F.A. Colton, *Quart. Rev.* 1966, 20, 389.
- 4 J. Dewar, H.O. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* 1905, A76, 558.
- 5 C.W. Wei, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 91, 1351.
- 6 P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1968, 2, 31.
- 7 J. Lewis, B.F.G. Johnson, *Gazz. Chim. Ital.* 1979, 109, 271.
- 8 A.J. Deeming, "Some Reactions of Metal Clusters", in "Transition Metal Clusters", B.F.G. Johnson ed., Wiley, Chichester, 1980, p. 391.
- 9 J. Lewis, B.F.G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* 1975, 44, 43.
- 10 R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Engl.* 1975, 11, 225.
- 11 E.L. Muefferties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1975, 84, 959.
- 12 E.L. Muefferties, *Science*, 1977, 196, 839.
- 13 G. Bruno, S. LoSchlavo, E. Rotondo, P. Piraino, F. Faraone, *Organometallics* 1987, 6, 2502.
- 14 R.T. Carlin, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3433.
- 15 R.A. Walton, P.E. Fanwick, S.M. Esjornson, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, 162, 165 (et réf. citées).
- 16 T.L. Brown, H.E. LeMay, Jr., "Chemistry: the Central Science", Prentice-Hall ed., Englewood Cliffs, 1977, 641.
- 17 F.A. Colton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3d édition, Wiley-Interscience ed., New-York 1972, 682ff.
- 18 E.A.V. Ebsworth, J.H. Holloway, N.J. Pilkington, D.W.H. Rankin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1984, 8, 630.
- 19 T. Kruck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1967, 6, 53.
- 20 M.I. Bruce, G. Shaw, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 2094.
- 21 D.S. Bohle, M. Phil. Thesis, University of Auckland, 1984.
- 22 J.D. Atwood, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3380.
- 23 A.H. Cowley, N.C. Norman, S.J. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5007.
- 24 A. Marinetti, F.J. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4484.
- 25 C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 1977, 77, 313.
- 26 W. Levason, C.A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 363.
- 27 G. Huttner, H.P. Muller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1975, 14, 705.
- 28 J.C. Burt, G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 1385.
- 29 F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 1979, 204, C10.
- 30 K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 1981, 209, 85.
- 31 R. Maisch, M. Barth, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 1984, 260, C35.
- 32 R.T. Baker, J.F. Whitney, S.S. Wrelford, *Organometallics* 1983, 2, 1049.
- 33 R.T. Baker, P.J. Krusic, T.H. Tulip, J.C. Calabrese, S.S. Wrelford, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6763.
- 34 R.J. Haines, C.R. Nofte, *J. Organomet. Chem.* 1972, 36, 163.
- 35 J.L. Vidal, W.E. Walker, R.L. Pruett, R.C. Schoening, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 129.
- 36 S.A. McLaughlin, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1409.
- 37 G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 1982, 115, 2044.
- 38 H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 976.
- 39 W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch.* 1957, 12, 178.
- 40 W. Hieber, G. Wagner, *ibid.* 1958, 13, 339.
- 41 B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* 1974, 67, C75.
- 42 K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1960, 305, 15.
- 43 R.G. Hayter, *Nature* 1962, 193, 872.
- 44 R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 3046.
- 45 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.* 1963, 2, 1031.
- 46 R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3120.
- 47 R.G. Hayter, F.S. Humiec, *Inorg. Chem.* 1963, 2, 306.

- 48 R.G. Hayler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 823.
49 J. Chatt, D.A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1005.
50 J. Chatt, D.T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2713.
51 G.L. Simon, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175.
52 R.C. Ryan, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6904.
53 J.P. Collman, R.K. Rothrock, R.G. Finke, E.G. Moore, F. Rose-Munch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 146.
54 G. Huttner, K. Natarajan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1982**, *91*, 507.
55 R.P. Rosen, G.L. Geoffroy, C. Bueno, M.R. Churchill, R.B. Ortega, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 89.
56 R. Regragui, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **1984**, *3*, 1020.
57 V.D. Patel, A.A. Cherkas, D. Nucciarone, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics* **1985**, *4*, 1792.
58 L.M. Bullock, J.S. Field, R.J. Haines, E. Minshall, M.H. Moore, F. Mulla, D.N. Smit, L.M. Steer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 429.
59 J.S. Field, R.J. Haines, F. Mulla, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 227.
60 M.R. Adams, Dissertation, The Ohio State University, 1990; tiré de *Diss. Abstr. Int.* **1991**, *8 51*, 3370.
61 Zhongli He, N. Lugan, D. Neibecker, R. Mathieu, J.-J. Bonnet, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 247.
62 D.T. Thompson, B.E. Job, R.A.N. McLean, *Chem. Commun.* **1966**, 895.
63 A.J. Carty, G.N. Mott, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2926.
64 A.J. Carty, S.A. McLaughlin, D. Nucciarone, in "Phosphorus-31 NMR in Stereochemical Analysis", VCH ed., **1987**, p. 559, réf. 38.
65 A.J. Carty, S.A. McLaughlin, D. Nucciarone, *ibid.*, réf. 48.
66 M. Brockhaus, F. Sludacher, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3716.
67 L. Chen, D.J. Kocunz, D.W. Meek, *Organometallics* **1985**, *4*, 598.
68 B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C47.
69 A.J. Carty, S.A. McLaughlin, D. Nucciarone, in "Phosphorus-31 NMR in Stereochemical Analysis", VCH ed., **1987**, réf. 112.
70 R.A. Jones, A.L. Stuart, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 874.
71 R.G. Hayler, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 711.
72 A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 163.
73 D. Belletti, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 703.
74 R.E. Dessy, A.L. Rheingold, G.D. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 746.
75 M. Cooke, M. Green, D. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1507.
76 D. Seytenh, T.G. Wood, J.P. Fackler Jr., A.M. Mazong, *Organometallics* **1984**, *3*, 1121.
77 A.J. Carty, N.J. Taylor, P.H. Dixneuf, R. Regragui, *Organometallics* **1984**, *3*, 814.
78 Y.F. Yu, J. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4826.
79 G.L. Geoffroy, M.J. Green, P.M. Shulman, A.L. Rheingold, W.C. Fultz, *Organometallics* **1984**, *3*, 782.
80 E.P. Kyba, R.E. Davis, C. Clubb, S.T. Liu, H.O.A. Palacias, J.S. McKennis, *Organometallics* **1986**, *5*, 869.
81 H. Schurmann, J. Opitz, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 253.
82 M. Rotem, Y. Shvo, I. Goldberg, U. Schmueller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1759.
83 R.W. Mitchell, J.D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3224.
84 R.W. Mitchell, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 846.
85 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, G. Garlen, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2761.
86 M. Rotem, I. Goldberg, Y. Shvo, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*, L27.
87 M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 207.
88 P. Frediani, M. Bianchi, A. Salvini, F. Piacenti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3663.
89 M. Rotem, I. Goldberg, U. Schmueller, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 185.
90 G. Süß-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann, A. Veit, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 263.
91 M. Bianchi, G. Menchi, F. Francalanci, F. Piacenti, U. Matteoli, P. Frediani, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 109.
92 M. Spohn, T. Vogt, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1373.

- 93 H. Schumann, J. Opitz, *Chem. Ber.* 1980, 113, 989.
- 94 M. Bianchi, U. Matteoli, P. Frediani, F. Piacenti, M. Nardelli, G. Pelizzi, *Chim. Ind. (Milan)*, 1981, 63, 475.
- 95 A.J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985, 2321.
- 96 F. Naumann, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* 1989, 367, 175.
- 97 T.A. Bright, R.A. Jones, C.M. Nunn, *J. Coord. Chem.* 1988, 18, 361.
- 98 M. Spohn, J. Strähle, W. Hiller, *Z. Naturforsch.* 1986, 41b, 541.
- 99 R.K. Harris, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 701.
- 100 A. Pidcock, *Chem. Commun.* 1968, 92.
- 101 R.G. Goodfellow, *Chem. Commun.* 1968, 114.
- 102 J.P. Fackler, Jr., J.A. Fetchin, J. Mayhew, W.C. Seidel, T.J. Swift, M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1941.
- 103 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, 3. Auflage, Stuttgart, 1992, 165ff.
- 104 B. Jaun, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, communication personnelle, 1993.
- 105 W.E. Bleck, Dissertation, Universität Köln, 1983.
- 106 W. von Philipsborn, Universität Zürich, communication personnelle, 1994.
- 107 Bruker, "PANIC" (Parameter Adjustment in NMR by Iteration Calculation), iterative program, version 85.05.01, 1985.
- 108 H.-C. Böttcher, résultats non-publiés, Universität Halle-Wittenberg, 1992.
- 109 A.J. Deeming, S. Doherty, M.W. Day, K.I. Hardcastle, H. Minassian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 1273.
- 110 B.E. Mann, "13C-NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds", *Adv. Organomet. Chem.* 1974, 12, 135.
- 111 F. Iwasaki, M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor, P.J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* 1981, 213, 185.
- 112 J.A. Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, V. Riera, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 371.
- 113 J.S. Field, R.J. Haines, M.H. Moore, D.N. Smil, L.M. Steer, *S.-Afr. Tydskr. Chem.* 1984, 37, 138.
- 114 H. Jungbluth, Dissertation, RWTH Aachen, 1990.
- 115 A.M. Arif, T.A. Bright, R.A. Jones, C.M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6894.
- 118 A. Béguin, M.C. Dai, G. Laurency, G. Rheinwald, R. Roulet, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, R. Tabacchi, *Magn. Reson. Chem.* 1995, à paraître.
- 117 L. Zsolnai, H. Pritzkow, "ZORTEP", Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, 1994.
- 118 K. Stellan, "Model", University of Montreal (Canada), 1988.
- 119 G.W. Buchanan, C. Benezra, *Can. J. Chem.* 1976, 54, 231.
- 120 G.W. Buchanan, J.H. Bowen, *Can. J. Chem.* 1977, 55, 604.
- 121 G.W. Buchanan, F.G. Morin, *Can. J. Chem.* 1980, 58, 530.
- 122 P.W. Anderson, *J. Phys. Soc. Jpn* 1954, 9, 316.
- 123 R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn* 1954, 9, 935.
- 124 R.A. Sack, *Mol. Phys.* 1958, 1, 163.
- 125 G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1304.
- 126 D.S. Stephenson, G. Binsch, *J. Magn. Res.* 1978, 32, 145.
- 127 J. Sandström, "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press, London, 1982, 18.
- 128 H. Friebolin, W. Faisst, H.G. Schmid, S. Kabuss, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1317.
- 129 B. Walther, H. Hartung, J. Reinhold, P.G. Jones, C. Mealli, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, A. Krug, A. Möckel, *Organometallics* 1992, 11, 1542.
- 130 G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone, E.W. Abel, "Comprehensive Organometallic Chemistry, The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1982, vol. 4, 300.
- 131 H.-C. Böttcher, Universität Halle-Wittenberg, communication personnelle, 1994.
- 132 G. Hogarth, M.H. Lavender, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 143.
- 133 "DNMR5, Quantum Chemistry Program Exchange", Program No. 365, Indiana University, USA, 1978.
- 134 W.T. Osterloh, Ph. D. Thesis, University of Texas, Austin, TX, 1982; *Diss. Abstr. Int., B.* 1982

- 135 J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1428.
- 136 P. Kalck, M. Siani, J. Jenck, B. Peyrille, Y. Peres, *J. Mol. Catal.* 1991, 67, 19.
- 137 A.J. Carty, S.A. McLaughlin, D. Nucciarone, in "Phosphorus-31 NMR in Stereochemical Analysis", VCH ed., 1987, 559ff.
- 138 D.E. Fogg, N.J. Taylor, A. Meyer, A.J. Carty, *Organometallics* 1987, 6, 2252.
- 139 D.W.J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* 1961, 5486.
- 140 D.E. Berry, K.A. Beveridge, J. Browning, G.W. Bustnell, K.R. Dixon, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 1903.
- 141 R.T. Paine, E.N. Duester, D.C. Moody, *Organometallics* 1982, 1, 1097.
- 142 A. Béguin, H.-C. Böttcher, M.C. Dai, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, B. Walther, *Chimia* 1993, 47, 192.
- 143 E. Keller, "SCHAKAL 88B, A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models", Universität Freiburg, Germany, 1988.
- 144 R.M. Laine, R.G. Rinker, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 252.
- 145 C.H. Cheng, D.E. Hendersen, R.J. Heisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2791.
- 146 H. Kang, C. Mauldin, T. Cole, W. Siegler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8323.
- 147 P.C. Ford, *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 31 et réf. cit.
- 148 P. Kalck, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, communication personnelle, 1994.
- 149 G. Natta, *Scientific American* 1961, 205, 33. (et réf. citées).
- 150 K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.* 1968, 6, 1 (et réf. citées).
- 151 P. Cossee, *J. Catal.* 1964, 3, 80.
- 152 E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* 1964, 3, 99.
- 153 J. Knight, M.J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1022.
- 154 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, G. Süß, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 1356.
- 155 D.H. Gibson, F.U. Ahmed, K.R. Phillips, *J. Organomet. Chem.* 1981, 218, 325.
- 156 J.C. Bricker, C.C. Nagel, S.G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1444.
- 157 J.B. Keister, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 214.
- 158 C. Ungermann, V. Landis, S.A. Moya, H. Cohen, H. Walter, R.G. Pearson, R.G. Rinker, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5922.
- 159 C.R. Eady, P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M. McPartlin, W.J.H. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 383.
- 160 G. Süß-Fink, *Inorg. Synth.*, vol. XXIV, 168.
- 161 M.I. Bruce, J.G. Matisons, R.C. Wallis, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 2365.
- 162 J.A. Cabeza, C. Landazuri, L.A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.* 1987, 322, C16.
- 163 G. Süß-Fink, Habilitationsschrift, Universität Bayreuth, 1983.
- 164 A. Béguin, H.-C. Böttcher, G. Süß-Fink, B. Walther, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 2133.
- 165 G. Gremaud, H. Jungbluth, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* 1990, 388, 351.
- 166 E.J. Ditzel, M.P. Gómez-Sal, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1987, 1623.
- 167 A.J. Deeming, P.J. Manning, I.P. Rothwell, M.B. Hursthouse, N.P.C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 2039.
- 168 S.R. Hodge, B.F. G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1987, 931.
- 169 R.D. Adams, J.E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2561.
- 170 A.J. Carty, S.A. McLaughlin, N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 476.
- 171 C.K. Johnson, "ORTEP-II, Report 5138", Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- 172 R.L. Pruett, J.A. Smith, *J. Org. Chem.* 1969, 34, 327.
- 173 M. Castiglioni, R. Giordano, E. Sappa, *J. Organomet. Chem.* 1988, 342, 111.
- 174 G. Süß-Fink, G. Schmidt, *J. Mol. Catal.* 1987, 42, 361.
- 175 G. Süß-Fink, G. Herrmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 735.
- 176 B. Cornils, in "New Syntheses with Carbon Monoxide", J. Falbe ed., Springer Verlag, Berlin, 1980, vol. 11, p. 1.

- 177 H. Jungbluth, G. Süß-Fink, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* 1989, 8, 925.
- 178 H.M. Colquhoun, D.J. Thompson, M.V. Twigg, "Carbonylation, Direct Synthesis of Carbonyl Compounds", Plenum Press ed., New York, 1991, p. 45.
- 179 G.L. Geoffroy, S. Rosenberg, P. Shuiman, R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1519.
- 180 Y.F. Yu, J. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 653.
- 181 K. Henrick, K. Iggo, M.J. Mays, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 209.
- 182 R. Bender, P. Braunstein, P. Lemoine, *Organometallics* 1984, 3, 381.
- 183 M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1983, 116, 2311.
- 184 P.E. Kreter, D.W. Meek, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 319.
- 185 R.J. Haines, N.D.C.T. Steen, R.B. English, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 587.
- 186 R.A. Jones, T.C. Wright, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* 1983, 2, 470.
- 187 B. Elingel, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 1983, 252, C47.
- 188 E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1981, 114, 1124.
- 189 H.-C. Böttcher, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* 1994, sous presse.
- 190 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2953.
- 191 C.A. Tolman, *ibid.*, 2956.
- 192 D.A. Young, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2049.
- 193 J.C. Burt, R. Boese, G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 1387.
- 194 R.D. Adams, *Polyhedron* 1985, 4, 2003.
- 195 R.D. Adams, Z. Dawoodi, D.F. Foust, B.E. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 831.
- 186 R.D. Adams, Z. Dawoodi, D.F. Foust, *Organometallics* 1982, 1, 411.
- 197 R.D. Adams, I.T. Horvath, Li-Wu Yang, *ibid.*, 1533.
- 198 R.D. Adams, D.F. Foust, B.E. Segmüller, *Organometallics* 1983, 2, 308.
- 199 R.D. Adams, D.F. Foust, *ibid.* 323.
- 200 H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 1983, 22, 169.
- 201 R.D. Adams, in "The Chemistry of Metal Cluster Complexes": D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams ed., VCH, New York, 1990, chap. 3.
- 202 U. Bodensieck, L. Hoferkamp, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 127.
- 203 U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. Kristallogr.* 1991, 194, 140.
- 204 J.S. Field, R.J. Haines, D.N. Smii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1988, 1315.
- 205 A. Béguin, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *Helv. Chim. Acta* 1994, 77, 525.
- 206 F. Iwasaki, M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor, P.J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* 1981, 213, 185.
- 207 M.J. Mays, P.L. Taylor, K. Henrick, *Acta Cryst.* 1982, B38, 2261.
- 208 M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor, K. Henrick, *J. Organomet. Chem.* 1982, 224, C45.
- 209 P. Frediani, M. Bianchi, A. Salvini, F. Piacenti, S. Ianelli, M. Nardelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, 1705.
- 210 S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* 1969, 4, 1.
- 211 E. Stahl, "Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch", 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1969.
- 212 Merck, *Mitteilungen zur Dünnschichtchromatographie*, 1985.
- 213 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3e édition, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- 214 M.I. Bruce, C.M. Jensen, N.L. Jones, *Inorg. Synth.* 1989, 25, 259.
- 215 H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* 1966, 99, 1134.
- 216 H. Goetz, S. Domin, *Am. Chem.* 1926, 449, 213.
- 217 G.M. Sheldrick, "SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination", University of Göttingen, German Federal Republic, 1986.
- 218 G.M. Sheldrick, "SHELXL-93", *J. Appl. Cryst.* 1993, sous presse.
- 219 E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Chartand, F.L. Lee, P.S. White, "NRCVAX", *J. Appl. Cryst.* 1989, 22, 384.
- 220 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 1356.

**15. Annexe. Données et paramètres
cristallographiques des complexes 10, 16, 22 et 26.**

Les données et paramètres cristallographiques figurent *in extenso* aux pages suivantes.

Complexe	1 0	1 6
Formule développée	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)_2$	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)\text{-}[\mu\text{-P(O)Cy}_2]$
Formule brute	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ru}_2$
Masse molaire [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	764.77	780.77
Forme du cristal	bloc rectangulaire	bloc rectangulaire
Couleur du cristal	vert pâle	jaune pâle
Température [K]	293(2)	293(2)
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique
Groupe spatial	P2 1/c	Pbca
a [Å]	9.674(1)	12.304(2)
b [Å]	20.276(2)	18.015(1)
c [Å]	17.042(1)	29.983(4)
α [°]	90	90
β [°]	90.11(1)	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	3342.8(5)	6645.9
Z	4	8
ρ (calculé) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.520	1.561
μ [mm^{-1}]	1.04	0.55
Dimensions du cristal [mm]	0.65 x 0.23 x 0.14	0.49 x 0.49 x 0.11
2 θ (max) [°]	55	50
Mode de balayage	ω/θ	ω/θ
Nombre de réflexions mesurées	7688	5487
Nombre de réflexions indépendantes	7688	3164
x dans ($I_{\text{net}} \geq x \cdot I_{\text{net}}$)	2	2.5
Nombre de réfl. utilisées avec ($I_{\text{net}} \geq x \cdot I_{\text{net}}$)	7677	2799
Correction d'absorption	aucune	aucune
Paramètres raffinés	358	370
k	–	0.002
R_F	0.064	0.066
R_w	0.108	0.089
GoF	1.09	1.64
Rapport (shift/ σ) maximum	–0.002	0.005
Densité électronique résiduelle min. [$\text{e}\text{Å}^{-3}$]	–0.518	–1.43
Densité électronique résiduelle max. [$\text{e}\text{Å}^{-3}$]	0.633	1.82

Complexe	2 2	2 6
Formule développée	$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{-}$ $(\mu\text{-OH})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	$\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4\text{-}$ $(\mu_4\text{-PPH})(\mu\text{-PPH}_2)_2$
Formule brute	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{15}\text{P}_2\text{Ru}_3$	$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{P}_3\text{Ru}_4$
Masse molaire [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	793.46	1110.85
Forme du cristal	bloc rectangulaire	cube
Couleur du cristal	orange	rouge
Température [K]	293(2)	173(2)
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe spatial	P2 1/n	A 2/n
a [Å]	14.635(2)	12.901(2)
b [Å]	10.512(1)	24.320(3)
c [Å]	18.543(2)	14.215(2)
α [°]	90	90
β [°]	110.16(1)	94.72(1)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	2677.9(5)	4444.9(1)
Z	4	4
ρ (calculé) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.968	1.768
μ [mm^{-1}]	1.84	1.49
Dimensions du cristal [mm]	0.27 x 0.19 x 0.15	0.30 x 0.30 x 0.26
2 θ (max) [°]	50	50
Mode de balayage	ω/θ	$\omega/2\theta$
Nombre de réflexions mesurées	4718	4101
Nombre de réflexions indépendantes	4718	3914
x dans ($I_{\text{net}} \geq x \cdot I_{\text{net}}$)	2.5	2
Nombre de réfl. utilisées avec ($I_{\text{net}} \geq x \cdot I_{\text{net}}$)	2989	3903
Correction d'absorption	aucune	aucune
Paramètres raffinés	309	293
k	0.002	—
R_F	0.039	0.051
R_w	0.061	0.095
GoF	1.18	-0.19
Rapport (shift/ σ) maximum	0	0.011
Densité électronique résiduelle min. [$e \text{ \AA}^{-3}$]	-0.54	-0.680
Densité électronique résiduelle max. [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.99	0.827