

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

**Les complexes arène-ruthénium et les polyoxométallates : un  
lien entre la chimie organométallique et la chimie  
inorganique**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

**Eva Garcia Fidalgo**

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

Institut de Chimie de  
L'Université de Neuchâtel

Septembre 2001

# IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Les complexes arène-ruthénium et  
polyoxométallates : un lien entre la chimie  
organométallique et la chimie inorganique**

de Mme Eva Garcia Fidalgo

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

Mme A. Proust (Paris) et  
MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse) et T. Ward  
autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 17 octobre 2001

Le doyen:



F. Zwahlen

Le présent travail de thèse a été effectué sous la direction du Prof. Dr. Georg Süss-Fink entre octobre 1997 et octobre 2001 à l'Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Suisse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à

*Monsieur le Professeur Dr. Süss-Fink,*

mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche comme stagiaire Erasmus et pendant ma thèse, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoigné ainsi que pour ses nombreux encouragements dans les moments difficiles durant ces dernières années.

Je tiens à remercier *Madame le Professeur Dr. Anna Proust* de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris) et *Monsieur le Professeur Dr. Thomas Ward* de l'Université de Neuchâtel, pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à *Madame le Professeur Dr. Hèlen Stoeckli-Evans* et *Madame le Professeur Dr. Antonia Neels* pour leur disponibilité et leur travail afin de déterminer les structures de mes composés.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes anciens collègues de travail et particulièrement au Dr Sandrine Stanislas pour son amitié et le Dr Laurent Plasseraud avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant mon stage Erasmus ainsi qu'à mes collègues actuels, Christophe Thomas, Enrique Lozano Diz, Amel Cabort, Matthieu Fauré, Laura Gonzalez, Roger Mafua, Alexander Wolf, Dr. Frédéric Cherieux et Dr. Myriam Laly pour la bonne ambiance qui a régné

durant ces dernières années. Je voudrais remercier plus particulièrement le Dr. Myriam Laly pour son amitié, ses nombreux encouragements tant au niveau professionnel que personnel et pour son aide lors de la rédaction de ma thèse, ainsi qu'à Elena Fernandez pour son soutien et son amitié.

Je témoigne aussi ma gratitude à mon apprenti Christian Ragout, devenu laborantin en chimie en juin 2000, ainsi que les étudiants de 3<sup>ème</sup> année de chimie qui ont participé à ce travail.

Je remercie mes parents ainsi qu'à Alfonso, pour l'amour et le soutien qu'ils m'ont témoigné dans les « hauts » comme dans les « bas ».

Enfin, je remercie l'Etat de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui ont soutenu financièrement ce projet.

*A mes parents,  
à mes frères,  
à Alfonso*

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »

Albert Einstein (Physicien américain, Nobel de physique 1921)

Les complexes arène-ruthénium forment une famille de composés organométalliques très intéressante. Depuis une vingtaine d'années, l'étude de leurs structures, de leurs propriétés et surtout leur potentiel catalytique connaissent un essor considérable. La stabilité du fragment arène-ruthénium vis-à-vis de l'hydrolyse est une des caractéristiques la plus remarquable de ces complexes. Cette particularité favorise le développement de leur chimie ainsi que de leurs propriétés catalytiques en milieu aqueux, en gardant toujours l'unité arène sur le métal.

D'autre part, les polyoxométallates sont un type de composés inorganiques formés à partir de solutions de métaux de transition des colonnes 5 et 6 (V, Nb, Ta, Mo et W) dans leurs plus hauts états d'oxydation ( $d^0$ ,  $d^1$ ). La solubilité de ces molécules est souvent déterminée par la nature du contre-ion car les polyoxométallates sont de composés anioniques. Le choix d'un contre-ion approprié permet d'isoler ce type de molécules en milieu aqueux.

Les polyoxométallates organométalliques constituent un point de rencontre entre la chimie organométallique des complexes arène-ruthénium et la chimie inorganique des polyoxométallates. L'intérêt de synthétiser de tels composés est double : Premièrement ils constituent de véritables modèles moléculaires pour les catalyseurs hétérogènes et c'est pourquoi ils peuvent être comparés à des complexes organométalliques adsorbés sur des surfaces d'oxydes métalliques. Deuxièmement, au sein d'une même structure moléculaire, il est possible de rassembler des métaux de transition de basse et de haute valence ainsi que des ligands hydrophiles et hydrophobes. Ces combinaisons prédisposent l'emploi de ces molécules en catalyse homogène pour des réactions d'oxydation.

Le présent travail de thèse a pour but de démontrer que la stabilité du fragment arène-ruthénium et la nature du contre-ion des polyoxométallates permettent d'une part de développer leur chimie en milieux aqueux et d'autre part de lier deux types de chimie, organométallique et inorganique afin d'aboutir à un nouveau domaine, la chimie des polyoxométallates organométalliques. Des réactions en milieu organique seront également présentées.

---

# Sommaire

---

## 1 Introduction générale

- 1.1 Les complexes arène-ruthénium
- 1.2 Les polyoxométallates
- 1.3 Les polyoxométallates organométalliques
- 1.4 But et objectifs de la thèse
- 1.5 Références

## 2 Nouveaux complexes arène-ruthénium

- 2.1 Complexes arène-ruthénium dinucléaires contenant des ligands hydruure : résultats antérieurs
- 2.2 Synthèse des complexes  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})]$  (X = F, Cl, Br, I)
  - 2.2.1 Radiocristallographie de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$
  - 2.2.2 Caractérisation de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})]$  (X = F, Br, I)
- 2.3 Synthèse des complexes  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  (X = Cl, Br, I)
- 2.4 Complexes arène-ruthénium dinucléaires contenant des ligands hydroxo : résultats antérieurs
- 2.5 Synthèse des complexes  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (arène = benzène, *p*-cymène, durène, hexaméthylbenzène)
  - 2.5.1 Radiocristallographie de  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$
  - 2.5.2 Caractérisation de  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (arène = *p*-cymène, durène, hexaméthylbenzène)
- 2.6 Potentiel catalytique des complexes arène-ruthénium

- 2.6.1 Hydrogénation de dérivés benzéniques en milieu biphasique
- 2.6.2 Aminométhylation du propène en milieu aqueux
- 2.7 Modes opératoires
- 2.8 Références
- 2.9 Données cristallographiques

### 3 Nouveaux iso- et hétéropolyoxométallates

- 3.1 Etat actuel de la chimie des arsénomolybdates
- 3.2 Synthèse et réactivité de l'anion  $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$ 
  - 3.2.1 Caractérisation et structure de  $[\text{Hpy}]_6[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]$
  - 3.2.2 Synthèse, caractérisation et structure de  $[\text{Hpy}]_{10}[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]\{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}$   
 $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]$
  - 3.2.3 Réaction de  $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  : caractérisation et structure de  $[\text{NBu}_4]_3[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$
  - 3.2.4 Réaction de  $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  avec  $\text{NaAsO}_2$  : caractérisation et structure de  $[\text{NBu}_4]_2[\text{As}^{\text{III}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{20}(\text{OCH}_3)]$
- 3.3 L'hétéropolymolybdate(V) :  $[\text{NH}_4]_3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{2.25}][\text{As}^{\text{III}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2]$
- 3.4 Les isomolybdates : résultats antérieurs
- 3.5 Synthèse et caractérisation de l'isopolyanion  $[\text{Hpy}]_5[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})]$
- 3.6 Les arsénovanadates : une chimie en expansion
- 3.7  $\text{V}_{16}\text{O}_{56}(\text{AsPh})_8(\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2)_4$  : un « moulin à eau » original
- 3.8 Conclusion
- 3.9 Modes opératoires
- 3.10 Références
- 3.11 Données cristallographiques

## **4 Nouveaux polyoxométallates arène-ruthénium**

- 4.1 Etat actuel de la chimie des polyoxométallates organométalliques
- 4.2 Les polyoxométallates organométalliques : Préparation et caractérisation
- 4.3  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  : un triple cube surprenant
- 4.4 Synthèse, caractérisation et structure de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$
- 4.5 Synthèse et caractérisation de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$
- 4.6 Synthèse et caractérisation de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  et de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$
- 4.7 Conclusion
- 4.8 Modes opératoires
- 4.9 Références
- 4.10 Données cristallographiques

## **5 Résumé**

## **6 Summary**

## **7 Resumen**

## 1.1 Les complexes arène-ruthénium

Les complexes arène-ruthénium ont été très étudiés ces derniers vingt cinq ans en raison de leurs structures, de leurs propriétés intéressantes et surtout de leur potentiel catalytique surprenant [1]. Ils présentent une importante réactivité tant au niveau du métal que du ligand arène, ce qui fait qu'ils sont très fréquemment utilisés comme précurseurs de nombreux composés. La première synthèse d'un complexe arène-ruthénium date de 1960. *Winkhaus* et *Singer* isolèrent un produit brun insoluble, de formule empirique  $[(C_6H_6)RuCl_2]$ , à partir de la réaction entre le  $RuCl_3$  hydraté et le cyclohexadiène dans l'éthanol (Fig. 1.1). Ce composé fut tout d'abord présenté comme un polymère contenant des fragments  $Ru^{II}(\text{benzène})$  reliés par des ligands chlorure en pont [2].

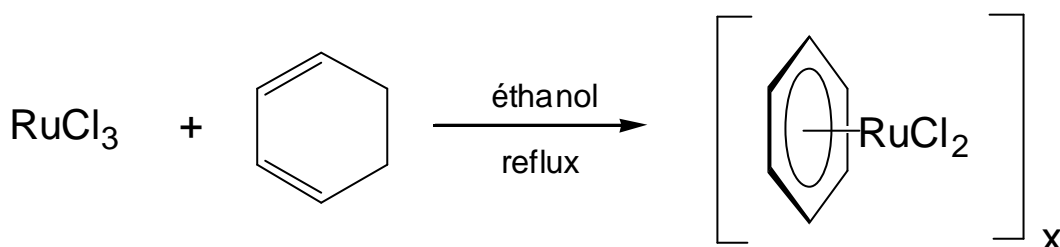
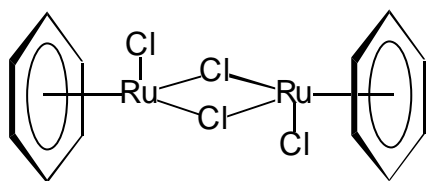
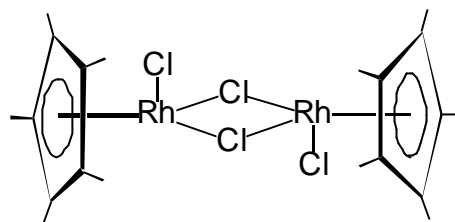


Fig. 1.1 :  $\mu$ -Dichloro- $\pi$ -benzène-ruthénium(II)

La structure de ce composé fut révisée quelques années plus tard par *Bennett* [3] qui suggéra que le complexe présentait une structure dimère  $[(\eta^6-C_6H_6RuCl_2)_2]$  par analogie avec les spectres IR des complexes dimères  $[(C_5H_5)MCl_2]_2$  (M : Rh, Ir) découverts par *Maitlis* [4]. Ainsi, la structure est décrite comme l'union par de ligands chlorures en pont entre deux unités  $(C_6H_6)RuCl$ . Le ligand benzène est considéré comme un ligand à six électrons lié à l'atome de ruthénium de façon  $\eta^6$ .



Bennett (1974)



Maitlis (1969)

En utilisant la méthode décrite par *Winkhaus* et *Singer*, plusieurs complexes de type  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$  (arène :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$ , 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ,  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr}$ ) ont été synthétisés par chauffage à reflux d'une solution éthanolique de trichlorure de ruthénium(III) hydraté en présence du cyclohexa-1,3-diène correspondant [2]. Dans le cas des analogues contenant l'hexaméthylbenzène ou le durène, les synthèses sont réalisées à partir du dérivé  $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuCl}_2]_2$  par simple substitution des arènes [5, 6] (Schéma 1.1)

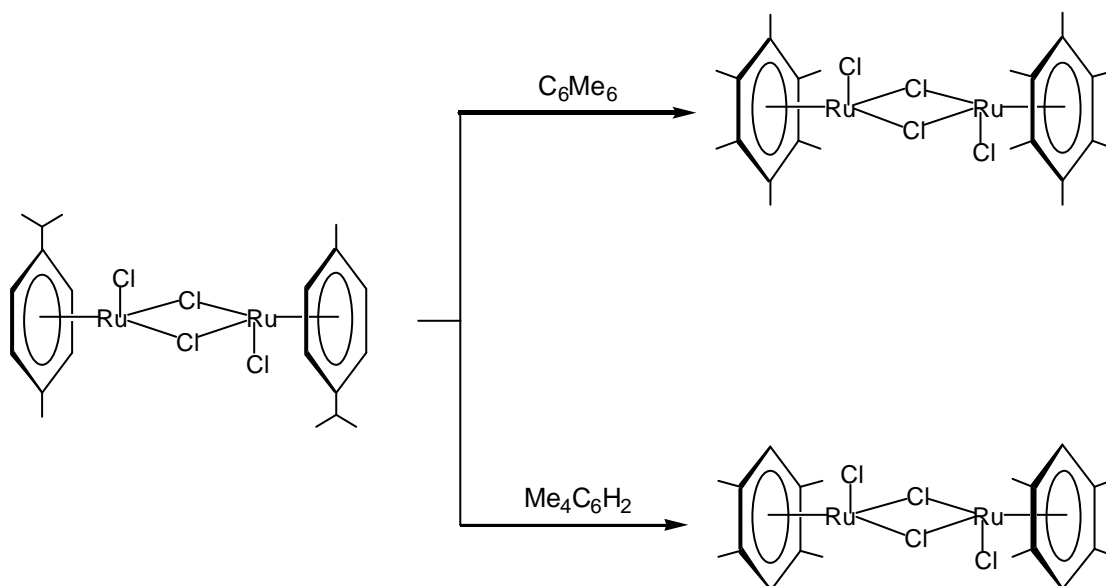


Schéma 1.1 : Synthèse des complexes de type  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$  (arène :  $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$  et  $\text{C}_6\text{Me}_6$ )

L'utilisation de diènes tels que l'éthyl-1,4-cyclohexadiène-3-carboxylate, le 1-méthoxycyclohexa-1,4-diène permet d'accéder à des complexes dont le ligand arène est fonctionnalisé [7] (Schéma 1.2).

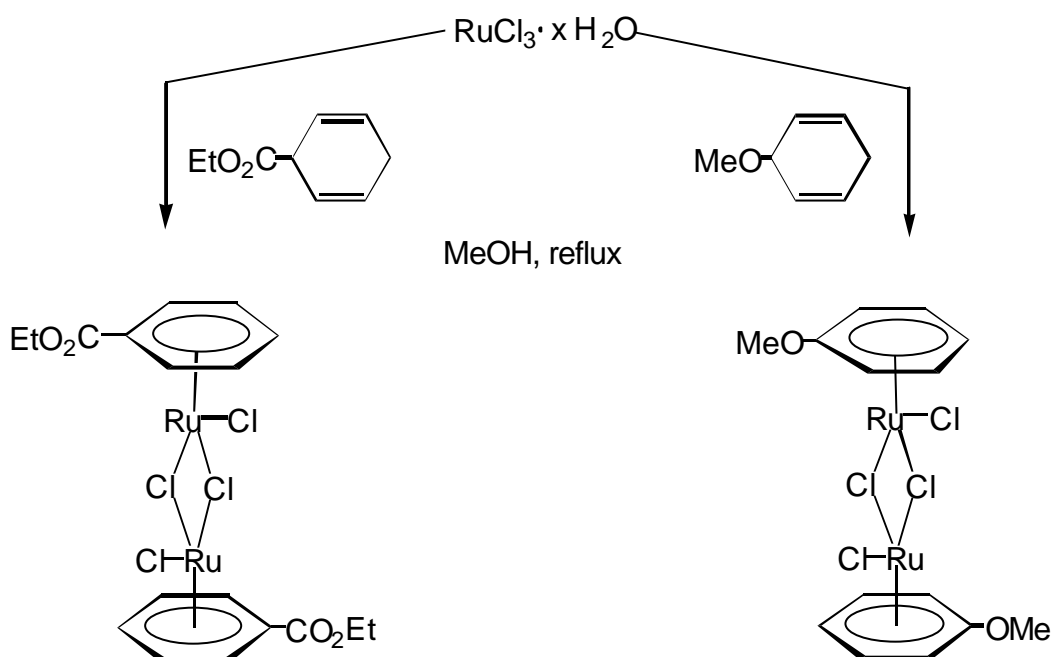


Schéma 1.2 : Synthèse des complexes de type  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$  (arène :  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{Et})$  et  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OMe})$ )

L'un des aspects originaux de la réactivité des complexes arène-ruthénium est leur comportement en solution aqueuse. La mise en évidence du premier aqua-complexe de ruthénium benzénique remonte aux années 70 [2] mais ce n'est qu'en 1988 que *Ludi* a réussi à isoler les aqua-complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  sous forme de sel de tosylate [8]. La structure de type « tabouret » du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  sous forme de sel de sulfate a pu être observée après une analyse radiocristallographique d'un cristal (Fig. 1.2).

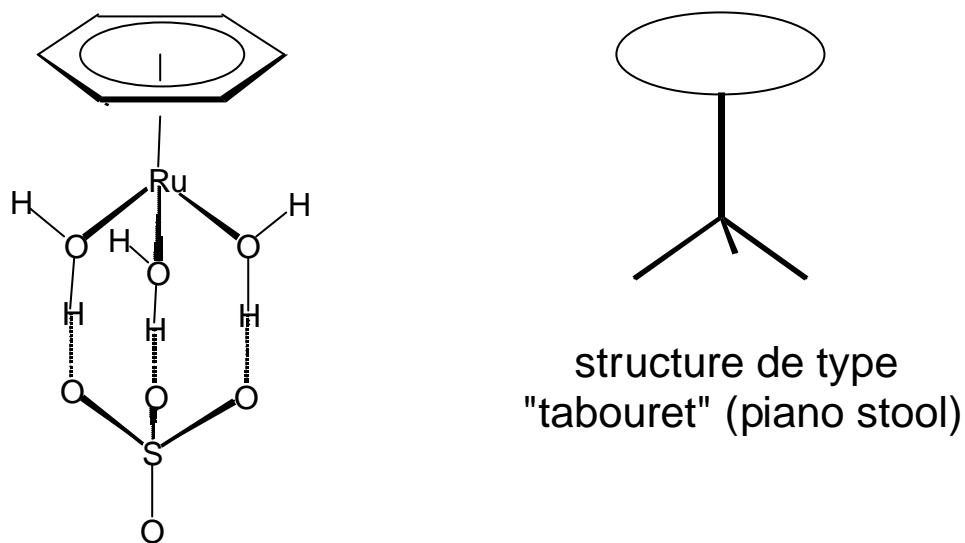


Fig. 1.2 : Structure du sel  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$

En solution aqueuse, les complexes dinucléaires  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  subissent une hydrolyse pour donner naissance à un mélange d'espèces mononucléaires  $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$  en équilibre l'une avec les autres [9] (Schéma 1.3).

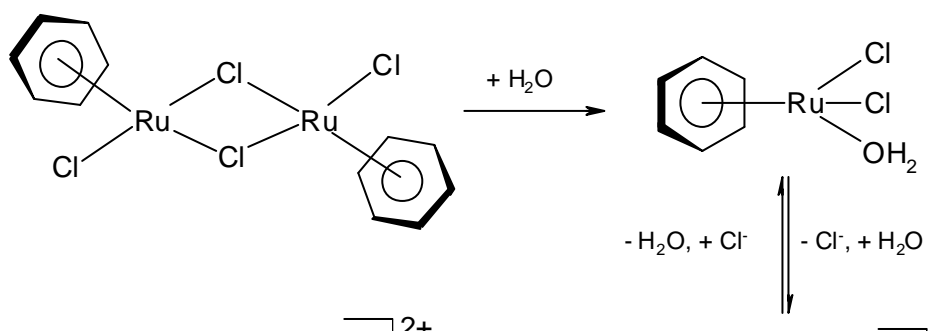
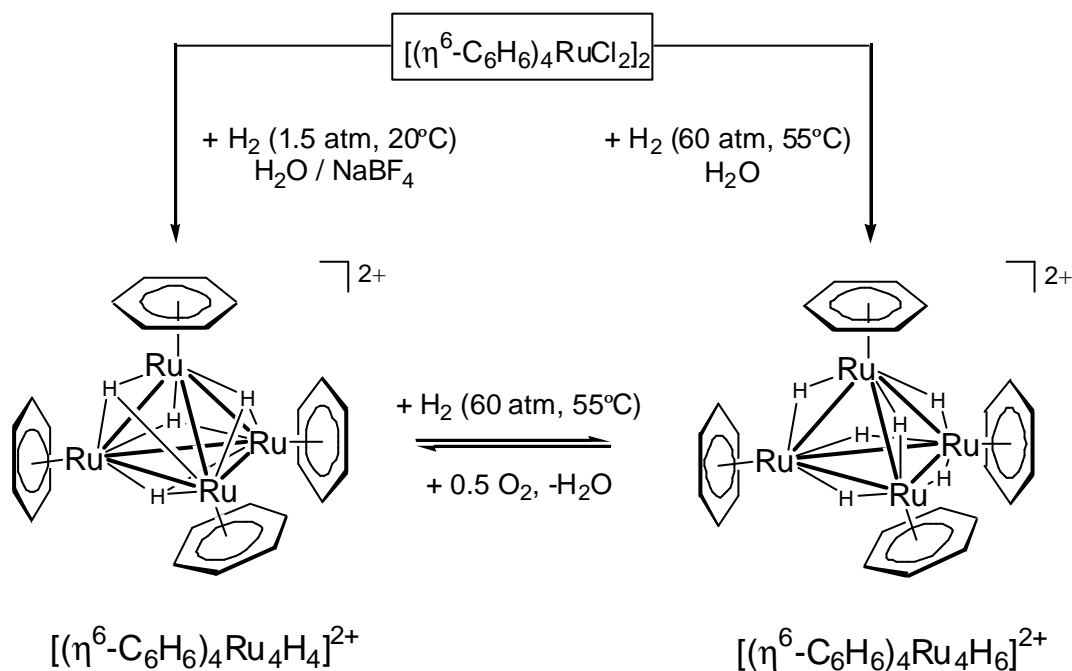


Schéma 1.3 : Hydrolyse du bis(benzène)tétrachloro diruthénium(II)

L'équipe du Professeur *Süss-Fink* a étudié le comportement de ces fragments  $(\eta^6\text{-arène})\text{ruthénium}$  vis-à-vis de l'hydrogène, en solution aqueuse [10] (Schéma 1.4). La réaction du mélange d'hydrolyse avec de l'hydrogène moléculaire (1,5 atm, 20°C) permet d'obtenir le cluster tétrahydure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  [10] qui possède une structure analogue à celle des cations  $[(\eta^6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  [11] et  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Rh}_4\text{H}_4]^{2+}$  [12] synthétisés par *Maitlis*. Sous des conditions plus fortes (60 atm, 55°C) la réaction évolue vers la formation du cluster hexahydure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ . Ce cluster peut réagir avec des traces d'oxygène pour former le cluster tétrahydure.

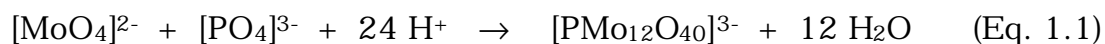
Schéma 1.4 : Formation des clusters tétranucléaires arène-ruthénium par hydrogénation du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  en solution aqueuse.

*Süss-Fink et al.* ont mis en évidence le potentiel catalytique des espèces cationiques aqua-solubles  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  pour la transformation de l'acide fumarique en acide succinique [10]. Ensuite, ils ont étudié l'utilisation du cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques sous des conditions basiques [13]. Le mécanisme d'hydrogénation proposé par *Süss-Fink et al.* suggère la formation de plusieurs espèces métalliques, mais seulement les espèces  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  ont été détectées par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ . L'hydrogénation des dérivés benzéniques en employant  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  comme catalyseur s'est avérée relativement peu sélective.

## 1.2 Les polyoxométallates

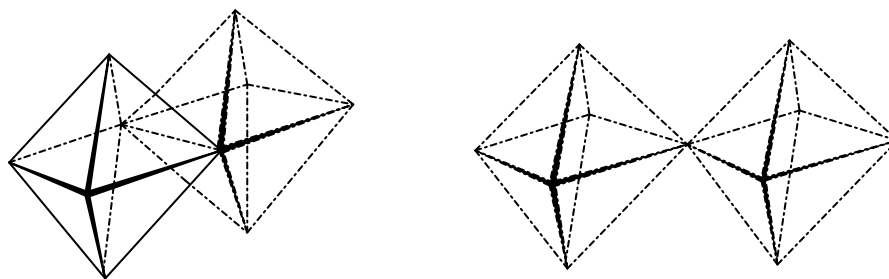
Le premier polyoxométallate connu dans l'histoire, date du XIXème siècle [14]. En 1826, *Berzelius* découvrit dodecamolybdophosphate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (Eq. 1.1) qui montra déjà des applications très intéressantes en chimie analytique [15]. En 1862, l'acide tungstosilicique et les sels correspondants furent aussi reconnus pour leurs propriétés intéressantes et leurs applications en chimie analytique [16]. Depuis ces découvertes, la chimie des polyoxoanions s'est largement développée. Ces composés présentent des structures et des caractéristiques très remarquables qui leur permettent d'être l'objet de nombreuses études. *Day et Kemplerer* [17], ainsi que *Chen et Zubieta* [18], *Isobe et Pope* [19] ont orienté leurs travaux vers l'étude de leurs propriétés structurales. Leur nomenclature chimique a fait l'objet d'étude menée par *Jeannin* [20] alors que *Papaconstantinou* [21], *Yamase* [22] et *Hill et Mc Cartha* [23] se sont penchés sur leurs applications photochimiques et

photocatalytique. Dernièrement certains auteurs tels que *Müller* et *Pope* ont obtenu des structures spectaculaires, créant ainsi un nouveau champ d'investigation : la chimie supramoléculaire des polyoxométallates [24].

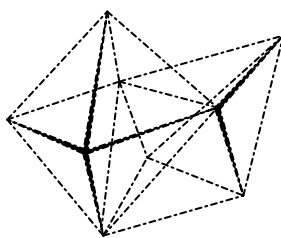


Les polyoxométallates sont synthétisés et isolés à partir de solutions aqueuses et non-aqueuses. Les oxoanions des métaux de transition tels que  $[\text{MO}_4]^{2-}$  (M : Mo, W) ont tendance à se polycondenser en milieu acide pour former des clusters anioniques métal-oxygène communément appelés *polyoxoanions* ou *polyoxométallates* [25]. Le V, Nb, Ta et U possèdent aussi cette caractéristique mais leur chimie reste encore peu approfondie.

Les polyoxométallates [Mo(VI), W(VI)] sont formés principalement par des fragments présentant des géométries octaédriques ( $\text{MO}_6$ ) mais on peut également observer de géométries pyramidales ( $\text{MO}_5$ ) et tétraédriques ( $\text{MO}_4$ ). Les plus communes sont celles qui contiennent un groupe oxo terminal et cinq groupes oxo en pont (octaèdre de type I), et ceux qui contiennent deux groupes oxo terminaux et quatre groupes oxo en pont (octaèdre de type II) [26]. Les structures tridimensionnelles des polyoxométallates sont décrites dans la plupart des cas comme un assemblage compact d'octaèdres ( $\text{MO}_6$ ) partageant soit des sommets (un group  $\mu_2$ -oxo en pont), soient des arêtes (deux groupes  $\mu_2$ -oxo en pont) soit, plus rarement, une face (trois groupes  $\mu_3$ -oxo en pont).

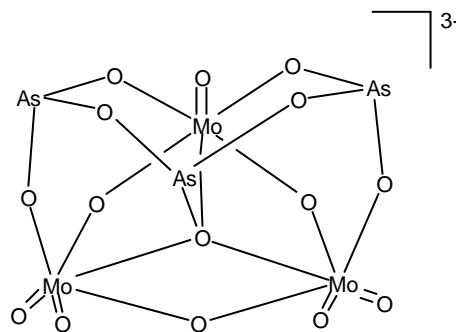
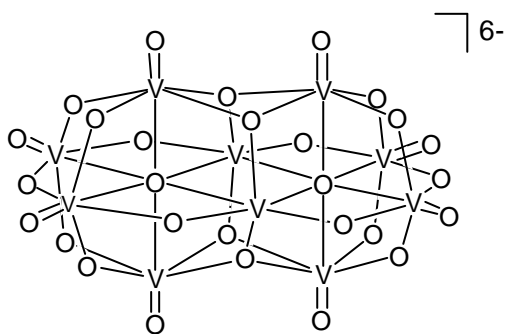


Octaèdres partageant une arête    Octaèdres partageant un sommet



Octaèdres partageant une face

En fonction de leur composition, les complexes polyoxométallates sont divisés en deux groupes : les *isopolyanions*  $[M_mO_y]^{p-}$ , par exemple  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  or  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , (qui sont traités dans le chapitre 3) constitués d'un seul type de métal et les *hétéropolyanions*  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x < m$ ), par exemple  $[As_3Mo_5O_{15}]^{3-}$ , comprenant un ou plusieurs hétéroatomes X, pouvant correspondre à plus de soixante éléments du tableau périodique.



Isopolyanion :  $[V^{V}_{10}O_{28}]^{6-}$ Hétéropolyanion :  $[As^{III}_3Mo^{VI}_3O_{15}]^{3-}$ 

Dans le cas des hétéropolyoxoanions, les hétéroatomes sont piégés à l'intérieur de la cavité formée par les octaèdres  $MO_6$  constituant la cage. Il existe trois types principaux d'hétéropolyoxométallates à partir desquels d'autres édifices minoritaires peuvent être formés [26].

**$[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$**  (géométrie tétraédrique). Ils sont fréquemment observés avec de petits hétéroatomes comme par exemple :  $P^V$ ,  $As^V$ ,  $Si^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$ . Ils sont connus dans la littérature sous le nom d'anions de *Keggin* (Fig. 1.3) et ils ont été découverts par la première fois en 1933 [27, 28]. Leur structure se présente comme un assemblage compact d'octaèdres  $MO_6$  (M : Mo, W) autour d'un tétraèdre central  $XO_4$ . Trois octaèdres forment, par mise en commun d'arêtes, un groupement  $M_3O_{13}$  de symétrie propre  $C_{3v}$ . Les quatre groupements  $M_3O_{13}$  ainsi formés sont alors assemblés par mise en commun de sommets selon une symétrie  $T_d$

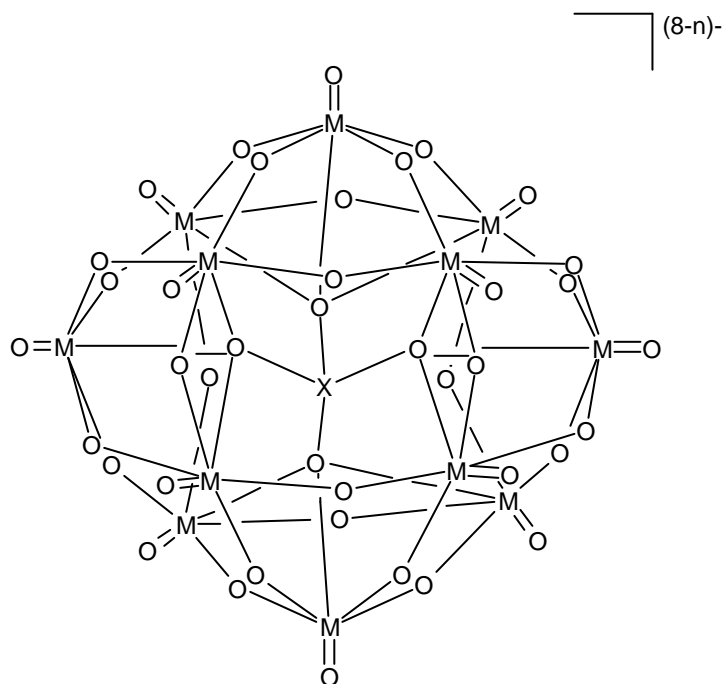


Fig. 1.3 : Structure de Keggin  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ 

D'autres modes d'assemblage sont possibles : ils dérivent du précédent par rotation de  $60^\circ$  d'un ou plusieurs groupes  $M_3O_{13}$ . Au total cinq isomères,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  ont été proposés dans la littérature [29] mais seuls les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été caractérisés structurellement. Ces composés présentent une chimie de coordination très riche car le W(VI) ou le Mo(VI) peuvent être très facilement substitués par des autres métaux de transition  $d^0$  ou par des groupes organométalliques ou organiques.

**$[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$  (géométrie tétraédrique)** . Ils sont formés à partir d'une solution acide contenant des *anions de Keggin*  $[X^VM_{12}O_{40}]^{3-}$  (X : P, As ; M : Mo, W). Sous ces conditions, chaque *anion de Keggin* perd trois octaèdres (unité  $M_9$ ). Par la suite, deux espèces trivacantes se condensent pour former un complexe à 18 molybdènes. Celles-ci sont connues sous le nom de *structures de Dawson* ou de *Wells-Dawson* (Fig. 1.4). Leur structure a été établie pour la première fois en 1953 [30] mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945 [31].

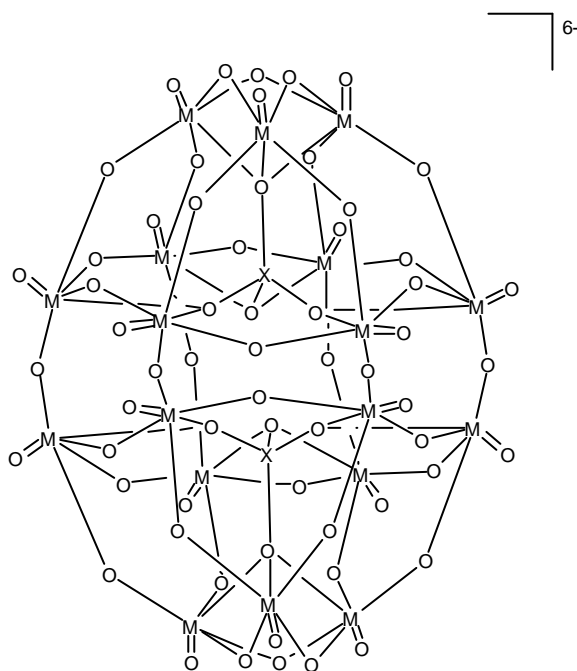


Fig. 1.4 : Structure de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$ 

De même que pour les structures de Keggin, les structures de Dawson possèdent des isomères dont les deux principaux sont  $\alpha$  et  $\beta$ . L'isomère  $\beta$  est formé à partir de l'isomère  $\alpha$  par une rotation de  $60^\circ$  d'une des unités  $M_9$ . Chaque isomère  $\alpha$  et  $\beta$  possède des unités  $M_3O_{13}$  qui peuvent, elles aussi, subir de nouvelles rotations donnant ainsi naissance à d'autres isomères de Dawson.

Le Tableau 1.1 résume les deux principaux types d'hétéropolyanions contenant un hétéroatome X correspondant aux deux géométries décrites ci dessous.

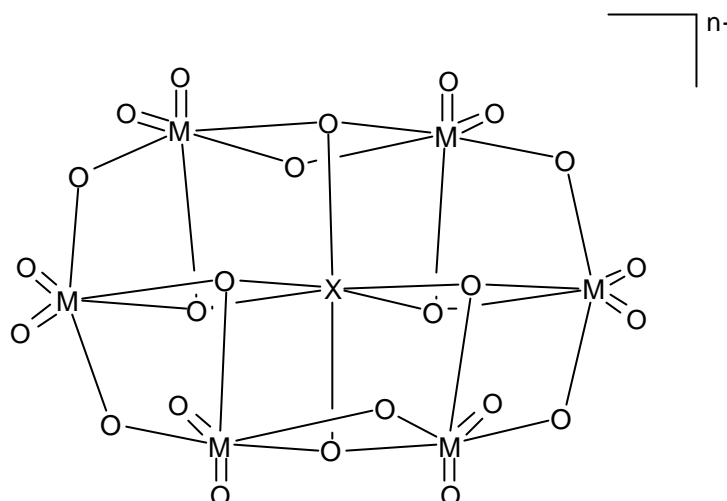
**Tableau 1.1**

Hétéroatomes (X) dans les hétéropolyanions de *Keggin*  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$  et de *Dawson*  $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$

Formule	M=Mo	M=W
$[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	Si <sup>IV</sup> , Ge <sup>IV</sup> , P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , Ti <sup>IV</sup> , Zr <sup>IV</sup> , S <sup>IV</sup>	B <sup>III</sup> , Si <sup>IV</sup> , Ge <sup>IV</sup> , P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , Al <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> , Co <sup>II</sup> , Co <sup>III</sup> , Cu <sup>I</sup> , Zn <sup>II</sup> , Cr <sup>III</sup> , Mn <sup>IV</sup> , Te <sup>IV</sup> , Ga <sup>III</sup>
$[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , S <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , S <sup>IV</sup>

**$[XM_6O_24]^{n-}$**  (géométrie octaédrique). Ils se forment avec des hétéroatomes de grande taille comme Te<sup>IV</sup>, P<sup>VI</sup>, Co<sup>III</sup> et Al<sup>III</sup>. Ils sont obtenus à partir de solutions aqueuses de pH 4-5. Ils adoptent la structure dite d'*Anderson* (Fig. 1.5) dans laquelle l'hétéroatome est coordonné à six octaèdres MoO<sub>6</sub> partageant des arêtes formant un hexagone autour d'un octaèdre XO<sub>6</sub>. Il existe deux versions de la

*structure d'Anderson* : avec ou sans protonation de l'octaèdre central  $XO_6$  (tableau 1.2). Ces structures sont plus fréquemment observées dans le cas du molybdène que du tungstène. Ceci est expliqué par le fait que le molybdène forme plus facilement des octaèdres partageant des arêtes. Ainsi, il n'existe aucun exemple d'hétéropolyoxoanion de type  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  (géométrie octaédrique) dont les structures sont



basées exclusivement sur ce type d'assemblage d'octaèdres avec le tungstène.

Fig. 1.5 : Structure d'Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$

### Tableau 1.2

Les hétéropolyanions d'Anderson :  $[\{X(OH)_6\}M_6O_{24}]^{n-}$  ou  $[\{YO_6\}M_6O_{24}]^{n-}$

Type d'hétéroatome	M= Mo	M= W	Charge
X	Al, Ga, Cr <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> , Co <sup>III</sup> , Rh <sup>III</sup>	—	3-
X	Mn <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , Cu <sup>II</sup> , Zn	Ni <sup>II</sup>	4-
Y	I <sup>VII</sup>	I <sup>VII</sup>	5-
Y	Te <sup>VI</sup>	Te <sup>VI</sup>	6-
Y	Sb <sup>V</sup>	Sb <sup>V</sup>	7-

---

Un large éventail de structures d'hétéropolyoxométallates a été obtenu ces dernières années ce qui a permis d'étudier la réactivité et les propriétés catalytiques de ces composés en fonction de l'assemblage des octaèdres (type I ou type II) [32]. Tandis que le LUMO pour les polyoxométallates de type I est non-liante et de type métallique, la LUMO pour les polyoxométallates de type II est fortement antiliante aux Mo=O terminaux. Par conséquent les polyoxométallates de type I peuvent être réduits pour former des composés à valence mixte, tandis que les polyoxométallates de type II présentent des processus redox irréversibles.

La chimie du vanadium est très semblable à celle du molybdène et du tungstène. Ce dernier est le seul élément du groupe V à former un grand nombre d'isopolyanions. En solution aqueuse, les vanadates hydrolysés subissent diverses transformations. Ce thème a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 60 [26, 33-36]. Ainsi, différentes études basées sur des mesures de EMF et de spectroscopie de RMN (<sup>17</sup>O et <sup>51</sup>V) ont permis d'établir les différentes entités pouvant exister en solution aqueuse [28, 34, 37] (tableau 1.3).

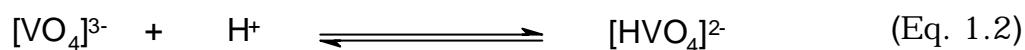
**Tableau 1.3**Constantes de formation des isopolyoxovanadates(V),  $(H^+)_p(HVO_4^{2-})_q$ 

$p, q$	Formule	$\log \beta_{p, q}$ 3.0 M Na(ClO <sub>4</sub> )	$\log \beta_{p, q}$ 0.6 M Na(H)
1,1	[H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	8.0	7.92
0,2	[V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	1.44	0.67
1,2	[HV <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>	11.12	10.59
2,2	[H <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	18.8	18.61
2,4	[V <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>6-</sup>	24.73	22.80
3,4	[HV <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>5-</sup>	33.0	31.9
4,4	[V <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>4-</sup>	43.24	41.68
5,5	[V <sub>5</sub> O <sub>15</sub> ] <sup>5-</sup>	54.14	51.98
6,6	[V <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>6-</sup>	~64	-
14,10	[V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>6-</sup>	137.1	131.33
15,10	[HV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>5-</sup>	142.8	137.33
16,10	[H <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>4-</sup>	146.4	141.07
17,10	[H <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>3-</sup>	147.9	142.7
3,1	[VO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	15.16	14.8

A pH alcalin (pH > 6) nous trouvons principalement des espèces formées par des tétraèdres de vanadium tels que [V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4-</sup>, des traces de [V<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>5-</sup>, *cyclo*-[V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> et *cyclo*-[V<sub>5</sub>O<sub>15</sub>]<sup>5-</sup> et leur formes protonées. L'interconversion entre ces espèces est rapide mais seules certaines données cinétiques ont été obtenues par spectroscopie RMN [38]. Dans la région de pH acide (pH : 4 - 6), les décavanadates [H<sub>x</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>(6-x)-</sup> formés par des octaèdres de vanadium, sont les espèces prédominantes. D'autres polyoxovanadates comme par exemple

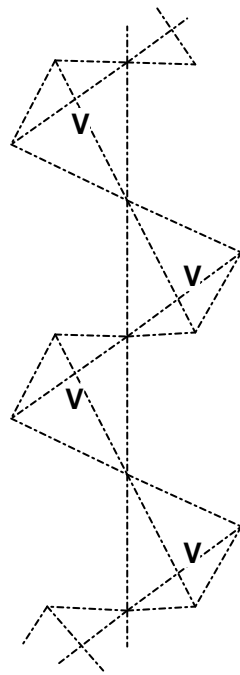
$[V_5O_{14}]^{3-}$ ,  $[V_{12}O_{32}]^{4-}$  et  $[V_{13}O_{34}]^{3-}$  ne sont pas stables en solution aqueuse. Ils sont formés et isolés à partir de solutions non-aqueuses.

Les espèces  $[VO_2]^+$ ,  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ ,  $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$  et  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  ont été mises en évidence par *F. J. C. Rossotti* et *H. S. Rossotti* [39]. Ensuite, *Ingrid* et *Brito* ont postulé l'existence de  $[VO_4]^{3-}$ ,  $[H_2VO_4]^-$ ,  $[HV_2O_7]^{3-}$ ,  $[V_3O_9]^{3-}$ ,  $[VO_3]^-$ ,  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ,  $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ ,  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$  et  $[VO_2]^+$  [40]. Ces hypothèses furent confirmées par les études de *Howarth* et *Richards* en 1965 [41] et *Brito* en 1967 [42].

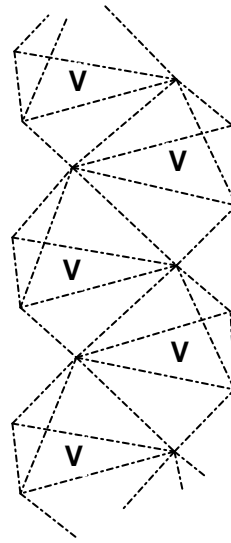


Les équilibres existants entre les espèces peuvent être rassemblés en deux catégories : protonation (Eq. 1.2) et condensation (Eq. 1.3).

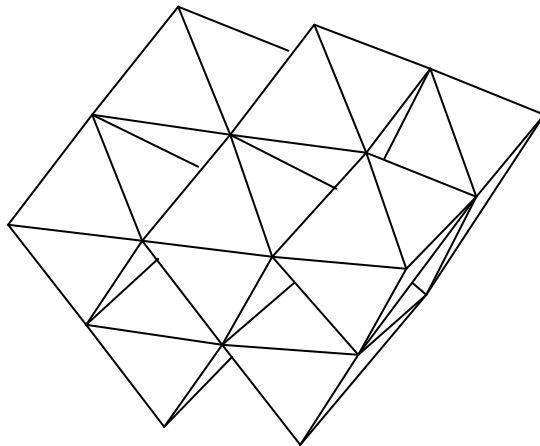
Les sels de vanadium obtenus à partir de solutions alcalines sont connus comme *ortho-*, *pyro-* ou *méta-*vanadate par analogie avec les phosphates [43, 44]. Les orthovanadates ( $M_3VO_4$ ) sont constitués d'ions  $[VO_4]^{3-}$  avec une géométrie tétraédrique. Les pyrovanadates ( $M_4V_2O_7$ ) sont formés par deux tétraèdres ayant un sommet en commun. La structure des métavanadates  $[VO_3]_n^{n-}$  dépend de la nature du cation et du degré d'hydratation du sel. Ainsi le  $NH_4VO_3$  est constitué par des chaînes infinies de tétraèdres  $VO_4$  ayant un sommet en commun.  $KVO_3 \cdot H_2O$  est formé de longues chaînes d'ions  $VO_5$  de géométrie bipyramide trigonale ayant en commun une arête. Le  $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18 H_2O$  est constitué par d'octaèdres  $VO_6$  ayant en commun des arêtes de la même façon que pour le molybdène et le tungstène.



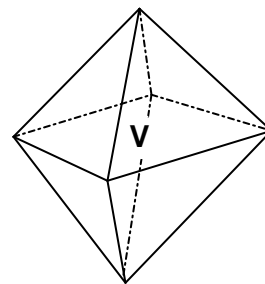
Métavanadate anhydre



Métavanadate hydraté



Decavanadate  $[V_{10}O_{28}]^{4-}$

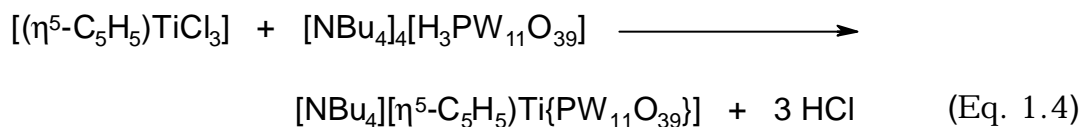


La chimie dans l'eau des oxoniobates et tantalates est limitée aux anions  $[M_6O_{19}]^{8-}$  (M= Nb, Ta) bien que le niobium forme l'analogue du décavanadate  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  par hydrolyse de  $Nb(OEt)_5$ .

Les polyoxométallates possèdent des caractéristiques très particulières (leur grande taille, leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, leur capacité de transférer des électrons et des protons, leur résistance à la chaleur, etc...) qui leur permettent d'intervenir dans différents domaines comme la médecine, la chimie, la catalyse et dans la science des matériaux [45-55]. Ainsi, les molybdophosphates sont utilisés comme catalyseurs de l'oxydation du méthane et de la méthacroleine en acide métacrylique [56]. Les molybdovanadophosphates, principalement le  $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$  et le  $[PMo_9V_3O_{40}]^{6-}$ , ont été développés comme réoxydants dans la chimie de *Wacker* (oxydation des alcènes et couplage des aromatiques) permettant ainsi la diminution de la concentration en chlorures durant le processus [57]. Les acides tungstophosphoriques sont utilisés comme catalyseurs dans la production du 2-propanol, 2-butanol et *t*-butanol par hydratation des alcènes correspondants. Beaucoup de sels de polyoxométallates sont biologiquement actifs, spécialement les vanadates et les molybdates de petite taille ( $V_4$ ,  $Mo_4$ ,  $Mo_5$ ). Ils sont très sélectifs vis à vis de l'inhibition de certaines enzymes (phosphatases, déshydrogénases, isomérases) [58]. Dans le domaine de la médecine, un grand nombre de polytungstates ont été testé comme agents antitumoraux et antiviraux. Bien que le degré de toxicité varie beaucoup d'une espèce à l'autre, certains se sont avérés moins toxiques que les composés utilisés habituellement dans ce type de cas [59].

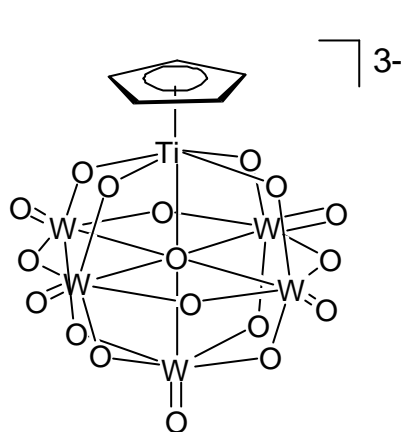
### 1.3 Les polyoxométallates organométalliques

Depuis plusieurs années, la chimie des polyoxométallates contenant des fragments organométalliques s'est largement développée. Beaucoup de travaux ont été menés dans ce domaine principalement par *Klemperer* [60], *Finke* [61], *Isobe* [62] et très récemment par *Gouzerh* et *Proust* [63] et *Süss-Fink* [64]. L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils peuvent être considérés comme des oxydes solubles comparables aux oxydes métalliques utilisés en catalyse hétérogène. Cette ressemblance permettrait d'utiliser les oxydes organométalliques comme des modèles pour mieux connaître le comportement des surfaces d'oxydes métalliques et par la même, d'étudier leurs propriétés catalytiques et leur réactivité [65].

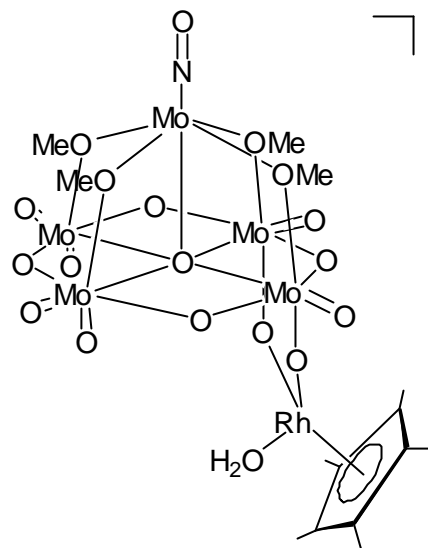


Depuis la synthèse du premier polyoxométallate contenant un fragment organométallique  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\}]^{4-}$  (Eq. 1.4) par *Klemperer* en 1978, de nombreux oxydes organométalliques ont été synthétisés et caractérisés [66]. La formation de ces produits implique un cation organométallique et un polyoxométallate. Selon le mode d'insertion de la partie organométallique, *Finke* distingue deux types de polyoxométallates organométalliques [67] : L'espèce organométallique peut être supportée par un polyoxoanion fortement attaché aux oxygènes de la surface. Dans ce cas les polyanions impliqués obéissent à la formule  $[\text{W}_{6-x}\text{M}_x\text{O}^{19}]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$ ) [68],  $[\text{YW}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $\text{Y} = \text{Si}; \text{M} = \text{V}, \text{Nb}$ ) [69] et  $[\text{P}_2\text{W}_{18-x}\text{Nb}_x\text{O}_{62}]^{9-}$  [70]. Si le fragment organométallique est directement incorporé dans une cavité

du polyoxoanion, les polyanions impliqués sont :  $[M_5O_{18}]^{6-}$  (M= Mo, W) [71] et  $[M_{11}YO_{39}]^{n-}$  (M= Mo, W ; Y= Si, P) [72].



Fragment organométallique  
incorporé dans le polyoxoanion



Fragment organométallique  
supporté par un polyoxoanion

Plusieurs groupes organométalliques ont été employés pour assembler des polyoxométallates tels que :  $MCp$ ,  $MCp^*$ ,  $M(CO)_3$ ,  $M(C_6H_6)$ ,  $M(CO)_3Sn$ ,  $[(PPh_3)_2MH_2]_3$  (M= Rh, Ti, Mn, Ru, Co, Ir).

La synthèse d'oxoclusters organométalliques neutres demeure également possible. Durant ces dernières années, *Isobe* a obtenu une série d'oxoclusters de type « cubane » [62e]. Cette dénomination est due à l'ossature des composés. La synthèse se réalise toujours en milieu aqueux opposant un complexe dinucléaire  $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$  et un oxoanion  $[MoO_4]^{2-}$ . Les anions chlorure du complexe sont expulsés de la sphère de coordination du métal, générant ainsi un fragment  $Cp^*Rh$  avec trois orbitales de coordination libres et prêtes à accueillir l'oxoanion.

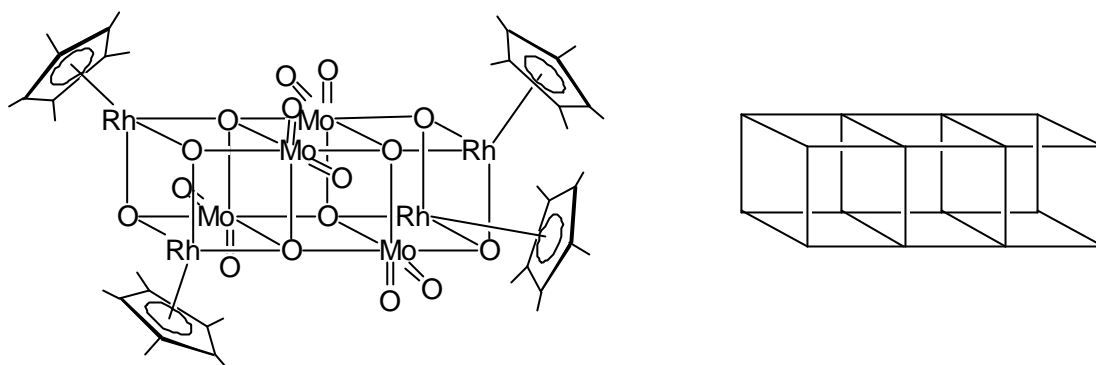


Fig. 1.6 :  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  : Structure de type « triple-cube »

De la même façon, la condensation du fragment  $[\text{Cp}^*\text{M}]^{2+}$  (M : Rh, Ir) avec l'ion métavanadate  $[\text{VO}_3]^-$  conduit à l'espèce  $[\text{Cp}^*_4\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$

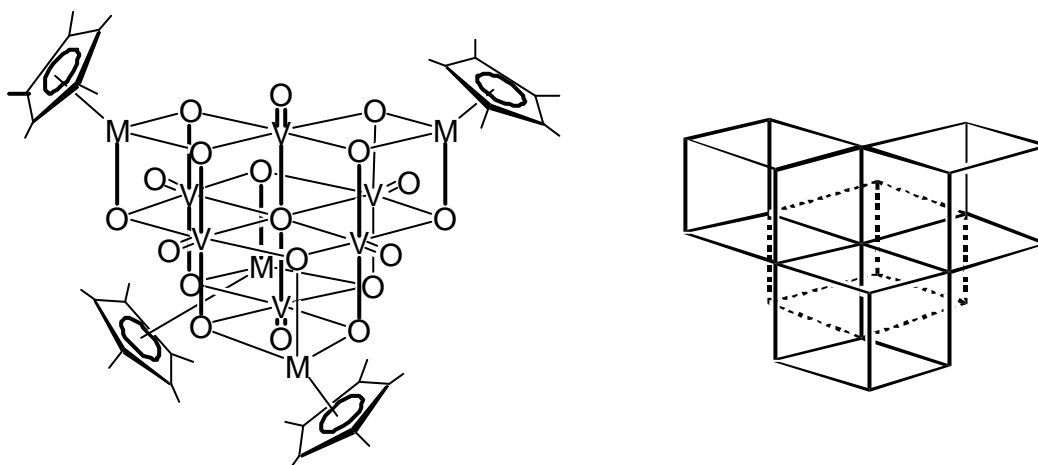
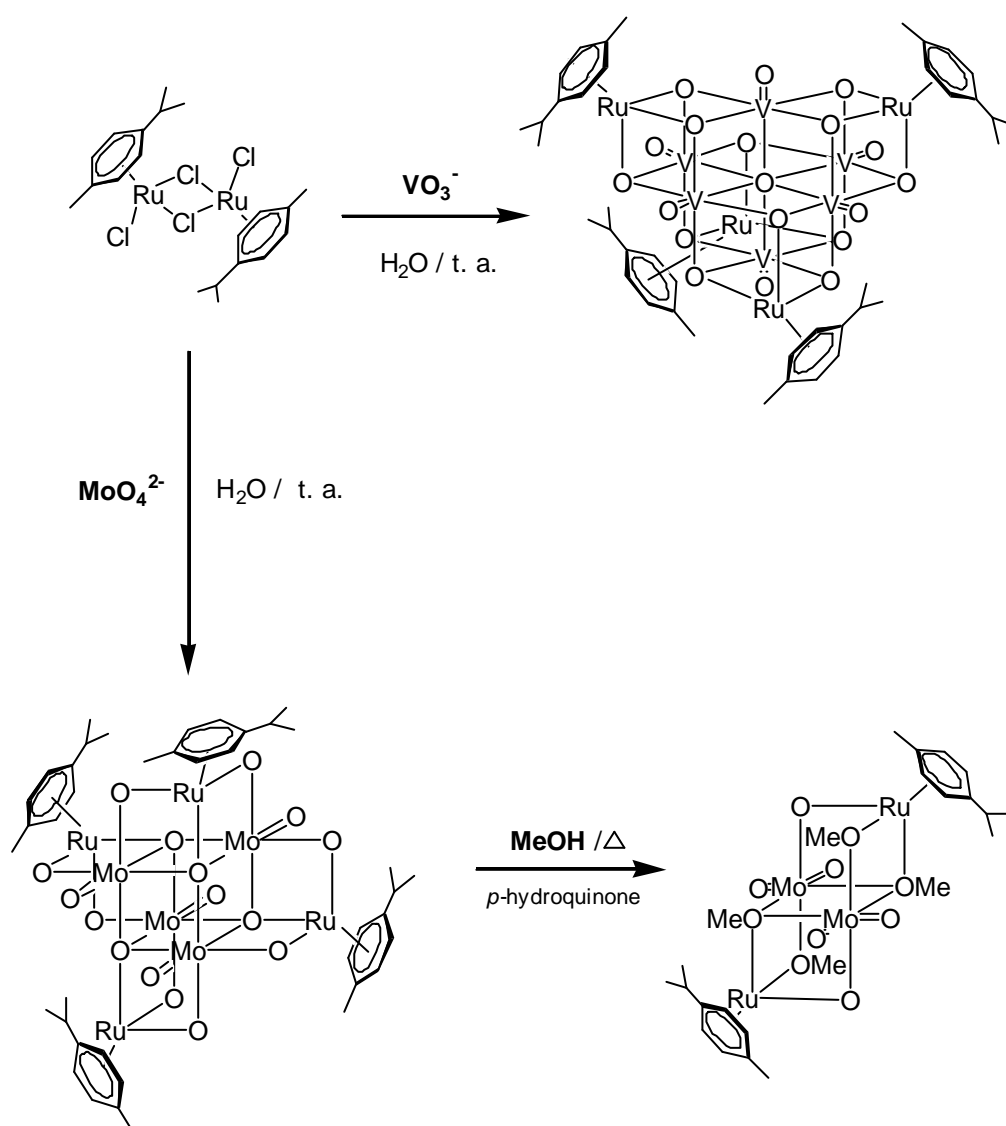


Fig. 1.7 :  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  : Structure de type « quadruple-cube »

de synthèse décrite par *Isobe* (Schéma 1.5). Ils ont ainsi isolé et caractérisé le composé  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  à structure éolienne alors inédite [64a] ainsi que le composé tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$  obtenu par traitement dans le méthanol de  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  avec de l'hydroquinone [64b]. La condensation des mêmes fragments  $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}]^{2+}$  (arène :  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ,  $p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ) avec l'ion métavanadate  $[\text{VO}_3]^-$  a conduit aux espèces  $[(\eta^6\text{-arene})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  analogues au composé  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  décrit



par *Isobe* et *Klemperer* [62c].

Schéma 1.5 : Réactivité en solution aqueuse des complexes arène-ruthénium vis-à-vis du molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) et du vanadate ( $\text{VO}_3^-$ )

L'extension de ces réactions de condensation aux dérivés à base de tungstène mais aussi de molybdène a été entreprise par *Gouzerh* et *Proust* [63i].

#### 1.4 But et objectifs de la thèse

Ce travail a pour but d'approfondir les travaux dans le domaine des complexes arène-ruthénium et de poursuivre les travaux de catalyse entrepris par *Plasseraud*. Il a montré l'activité du cluster tétrahydure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques en milieu biphasique (eau/substrat aromatique). Dans le but d'optimiser la réaction, nous avons décidé d'employer le complexe dinucléaire  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{RuCl}_2]_2$ , précurseur synthétique du cluster tétrahydure, comme catalyseur. Nous nous sommes aussi intéressés à l'aminométhylation du propène, catalysée par des complexes dinucléaires arène-ruthénium en milieu aqueux.

Notre intérêt s'est également orienté vers la chimie des polyoxométallates et plus particulièrement des arsenomolybdates car ils présentent de structures très intéressantes. Nous avons étudié la réaction hydrothermique du molybdate de sodium vis-à-vis du métaarsenite de sodium, ainsi que celle du décavanadate mixte  $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]$  avec l'acide phénylarsenic.

Les fragments arène-ruthénium présentent une réactivité très intéressante vis-à-vis des polyoxométallates. Ces composés constituent un nouveau champ d'investigation car ils relient la chimie inorganique des polyoxométallates à la chimie organométallique des fragments arène-ruthénium. Nous avons décidé de comparer la réactivité du fragment  $[(\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}]^{2+}$  avec celle du fragment  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-Pr})\text{Ru}]^{2+}$  étudié auparavant par *Süss-Fink et al.*, *Gouzerh* et

*Proust* Nous avons choisi quatre oxoanions différents: l'orthomolybdate  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , le dimolybdate  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ , le métavanadate  $[\text{VO}_3]^-$  et l'ortho-tungstate  $[\text{WO}_4]^{2-}$ .

## 1.5 Références

- [1] H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 163
- [2] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Canad. J. Chem.*, **1972**, 50, 3063.
- [3] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 233
- [4] J. W. Wang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 5970
- [5] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 74
- [6] M. A. Bennett, L. Y. Goh, I. J. McMahon, T. R. B. Mitchell, G. B. Robertson, T. W. Turney, W. A. Wickramasinghe, *Organometallics*, **1992**, 11, 3069
- [7] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics*, 1998, 17, 330
- [8] M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummer, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1358
- [9] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 162, 121
- [10] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215
- [11] J. A. Cabeza, A. Nutton, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, L47, 115
- [12] P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino, P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2706

- [13] L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 539, 163
- [14] J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **1826**, 6, 369
- [15] L. Svanberg, H. Struve, *J. Prakt. Chem.* **1848**, 44, 257
- [16] C. Margnac, *C. R. Acad. Sci.* **1862**, 55, 888
- [17] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science*, **1985**, 228, 533
- [18] Q. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 114, 207
- [19] K. Isobe, A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 524
- [20] Y. Jeannin, M. Fournier, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 1529
- [21] E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 1
- [22] T. Yamase, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* (en Japonais), **1985**, 43, 249
- [23] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, D. Judd, in M. T. Pope and A. Müller (eds.), *Polyoxometalates : From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, **1993**, 359
- [24] A. Müller, E. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2328
- [25] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer : New York, **1983**
- [26] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**, 1184
- [27] J. W. Illingworth, J. F. Keggin, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 575
- [28] J. F. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908
- [29] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3794
- [30] B. Dawson, *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6, 113
- [31] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press : Oxford, **1945**, 344
- [32] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34
- [33] R. J. H. Clark, *Vanadium Chemistry*, Pergamon Press, **1975**, 20, 510

- [34] D. L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, Londres et New York, **1972**, 181
- [35] D. C. Crans, *Comments Inorg. Chem.*, **1994**, 1, 16
- [36] D. Reder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182, 297
- [37] M. T. Pope, B. W. Dale, *Quart. Rev.*, **1965**, 22, 527
- [38] (a) L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chem. Scr.*, **1983**, 22, 254 ; (b) L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chem. Scr.*, **1985**, 25, 309 ; (c) E. Heath, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1105
- [39] F. J. C. Rossotti, H. S. Rossotti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, 201; *Acta Chem. Scand.*, **1956**, 10, 957
- [40] N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, 13, 1971
- [41] O. W. Howarth, R. E. Richards, *J. Chem. Soc. A*, **1965**, 864
- [42] F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, **1967**, 21, 1968
- [43] D. L. Kepert, *Isopolyanions and Heteropolyanions*, Chap. 51 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, 607, Pergamon Press, Oxford, **1973**
- [44] M. T. Pope, B. W. Dale, *Isopoly-vanadates, -niobates and -tantalates*, **1968**, 22, 527
- [45] A. R. Seidle, R. A. Newmark, R. P. Brown-Wensley, R. P. Skarjune, L. C. Haddad, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Organometallics*, **1988**, 7, 2078
- [46] A. R. Seidle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, R. P. Skarjune, K. O. Hodgson, A. L. Roe, V. B. Day, *Solid State Ionics*, **1988**, 26, 109
- [47] T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 151, 15
- [48] D. Attanasio, L. Suber, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3779
- [49] L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 938

- [50] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407
- [51] B. S. Jaynes, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12212
- [52] R. F. Renneke, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5461
- [53] R. F. Renneke, M. Kadkhodayan, M. Pasquali, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8357
- [54] R. F. Renneke, M. Pasquali, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 112, 6585
- [55] D. Sattari, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 634
- [56] (a) I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, *Appl. Catal.*, **1983**, 5, 135 ; (b) Y. Ono, M. Taguchi, S. Suzuki, T. Baba, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1985**, 20, 167 ; (c) I. V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev. (Eng. Transl.)*, **1987**, 56, 811 ; (d) M. Misono, T. Okuhara, N. Mituno, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, 44, 267 ; (e) J. B. Moffat, *Chem. Eng. Commun.*, **1989**, 83, 9 ; (f) M. V. Joshi, C. S. Narasimhan, *J. Catal.*, **1989**, 120, 282
- [57] J. Grate, D. Hamm, S. Mahajan, in "Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity", eds. M. T. Pope, A. Müller, Kluwer, Amsterdam, **1994**, 281
- [58] A. K. Saha, D. C. Crans, M. T. Pope, C. M. Simone, R. H. Glew, *J. Biol. Chem.*, **1991**, 266, 3511
- [59] (a) C. L. Hill, M. S. Weeks, R. F. Schinazi, *J. Med. Chem.*, **1990**, 33, 2767 ; (b) Y. Inouye, Y. Tokutake, J. Kunihara, T. Yoshida, T. Yamase, A. Nakata, S. Nakamura, *Chem. Pharm. Bull.*, **1992**, 40, 805 ; (c) N. Yamamoto, D. Schols, E. De Clerq, Z. Debyser, R. Pauwels, J. Balzarini, H. Nakashima, M. Baba, M. Hosoya, R. Snoek, J. Neyst, G. Andrei, B. A. Murrer, B. Theobald, G. Brossard, G. Henson, M. Abrams, D. Picker, *Mol. Pharm.*, **1992**, 42, 1109 ; (d) M. S. Weeks, C. L. Hill, R. F. Shinazi, *J. Med. Chem.*, **1992**, 35, 1216 ; (e) C. L. Hill, G.-S. Kim, C. M. Prosser-McCartha, D. Judd, in "Polyoxometalates: From Platonic Solids

- to *Antiretroviral Activity*”, eds. M. T. Pope, A. Müller, Kluwer, Amsterdam, **1994**, 359
- [60] (a) W. G. Klemperer, W. J. Shum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 60 ; (b) C. J. Besecker, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 44 ; (c) W. G. Day, M. F. Fredrich, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R. -S. Liu, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3597 ; (d) T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4055 ; (e) C. J. Beseker, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 44 ; (f) H. K. Chae, W. G. Klemperer, V. W. Day, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 143 ; (g) W. G. Klemperer, D. J. Main, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2355 ; (h) H. K. Chae, W. G. Klemperer, D. E. Paez Loyo, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3187 ; (i) T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, W. G. Klemperer, W. G. Main, A. Yagasaki, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2920 ; (j) W. G. Klemperer, B. Zhong, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5821 ; (k) H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 128, 209
- [61] (a) Y. Lin, K. Nomiya, and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 6040 ; (b) A. Trovarelli and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 6034 ; (c) M. Pohl and R. G. Finke, *Organometallics*, **1993**, 12, 1453 ; (d) B. M. Rapko, M. Pohl and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3625 ; (e) M. Pohl, D. K. Lyon, N. Mizuno, K. Nomiya and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1413 ; (f) K. Nomiya, C. Nozaki, M. Kaneko, R. G. Finke and M. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 505, 23 ; (g) M. Pohl, Y. Lin, T. J. R. Weakley, K. Nomiya, M. Kaneko, H. Weiner and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 767
- [62] (a) Y. Hayashi, K. Toriumi and K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3666 ; (b) Y. Do, X.-Z. You, C. Zhang, Y. Ozawa and

- K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5892 ; (c) Y. Hayashi, Y. Ozawa and K. Isobe, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1025 ; (d) T. J. Park, T. Nishioka, T. Suzuki and K. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 196 ; (e) K. Isobe, A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 524
- [63] (a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1363 ; (b) A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 115 ; (c) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bogge, A. Armadage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.*, **1994**, 33, 849 ; (d) P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 77 ; (e) R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Veillet, P. Gouzerh, *Inorg. Chem.*, **1998**, 38, 4981 ; (f) R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1491 ; (g) R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 421 ; (h) P. Gouzerh, R. Villanneau, R. Delmont, A. Proust, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1184 ; (i) V. Artero, A. Proust, P. Herson, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 883
- [64] (a) G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1957 ; (b) L. Plasseraud, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Comm.*, **1999**, 2, 334 ; (c) G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2817
- [65] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Inorganic Chemistry Concepts; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, 118
- [66] R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6772
- [67] R. G. Finke, B. Rapko, P. J. Domaille, *Organometallics*, **1986**, 5, 175

- [68] (a) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4125 ; (b) V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *Organometallics*, **1985**, 4, 104 ; (c) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 44 ; (d) V. W. Day, C. W. Earley, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8261 ; (e) C. J. Besecker, W. G. Klemperer, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6158
- [69] (a) R. G. Finke, M. W. Droege, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7274 ; (b) A. R. Siedle, C. G. Markell, P. A. Lyon, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 219 ; (c) A. R. Siedle, R. A. Newmark, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2058 ; (d) A. R. Siedle, R. A. Newmark, M. R. V. Sahyun, P. A. Lyon, S. L. Hunt, R. P. Skarjune, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 8, 1442
- [70] D. J. Edlund, R. J. Saxton, D. K. Lyon, R. G. Finke, *Organometallics*, **1988**, 7, 1692
- [71] K. Isobe, A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 524
- [72] Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Chem. Lett.*, **1989**, 425

## 2.1 Complexes arène-ruthénium dinucléaires contenant des ligands hydrure : résultats antérieurs

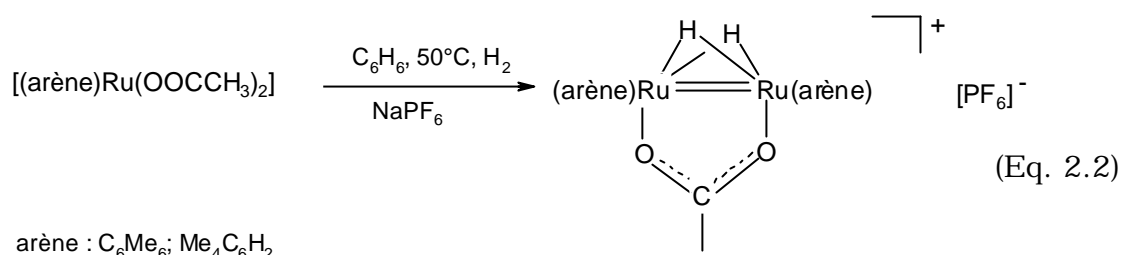
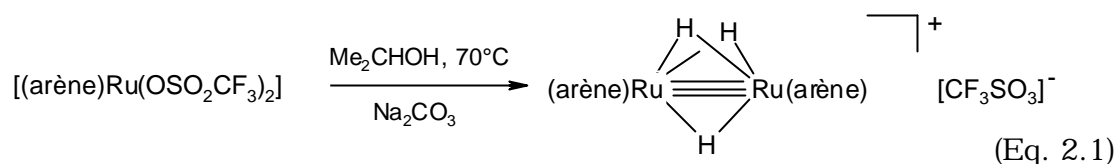
Les complexes hydrure de ruthénium sont fréquemment utilisés pour l'activation des liaisons carbone-hydrogène. La plupart de ces composés sont synthétisés par réduction sélective des complexes arène-ruthénium(II) ou par protonation des complexes arène-ruthénium(0).

### Réduction sélective des complexes arène-ruthénium(II)

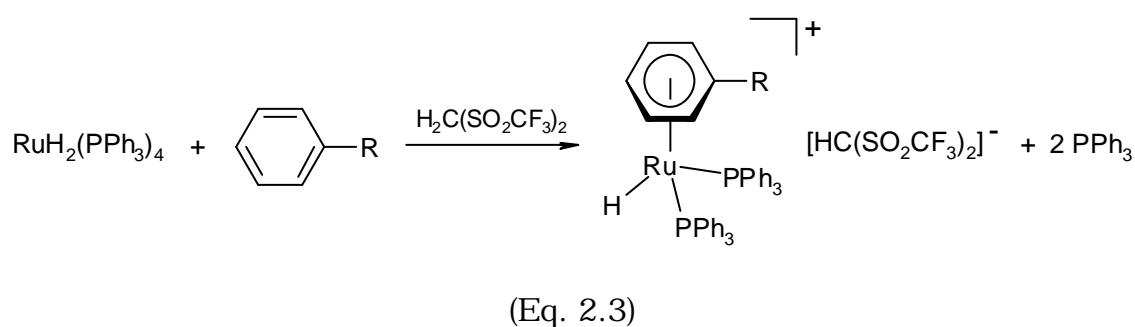
Ces dernières années, beaucoup d'exemples de complexes arène-ruthénium contenant un ou plusieurs ligands hydrure ont été décrits dans la littérature. La chimie des complexes  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$ , et spécialement celle du dérivé hexaméthylbenzène, est très semblable à celle des complexes isoélectroniques  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$  (M : Rh, Ir) étudiés par *Maitlis et al* [1]. Les dérivés mono-, bis- et trihydrure de complexes de Rh et Ir obtenus à partir des précurseurs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$  sont connus depuis 1973 [2-5]. Dans les années 80, tenant compte des travaux réalisés auparavant par *Maitlis, Bennett* a commencé des recherches afin d'obtenir les complexes hydrure de ruthénium analogues, inconnus jusque-là.

En 1984, il a décrit une méthode générale permettant d'accéder aux complexes dinucléaires arène-ruthénium(II) monohydrure  $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$  [6]. Le traitement postérieur de  $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$  avec du  $\text{NaPF}_6$ , conduit à la formation des sels  $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2][\text{PF}_6]$ . Seulement dans le cas du dérivé hexaméthylbenzène  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ , une deuxième voie de synthèse a été décrite [6]. Dans le cas du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})]^+$ , formé par traitement du précurseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  avec du carbonate de sodium [7, 8]. *Bennett* a montré

que la présence d'un groupe triflate (Eq. 2.1) ou acétate (Eq. 2.2) sur le précurseur était nécessaire pour favoriser la formation des espèces di- ou tri hydrure.



Normalement, dans la plupart des cas, les complexes arène-ruthénium-hydrure sont accessibles par transfert d'hydrure sur un intermédiaire arène-ruthénium. Toutefois, le processus inverse est également possible : ainsi, le traitement des espèces RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> avec une solution contenant l'arène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R (R : Me, Et, <sup>i</sup>Pr, COCH<sub>3</sub>, OMe, Cl, F) et un agent de protonation, permet la coordination du ligand arène après celle du ligand hydrure (Eq. 2.3). La structure du dérivé (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)RuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ainsi synthétisée a été décrite [10].



Un grand nombre de complexes polyhydrure a été décrit par *Werner et al.* [11]. Ils ont montré que les complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{OCOCF}_3)]$  ( $\text{PR}_3$  :  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PHCy}_2$ ) réagissent avec une solution de  $\text{Al}[\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$  dans le THF pour donner les complexes dihydrure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{H}_2)]$ . La réaction peut évoluer vers la formation des complexes trihydrure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{H}_3)]^+$  par traitement avec du  $\text{HBF}_4$ .

### Protonation des complexes arène-ruthénium(0)

Un large éventail de complexes arène-ruthénium(II) a été décrit par *Werner et al.* (Schéma 2.1). Les complexes sont obtenus par protonation des complexes (arène)( $\text{L}_2$ )ruthénium(0) avec du  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  [12, 13, 14].

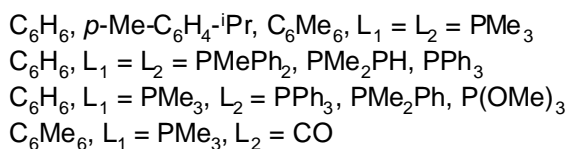
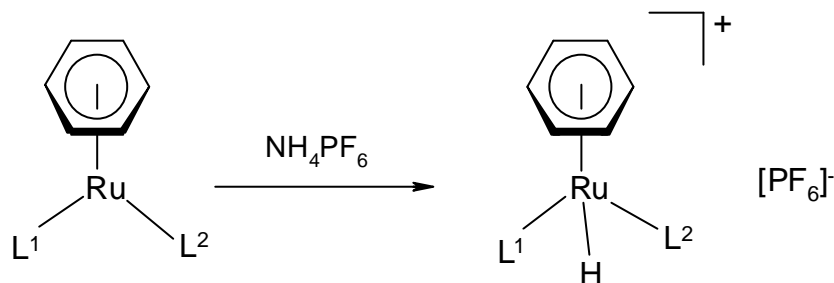


Schéma 2.1 : Synthèse des complexes arène-ruthénium(II) à partir des complexes arène-ruthénium(0)

Dans le cas des phosphines très basiques, telle que P(OMe)<sub>3</sub>, la protonation demande un acide plus fort comme l'acide trifluoroacétique. Dans le cas du complexe de ruthénium(0) comportant un ligand éthylène, la protonation avec l'acide trifluoroacétique forme le dérivé monohydrure (Schéma 2.2).

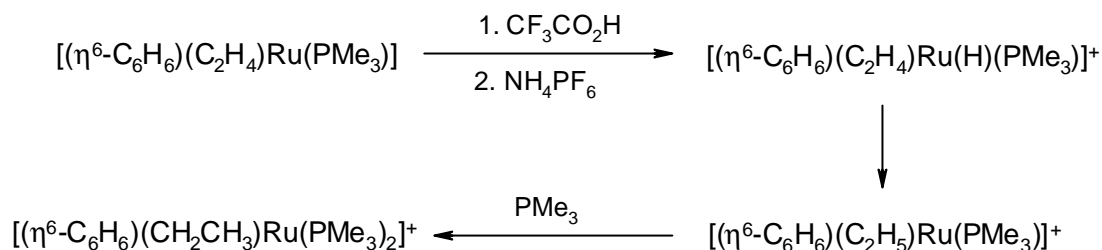


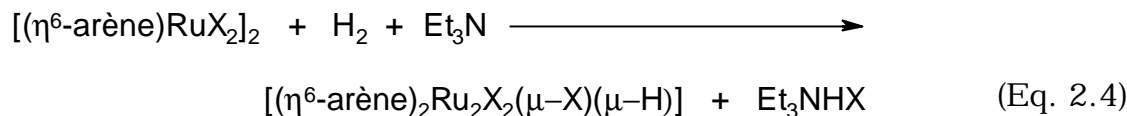
Schéma 2.2 : Synthèse des complexes benzène-ruthénium(II) à partir des complexes benzène-ruthénium(0) comportant de ligands éthylène

Un analyse spectroscopique de RMN a démontré l'existence d'un équilibre entre le composé  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ru}(\text{H})(\text{PMe}_3)]^+$  et l'espèce intermédiaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PMe}_3)]^+$  alors qu'en présence de PMe<sub>3</sub>, il évolue vers le dérivé éthylène cationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]^+$ .

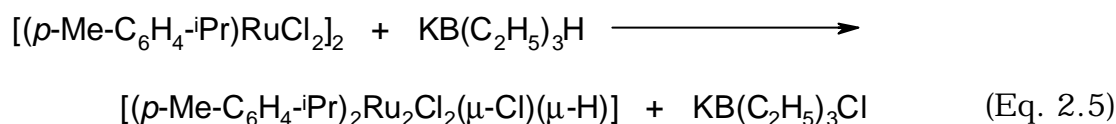
## 2.2 Synthèse des complexes $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$ (X : F, Cl, Br, I)

En 1984, *Bennett* [6] a décrit une méthode de synthèse des complexes monohydrure de ruthénium  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-H})]$  (X = Cl, arène = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>, 1,2,4,5-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>, *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr ; X = Br, arène = C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>, 1,2,4,5-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> ; X : Br). Les produits sont obtenus par traitement du précurseur

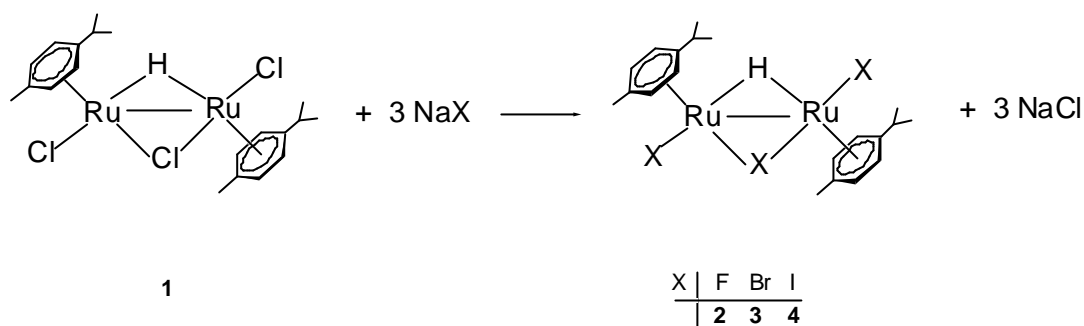
$[(\text{arène})\text{RuX}_2]_2$  avec de l'hydrogène dans le dichlorométhane en présence de triéthylamine à température ambiante (Eq. 2.4).



Nous avons obtenu le complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**), décrit par *Bennett* [6], à partir du précurseur  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuCl}_2]_2$  par traitement avec  $\text{KB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$  (« super hydrure ») dans le THF pendant 16h à température ambiante (Eq. 2.5).



Le traitement du complexe monohydrure **1** avec les halogénures de sodium correspondants permet d'obtenir toute la série des dérivés halogénés par simple échange de l'halogène en solution [15]. Cette méthode facilite la synthèse des dérivés halogénés puisqu'elle permet d'éviter le traitement successif de chaque complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  (X : Br, I) avec le super hydrure ou avec l'hydrogène comme cela est décrit dans la méthode de *Bennett*. De plus, cette méthode nous permet d'accéder au dérivé fluoré dont le précurseur tétrafluoré n'est pas connu. Ainsi, le complexe monohydrure **1** réagit dans le méthanol avec les halogénures de sodium correspondants  $\text{NaX}$  (X : F, Br, I) pour former les complexes monohydrure trihalogénés  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-H})]$  (**2** : X = F, **3** : X = Br, **4** : X = I). Ces composés neutres sont stables à l'air et très solubles dans les solvants organiques polaires comme le dichlorométhane ainsi que dans les hydrocarbures aromatiques (Schéma 2.3).



Schema 2.3 : Réactivité du complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**) vis-à-vis des halogénures de sodium

### 2.2.1 Radiocristallographie de $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(m\text{-Cl})(m\text{-H})]$

Bien que le complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**) ait été déjà connu [6], sa structure moléculaire n'a jamais été analysée. Des cristaux de **1** ont été obtenus à partir d'une solution saturée dans le benzène à température ambiante. Une analyse radiocristallographique d'un monocristal de **1** a permis d'établir sa structure moléculaire [15] (Fig. 2.1).

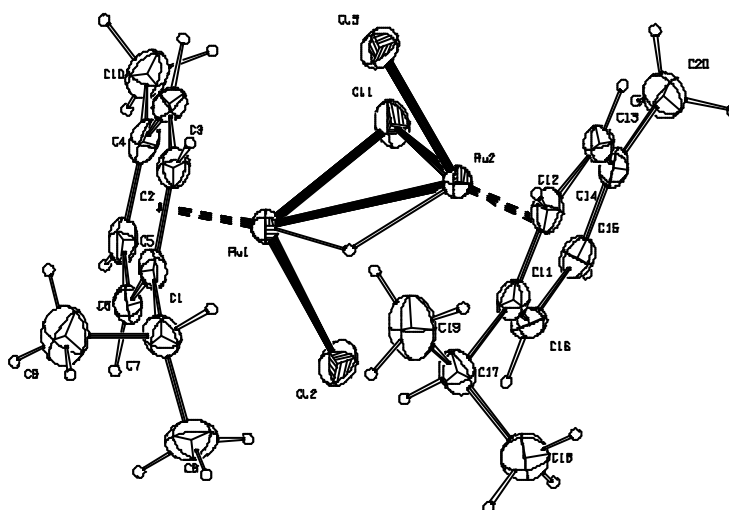


Fig. 2.1 : ORTEP Plot de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**)

Le complexe **1** présente le même type de structure que celui décrit dans la littérature pour les analogues  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MCl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (M : Rh, Ir) [16, 17]. La distance métallique trouvée dans le complexe **1** [2.9573(4) Å] est en accord avec la distance métal-métal trouvée dans les complexes isoélectroniques  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MCl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (M : Rh, Ir) [Rh-Rh [2.906(1) Å] ; la distance Ir-Ir [2.903(1) Å] à l'inverse des complexes tétrahalogénés  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  (X : Cl, Br) [18], où la distance Ru-Ru est trop longue pour une interaction métallique. L'angle Ru1-Cl1-Ru2 [75.616(19)°] est aussi en accord avec les valeurs trouvées pour les complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$  (M : Rh, Ir) [16, 17] et avec la description d'un fragment fermé RuHRu à trois centres et deux électrons. Les angles Cl2-Ru2-Cl1 [89.77(3)°] et Cl2-Ru1-Cl1 [88.82(3)°] impliquent que le plan défini par le ligand chloro pontant l'ossature Ru<sub>2</sub> est perpendiculaire à celui des deux ligands chloro terminaux et du fragment Ru<sub>2</sub>. Le ligand hydrure se situe dans le même plan que le ligand chloro ponteur (l'angle de torsion H-Ru1-Cl1-Ru2 est de -3.7(9)°) (Tableau 2.1).

**Tableau 2.1**

Sélection de longueurs de liaison (Å) et d'angles (°) pour  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**)

Ru(1)-H(1Ru)	1.75(2)	Ru(2)-H(1Ru)	1.76(3)
Ru(1)-C(1)	2.178(2)	Ru(2)-C(15)	2.177(3)
Ru(1)-Cl(2)	2.4053(8)	Ru(2)-Cl(3)	2.4122(9)
Ru(1)-Ru(2)	2.9573(4)		
H(1Ru)-Ru(1)-Cl(2)	85.9(9)	H(1Ru)-Ru(2)-Cl(3)	90.6(9)
C(3)-Ru(1)-Cl(2)	160.53(7)	C(12)-Ru(2)-Cl(3)	90.81(8)
H(1Ru)-Ru(1)-Cl(1)	84.6(8)	H(1Ru)-Ru(2)-Cl(1)	84.5(7)
C(3)-Ru(1)-Cl(1)	93.56(8)	C(12)-Ru(2)-Cl(1)	164.69(8)
H(1Ru)-Ru(1)-Ru(2)	32.5(8)	H(1Ru)-Ru(2)-Ru(1)	32.5(7)
Cl(2)-Ru(1)-Ru(2)	88.98(2)	Cl(1)-Ru(2)-Ru(1)	52.173(18)
Cl(1)-Ru(1)-Ru(2)	52.211(17)	Ru(1)-Cl(1)-Ru(2)	75.616(19)
Cl(3)-Ru(2)-Cl(1)	89.77(3)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.82(3)

**2.2.2 Caractérisation de [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(μ-X)(m-H)]****(X : F, Br, I)**

Les analogues [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(μ-X)(μ-H)] (**2** : X = F, **3** : X = Br, **4** : X = I) ont été caractérisés spectroscopiquement et analytiquement. Les dérivés bromé et iodé (**3** et **4**) sont déjà connus [6] tandis que le dérivé fluoré **2** est un nouveau composé.

Les données de RMN <sup>1</sup>H font l'objet du Tableau 2.2. Mis à part les signaux des deux ligands *p*-cymène non-équivalents, un seul signal est observé dans la région de -9 à -14 ppm attribué au ligand hydrure. Le déplacement chimique de ce signal dépend de la nature de l'halogénure.

**Tableau 2.2**

Données de RMN <sup>1</sup>H pour les complexes [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(μ-H)(μ-X)] (**2** - **4**)

Complexe	δ ( <sup>1</sup> H) <sup>a</sup>
<b>2</b> (X = F)	1.47, 1.44 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.20 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.01(sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.67, 5.54 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 5.46, 5.39 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), -9.97 (s, 1H, Ru <sub>2</sub> H)
<b>3</b> (X = Br)	1.42, 1.46 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.39 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.04 (sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.00, 5.38 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 5.59, 5.69 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), -11.02 (s, 1H, Ru <sub>2</sub> H)
<b>4</b> (X = I)	1.08, 1.14 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.99 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.81 (sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 4.98, 5.15 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 5.25, 5.42 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), -13.16 (s, 1H, Ru <sub>2</sub> H) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mesuré dans CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Mesuré dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

### 2.3 Synthèse des complexes $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$ (X : Cl, Br, I)

La réaction d'échange des halogénures peut aussi impliquer le ligand hydrure (Schéma 2.4). Ainsi, la réaction de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**) avec les acides d'halogénure correspondants HX (X : Cl, Br, I) dans le THF donne les complexes connus  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  (**5** : X = Cl, **6** : X = Br, **7** : X = I) [18, 19, 20].

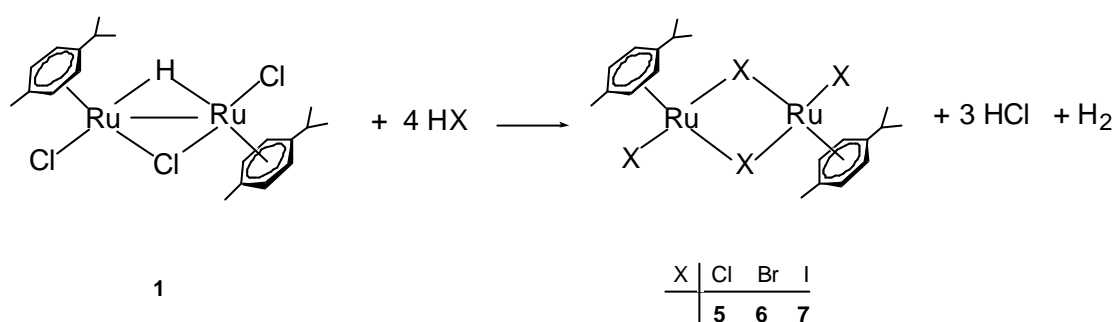


Schéma 2.4 : Réactivité du complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**) vis-à-vis des acides d'halogénure

Dans le cas du HI, la réaction s'avère sensible à la stoechiométrie car un excès d'acide fait évoluer la réaction vers la formation du dimère  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{I}_3]^+$  (**8**) isolé sous forme de sel de polyiodure (Schéma 2.5). Ce complexe également connu [21] a été identifié par les données de RMN  $^1\text{H}$ .

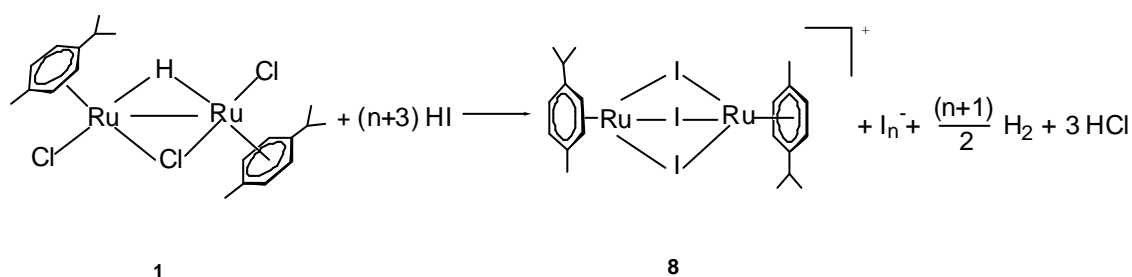


Schéma 2.5 : Réactivité du complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$  (**1**) vis-à-vis de l'acide iodique

Les anions ( $I_n^-$ ) forment une chaîne qui entoure le cation **8** empêchant ainsi une bonne résolution de la structure.

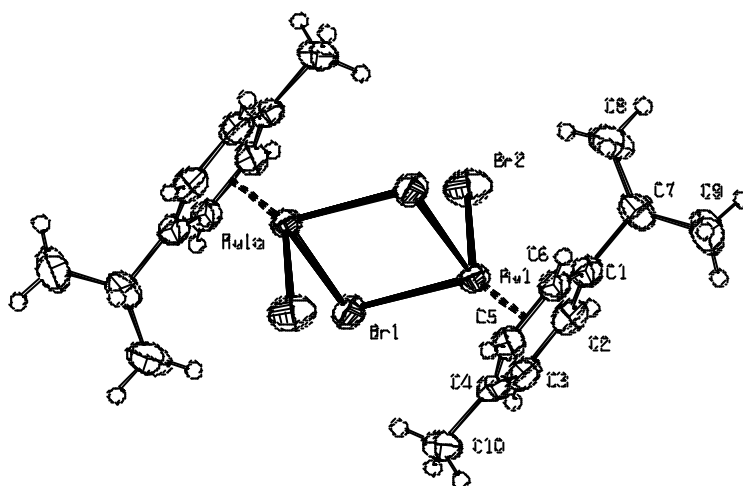
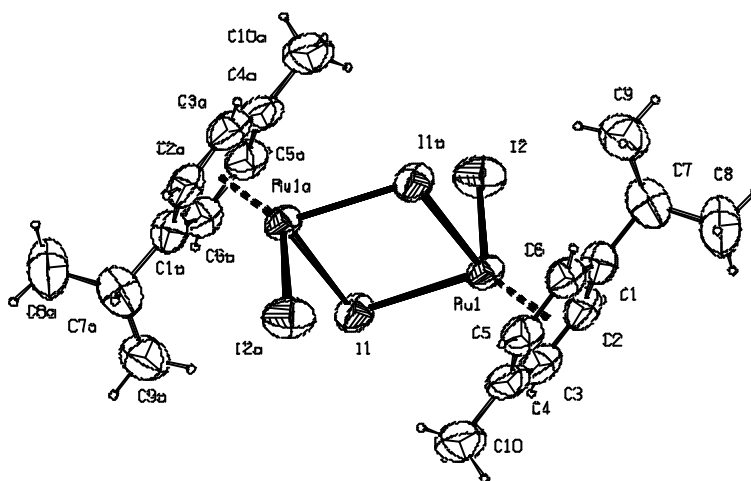
**Tableau 2.3**

Données de RMN  $^1H$  pour les complexes  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}(\mu\text{-X})_2]$  (**5** – **7**) et  $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-I})_3]^+$  (**8**)

Complex	$\delta$ ( $^1H$ ) <sup>a</sup>
<b>5</b> (X = Cl)	1.28 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.16 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) 2.92 (sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.33 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 5.47 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>6</b> (X = Br)	1.29 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.23 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) 2.98 (sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.40 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 5.52 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>7</b> (X = I)	1.25 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.36 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) 2.98 (sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.43 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 5.48 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>8</b>	1.30 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.34 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) 2.90 (sp, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.56 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 5.66 (d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

<sup>a</sup>Mesuré dans CDCl<sub>3</sub>

Puisque les structures d'aucun de ces dérivés ne sont connus, des cristaux de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuBr}(\mu\text{-Br})_2]$  (**6**) (Fig. 2,2) et  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuI}(\mu\text{-I})_2]$  (**7**) (Fig. 2.3) ont été obtenus par cristallisation à température ambiante dans des mélanges chloroforme/benzène et chloroforme/toluène respectivement [19].

Fig. 2.2 : ORTEP Plot de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuBr}(\mu\text{-Br})_2]$  (**6**)Fig.2.3 : ORTEP Plot de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuI}(\mu\text{-I})_2]$  (**7**)

L'analyse radiocristallographique de **6** et **7** a révélé que les deux atomes de ruthénium et les ligands ponteurs sont coplanaires et avec des distances Ru-Br et Ru-I égales à 2.573(3) Å et 2.733(3) Å respectivement. Les distances Ru...Ru [3.854(1) Å pour **6** et 4.092(1) Å pour **7**] sont trop longues pour une liaison métal-métal. Les deux molécules possèdent un centre d'inversion et les ligands *p*-cymène se trouvent liés aux métaux dans des plans parallèles. La distance *p*-

cymène-ruthénium dans **6** [1.655(2) Å] est légèrement plus courte que celle trouvée dans **7** [1.673(3) Å]. Dans l'analogue [(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [21] décrit dans la littérature, la distance est encore plus courte [1.647(2) Å]. Les distances Ru-I(t) [2.726(1) Å] dans **7** sont beaucoup plus longues que les distances Ru-Br(t) dans **6** [2.547(1) Å]. Les ligands halogénures terminaux, dans les deux cas, ont la même position par rapport aux ligands isopropyles des arènes avec des angles de torsion (Br2-Ru1-C1-C7) de 31.7(7)° dans **6** et (I2-Ru1-C1-C7) de 33.2(6)° dans **7**.

#### Tableau 2.4

Sélection de longueurs de liaison (Å) et d'angles (°) pour [(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>i</sup>Pr)RuBr(μ-Br)]<sub>2</sub> (**6**) et [(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>i</sup>Pr)RuI(μ-I)]<sub>2</sub> (**7**)

Complexe <b>6</b>		Complexe <b>7</b>	
Ru1-Br1	2.5650(8)	Ru1-I1	2.7292(8)
Ru1-Br1 <sup>i</sup>	2.5802(8)	Ru1-I1 <sup>i</sup>	2.7359(7)
Ru1-Br2	2.5471(8)	Ru1-I2	2.7256(8)
Ru1-Ru1 <sup>i</sup>	3.8539(11)	Ru1-Ru1 <sup>i</sup>	4.0918(12)
Br1-Ru1-Br1 <sup>i</sup>	82.99(3)	I1-Ru1-I1 <sup>i</sup>	83.04(2)
Br2-Ru1-Br1 <sup>i</sup>	88.03(3)	I2-Ru1-I1	87.59(2)
Ru1-Br1-Ru1 <sup>i</sup>	97.01(3)	Ru1-I1-Ru1 <sup>i</sup>	96.96(2)

(i) 1-x, 1-y, 2-z.

## 2.4 Complexes arène-ruthénium dinucléaires contenant des ligands hydroxo : résultats antérieurs

En 1971, *Maitlis et Kang* ont décrit la synthèse d'un nouveau complexe de rhodium contenant trois ligands hydroxo pontant les deux centres métalliques,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{OH})_3]^+$ . Le produit, obtenu par traitement du complexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, fut isolé sous forme de sel de tétraphénylborate [22]. La réaction du complexe isoélectronique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  fut par la suite étudié par *Zelonka et Baird* [23]. En présence d'un excès d'hydroxyde de sodium ou de carbonate de sodium, la réaction évolue vers la formation d'un mélange de produits,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$ , isolés sous forme de sels de tétraphénylborate, le dérivé trihydroxo étant le produit minoritaire. Une recristallisation du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})]^+$  dans l'acétone permet d'obtenir exclusivement le dérivé trihydroxo (Schéma 2.6).

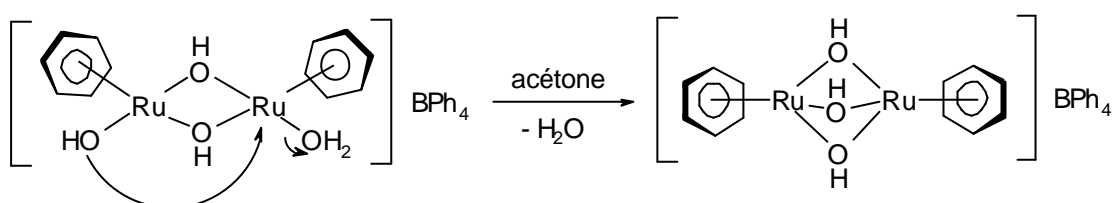


Schéma 2.6 : Transformation du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})]^+$  dans l'acétone

Cette conversion irréversible est seulement observée dans le cas où les ligands arènes sont le benzène. La réaction avec l'hydroxyde ou le carbonate de sodium est influencée par la stoechiométrie de la réaction. Une quantité équimolaire des deux réactifs provoque la formation d'une nouvelle espèce cationique à quatre centres métalliques  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{OH})]_4^{4+}$  isolée sous forme de sel de sulfate

[24] (Schéma 2.7). Le traitement de cette espèce cationique avec des ions  $\text{OH}^-$ , conduit aux espèces trihydroxo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$ , tandis qu'en présence de bases de Lewis neutres (L), la formation des dérivés dihydroxo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L})\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Ru}(\text{L})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$  est favorisée [24].

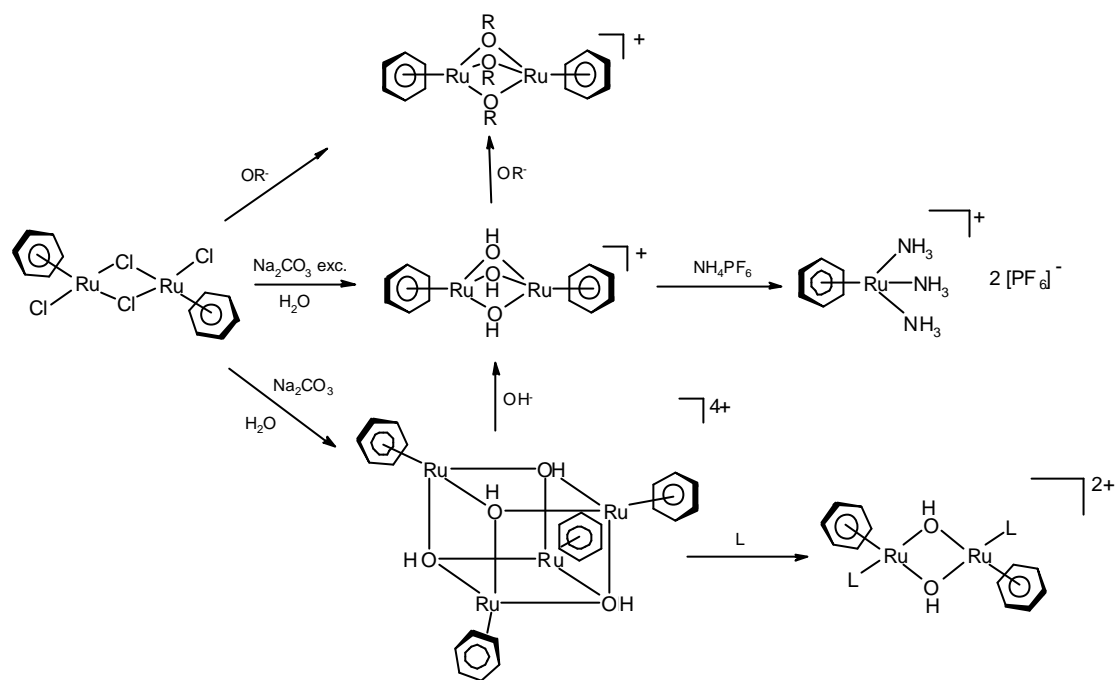


Schéma 2.7 : Réactivité des complexes arène-ruthénium vis-à-vis de l'hydroxide ou le carbonate de sodium et les alcools

Les complexes hydroxo de ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$  peuvent être isolés sous forme de sels de chlorure ou de tétraphénylborate mais pas sous forme d'hexafluorophosphate, car il provoque la précipitation d'un produit jaune identifié comme étant  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3][\text{PF}_6]$  [25]. Tandis que les cations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^+$  présentent une importante réactivité vis-à-vis des bases de Lewis, les complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$  ne réagissent que lorsqu'ils sont portés au reflux dans une solution alcoolique. Les dérivés alcoxo ainsi obtenus  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OR})_3]^+$  peuvent être

également synthétisés à partir d'un alcool, en présence de NaOR fraîchement préparé. Ces dérivés alcoxo sont probablement formés par protonation des ligands hydroxo avec l'acide faible ROH pour former l'espèce dicationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . Ce dication pourrait réagir aussitôt avec les ligands alcoxo  $\text{OR}^-$ , provoquant la formation des alcoxo espèces  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{OR})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{OR})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Comme dans le cas des analogues  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^+$  [26] et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PR}_2)_3]^+$  [27], une réaction de couplage intermoléculaire entre les précurseurs monomères solvatés pourrait expliquer la formation des cations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OR})_3]^+$ .

## 2.5 Synthèse des complexes $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$ (arène = benzène, *p*-cymène, durène, hexaméthylbenzène)

Dans l'introduction générale, nous avons présenté et détaillé le processus d'hydrolyse des complexes dinucléaires arène-ruthénium  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$ . Cette réaction entraîne la formation de trois aqua-complexes mononucléaires en équilibre  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{arène})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  et  $[(\text{arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  [25] (Schéma 2.10). L'addition du perrhenate de sodium à cette solution aqueuse permet d'isoler les complexes dinucléaires  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$  déjà décrits dans la littérature [9, 28] ainsi que les nouveaux complexes hydroxo  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  [29] (arène = **9** : benzène, **10** : *p*-cymène, **11** : durène, **12** : hexaméthylbenzène) sous forme de sel de perrhenate.

Le mécanisme proposé pour la formation de ces complexes suggère l'implication des espèces mononucléaires  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{arène})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  et  $[(\text{arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (Schéma 2.8). Ainsi, les complexes dinucléaires  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$  seraient formés par élimination d'une molécule d'eau entre les espèces mononucléaires

$[(\text{arène})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  et  $[(\text{arène})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , tandis que les complexes hydroxo  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (**9-12**) impliqueraient l'élimination d'une molécule hydronium entre les monomères  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[(\text{arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . Les sels de perrhenate des nouveaux composés **9-12** sont stables à l'air et très solubles dans les solvants organiques polaires.

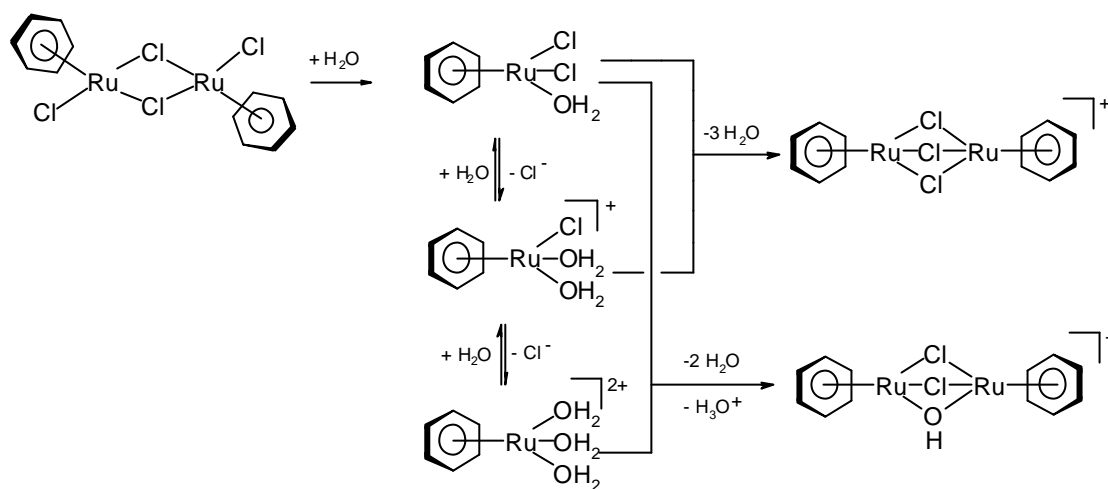


Schéma 2.8 : Formation des complexes  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (**9-12**)

### 2.5.1 Radiocristallographie de $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2(m\text{-Cl})_2(m\text{-OH})][\text{ReO}_4]$

Des cristaux oranges du complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (**10**), convenables pour une analyse cristallographique aux rayons X, ont été obtenus après quelques jours à température ambiante [29] (Fig. 2.4).

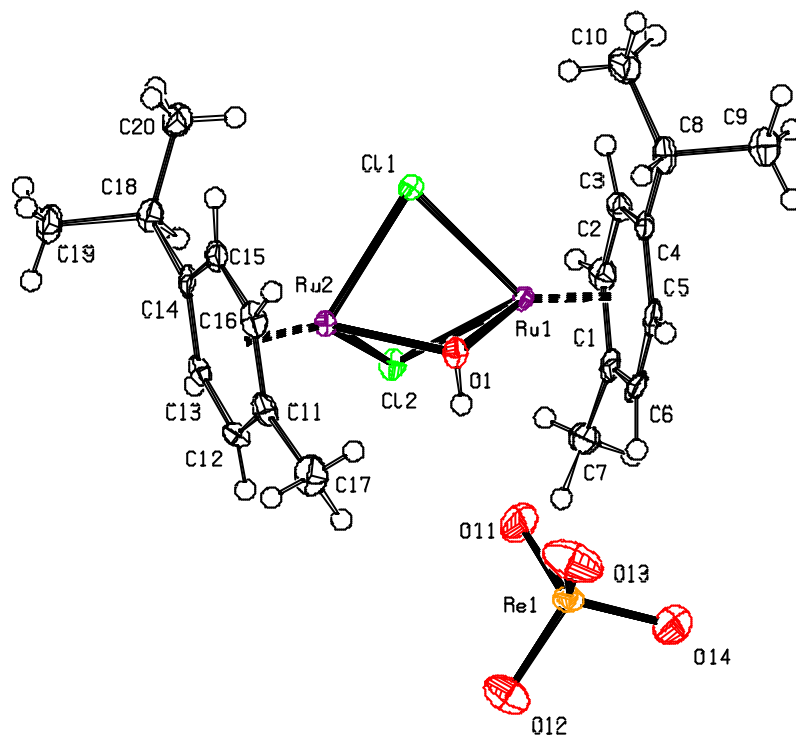


Fig. 2.4 : ORTEP Plot de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (**10** $[\text{ReO}_4]$ )

L'analyse a révélé que les deux unités  $(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{Ru}$  sont pontés par deux ligands chloro et un ligand hydroxo pontants. La distance Ru-Ru [3.1758(7) Å] est comparable aux distances Ru-Ru trouvées dans les complexes dinucléaires où la liaison métallique est absente (3.44-3.08 Å) [30, 31]. Les distances Ru1-Cl1 et Ru1-Cl2 sont de 2.4478(11) Å et 2.4547(11) Å respectivement. Les valeurs d'angles Ru1-Cl1-Ru2 et Ru2-Cl2-Ru1 sont respectivement égales à 80.66(3)° et 80.78(13)° (Tableau 2.5). Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans les complexes diruthénium contenant trois ligands chloro pontants [32].

**Tableau 2.5**

Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour [(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(μ-OH)][ReO<sub>4</sub>] (**10**[ReO<sub>4</sub>])

Ru(1)-Ru(2)	3.1758(7)	Ru(1)-C(4)	2.187(4)
Ru(1)-O(1)	2.084(3)	Ru(1)-Cl(1)	2.4478(11)
Ru(1)-C(5)	2.149(5)	Ru(1)-Cl(2)	2.4547(11)
Ru(1)-C(6)	2.155(4)	Ru(2)-O(1)	2.083(3)
Ru(1)-C(1)	2.177(5)	Ru(2)-C(13)	2.141(4)
Ru(1)-C(3)	2.178(4)	Ru(2)-C(12)	2.150(4)
Ru(1)-C(2)	2.185(5)	Ru(2)-C(15)	2.175(4)
Ru(2)-C(16)	2.178(5)	Ru(2)-Cl(1)	2.4593(10)
Ru(2)-C(14)	2.206(4)	O(1)-H(10)	0.78(5)
Ru(1)-Cl(1)-Ru(2)	80.66(3)	O(1)-Ru(1)-Cl(2)	78.20(9)
Ru(2)-Cl(2)-Ru(1)	80.78(4)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	80.38(4)
Ru(2)-O(1)-Ru(1)	99.30(13)	O(1)-Ru(2)-Cl(2)	78.42(9)
C(3)-Ru(1)-Cl(1)	97.01(12)	C(12)-Ru(2)-Cl(2)	98.45(13)
Ru(2)-Cl(2)-Ru(1)	80.78(4)	Cl(2)-Ru(2)-Cl(1)	80.32(4)
O(1)-Ru(2)-Cl(1)	74.78(9)	Ru(2)-O(1)-H(10)	110(4)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	75.01(9)	Ru(1)-O(1)-H(10)	113(4)

### 2.5.2 Caractérisation de [(arène)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(*m*-Cl)<sub>2</sub>(*m*-OH)][ReO<sub>4</sub>] (arène = benzène, *p*-cymène, durène, hexaméthylbenzène)

En spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, un seul ensemble de signaux est observé pour les protons des différents groupement de l'arène, montrant ainsi une équivalence entre les deux noyaux aromatiques. On n'observe pas la résonance du groupe OH, ceci étant probablement dû à un échange H/D avec le solvant deutéré (Tableau 2.6)

**Tableau 2.6**Données RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (**9** - **12**)

Cation	$\delta(^1\text{H})$
<b>9</b> (arène = $\text{C}_6\text{H}_6$ )	6.14 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_6$ ) <sup>a</sup>
<b>10</b> (arène = $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr}$ )	1.30 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.24 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ) 2.79 (spt, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 5.39 (d, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ) 5.55 (d, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ) <sup>b</sup>
<b>11</b> (arène = $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$ )	5.30 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ) 2.10 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ) <sup>b</sup>
<b>12</b> (arène = $\text{C}_6\text{Me}_6$ )	2.12 (s, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ) <sup>b</sup>

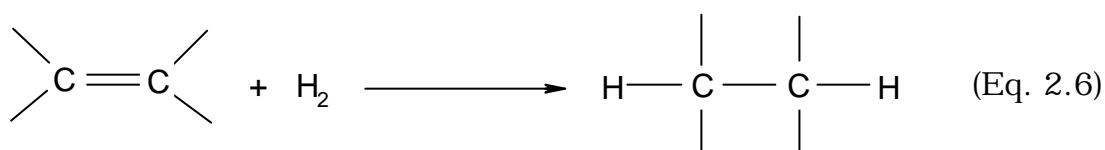
a Mesuré dans  $\text{d}^6\text{-dmsO}$ b Mesuré dans  $\text{CDCl}_3$ 

## 2.6 Potentiel catalytique des complexes arène-ruthénium

Ces dernières années, une grande variété de méthodes de synthèses organiques ont été décrites en employant principalement des complexes de métaux de transition du groupe 8 comme catalyseurs [33]. Le ruthénium possède une configuration électronique ( $4\text{d}^75\text{s}^1$ ) qui fait de lui le seul élément du tableau périodique à montrer, non seulement un large éventail d'états d'oxydation (de  $-2$  dans  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$  à  $+8$  dans le  $\text{RuO}_4$ ) mais aussi une grande variété de géométries. Le développement de la chimie de coordination du ruthénium a fait de lui un métal très intéressant pour la catalyse. Nous trouvons cinq groupes de complexes en fonction de la nature des ligands : complexes oxo, carbonyle, phosphine, cyclopentadiényle et arène ou diène [34, 35]. Ces complexes jouent un important rôle dans le processus catalytique tels que l'abstraction d'hydrogène, la génération d'espèces coordinativement insaturées à

travers la libération de ligands et la stabilisation de réactifs intermédiaires.

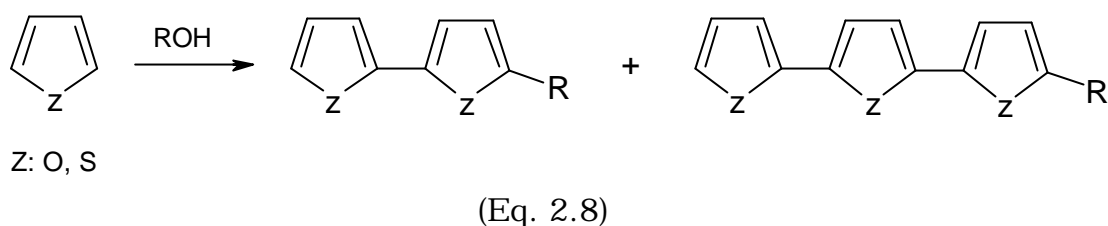
Les dérivés arène-ruthénium(II) se sont avérés comme étant des précurseurs efficaces dans l'hydrogénation des oléfines (Eq. 2.6). Ainsi, les complexes  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$  (arène = benzène, mesitylène, 1,3,5-triphénylbenzène) montrent une importante activité catalytique en présence d'une base ou de triphénylphosphine à 30°C [36, 37]. Les complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]\text{Cl}$  et spécialement  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{H}]$  catalysent l'hydrogénation de l'hexène et benzène en hexane et cyclohexane (50°C, 50 atm de  $\text{H}_2$ ) ainsi que d'une grande variété d'oléfines et diènes par transfert d'hydrogène à partir du 1-phényléthanol [38].



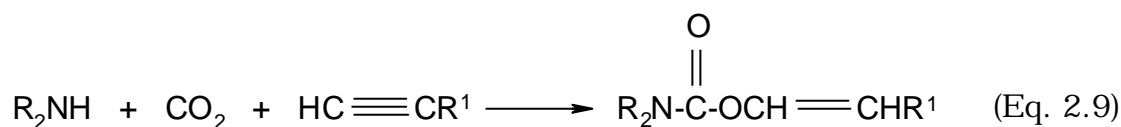
Les dérivés arène-ruthénium(0) montrent, eux aussi, des propriétés catalytiques. En 1978, *Muetterties* reporta l'activité catalytique des complexes  $(\eta^6\text{-arène})(\eta^4\text{-cyclooctadiène})\text{Ru}$  pour l'hydrogénation des  $\alpha$ -oléfines et cyclooléfines sous des conditions très douces (1 - 20 atm de  $\text{H}_2$  ; température ambiante) et du  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}]$  pour l'hydrogénation des arènes aux analogues saturés (2-3 atm de  $\text{H}_2$ , 90°C) [39]. Les complexes  $[(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-Me})\text{RuCl}_2]_2$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})_3]\text{Cl}$  ainsi que  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_3]\text{Cl}$  catalysent la dismutation de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde (en présence d'eau) en l'acide carboxylique et l'alcool correspondant [40] (Eq. 2.7).



Les complexes  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuCl}_2]$  et  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)]$  se sont aussi montrés actifs en catalyse de benzoylation des hétérocycles tels que le thiophène, le furane ou le benzofurane avec du bromure de benzyle [41]. Le  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  catalyse le couplage carbone-carbone et l'alkylation du furane ou du thiophène [42] (Eq. 2.8).



Pour un vaste éventail d'alcynes terminaux, les complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)]$  et  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)]$  sont plus sélectifs dans l'addition du carbamate d'ammonium aux alcynes terminaux que certaines espèces mononucléaires de ruthénium ou même que le  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  [43, 44] (Eq. 2.9).



En 1986, *Dixneuf et al.* décrivait l'activité catalytique du complexe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)]$  pour l'addition d'une grande diversité d'acides carboxyliques aux alcynes formant ainsi des enol ester en une seule étape (Schéma 2.9).

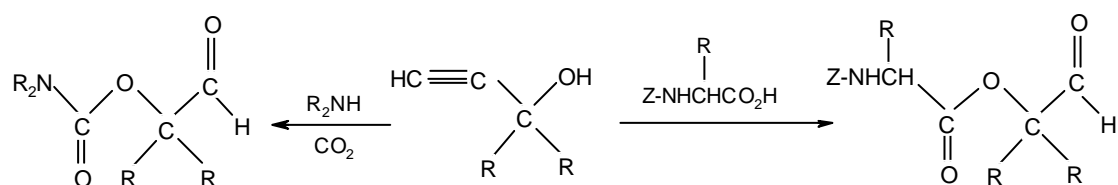
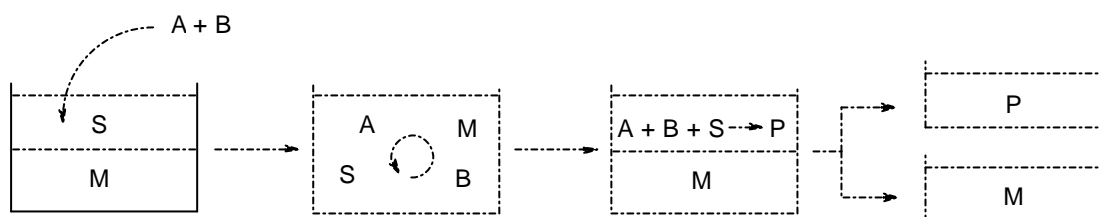


Schéma 2.9 : Formation des dérivés enol ester catalysés par  
 $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)]$

Bien que les complexes arène-ruthénium semblent être des précurseurs efficaces dans l'activation des alcynes, le rôle du ligand arène n'a pas encore été éclairci [45].

### **2.6.1 Hydrogénation des dérivés benzéniques en milieux aqueux**

L'hydrogénation des arènes est un processus industriel très important, particulièrement pour le traitement des essences diesels. L'industrie emploie exclusivement des procédés de catalyse hétérogène qui se sont beaucoup développés ces dernières années à cause des restrictions environnementales [46]. Ces procédés s'effectuent exclusivement à l'aide de systèmes hétérogènes métalliques. Néanmoins, quelques exemples de catalyseurs homogènes impliquant l'hydrogénation des dérivés benzéniques sont connus. En 1974, *Muetterties* décrit l'utilisation du complexe  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$  en hydrogénation des arènes [47, 48, 49]. Le complexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  s'est aussi montré actif pour ce type de réaction [50] mais le complexe dinucléaire de ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2]^+$  semble être le catalyseur le plus performant [38b]. Le principal inconvénient d'un processus catalytique homogène réside dans la séparation finale des espèces catalytiques des produits formés et du solvant. Certaines méthodes de séparation telles que les séparations thermiques ou les distillations, peuvent modifier sinon détruire le catalyseur. La mise au point d'un système biphasique pourrait résoudre ce problème (Schéma 2.10). Ainsi le catalyseur serait dans une phase et le substrat dans une autre. Pendant le processus de catalyse, les deux phases seraient agitées constamment et une simple décantation à la fin de la réaction, permettrait de séparer les produits du catalyseur.

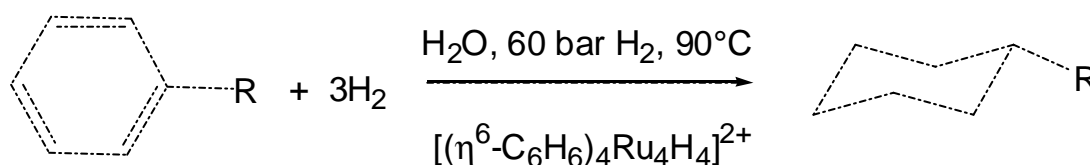


M = espèce catalytique ; A, B, S = substrat ; P = produit

Schéma 2.10 : Système proposé pour une catalyse homogène biphasique

D'un coût relativement faible, non nuisible à l'environnement et non miscible à de nombreux solvants organiques, l'eau représente un solvant de choix pour la catalyse homogène biphasique [51, 52].

En milieu exclusivement aqueux, l'équipe du Prof. Süss-Fink a mis en évidence le potentiel catalytique du complexe aqua-soluble  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques en les dérivés du cyclohexane correspondant [53] (Eq. 2.10).



(Eq. 2.10)

Les résultats ont prouvé que l'activité catalytique du cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  décroît avec les composés aromatiques fonctionnalisés et il s'est avéré comme étant peu sélectif vis-à-vis des substrats aromatiques possédant d'autres fonctions susceptibles d'être réduites. Des études de spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , ont mis en évidence, d'une part, la formation au cours des réactions d'hydrogénation, du cluster hexahydure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  et d'autre part, la coordination du

substrat aromatique sur les espèces catalytiques par substitution des ligands arène.

Dans l'introduction générale, nous avons présenté le processus d'hydrolyse du complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ . L'hydrogénation du mélange d'hydrolyse sous des conditions douces (1.5 bar, 20°C) permet d'accéder au cluster tétrahydure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  tandis que sous des conditions plus forcées (60 bar de  $\text{H}_2$ , 55°C), il se forme le cluster hexahydure  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  [54]. Puisque le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  est le précurseur catalytique des espèces  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ , nous avons décidé d'étudier et de comparer son activité catalytique pour l'hydrogénation des arènes [55].

### Résultats expérimentaux

Le benzène et ses dérivés sont hydrogénés sous des conditions de pression et de température données (60 bar, 90°C). Le catalyseur est utilisé en phase aqueuse et une agitation vigoureuse et constante est nécessaire pendant tout le processus.

Nous effectuons une série d'hydrogénations catalytiques avec différents substrats benzéniques afin d'observer leur influence sur la vitesse de réaction (Tableau 2.7)

Pour les dérivés benzéniques monosubstitués, nous observons qu'une augmentation de la chaîne carbonée du substituant entraîne une diminution de l'activité catalytique. Ainsi, nous observons une activité catalytique pour le toluène est de 900  $\text{h}^{-1}$  tandis que pour le cyclohexylbenzène elle est de 328  $\text{h}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Me} > \text{C}_6\text{H}_5\text{Pr} > \text{C}_6\text{H}_5\text{tBu}$ ). Le cas de l'éthylbenzène constitue une exception. Le  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  est un catalyseur peu sélectif pour les dérivés

fonctionnalisés. En effet, l'hydrogénation du biphényle donne un mélange de bicyclohexane et de cyclohexylbenzène (Tableau 2.7).

**Tableau 2.7**

Hydrogénation du benzène et des dérivés monosubstitués catalysée par  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  dans des conditions biphasiques<sup>a</sup>

R	Substrats	Produits	Conversion <sup>b</sup>	Temps (h)	TOF <sup>c</sup>
-H	benzène	cyclohexane	99.9	0.50	1998
-CH <sub>3</sub>	toluène	méthylcyclohexane	99.0	1.10	900
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	éthylbenzène	éthylcyclohexane	83.2	8.10	103
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	propylbenzène	propylcyclohexane	96.2	1.35	713
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>iso</i> -propylbenzène	<i>iso</i> -propylcyclohexane	99.3	1.50	662
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>tert</i> -butylbenzène	<i>tert</i> -butylcyclohexane	98.0	1.45	676
-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	cyclohexylbenzène	bicyclohexyle	98.4	3.00	328
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	biphényle <sup>d</sup>	bicyclohexyle	35.0	2.20	396
		cyclohexylbenzène	63.0		
-OCH <sub>3</sub>	anisole	methoxycyclohexane	95.3	4.40	217

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur (0.04mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000, température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

<sup>c</sup> Activité catalytique = moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h<sup>-1</sup>).

<sup>d</sup> Substrat dissout dans de cyclohexane (10 ml).

A mesure que la substitution sur le noyau aromatique augmente, l'hydrogénation devient plus difficile (Tableau 2.8).

Un encombrement stérique trop important, dû aux substituants du noyau aromatique, empêche la réaction d'hydrogénation. Dans le cas du naphthalène, l'hydrogénation s'est avérée impossible.

**Tableau 2.8**

Hydrogénation de dérivés benzéniques di-, tri-, et polysubstitués catalysée par  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  dans des conditions biphasiques<sup>a</sup>

Substrats	Produits	Conversion <sup>b</sup>	Temps (h)	TOF <sup>c</sup>
<i>o</i> -xylène	<i>trans</i> -1,2-diméthylcyclohexane	2	1.50	640
	<i>cis</i> -1,2-diméthylcyclohexane	94		
<i>m</i> -xylène	<i>trans</i> -1,3-diméthylcyclohexane	15	2.00	490
	<i>cis</i> -1,3-diméthylcyclohexane	83		
<i>p</i> -xylène	<i>trans</i> -1,4-diméthylcyclohexane	25	2.30	404
	<i>cis</i> -1,4-diméthylcyclohexane	68		
1,2,3-triméthylbenzène	<i>trans,trans</i> -1,3,5-triméthylcyclohexane	51	3.20	159
1,2,4,5-tetraméthylbenzène <sup>d</sup>	<i>cis,cis,cis</i> -1,2,4,5-tétraméthylcyclohexane	61	22.00	14

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur (0.04mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000,

température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

<sup>c</sup> Activité catalytique = moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h<sup>-1</sup>).

<sup>d</sup> Substrat dissout dans de cyclohexane (10 ml), rapport catalyseur / substrat = 1 / 500.

Nous avons étendu notre étude aux dérivés benzéniques fonctionnalisés afin d'observer une éventuelle sélectivité du catalyseur (Tableau 2.9). En plus de l'hydrogénation du cycle aromatique, les fonctions ramifiées sont également réduites.

**Tableau 2.9**Hydrogénation de dérivés benzéniques fonctionnalisés catalysée par  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  dans des conditions biphasiques<sup>a</sup>

Substrats	Produits	Conversion <sup>b</sup>	Temps(h)	TOF <sup>c</sup>
styrène	éthylbenzène	57.0	21.40	27
$\alpha$ -méthylstyrène	<i>iso</i> -propylcyclohexane	95.0	3.30	288
allylbenzène	propylbenzène	53.0	23.30	39
	$\beta$ -métylstyrène	33.0		
	$\alpha$ -méthylstyrène	5.0		
phénol <sup>d</sup>	cyclohexanol	100.0	24.00	21
acétophénone	1-cyclohexyléthanol	74.5	24.00	40
	éthylcyclohexane	11.0		
	méthylcyclohexylcétone	8.0		
	éthylbenzène	3.5		
méthyl benzoate	méthylcyclohexanoate	88.0	21.00	42
éthyl benzoate	éthylcyclohexanoate	100.0	8.10	123
acide benzoïque <sup>e</sup>	acide cyclohexanecarboxylique	63.00	5.50	91
	éthylcyclohexanoate	37.00		
aniline <sup>f</sup>	cyclohexylamine	53.00	12.00	44
$\alpha$ -méthylbenzylamine	$\alpha$ -méthylcyclohexylamine	44.00	9.45	46
<i>N,N</i> -diméthylaniline	<i>N,N</i> -diméthylcyclohexylamine	70.00	9.30	75

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur (0.04mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000, température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

<sup>c</sup> Activité catalytique = moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h<sup>-1</sup>).

<sup>d</sup> Rapport catalyseur / substrat = 1 / 500 (phase homogène).

<sup>e</sup> Rapport catalyseur / substrat = 1 / 500, substrat dissout dans un mélange H<sub>2</sub>O / éthanol.

<sup>f</sup> Phase homogène aqueuse (pH = 2).

D'après les résultats obtenus, le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  n'est pas un catalyseur sélectif. En effet, dans le cas de l'allylbenzène, nous constatons uniquement l'hydrogénation de la fonction allyle pour former majoritairement le propylbenzène. Par un phénomène d'isomérisation, la présence de  $\beta$ -méthylstyrène est mise en évidence. Dans le cas de l'acétophénone, quatre produits sont formés. Le produit majoritaire est le 1-cyclophényléthanol. Le noyau aromatique et la fonction carbonyle sont tous les deux réduits. L'hydrogénation du phénol produit exclusivement du cyclohexanol. En raison de sa faible solubilité dans l'eau, la réaction d'hydrogénation de l'acide benzoïque est étudiée dans un mélange éthanol/eau (1 : 1 en volume). Le produit majoritaire obtenu est l'acide cyclohexanoïque. Cependant, la formation d'éthylcyclohexanoate laisse supposer une réaction d'estérification entre l'éthanol et l'acide benzoïque. Pour les substrats aqua-solubles comme le phénol et l'aniline, les réactions d'hydrogénation se déroulent en phase aqueuse homogène. Le phénol est réduit en cyclohexanol mais l'activité catalytique obtenue est très faible ( $21 \text{ h}^{-1}$ ). Dans le cas de l'aniline, il se forme de la cyclohexylamine à pH : 2 avec une conversion de 54%.

### Discussion

Dans un premier temps, il était nécessaire d'établir les meilleures conditions opératoires pour la réaction. La pression en hydrogène a été un paramètre fixé (60 bar), tandis que la température optimale a été établie en étudiant la réaction d'hydrogénation du toluène. La meilleure activité catalytique est obtenue à  $90^\circ\text{C}$ .

Au terme de la réaction catalytique, l'analyse RMN de la phase aqueuse a mis en évidence les signaux de deux espèces tétranucléaires  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  et  $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ . Au vu de cette observation, il est raisonnable de penser que ces clusters sont



## Conclusion

Le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  présente une meilleure activité catalytique que le cluster tétranucléaire  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  [53]. Les résultats montrent que la nature et le nombre des substituants sur le noyau aromatique affectent la vitesse et le rendement de la réaction.

Le processus catalytique n'est pas sélectif. Les deux espèces  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  et  $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  interviennent dans le mécanisme d'hydrogénation. L'espèce trinucéaire  $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})_2]^+$  pourrait jouer le rôle de précurseur et initier la réaction d'hydrogénation.

### **2.7.2 Aminométhylation en milieu aqueux**

Les amines aliphatiques sont des intermédiaires importants dans l'industrie chimique [57]. Il existe un grand intérêt du point de vue économique et chimique pour trouver la meilleure synthèse directe de ces composés.

D'un point de vue mécanistique, l'aminométhylation peut être considérée comme une réaction à trois étapes : (a) l'hydroformylation de l'oléfine en aldéhyde ; (b) la condensation de l'aldéhyde et de l'amine et (c) l'hydrogénation de l'énamine ou imine ainsi obtenue à l'amine (Schéma 2.11).

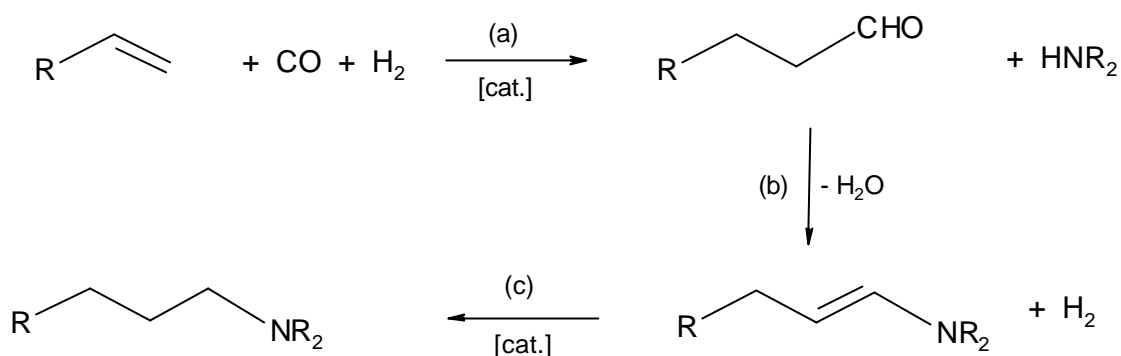
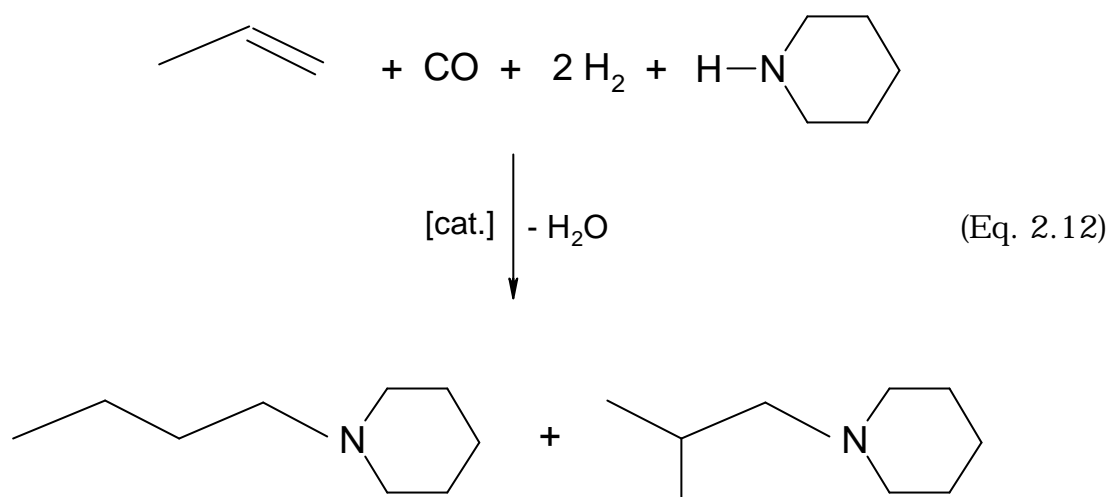


Schéma 2.11 : Processus d'aminométhylation

*Iqbal* [58] et *Laine* [59] ont employé des systèmes métalliques comme catalyseurs dans les processus d'aminométhylation (Fe/Rh ; Fe/Rh et Fe/Ru respectivement). Les meilleures activités ont été obtenues avec le rhodium tandis que le ruthénium se montre plus sélectif, ce qui est en accord avec les observations de *Jachimowicz* et *Raksis* [60].

Dans un premier temps, l'aminométhylation, catalysée par des complexes de ruthénium a été étudiée afin de mieux comprendre leur sélectivité en faveur des produits linéaires. Ainsi, *Schaffrath* et *Keim* ont essayé différents complexes de ruthénium :  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ ,  $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$ . Ces tests ont été réalisés pour l'aminométhylation du propène en butylpipéridine et N-*i*-butylpipéridine [61] (Eq. 2.12).



Différents solvants ont été testés tout au long de ces réactions tels que le tétrahydrofurane, la N-éthylpipéridine, le diméthylformamide, le méthanol et l'acétonitrile. Les résultats ont montré que la capacité de coordination du solvant est en rapport direct avec la linéarité et la sélectivité de la réaction. Ainsi, le méthanol et l'acétonitrile se sont avérés être les meilleurs solvants avec des sélectivités de 93 et 99% respectivement. Le rôle de la pipéridine durant le processus d'aminométhylation a été aussi étudié en employant les complexes de ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_2]$  et  $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2]$ . La comparaison des résultats alors obtenus avec ceux des précurseurs  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  et  $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$  montrent que la coordination de la pipéridine retarde la réaction et de plus, la formation de la N-formylpipéridine n'est pas observée. Ces résultats suggèrent que la présence d'un solvant tel que l'acétonitrile ou le méthanol, qui empêchent la coordination de la pipéridine, s'avère nécessaire pour augmenter le rapport n : i (N-butylpipéridine/ N-*i*-butylpipéridine) [61].

Puisque les complexes de ruthénium possèdent un caractère amphiphile très remarquable, nous avons décidé d'étudier la réaction d'aminométhylation en milieu aqueux afin de comparer l'activité catalytique dans l'eau à celle dans les solvants organiques.

### Résultats expérimentaux

La réaction d'aminométhylation du propène et du diazométhane a été effectuée sous des conditions de pression et de température données (10 bar de propène et 45 bar de CO/2H<sub>2</sub>, 120°C). Les catalyseurs sont utilisés en phase aqueuse et une agitation vigoureuse et constante est nécessaire pendant tout le processus.

Nous effectuons une série d'aminométhylations avec différents complexes arène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuX}_2]_2$  (X = Cl, arène = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>, *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr ; X = I, arène = *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr) afin d'étudier leur sélectivité vis-à-vis des produits linéaires (Tableau 2.9). La N-formylpiperidine est le seul produit secondaire observé et il est formé par carbonylation de la pipéridine.

**Tableau 2.10**Effet des différents catalyseurs sur l'aminométhylation en solution aqueuse <sup>a</sup>

Catalyseur	N-butylpipéridine		N- <i>i</i> -butylpipéridine		N-formylpipéridine		n:i <sup>e</sup>
	Conversion <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	Conversion <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	Conversion <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )RuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	88.6	11	6.46	0.8	4.87	0.6	13
[( <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Pr)RuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	82.5	10	6.76	0.9	2.30	0.3	12
[(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )RuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	82.8	10	6.15	0.8	5.07	0.6	12
[( <i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Pr)RuI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	84.1	10	4.18	0.5	5.26	0.7	20
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	88.3	11	4.56	0.6	7.12	0.9	19
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )RuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>d</sup>	43.5	5	1.99	0.2	54.50	7	22

<sup>a</sup> Conditions : catalyseur (0.05 mmol), eau (10 ml), rapport catalyseur/substrat = 1/200, 10 mmol de piperidine, 10 bar propène, 45 bar CO/2H<sub>2</sub>, température : 120°C, temps de réaction : 16 h, agitation : 900 min<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Mesuré par chromatographie en phase gazeuse

<sup>c</sup> TOF (activité catalytique) = moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h<sup>-1</sup>)

<sup>d</sup> Rapport catalyseur/substrat = 1/1000

<sup>e</sup> Rapport N-butylpiperidine/N-*i*-butylpiperidine

Une bonne sélectivité en faveur des produits linéaires est obtenue avec la plupart des catalyseurs employés. En effet, les rapports n : i varient entre 12 et 22.

L'augmentation du nombre de substituants sur le noyau aromatique entraîne une diminution de la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la *n*-N-butylpipéridine. La formation du produit secondaire semble aussi obéir à cette règle, car dans le cas du [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> l'activité catalytique trouvée est de 0.6 h<sup>-1</sup>, tandis que pour l'analogue [(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Pr)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> l'activité catalytique est de 0.3 h<sup>-1</sup>. Il semblerait qu'à mesure que la substitution sur le noyau aromatique augmente, les complexes arène-ruthénium montrent une plus grande difficulté à

catalyser la réaction d'aminométhylation. Nous pouvons conclure que le complexe  $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$  s'avère le plus performant des trois.

La nature de l'halogénure semble aussi avoir une influence sur la sélectivité de la réaction. En employant le complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})RuI_2]_2$ , la formation du produit non-linéaire *iso*-N-butylpipéridine est diminuée. L'activité catalytique passe de  $0.8\text{ h}^{-1}$  avec le dérivé chloré  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})RuCl_2]_2$  à  $0.5\text{ h}^{-1}$ . Cette diminution se voit compensée par une formation presque proportionnelle de N-formylpipéridine. Malgré cela, le composé iodé conduit à une meilleure sélectivité que le chloré. Les rapports n : i sont respectivement égaux à 20 et 12.

En absence d'halogénure  $[(C_6H_6)_2Ru_2(OH)_3]^+$ , la réaction évolue de la même façon que pour le dérivé iodé : l'activité catalytique trouvée pour la *n*-N-butylpipéridine reste intacte par rapport à celle obtenue avec le dérivé benzénique ( $11\text{ h}^{-1}$ ) et en revanche, une diminution et une augmentation de l'activité catalytique est observée pour la *iso*-N-butylpipéridine et la N-formylpipéridine respectivement.

Dans le cas du complexe  $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$  nous avons testé la réaction en utilisant un rapport catalyseur/substrat de 1/1000. L'activité catalytique du *n*-N-butylpipéridine chute de  $11\text{ h}^{-1}$  (trouvé pour un rapport 1/200) à  $5\text{ h}^{-1}$  ainsi que l'activité catalytique trouvée pour l'*iso*-N-butylpipéridine ( $0.2\text{ h}^{-1}$ ). La réaction semble évoluer vers la formation de la N-formylpipéridine avec une activité catalytique de  $7\text{ h}^{-1}$ .

### Conclusion

D'après les résultats obtenus, le complexe  $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$  est le catalyseur le plus sélectif de ceux testés pour la réaction d'aminométhylation du propène en milieu aqueux. Le rapport n : i

trouvé est tout de même inférieur à celui trouvé dans l'acétonitrile ( $n : i = 18$ ). De plus la formation de la N-formylpipéridine est presque négligeable dans ce solvant [61]. Ces résultats pourraient s'expliquer par une coordination plus importante de l'acétonitrile que de l'eau au fragment arène-ruthénium empêchant ainsi une coordination directe de l'amine au métal. Cette coordination pourrait diminuer la formation du produit linéaire et la réaction évoluerait vers des rapports  $n : i$  très faibles. Nous constatons que l'activité catalytique diminue avec le degré de substitution sur les ligands arène du catalyseur.

## 2.7 Modes opératoires

Les produits chimiques qui suivent proviennent de sources commerciales et n'ont pas subi de purifications supplémentaires avant leur emploi :  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey) ;  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Métaux Précieux) ; (*R*)-(-)-5-isopropyl-2-méthyl-1,3-cyclohexadiène (Merck) ;  $\text{MgSO}_4$  (Fluka), NaI (Fluka), NaBr (Fluka), HF 47% (Fluka), HCl 48% (Fluka), HBr 37% (Fluka) and HI 47% (Fluka). Les solvants organiques ont été distillés sur les desséchants appropriés puis saturés en  $\text{N}_2$ .

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Varian Gemini 200 BB. Les spectres de masse ont été réalisés à l'université de Fribourg sous la conduite du Professeur *Jenny*. Les résultats des microanalyses proviennent du laboratoire de Micro-Analyses Élémentaires de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich.

La plupart des produits ont été purifiés par chromatographie sur couche mince [62], en utilisant des plaques de verre de  $20 \times 20$  cm,

recouvertes du support approprié (SiO<sub>2</sub> ; G/UV254, Macherey-Nagel) [63] et préalablement chauffées pendant 12 h à 130°C. Le produit brut, en solution dans le solvant approprié a été déposé, suivant une ligne, à deux centimètres du bas des plaques. Celles-ci ont ensuite été déposées dans une cuve à séparation en verre contenant l'éluant. Après séparation, chacune des fractions a été extraite du support à l'aide d'un solvant et filtrée sur un verre fritté poreux.

Concernant les essais catalytiques, toutes les manipulations ont été effectuées en employant de l'eau bidistillée bien dégazé et saturée en N<sub>2</sub>. Les catalyseurs de départ, [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [(η<sup>6</sup>-*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ont été préparé selon les modes opératoires issus de la littérature [20]. Les substrats organiques dont la pureté a été contrôlée avant utilisation par chromatographie en phase gazeuse, proviennent des sociétés commerciales Fluka et Aldrich. Les analyses GC ont été effectués par un chromatographe DANI 86.10, équipé d'une colonne capillaire Carbowax 20 M. Toutes les catalyses ont été effectuées dans un autoclave spécialement conçu et placé sous pression dans une station adéquate.

#### *Préparation de [(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(*m*-Cl)(*m*-H)] (1)*

Une solution de KB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H (0.24 ml, 0.978 mmol) est ajoutée à une solution de [(η<sup>6</sup>-*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (100 mg, 0.163 mmol) dans 8 ml de THF. Le mélange est agité pendant 16h à température ambiante durant lesquelles la couleur change d'orange à rouge. Après élimination du solvant le résidu est redissous dans un minimum de dichlorométhane et chromatographié sur couche mince de silice (cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acétone : 3/1/2). Deux bandes (rouge et orange) sont observées. Le produit **1** est isolé à partir de la bande rouge par élution avec de l'acétone (118.4 mg, rendement 52%). MS : *m/z* 580.

Trouvé: C, 41.69 ; H, 5.28. Calculé pour  $C_{20}H_{29}Ru_2Cl_3$  : C, 41.56; H, 5.06.

*Préparation de [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(m-F)(m-H)] (2)*

655 mg (15.6 mmol) de NaF dissous dans 8 ml de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à une solution de **1** (900 mg, 1.56 mmol) dans 30 ml de méthanol. Le mélange est agité pendant 48h à température ambiante. Après élimination du solvant, le résidu est dissous dans 20 ml de dichlorométhane puis la solution filtrée afin d'éliminer l'excès de NaF. Le filtrat est concentré à 5 ml et chromatographié sur couche mince de silice (cyclohexane/CHCl<sub>3</sub>/acétone : 4/1/2). Deux bandes (rouge et orange) sont observées. Les plaques de silice ont été séchées à l'air et réintroduites dans le même éluant. Lorsque les deux bandes sont complètement séparées, le produit **2** est isolé à partir de la bande orange par élution avec de l'acétone (160.9 mg, rendement 19%). MS : *m/z* 528.4. Trouvé : C, 45.36 ; H, 5.31. Calculé pour  $C_{20}H_{29}Ru_2F_3$  : C, 45.42 ; H, 5.49.

*Préparation de [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(m-Br)(m-H)] (3)*

178 mg (1.73 mmol) de NaBr dissous dans 5 ml de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à une solution de **1** (100 mg, 0.173 mmol) dans 30 ml de méthanol. Le mélange est agité pendant 24h à 25°C. Après élimination du solvant, le résidu rouge est dissous dans 20 ml de dichlorométhane puis la solution est filtrée afin d'éliminer l'excès de NaBr. Le filtrat est concentré et chromatographié sur couche mince de silice (cyclohexane/isopropanol, 8 :1). Le produit **3** est isolé à partir de la bande rouge par élution avec de l'acétone. La solution est évaporée à sec permettant d'obtenir une poudre rouge analytiquement

pure (196 mg, rendement 63%). MS :  $m/z$  713.8. Trouvé : C, 34.88 ; H, 4.26. Calculé pour  $C_{20}H_{29}Ru_2Br_3 \cdot C_3H_6O$  : C, 34.86 ; H, 4.62%.

*Préparation de [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(m-I)(m-H)] (4)*

259.5 mg (1.73 mmol) de NaI dissous dans 5 ml de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à une solution de **1** (110 mg, 0.190 mmol) dans 30 ml de méthanol. Le mélange est agité pendant 24h à 25°C. Après élimination du solvant, le résidu rouge est dissous dans 20 ml de dichlorométhane puis la solution est filtrée afin d'éliminer l'excès de NaBr. Le filtrat est concentré et chromatographié sur couche mince de silice (cyclohexane/isopropanol, 8 :1). Le produit **3** est isolé à partir de la bande violette par élution avec de l'acétone. La solution est évaporée à sec permettant ainsi d'obtenir une poudre rouge analytiquement pure (190 mg, rendement 85%). MS :  $m/z$  853.61. Trouvé : C, 31.04 ; H, 3.85. Calculé pour  $C_{20}H_{29}Ru_2I_3 \cdot C_3H_6O$  : C, 31.08 ; H, 4.04%.

*Préparation de [(p-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-iPr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(m-X)] (5: X = Cl, 6: X = Br, 7: X = I)*

0.692 mmol de HX (37%, X=Cl; 48%, X=Br; 47%, X=I) sont ajoutés à une solution de **1** (150 mg, 0.259 mmol) dans 25 ml de THF. Le mélange est porté à reflux durant 5h puis le mélange réactionnel est filtré et évaporé à sec. Le résidu est lavé avec 5 ml d'eau puis dissous dans 20 ml de dichlorométhane. La solution est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée et évaporée à sec, permettant ainsi d'obtenir une poudre analytiquement pure (rendement : **5** : 186.48 mg, 85% ; **6** : 240.76 mg, 79% ; **7** : 342.35 mg, 74%). Identifiés par RMN <sup>1</sup>H [18, 19, 20].

Préparation de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_2\text{Ru}_2(\mathbf{m}\text{-I})_3]$  (**8**)

Un excès de HI (0.275 ml, 2.48 mmol) est ajouté à une solution de **1** (120 mg, 0.207 mmol) dans 35 ml de THF. La solution est portée à reflux durant 6h puis filtrée. Après évaporation du solvant, une poudre orange est obtenue. Le produit est recristallisé à température ambiante dans un minimum de benzène (rendement 63%). Le produit a été identifié par RMN  $^1\text{H}$  [21]

Préparation de  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mathbf{m}\text{-Cl})_2(\mathbf{m}\text{-OH})]^+$  (arène = **9**: benzène, **10**: *p*-cymène, **11**: durène, **12**: hexaméthylbenzène)

3.26 mmol de  $\text{NaReO}_4$  sont ajoutés à une solution de  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$  (0.326 mmol) dans 20 ml d'eau. Le mélange est agité durant 4h à 20°C. Après élimination de l'eau, le produit est extrait avec 40 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (pour **9**) ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (pour **10-12**). La solution organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  pendant une heure. Après filtration, 10 ml de pentane sont ajoutés. Après cristallisation de  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{ReO}_4]$  (arène = benzène: 70.75 mg, 61.0%, arène = *p*-cymène : 69.44 mg, 51%, arène = durène : 70.26 mg, 52%, arène = hexaméthylbenzène : 93.46 mg, 65% ), le filtrat est filtré, concentré à 10 ml puis 5 ml de pentane sont à nouveau ajoutés. Après quelques jours, des cristaux de  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (cation **9** : 35.10 mg, rendement 33%. Trouvé : C, 20.45 ; H, 1.95. Calculé pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Ru}_2\text{Cl}_2\text{ReO}_5$  : C, 20.68 ; H 1.87, 33%; cation **10** : 62.08 mg, rendement 47%. Trouvé : C, 29.89 ; H, 3.76. Calculé pour  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{Ru}_2\text{Cl}_2\text{ReO}_5$  : C, 29.69 ; H, 3.59 ; cation **11** : 58.12 mg, rendement 44%. Trouvé: C, 29.43 ; H, 3.55. Calculé pour  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{Ru}_2\text{Cl}_2\text{ReO}_5$  : C, 29.69 ; H, 3.59 ; cation **12**: 47.31mg, rendement 33%. Trouvé : C, 33.15 ; H, 4.26. Calculé pour

$C_{24}H_{37}Ru_2Cl_2ReO_5$  : C, 33.32 ; H, 4.28) sont obtenus, filtrés et séchés à la pompe à vide.

### *Essais catalytiques de l'hydrogénation des dérivés benzéniques*

20 mg du catalyseur  $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$  ont été dissous dans 5 ml d'eau, la solution a été filtrée et mise dans un tube en verre placé dans l'autoclave. Le dérivé benzénique est ajouté sous le rapport molaire substrat/catalyseur 1000/1. L'autoclave préalablement purgé avec de l'hydrogène est soumis aux conditions de température (90°C), de pression (60 bar) et d'agitation (900 t/min). Aussitôt que la réaction d'hydrogénation est terminée, l'autoclave est refroidi à température ambiante et la pression libérée. Le système biphasique obtenu est décanté. La phase organique, qui contient les produits et le dérivé benzénique, est filtrée et analysée par chromatographie gazeuse.

### *Essais catalytiques de l'aminométhylation du propène*

0.05 mmol du catalyseur correspondant  $[(arène)RuX_2]_2$  (X = Cl, arène =  $C_6H_6$ ,  $C_6Me_6$ ,  $p-Me-C_6H_4-iPr$  ; X = I, arène =  $p-Me-C_6H_4-iPr$ ) sont dissous dans 10 ml d'eau ; la solution est filtrée et mise dans un tube en verre placé dans l'autoclave. 10 ml de piperidine sont ajoutés. L'autoclave préalablement purgé est soumis aux conditions de température (120°C), de pression (10 bar de propène et 45 bar  $CO/2H_2$ ) et d'agitation (900 t/min). Après 16 h d'agitation (900 t/min), l'aminométhylation est terminée. L'autoclave est refroidi à zéro degrés et la pression libérée. Le système biphasique obtenu est décanté. La phase aqueuse contenant les produits est filtrée et analysée par chromatographie gazeuse.

## 2.8 Références

- [1] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 301
- [2] C. White, A. J. Olivier, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1901
- [3] D. S. Gill, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 87, 359
- [4] D. S. Gill, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 617
- [5] A. Nutton, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 617
- [6] M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Organometallics*, **1984**, 3, 1365
- [7] M. A. Bennett, T.-N Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 312
- [8] M. A. Bennett, J. P. Ennett, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, C17, 233
- [9] M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198, 583
- [10] A. R. Siedle, R. A. Newmark, L. H. Pignolet, D. X. Wang, T. A. Albright, *Organometallics*, **1986**, 5, 38
- [11] R. H. Morris, M. Shiralian, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, C47, 260
- [12] H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, C67, 174
- [13] H. Werner, R. Werner, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 721
- [14] H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 3781
- [15] G. Süss-Fink, E. Garcia Fidalgo, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 602, 188
- [16] M. R. Churchill, S. J. Wei-Yang Ni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2150
- [17] M. R. Churchill, S. A. Julis, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1488
- [18] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 233
- [19] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, L. Plasseraud, E. Garcia Fidalgo, G. Süss-Fink, *Acta Crystallogr. Sect.*, **1999**, C55, 2030

- [20] T. A. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 369
- [21] F. B. McCormick, W. B. Gleason, *Acta Cryst.*, **1988**, C44, 603
- [22] J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, 30, 127
- [23] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Canad. J. Chem.*, **1972**, 50, 3063
- [24] R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 222
- [25] (a) R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *Cryst. Struct. Commu.*, **1979**, 312 ; (b) D. R. Robertson, PhD Thesis, University of Edinburgh, **1978**, 67
- [26] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 162, 121
- [27] W. J. Sime, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 161, 245
- [28] T. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 369
- [29] E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 308
- [30] M. M. Crozat, S. F. Watkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2512
- [31] M. Laing, L. Pope, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 1547
- [32] M. Laing, L. Pope, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 270
- [33] (a) J. H. Bateson, M. B. Mitchell, *Organometallic Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: London, **1994** ; (b) *Organometallics in Synthesis*; M. Schlosser, Ed. John Wiley & Sons: Chichester, **1994** ; (c) F. J. McQuillin, D. G. Parker, G. R. Stephenson, *Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis*; Cambridge University Press: Cambridge, **1991** ; (d) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry. Fundamental Concepts and Applications*; Wiley: New York, **1986** ; (e) H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*; Plenum Press: New York, **1984**

- ; (f) S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*; Pergamon Press: Oxford, **1982** ; (g) E. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, **1980**
- [34] E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*; Elsevier: Amsterdam, **1984**.
- [35] S. Komiya, M. Hirano, *In Synthesis of Organometallic Compounds*; S. Komiya, Ed; John Wiley & Sons: Chichester, **1997**, 159
- [36] R. Iwata, I. Ogata, *Tetrahedron*, **1973**, 29,2753
- [37] A. G. Hinze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1973**, 92, 542
- [38] (a) M. A. Bennett, T.-N Huang, A. K. Smith, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 582 ; (b) M. A. Bennett, T.-N Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 312
- [39] M. Y. Darensbourg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7425
- [40] J. Cook, J. E. Hamlin, A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 144
- [41] R. Jaouhari, P. H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, **1988**
- [42] R. Jaouhari, P. Guenot, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1255
- [43] R. Mahe, P. H. Dixneuf, S. Lecolier, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 6333
- [44] Y. Sasaki, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 790
- [45] C. Ruppin, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 6323
- [46] A. Stanislaus, B. H. Cooper, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1994**, 36(1), 75
- [47] E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4063

- [48] F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 237
- [49] L. S. Stuhl, M. Rakowski Dubois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleeke, A. E. Stevens, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 2405
- [50] M. J. Russel, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 427
- [51] F. Joóm, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1997**, 116, 3
- [52] B. Cornils, W. A. Herrman, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1997**, 116, 27
- [53] L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 539, 163
- [54] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215
- [55] E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1998**, 132, 5
- [56] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215
- [57] G. Heilen, H. J. Mercker, D. Frank, R. A. Reck, R. Jäkh, in: W. Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, 5<sup>th</sup> edn., VCH, Weinheim, **1985**, 2
- [58] A. Iqbal, *Helv. Chim. Acta*, **1971**, 54, 1440
- [59] R. M. Laine, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3370
- [60] F. Jachimowicz, J. W. Raksis, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 445
- [61] H. Schaffrath, W. Keim, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1999**, 140, 107
- [62] E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1967**
- [63] Merk, *Mitteilungen zur Dünnschichtchromatographie*, **1985**

## 2.9 Données cristallographiques

Des monocristaux des composés **1**, **6**, **7**, et **10** ont été obtenus selon les méthodes synthétiques présentées précédemment. Une sélection des paramètres expérimentaux cristallographiques obtenus pour la détermination des structures des composés **1**, **6**, **7** et **10** est répertoriée dans les tableaux 2.10, 2.11, 2.12 et 2.13.

L'analyse des composés **6** et **7** a été effectuée à 50°C, à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Stoe-Siemens AED 2 doté d'une radiation monochromatique Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  ;  $\omega/2\theta$  scans). Le composé **7** cristallise avec une molécule de toluène désordonnée et localisée dans un centre d'inversion (l'atome de carbone du groupe méthyl occupe une demi position). Concernant les composés **1** et **10**, les données cristallographiques ont été collectées à -120°C, à l'aide d'un diffractomètre de type Stoe Imaging Plate System (Stoe and Cie 1995) équipé d'un goniomètre mono-cercle et doté d'une radiation monochromatique Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  ;  $\phi$  oscillation). Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson en utilisant le programme SHELXS-97 et affinées par « full matrix least squares on F $^2$  » avec SHELXL-97. D'une manière générale tous les hydrures ont été localisés par « Fourier difference maps » et affinés isotropiquement. Les atomes d'hydrogène restants ont toujours été inclus dans des positions calculées et traitées comme « riding atoms » en utilisant les paramètres par défaut du programme SHELXL- 97. Les figures ont été dessinées en utilisant le programme PLATON

**Tableau 2.10**Données cristallographiques de [(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*i*Pr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-H)(μ-Cl)]

Compound	<b>1</b>
Crystal habit	orange
Crystal size (mm)	0.25 × 0.20 × 0.15
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	577.92
Temperature	223 (2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P b c a
<i>a</i>	13.7542(18)
<i>b</i>	16.0142(18)
<i>c</i>	19.353(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	4262.7(9)
Z	8
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.801
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK $\alpha$
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	2304
θ limits (°)	1.65-26.05
<i>hkl</i> ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	27768
Independent reflections	4123
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	3390
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.976
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0284, wR <sub>2</sub> = 0.0526
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.0555
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.501 and -1.098

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

**Tableau 2.11**Données cristallographiques de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuBr}_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 

Compound	<b>6</b>
Crystal habit	dark brown
Crystal size (mm)	0.76 × 0.38 × 0.30
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Br <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	868.31
Temperature	293(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
<i>a</i>	8.5740(10)
<i>b</i>	8.7391(10)
<i>c</i>	9.9027(11)
α (°)	102.879(13)
β (°)	97.367(14)
γ (°)	100.535(14)
U (Å <sup>3</sup> )	700.00(14)
Z	1
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.060
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK $\alpha$
Scan method	$\phi$ oscillations scans
$\lambda$ (Å)	0.71073
F(000)	418
$\theta$ limits (°)	2.45-25.87
<i>hkl</i> ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, 11 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	5433
Independent reflections	2515
Reflections observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	2204
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.029
Final R indices [ <i>I</i> = 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0566, wR <sub>2</sub> = 0.1355
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0615, wR <sub>2</sub> = 0.1389
Empirical absorption corrections	MULABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	1.966 and -2.213

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$ .

**Tableau 2.12**Données cristallographiques de  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuI}_2]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ 

Compound	<b>7</b>
Crystal habit	black
Crystal size (mm)	0.68 × 0.61 × 0.38
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> I <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	1069.29
Temperature	293(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
<i>a</i>	8.7550(10)
<i>b</i>	9.0900(10)
<i>c</i>	10.4200(10)
α (°)	103.710(10)
β (°)	96.180(10)
γ (°)	100.120(10)
U (Å <sup>3</sup> )	783.37(15)
Z	1
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.267
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK $\alpha$
Scan method	$\phi/2\theta$
$\lambda$ (Å)	0.71073
F(000)	497
$\theta$ limits (°)	2.39-25.48
<i>hkl</i> ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflections collected	2866
Independent reflections	2866
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2603
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.294
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0361, wR <sub>2</sub> = 0.1118
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0426, wR <sub>2</sub> = 0.1231
Empirical absorption corrections	$\phi$ scans
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	1.130 and -1.281

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

**Tableau 2.13**Données cristallographiques de  
[(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*i*Pr)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(μ-OH)][ReO<sub>4</sub>]

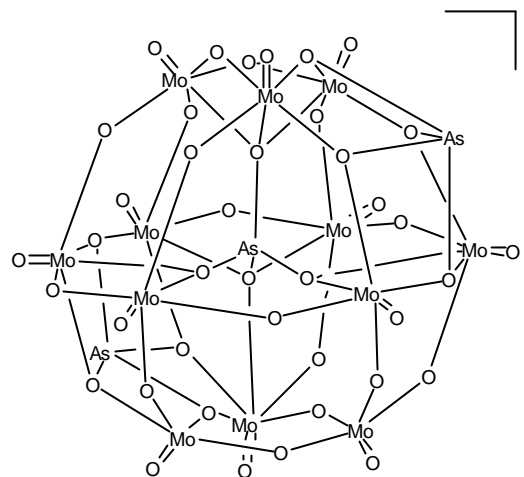
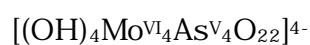
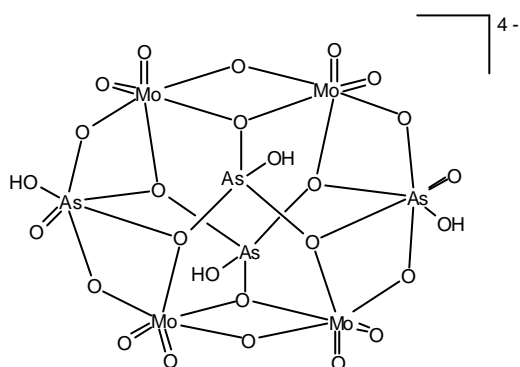
Compound	<b>10</b>
Crystal habit	orange
Crystal size (mm)	0.40 × 0.15 × 0.10
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Re Ru <sub>2</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	808.67
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
<i>a</i>	10.2632(11)
<i>b</i>	11.0152(11)
<i>c</i>	11.7258(13)
α (°)	102.879(13)
β (°)	67.828(12)
γ (°)	73.906(12)
U (Å <sup>3</sup> )	1179.2(2)
Z	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.278
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK $\alpha$
Scan method	φ oscillations scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	772
θ limits (°)	2.21-25.86
<i>hkl</i> ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	9212
Independent reflections	4259
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	3633
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.953
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0257, wR <sub>2</sub> = 0.0531
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0320, wR <sub>2</sub> = 0.0546
Empirical absorptions corrections	MULABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.916 and -1.133

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

### 3.1 Etat actuel de la chimie des arsénomolybdates.

Les polyoxomolybdates montrent une grande variété de structures et de propriétés. Les systèmes les plus étudiés sont les phosphinomolybdates. Ces composés présentent des propriétés catalytiques très importantes et ils sont souvent utilisés comme échangeurs d'ions [1-10]. Toutefois, la chimie de leurs analogues, les arsénomolybdates, reste encore très peu étudiée. La plupart des arsénomolybdates présentent des stœchiométries très semblables à celles des phosphinomolybdates mais, en revanche, leurs structures sont très différentes. Ainsi, par exemple, le  $\text{Sr}(\text{VOAsO}_4)_2$  [11],  $\text{Ba}(\text{VOAsO}_4)_2$  [11] et le  $\text{LiFeAs}_2\text{O}_7$  [12] adoptent des structures différentes de celles des phosphino analogues. De même, le  $\text{K}_2(\text{VO}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  [13] et son analogue phosphorique [14] constituent d'autres exemples, puisqu'ils ne présentent ni le même type de liaisons entre les atomes ni le même nombre de molécules de cristallisation.

Le premier complexe hétéropolyoxomolybdate date de la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle [15]. Depuis cette découverte, de nombreux chimistes se sont intéressés à ce domaine de la chimie et, par conséquent, beaucoup de complexes ont été publiés dans la littérature. En 1885, *Gibbs* [16] décrit pour la première fois des arsénomolybdates avec de rapports molybdène/arsenic différents. Le plus simple des arsénomolybdates (Mo/As 1 : 1) fut traité avec une solution d'un cation divalent Z ( $\text{Z} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) et les produits résultants furent identifiés par *Gibbs* comme des complexes contenant de fragments 6  $\text{MoO}_3$ , 3  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 2 ZO, 6  $\text{H}_2\text{O}$ . L'identification de ces produits n'a été faite que sur des analyses chimiques et leurs structures restent inconnues à nos jours.



Récemment, l'emploi des méthodes hydrothermiques a permis d'obtenir de nouveaux produits présentant à la fois de nouvelles structures et propriétés. Ces dernières années, de nombreuses espèces ont été synthétisées par cette méthode, telles que  $[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{30}]^{7-}$  [17]  $[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]^{5-}$  [17],  $[\text{As}^{\text{III}}_2\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_4]^{-}$  [18]  $[\text{As}^{\text{III}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{4-}$  [19]  $[\text{As}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_9\text{O}_{34}]^{6-}$  [20]  $[\text{As}^{\text{III}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_3\text{O}_{15}]^{3-}$  [21],  $[\text{As}^{\text{III}}_{10}\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{84}(\text{OH})_6]^{8-}$  [22],  $[(\text{OH})_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{22}]^{4-}$  [23],  $[(p\text{-H}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{As})_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{46}]$  [24],  $[\text{Me}_2\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{14}(\text{OH})]^{2-}$  [25]  $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  [26]  $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_{12}]^{2-}$  [27],  $[\text{HAS}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_9]^{2-}$  [27] et  $[(\text{As}^{\text{III}}\text{OH})_3(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_3(\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_9\text{O}_{33})]^{7-}$  [28] mais, malgré tout, cette chimie reste encore peu approfondie.

### 3.2 Synthèse et réactivité de l'anion $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$

Au cours de notre étude, nous nous sommes principalement intéressés à la synthèse de nouveaux arsénomolybdates en employant des méthodes hydrothermiques. Ces méthodes impliquent un solvant tel que l'eau, une haute température et très souvent, un long temps de réaction. En général, les réactifs sont dissous dans l'eau et placés dans

un récipient résistant au choc thermique et à la pression. Toutefois, le pH du mélange réactionnel est soigneusement ajusté afin d'apporter à la solution l'acidité nécessaire pour favoriser la formation de ces composés.

La réaction hydrothermique entre le molybdate de sodium, le métaarsénite de sodium et la pyridine dans l'eau à pH = 5 donne naissance au nouveau arsénomolybdate  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  (**13**) [29] (Fig. 3.1).

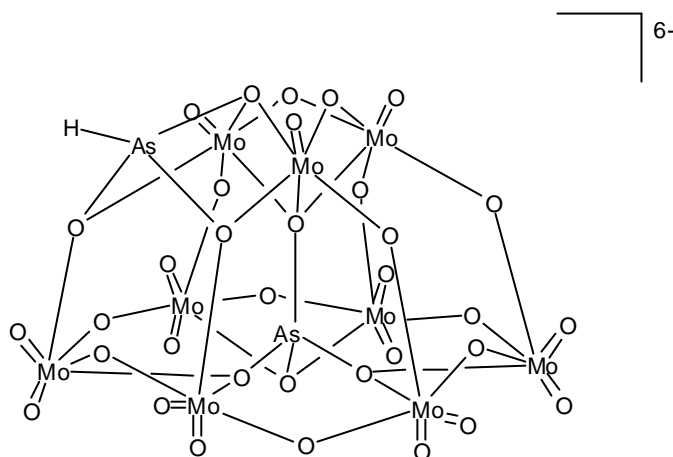


Fig. 3.1 : Représentation moléculaire de  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$

Ce composé contient à la fois des atomes d'arsenic et des atomes de molybdène dans différents états d'oxydation (+3 et +5 pour l'arsenic et +5 et +6 pour le molybdène). Sa structure peut être décrite comme un « demi-ballon de basket » où la partie plate possède beaucoup de place libre pour coordonner un fragment métallique. L'étude de réactivité de ce nouveau arsénomolybdate vis-à-vis du cobalt(II), de l'eau oxygénée et du métaarsénite de sodium sera traité dans ce chapitre.

### 3.2.1 Caractérisation et structure de $[\text{Hpy}]_6[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]$

Des cristaux incolores de  $[\text{Hpy}]_6\mathbf{13}$  sont obtenus après 16h à 4°C à partir du filtrat bleu de la réaction. Cet arsénomolybdate est très soluble dans l'eau et dans les solvants organiques très polaires tels que le DMSO et le DMF (Fig. 3.2).

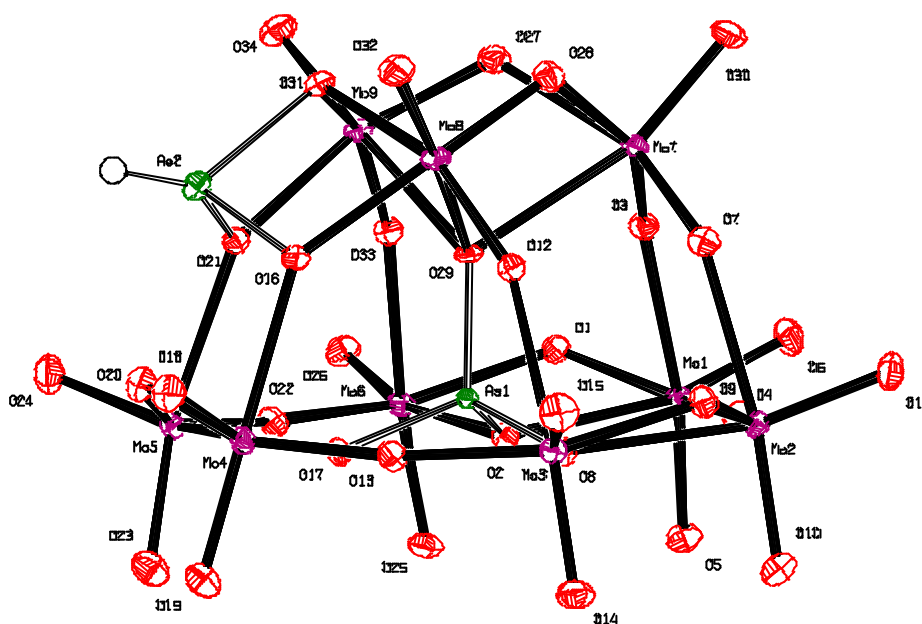


Fig. 3.2 : ORTEP Plot de  $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  (**13**)

En spectroscopie infrarouge (KBr), l'anion **13** est caractérisé par de nombreuses bandes d'absorption situées entre 950 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux ligands oxo terminaux ( $\text{Mo}=\text{O}$ ) et en pont ( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ,  $\text{As}-\text{O}-\text{Mo}$ ).

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de  $[\text{Hpy}]_6\mathbf{13}$  a révélé que l'anion cristallise avec trois molécules d'eau et six cations de pyridinium. L'anion **13** est le deuxième exemple dans la littérature d'une espèce de Keggin 1 : 9 trivacante monocoiffée [30]. La structure

dérive de celle d'un anion trivacant  $\alpha$ -Keggin [31] duquel trois octaèdres ont été supprimés (Fig. 3.3). En plus, un groupe AsH coiffe la cage à partir de trois atomes d'oxygène appartenant à trois octaèdres MoO<sub>6</sub>.

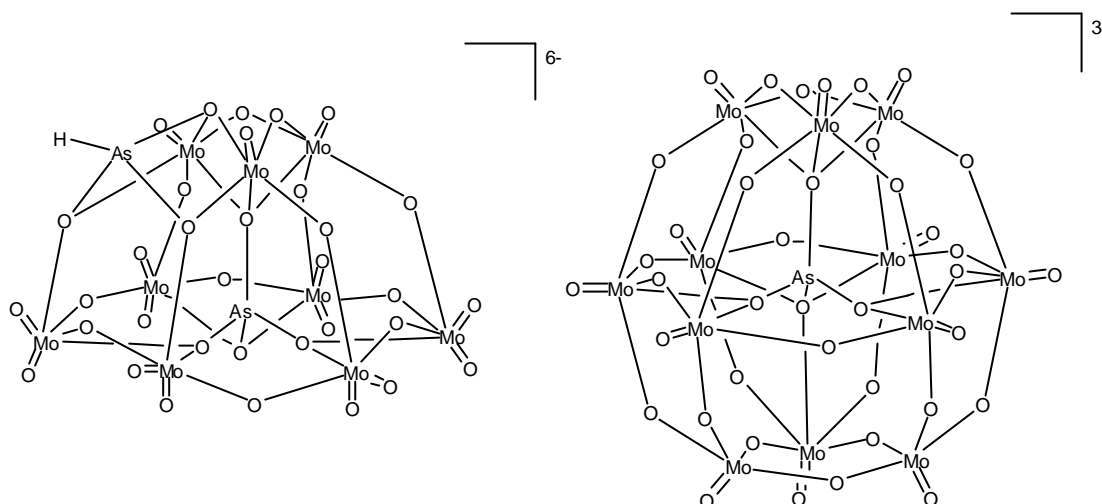


Fig. 3.3 : Comparaison entre l'espèce trivacante  $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  et l'anion  $\alpha$ -Keggin  $[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

La structure présente un fragment tétraédrique piégé au centre de la cage qui partage ses quatre atomes d'oxygène avec un groupe Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> et trois groupes Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Ces groupes Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> et Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> sont formés par des octaèdres partageant des arêtes. Les trois groupes Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> constituent un cercle de douze membres où chaque groupe Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> partage deux atomes d'oxygène avec un octaèdre MoO<sub>6</sub> appartenant au groupe Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>. Le fragment AsO<sub>4</sub> présente des longueurs de liaison comprises entre 1.675-1.710 Å. Le O(29), pontant de type  $\mu_3$ , présente des angles avec le groupe Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> de : As(1)-O(29)-Mo(7) 122.14(11)°, As(1)-O(29)-Mo(8) 122.18(12)° et As(1)-O(29)-Mo(9) 123.49°. Le groupe AsH présente deux distances As-O de 1.802(2) Å

[As(2)-O(21)] et 1.810(2) Å [As(2)-(O16)] et une distance As-O plus longue : 1.897(2) Å [As(2)-O(31)]. L'oxygène O(31) associé à la distance As-O la plus longue, est lié a deux octaèdres MoO<sub>6</sub> avec des angles de : As(2)-O(31)-Mo(9) [97.95(11)°], As(2)-O(31)-Mo(8) 97.24(10)° et Mo(9)-As(2)-Mo(8) 113.58(10)°. Les atomes d'oxygene O(16) et O(21), associés aux distances As-O les plus courtes, sont liés à un Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> avec des angles de As(2)-O(16)-Mo(8) 106.34(12)°, As(2)-O(16)-Mo(4) 111.12(11)°, Mo(8)-O(16)-Mo(4) 139.93(12)°, As(2)-O(21)-Mo(9) 104.58(11)°, As(2)-O(21)-Mo(8) 109.61(11)° et Mo(9)-O(21)-Mo(8) 142.39(11)° (Tableau 3.1).

**Tableau 3.1**Sélection de liaisons (Å) pour [Hpy]<sub>6</sub>[HAS<sup>III</sup>As<sup>V</sup>Mo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>]

As(1)-O(2)	1.687(2)	Mo(3)-O(9)	1.927(2)	Mo(6)-O(26)	1.706(3)
As(1)-O(8)	1.680(2)	Mo(3)-O(12)	2.252(2)	Mo(6)-O(33)	2.231(2)
As(1)-O(29)	1.710(2)	Mo(3)-O(13)	1.923(2)	Mo(7)-O(3)	1.772(3)
As(1)-O(17)	1.675(2)	Mo(3)-O(14)	1.716(3)	Mo(7)-O(7)	1.765(3)
As(2)-O(16)	1.810(2)	Mo(3)-O(15)	1.711(3)	Mo(7)-O(27)	2.119(2)
As(2)-O(21)	1.802(2)	Mo(4)-O(13)	1.885(2)	Mo(7)-O(28)	2.087(2)
As(2)-O(31)	1.897(2)	Mo(4)-O(16)	2.259(2)	Mo(7)-O(29)	2.360(2)
As(2)-Mo(9)	3.056(5)	Mo(4)-O(17)	2.343(2)	Mo(7)-O(30)	1.730(2)
Mo(1)-O(1)	1.956(2)	Mo(4)-O(18)	1.963(3)	Mo(8)-O(12)	1.748(2)
Mo(1)-O(3)	2.226(2)	Mo(4)-O(19)	1.714(3)	Mo(8)-O(16)	2.031(2)
Mo(1)-O(4)	1.903(3)	Mo(4)-O(20)	1.713(2)	Mo(8)-O(28)	1.825(2)
Mo(1)-O(6)	1.702(2)	Mo(5)-O(17)	2.331(2)	Mo(8)-O(29)	2.368(2)
Mo(1)-O(5)	1.727(2)	Mo(5)-O(18)	1.952(3)	Mo(8)-O(31)	2.196(2)
Mo(1)-O(2)	2.322(2)	Mo(5)-O(21)	2.309(2)	Mo(8)-O(32)	1.701(2)
Mo(2)-O(7)	2.263(2)	Mo(5)-O(22)	1.914(2)	Mo(9)-O(21)	2.057(2)
Mo(2)-O(8)	2.289(2)	Mo(5)-O(23)	1.711(3)	Mo(9)-O(27)	1.810(2)
Mo(2)-O(9)	1.932(3)	Mo(5)-O(24)	1.702(3)	Mo(9)-O(29)	2.430(2)
Mo(2)-O(4)	1.926(3)	Mo(6)-O(1)	1.907(2)	Mo(9)-O(31)	2.148(2)
Mo(2)-O(10)	1.721(3)	Mo(6)-O(2)	2.308(3)	Mo(9)-O(33)	1.763(2)
Mo(2)-O(11)	1.700(2)	Mo(6)-O(22)	1.885(2)	Mo(9)-O(34)	1.702(3)
Mo(3)-O(8)	2.331(3)	Mo(6)-O(25)	1.728(2)		

La charge de l'anion **13** a été vérifiée par des calculs de valence totale basés sur les longueurs des liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes de molybdène [32].

$$s = s_0 \left( \frac{R}{R_0} \right)^{-N}$$

$s_0$ ,  $R_0$  et  $N$  sont de paramètres théoriques qui ont été calculés pour un atome de molybdène(VI) [32].  $s$  peut être défini comme la force de la liaison molybdène-oxygène correspondant à une distance de liaison molybdène-oxygène  $R_0$ .  $R$  est la distance de liaison molybdène-oxygène dans le cristal. La somme des forces de liaison ( $p = \sum s$ ) autour de l'atome de molybdène est égal à l'état d'oxydation du métal dans le cristal.

Dans notre cas, les résultats obtenus suggèrent que l'état d'oxydation pour huit des neuf atomes de molybdène est de +6 ( $\sum s = 5.8-5.9$ ), tandis qu'un seul atome de molybdène [Mo(9)] se trouve dans un état d'oxydation de +5 ( $\sum s = 5.5$ ). L'atome As(1) appartenant au tétraèdre central  $AsO_4$  possède un état d'oxydation de +5, tandis que celui de l'atome As(2) est de +3, ce qui explique les six charges négatives de l'arsénomolybdate  $[HAS^{III}As^V Mo^V Mo^VI_8 O_{34}]^{6-}$  (**13**).

### 3.2.2 Synthèse, caractérisation et structure de $[Hpy]_{10} [HAS^{III}As^V Mo^V Mo^VI_8 O_{34} \{Co(NC_5H_5)_2(H_2O)_3\}] [HAS^{III}As^V Mo^V Mo^VI_8 O_{34}]$

La réaction entre  $[Hpy]_6$ **13** et l'acétate de cobalt (II),  $Co(acac)_2$ , dans l'eau à reflux, entraîne la coordination du fragment  $\{Co(NC_5H_5)(H_2O)_3\}$  sur un des atomes d'oxygène terminal de l'anion **13** permettant ainsi d'obtenir le nouveau arsénomolybdate  $[HAS^{III}As^V Mo^V Mo^VI_8 O_{34} \{Co(NC_5H_5)(H_2O)_3\}]^{4-}$  (**14**) [29]. Ce composé,

stable à l'air, cristallise sous forme de sel de pyridinium à 4°C à partir de la solution réactionnelle (Fig. 3.4).

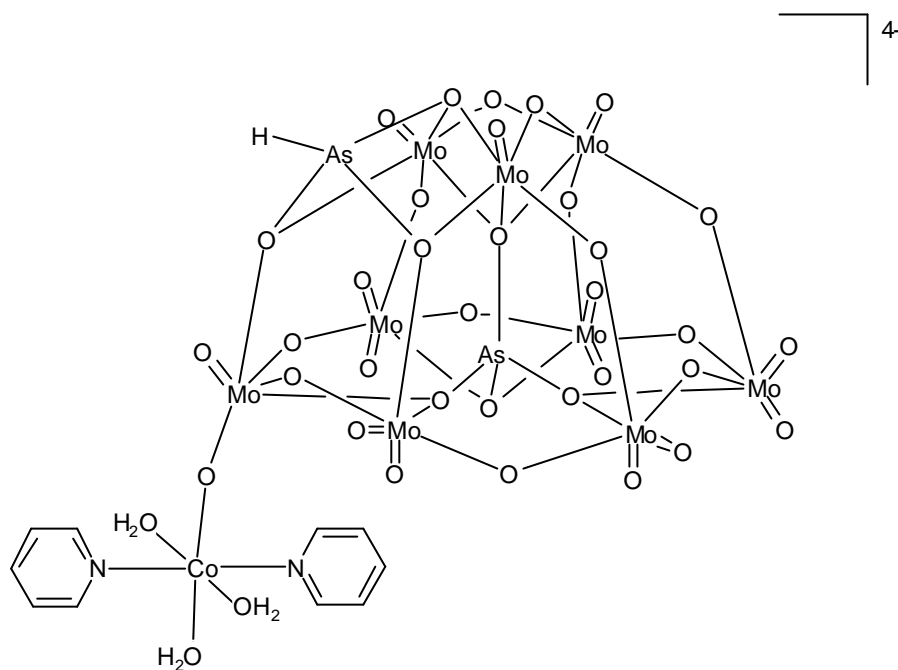


Fig. 3.4 : Représentation moléculaire de  $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}\{\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3\}]^{4-}$

En spectroscopie infrarouge (KBr), **14** présente un spectre très similaire à celui obtenu pour **13**, avec des vibrations d'étirement correspondant aux liaisons Mo-O, Mo-O-Mo et As-O-Mo situées entre 950-600  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de  $[\text{Hpy}]_4[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}\{\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3\}]$  (anion **14**) a révélé que la structure dérive de celle de **13** avec un fragment  $\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$  lié à un des atomes d'oxygène terminal de la cage (Fig. 3.5). L'anion **14** cristallise avec l'anion **13**, huit molécules d'eau et dix cations de pyridinium. La distance Mo(5)-O(23) trouvée dans la structure de **14**

[1.724(6) Å] est légèrement plus longue que celle trouvée dans le composé **13** [1.711(3) Å]. En plus, l'atome de Co présente une géométrie octaédrique avec des longueurs de liaison de : O(36)-Co(1)-O(23) [84.6(3)°], N(1)-Co(1)-O(23) [91.2(4)], N(2)-Co(1)-O(23) [87.1(5)] et N(1)-Co(1)-O(37) [94.5(4)]. Apparemment, la coordination du fragment  $\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$  n'a pas d'influence sur le reste de la cage, puisque les longueurs des liaisons Mo=O et Mo-O-Mo restent pratiquement identiques (Tableau 3.2).

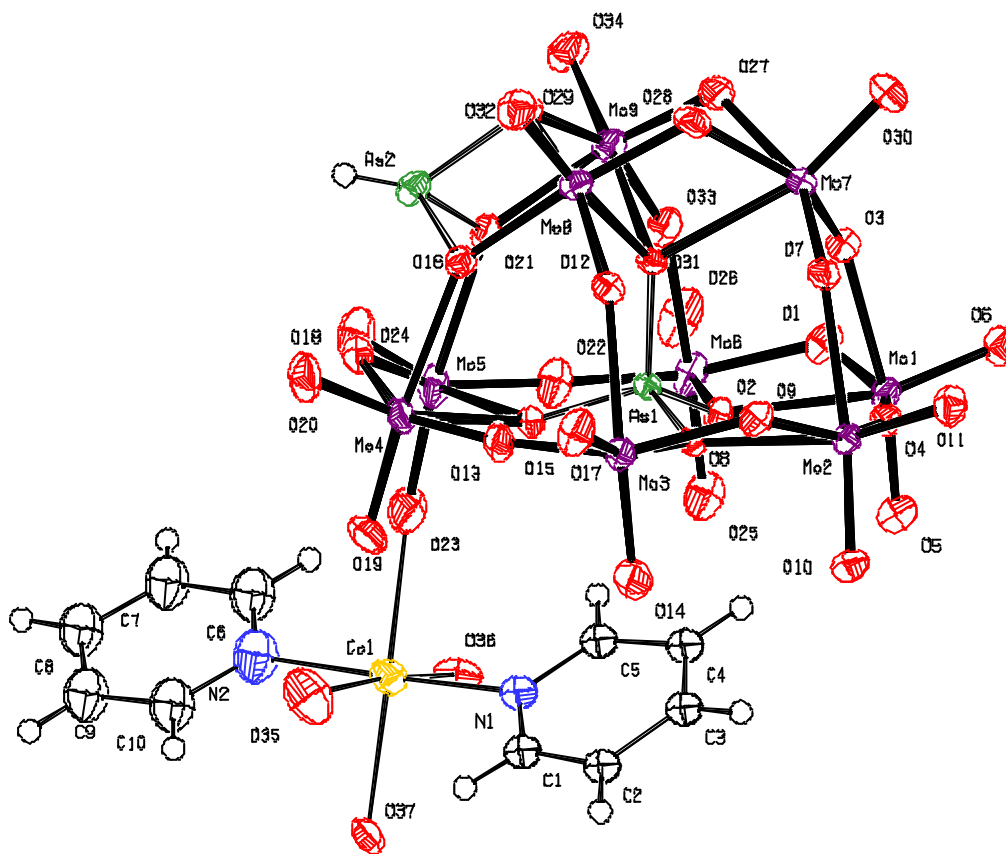


Fig. 3.5 : ORTEP Plot de  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}\{\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3\}]^{4-}$  (**14**)

**Tableau 3.2**

Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour [Hpy]<sub>10</sub>  
[HAs<sup>III</sup>As<sup>V</sup>Mo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>{Co(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>}] [HAs<sup>III</sup>As<sup>V</sup>Mo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>]

As(1)-O(2)	1.682(4)	Mo(3)-O(12)	2.293(5)	Mo(7)-O(3)	1.794(5)
As(1)-O(8)	1.674(4)	Mo(3)-O(13)	1.926(6)	Mo(7)-O(7)	1.762(5)
As(1)-O(31)	1.717(4)	Mo(3)-O(14)	1.716(6)	Mo(7)-O(27)	2.148(5)
As(1)-O(17)	1.675(5)	Mo(3)-O(15)	1.701(5)	Mo(7)-O(28)	2.056(5)
As(2)-O(16)	1.802(5)	Mo(4)-O(13)	1.865(5)	Mo(7)-O(30)	1.715(5)
As(2)-O(21)	1.815(5)	Mo(4)-O(16)	2.257(5)	Mo(7)-O(31)	2.352(5)
As(2)-O(29)	1.888(5)	Mo(4)-O(17)	2.320(5)	Mo(8)-O(12)	1.744(5)
As(2)-Mo(9)	3.064(10)	Mo(4)-O(18)	1.981(5)	Mo(8)-O(16)	2.045(5)
Mo(1)-O(1)	1.965(5)	Mo(4)-O(19)	1.723(6)	Mo(8)-O(28)	1.821(5)
Mo(1)-O(2)	2.304(5)	Mo(4)-O(20)	1.713(5)	Mo(8)-O(29)	2.192(5)
Mo(1)-O(3)	2.240(5)	Mo(5)-O(17)	2.298(5)	Mo(8)-O(31)	2.392(4)
Mo(1)-O(4)	1.890(5)	Mo(5)-O(18)	1.950(5)	Mo(8)-O(32)	1.692(5)
Mo(1)-O(6)	1.708(5)	Mo(5)-O(21)	2.300(5)	Mo(9)-O(21)	2.061(5)
Mo(1)-O(5)	1.733(5)	Mo(5)-O(22)	1.888(5)	Mo(9)-O(27)	1.801(5)
Mo(2)-O(7)	2.283(5)	Mo(5)-O(23)	1.724(6)	Mo(9)-O(29)	2.129(5)
Mo(2)-O(8)	2.271(4)	Mo(5)-O(24)	1.718(5)	Mo(9)-O(31)	2.379(5)
Mo(2)-O(9)	1.966(5)	Mo(6)-O(1)	1.910(5)	Mo(9)-O(33)	1.758(5)
Mo(2)-O(4)	1.921(5)	Mo(6)-O(2)	2.294(5)	Mo(9)-O(34)	1.701(5)
Mo(2)-O(10)	1.725(5)	Mo(6)-O(22)	1.926(5)	Co(1)-O(23)	2.291(7)
Mo(2)-O(11)	1.706(5)	Mo(6)-O(25)	1.716(6)	Co(1)-O(37)	2.195(11)
Mo(3)-O(8)	2.306(4)	Mo(6)-O(26)	1.711(6)	Co(1)-N(1)	2.127(14)
Mo(3)-O(9)	1.929(5)	Mo(6)-O(33)	2.248(5)	Co(1)-N(2)	2.141(15)

La charge de **14** a été déterminé par des calculs de valence totale [32] qui expliquent les quatre charges négatives de l'anion. De même que pour l'anion **13**, l'état d'oxydation trouvé pour huit des neuf atomes de molybdène est de +6 ( $\sum s = 5.8-5.9$ ), tandis qu'un seul atome de molybdène se trouve dans un état d'oxydation de +5 ( $\sum s = 5.5$ ). L'atome As(1) appartenant au tétraèdre central AsO<sub>4</sub> possède un état d'oxydation de +5, tandis que celui de l'atome As(2) est de +3.

### 3.2.3 Réaction de $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$ avec $\text{H}_2\text{O}_2$ : caractérisation et structure de $[\text{NBu}_4]_3[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$

L'anion  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  réagit dans l'acétonitrile à température ambiante avec un excès d'eau oxygénée pour former l'anion  $[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (**15**) [29] (Fig. 3.6). Des cristaux jaunes du sel de tetrabutylammonium de cet anion sont obtenus après quelques heures à 20°C dans un mélange acétonitrile/éther. Par analyse radiocristallographique, nous trouvons que dans le cristal il existe l'anion de Keggin  $[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  déjà connu [31] avec trois anions indépendants dont deux sont désordonnés.

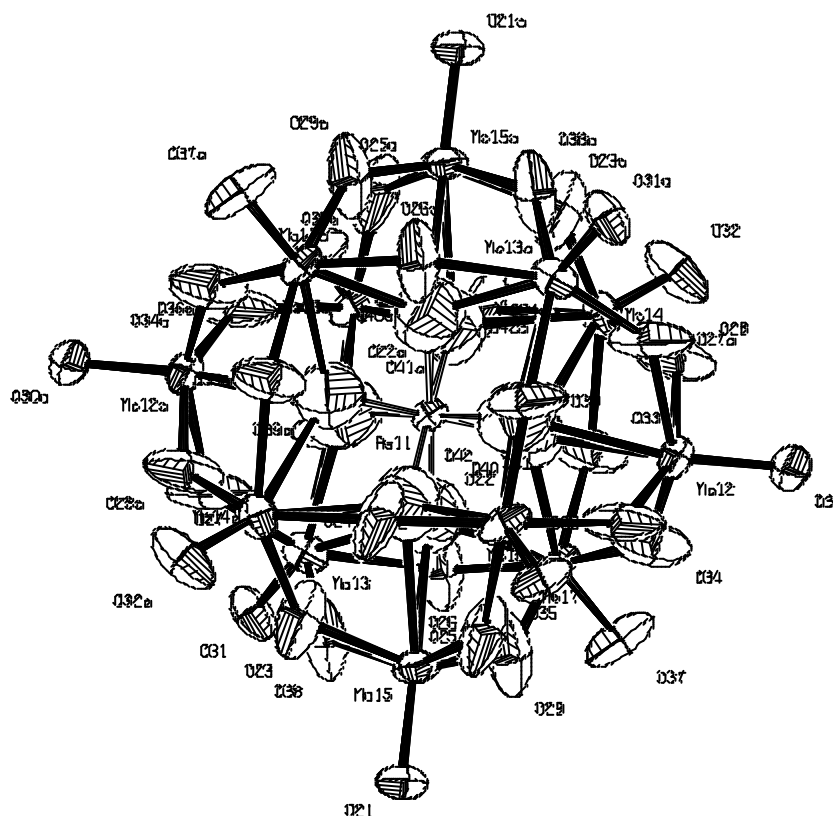


Fig. 3.6 : Représentation moléculaire de  $[\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

La structure est désordonnée dû à la position de l'atome d'arsenic dans un centre d'inversion, incompatible avec la symétrie tétraédrique présente dans l'anion de Keggin. Ce désordre fait que l'atome central se trouve formellement entouré par huit oxygènes distribués de la même façon que les sommets d'un cube (Schéma 3.1), ce qui provoque l'allongement anormal des ellipsoïdes de vibration thermique, tangentiellment pour les atomes d'oxygène terminaux, radialement pour les atomes d'oxygène en pont.

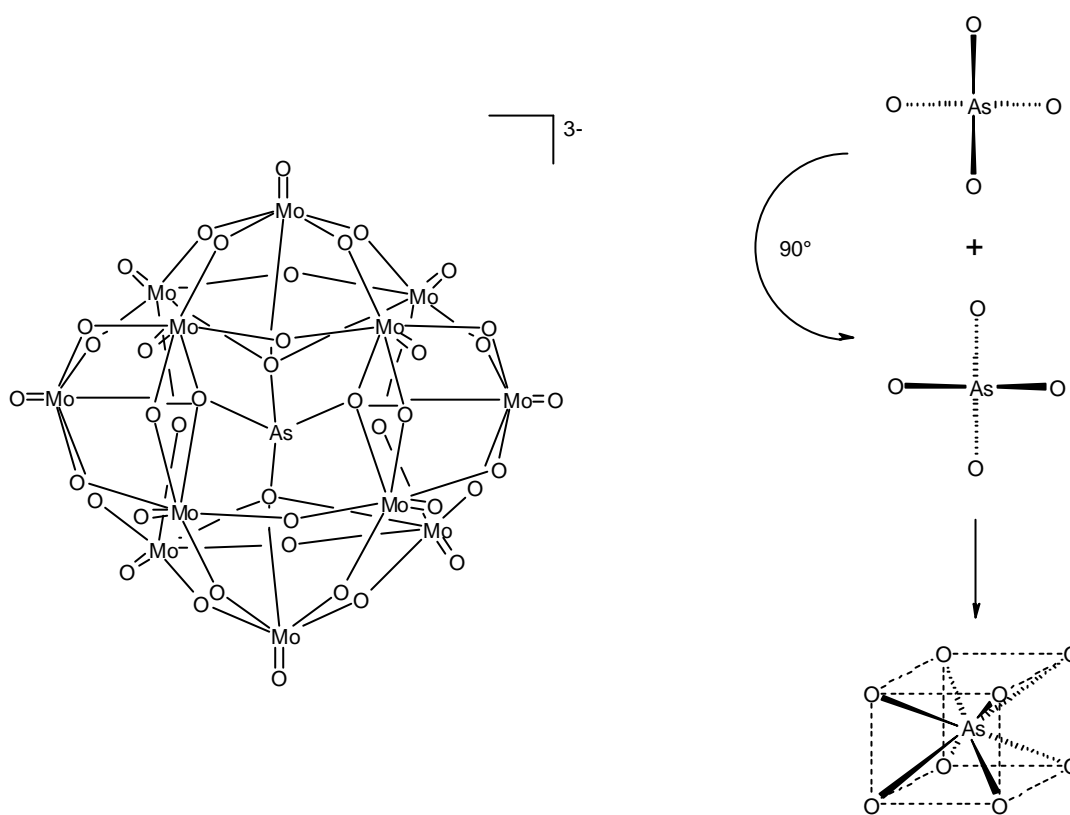


Schéma 3.1 : Désordre dans l'anion **15** (deux des trois anions indépendants dans la maille)

Ce type de déformation a été observé plusieurs fois et mis en évidence par la première fois par *Evans* et *Pope* [33]. Ce désordre est expliqué comme étant le résultat de la superposition de deux anions de Keggin dont l'un a subi une rotation de 90° par rapport à l'autre selon un axe  $S_4$  interne de l'anion. L'explication de ce phénomène a été

revue par *Mattes et al.* qui propose un désordre impliquant la cocrystallisation, sur le même site, de deux énantiomères d'un anion de type de Keggin [34]. L'anion de Keggin possède en effet une symétrie idéale Td mais cette symétrie est réduite par déformation des octaèdres MO<sub>6</sub> qui rend l'espèce chirale en entraînant une alternance de liaisons M-O(-M) longues et courtes. *Mattes* affirme que la rétention de l'alternance des longueurs de liaison M-O(-M) est incompatible avec l'hypothèse d'*Evans et Pope*.

**Tableau 3.3**Sélection de longueurs de liaison (Å) pour [NBu<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[As<sup>v</sup>Mo<sup>vi</sup><sub>12</sub>O<sub>40</sub>]

As(11)-O(22)	1.613(11)	Mo(13)-O(24)	2.004(7)
As(11)-O(22)#2	1.613(11)	Mo(13)-O(33)#2	2.027(7)
As(11)-O(40)	1.652.(12)	Mo(13)-O(22)#2	2.477(12)
As(11)-O(40)#2	1.652.(12)	Mo(13)-O(23)	1.795(7)
As(11)-O(41)	1.673(12)	Mo(14)-O(21)	1.643(6)
As(11)-O(41)#2	1.673(12)	Mo(14)-O(38)	2.001(7)
As(11)-O(42)	1.691(11)	Mo(14)-O(40)	2.449(11)
As(11)-O(42)#2	1.691(11)	Mo(14)-O(42)	2.411(11)
Mo(11)-O(22)	2.436(10)	Mo(14)-O(29)	1.797(8)
Mo(11)-O(30)	1.650(6)	Mo(14)-O(25)	1.804(8)
Mo(11)-O(34)	1.817(8)	Mo(14)-O(23)	2.014(8)
Mo(11)-O(41)	2.387(11)	Mo(15)-O(25)	2.008(8)
Mo(11)-O(36)	1.788(8)	Mo(15)-O(35)	1.639(6)
Mo(11)-O(28)#2	1.998(7)	Mo(15)-O(39)	1.797(8)
Mo(11)-O(27)	2.003(7)	Mo(15)-O(41)	2.414(11)
Mo(12)-O(31)	1.650(6)	Mo(15)-O(42)	2.393(10)
Mo(12)-O(40)#2	2.430(12)	Mo(15)-O(24)	1.791(8)
Mo(12)-O(38)#2	1.804(7)	Mo(15)-O(36)	2.017(8)
Mo(12)-O(41)	2.403(11)	Mo(16)-O(37)	1.657(6)
Mo(12)-O(26)#2	2.007(8)	Mo(16)-O(40)	2.379(12)
Mo(12)-O(39)	2.007(7)	Mo(16)-O(22)	2.399(10)
Mo(12)-O(27)	1.801(8)	Mo(16)-O(29)	2.006(8)
Mo(13)-O(32)	1.650(6)	Mo(16)-O(33)	1.781(7)
Mo(13)-O(42)	2.387(11)	Mo(16)-O(26)	1.802(7)
Mo(13)-O(28)	1.810(7)	Mo(16)-O(34)	1.997(8)
Mo(13)-O(28)	1.810(7)		

### 3.2.4 Réaction de $[HAs^{III}As^V Mo^V Mo^{VI}_8 O_{34}]^{6-}$ avec $NaAsO_2$ : caractérisation et structure de $[NBu_4]_2[As^{III}_5 Mo^{VI}_4 O_{20}(OCH_3)]^{2-}$

La réaction entre l'anion **13** et un excès de métaarsénite de sodium, dans le méthanol à reflux, permet d'obtenir le nouveau arsénomolybdate  $[As^{III}_5 Mo^{VI}_4 O_{20}(OCH_3)]^{2-}$  (**16**) [35]. Ce composé, stable à l'air, cristallise sous forme de sel de tétrabutylammonium à température ambiante à partir de la solution réactionnelle (Fig. 3.7).

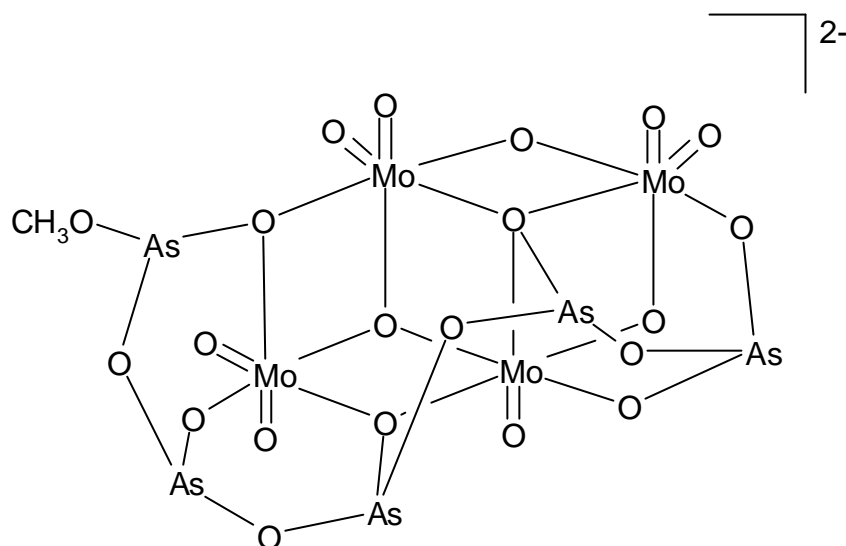


Fig. 3.7 : Représentation moléculaire de  $[As^{III}_5 Mo^{VI}_4 O_{20}(OCH_3)]^{2-}$

En spectroscopie infrarouge (KBr), **16** est caractérisé par de nombreuses bandes d'absorption situées entre 930 et 640  $cm^{-1}$ , correspondant aux ligands oxo terminaux ( $Mo=O$ ) et pontants ( $Mo-O-Mo$  et  $Mo-O-As$ ).

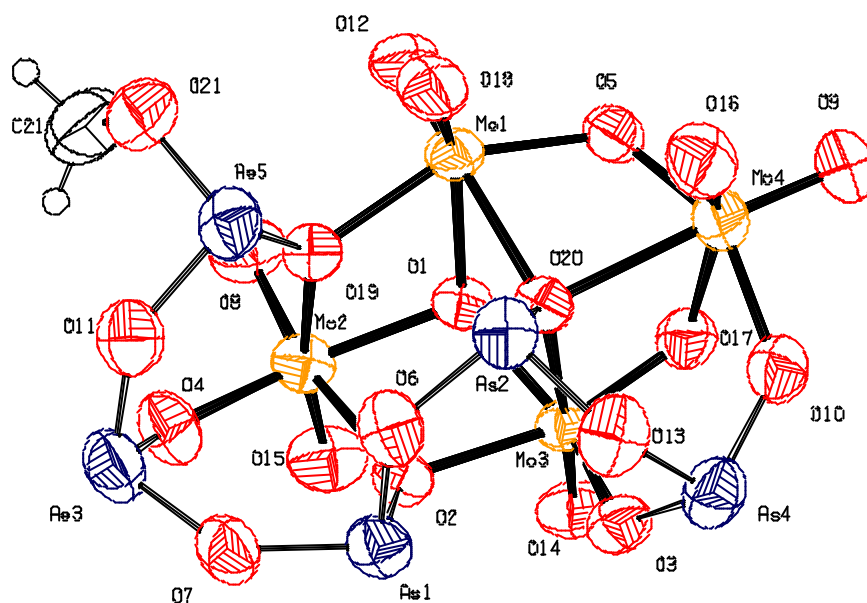


Fig. 3.8 : ORTEP Plot de  $[\text{As}^{\text{III}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{20}(\text{OCH}_3)]^{2-}$  (**16**)

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de **16** a montré que deux anions  $[\text{As}^{\text{III}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{20}(\text{OCH}_3)]^{2-}$  cristallisent ensemble, dans le même cristal, avec quatre ions tétrabutylammonium. Ces deux anions sont orientés différemment l'un par rapport à l'autre. La structure du composé **16** est constituée d'un squelette de type  $\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  dans lequel trois atomes d'oxygène terminaux et trois pontants sont coordonnés à une chaîne  $\text{As}_5\text{O}_4$  (Fig. 3.8). Cette chaîne entoure la moitié du squelette  $\text{Mo}_4$  et tous les atomes d'arsenic sont liés les uns aux autres par deux atomes d'oxygène en pont. Un des atomes d'arsenic terminal possède un groupe  $\text{OCH}_3$  coordonné. Les distances molybdène-molybdène sont trop longues pour une liaison métal-métal [3.2760-3.5316 Å]. Les distances As-O dans la chaîne [1.806(4) Å] sont un peu plus longues que les distances As-O faites avec le fragment  $\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  [1.730(3) Å]. Les distances entre les atomes de molybdène et les atomes d'oxygène de type  $\mu_3$  [2.330(3) Å]

sont aussi un peu plus longues que celles avec les atomes d'oxygène de type  $\mu_2$  [1.900(3) Å] (Tableau 3.4).

**Tableau 3.4**

Sélection de longueurs de liaison (Å) pour  $[\text{NBu}_4]_2[\text{As}^{\text{III}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{20}(\text{OCH}_3)]$

As(1)-O(2)	1.742(3)	As(5)-O(19)	1.786(3)	Mo(2)-O(19)	2.292(3)
As(1)-O(7)	1.781(4)	As(5)-O(21)	1.759(5)	Mo(3)-O(2)	2.120(3)
As(1)-O(6)	1.782(4)	Mo(1)-O(1)	2.230(3)	Mo(3)-O(17)	1.744(3)
As(2)-O(20)	1.774(3)	Mo(1)-O(5)	1.900(3)	Mo(3)-O(3)	1.918(3)
As(2)-O(6)	1.771(3)	Mo(1)-O(12)	1.697(4)	Mo(3)-O(14)	1.682(3)
As(2)-O(13)	1.787(4)	Mo(1)-O(19)	2.056(3)	Mo(3)-O(20)	2.359(3)
As(3)-O(4)	1.730(4)	Mo(1)-O(20)	2.330(3)	Mo(3)-O(1)	1.977(3)
As(3)-O(11)	1.751(4)	Mo(1)-O(18)	1.704(4)	Mo(4)-O(9)	1.695(4)
As(3)-O(7)	1.780(4)	Mo(2)-O(1)	2.009(3)	Mo(4)-O(10)	1.982(4)
As(4)-O(13)	1.776(4)	Mo(2)-O(2)	2.285(3)	Mo(4)-O(17)	2.249(4)
As(4)-O(10)	1.730(3)	Mo(2)-O(4)	1.922(3)	Mo(4)-O(5)	1.929(4)
As(4)-O(3)	1.806(4)	Mo(2)-O(15)	1.697(4)	Mo(4)-O(20)	2.319(4)
As(5)-O(11)	1.786(4)	Mo(2)-O(8)	1.686(4)	Mo(4)-O(16)	1.698(4)

### 3.3 L'hétéropolyoxomolybdate(V) $[\text{NH}_4]_3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{As}^{\text{III}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2]$

En solution aqueuse, l'heptamolybdate de sodium  $[\text{NH}_4]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  réagit avec le métaarsénite de sodium, sous des conditions de reflux, en présence d'hydrazine, pour former l'arsénomolybdate  $[\text{As}^{\text{III}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{4-}$  (**17**) dans lequel tous les atomes métalliques sont réduits (Fig. 3.9). Des cristaux rouges du sel mixte de sodium-ammonium de cet anion sont obtenus par cristallisation à 4°C dans un mélange eau-diméthylformamide. Cet anion est bien soluble dans l'eau et dans les solvants organiques polaires comme le méthanol.

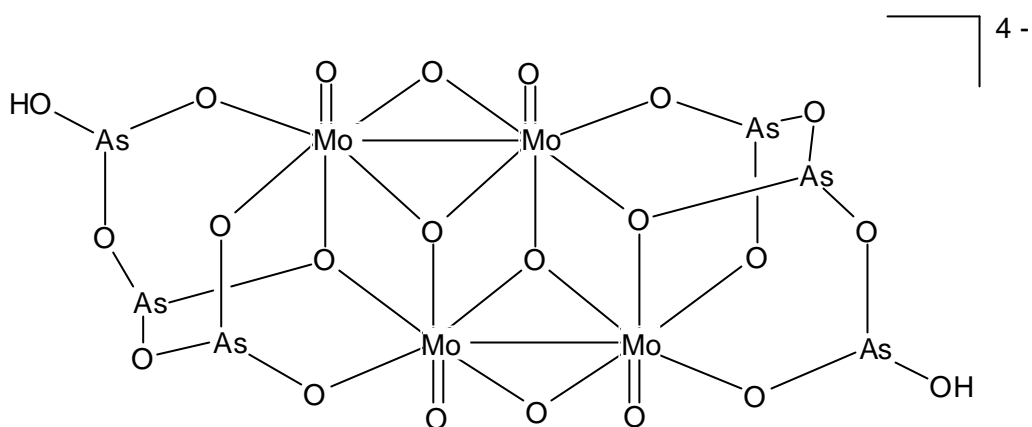


Fig. 3.9 : Représentation moléculaire de [As<sup>III</sup><sub>6</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>

En spectroscopie infrarouge (KBr), les vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales molybdène-oxygène (Mo=O) et arsenic-oxygène (As-O), ainsi qu'aux liaisons en pont Mo-O-Mo et Mo-O-As se situent entre 960 et 590 cm<sup>-1</sup>.

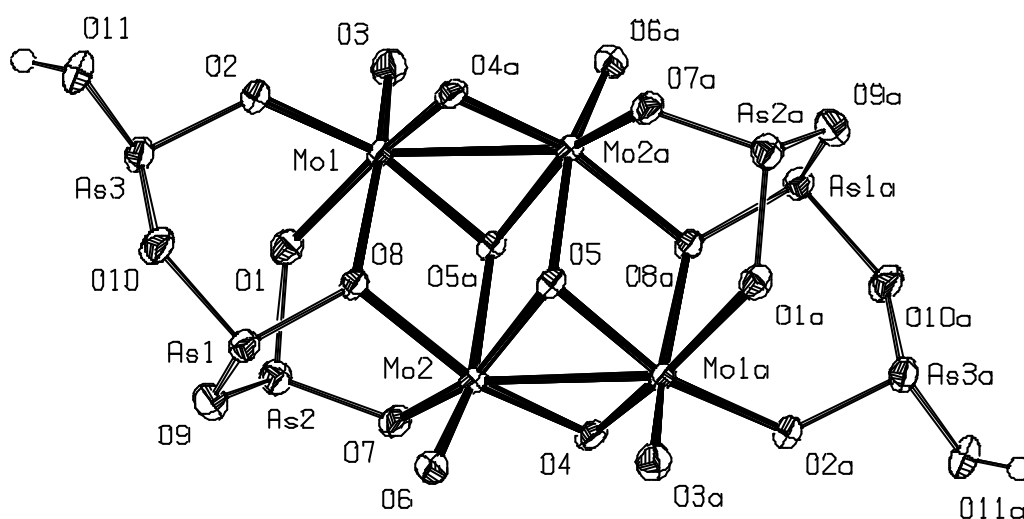


Fig. 3.10 : ORTEP Plot de [As<sup>III</sup><sub>6</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de  $[\text{NH}_4]_3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]\mathbf{17}$  a montré que la molécule cristallise avec trois ions ammonium, un cation  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{2.25}]^+$  et quatre molécules d'eau. La structure de  $\mathbf{17}$  a déjà été décrite dans la littérature sous forme de sel de sodium [36, 37] et de sel de 1,3-diaminopropane [38] (Fig. 3.10). Cette molécule est constituée, de même que le composé  $\mathbf{16}$ , d'un squelette de type  $\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  dans lequel six atomes d'oxygène terminaux et deux pontants sont coordonnés à deux chaînes  $\text{As}_3\text{O}_3$ . Chaque chaîne  $\text{As}_3\text{O}_3$  partage ses quatre atomes d'oxygène avec le squelette  $\text{Mo}_4$ . L'atome d'arsenic central de cette unité est coordonné aux atomes d'arsenic terminaux par deux atomes d'oxygène en pont et au squelette  $\text{Mo}_4$  par deux atomes d'oxygène pontant avec deux atomes de molybdènes. Les atomes d'arsenic terminaux des deux chaînes possèdent un groupe OH coordonné. Dans le cristal, les anions  $[\text{As}_6\text{Mo}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{4-}$  sont liés par des unités  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{2.25}]^+$  à travers des groupes OH et de l'atome d'oxygène O(4) créant ainsi un polymère bidimensionnel. Dans l'unité tétranucléaire  $\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ , contrairement à celle du composé  $\mathbf{16}$ , les distances Mo-Mo [2.6199(4) Å] correspondent aux valeurs caractéristiques trouvées dans les composés contenant du Mo(V) ainsi que la distorsion observée dans l'octaèdre  $\text{MoO}_6$ . Cet octaèdre présente une distance courte Mo=O [1.690(2)-1.694(2) Å] en trans d'une liaison de longueur Mo-O [2.281(2)-2.337(2) Å] [39, 40] (Tableau 3.5).

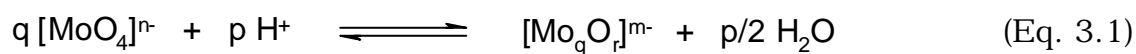
**Tableau 3.5**

Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour  $[\text{NH}_4]_3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{2.25}][\text{As}_6\text{Mo}_4\text{O}_{21}(\text{OH})]$   
(17)

As(1)-O(8)	1.770(2)	Mo(1)-O(1)	2.054(2)	Mo(2)-O(5)	1.970(2)
As(1)-O(9)	1.783(2)	Mo(1)-O(3)	1.668(3)	Mo(2)-O(5)#1	2.281(2)
As(1)-O(10)	1.782(3)	Mo(1)-O(4)#1	1.974(2)	Mo(2)-O(8)	2.109(2)
As(2)-O(1)	1.758(2)	Mo(1)-O(5)#1	1.977(2)	Mo(2)-O(6)	1.691(2)
As(2)-O(7)	1.768(2)	Mo(1)-O(2)	2.032(2)	Mo(2)-Mo(1)#1	2.620(4)
As(2)-O(9)	1.811(3)	Mo(1)-O(8)	2.335(2)	Na(1)-As(3)#1	3.345 (18)
As(3)-O(2)	1.750(2)	Mo(1)-Mo(2)#1	2.619(4)	Na(1)-O(11)#2	2.265(5)
As(3)-O(10)	1.813(2)	Mo(2)-O(7)	2.017(2)	Na(1)-O(13)	2.438(10)
As(3)-O(11)	1.779(3)	Mo(2)-O(4)	1.946(2)	Na(1)-As(3)#2	3.173(11)

### 3.4 Les isomolybdates : résultats antérieurs.

Les solutions aqueuses alcalines de trioxydes de molybdène, contiennent des ions tétraédriques  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La conversion des espèces tétraédriques en polyoxoanions est possible si les conditions de pH, de concentration et de température, ainsi que de cristallisation (souvent lente) sont soigneusement ajustées (Eq. 3.1).

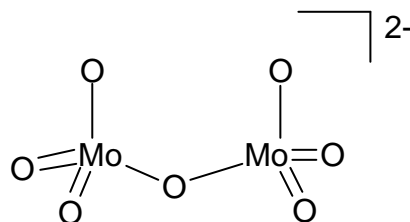


En solution aqueuse, les molybdates peuvent subir diverses transformations conduisant à la formation de différentes entités (Tableau 3.6) dont les diverses constantes de formation ont été déterminées.

**Tableau 3.6**Constantes de formation des isopolyoxomolybdates(VI),  $(\text{H}^+)_p[(\text{MoO}_4^{2-})_q]$ 

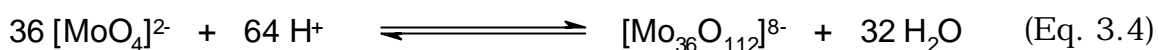
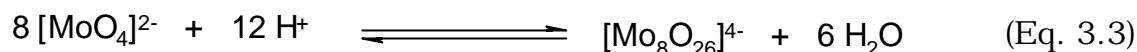
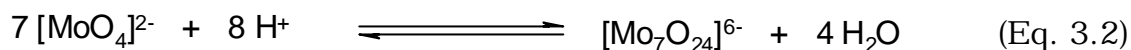
p,q	Formula	$\log \beta_{p,q}$	
		3.0 M Na(ClO <sub>4</sub> )	0.6 M Na(Cl)
1,1	[HMoO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	4.00	3.39
2,1	[H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	7.50	7.35
8,7	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup>	57.699	52.42
9,7	[HMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>5-</sup>	62.140	57.23
10,7	[H <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>4-</sup>	65.595	60.78
11,7	[H <sub>3</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>3-</sup>	68.344	–
12,8	[Mo <sub>8</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>4-</sup>	–	71.62
13,8	[HMo <sub>8</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>3-</sup>	–	73.38
15,8	[H <sub>2</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>28</sub> ] <sup>3-</sup>	–	76.34

En général, les isopolyanions sont formés par un assemblage d'octaèdres MoO<sub>6</sub> mais ils peuvent aussi contenir dans leurs structures un ou plusieurs tétraèdres MoO<sub>4</sub>. L'édifice, le plus simple constitué de tétraèdres est le dimolybdate [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> (Fig. 3.11). Il existe seulement en l'absence de métaux alcalins et doit être synthétisé en milieu non-aqueux [41].

Fig. 3.11 : Représentation moléculaire du dimolybdate [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>

La première espèce stable que nous trouvons en solution aqueuse (pH = 5) est le paramolybdate [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>. A pH plus acide, des espèces

contenant huit ou trente-six atomes de molybdène sont observées (Eq. 3.2, 3.3 et 3.4).



L'octamolybdate  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , dont il existe trois isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ), est le molybdate le plus fréquemment obtenu. Les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été isolés dans beaucoup de sels [42, 43]. L'isomère  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , considéré comme la forme insaturée dû à la présence de deux molybdènes pentacoordinés, est proposée comme un intermédiaire entre les isomères  $\alpha$ - et  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  (Schéma 3.2)

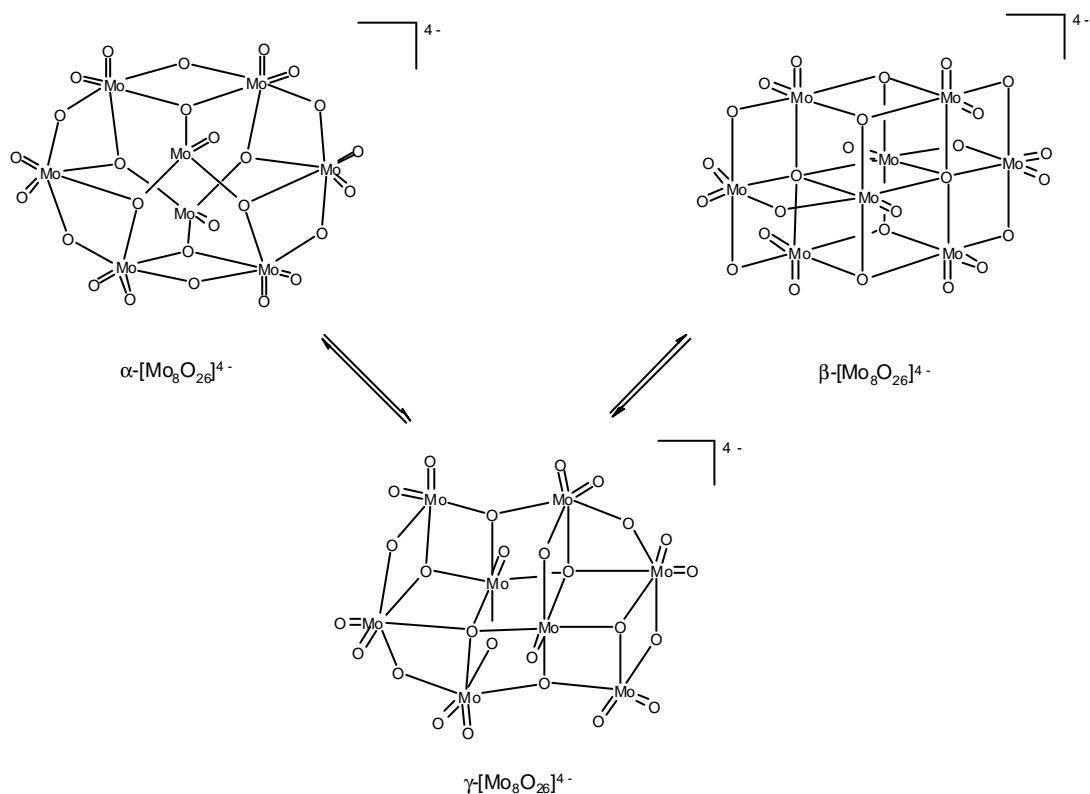


Schéma 3.2 : Equilibre entre les formes  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

Les structures des isomères  $\beta$ - et  $\gamma$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> sont formées par l'assemblage d'octaèdres MoO<sub>6</sub> par mise en commun de sommets ou d'arêtes tandis que celle de l'isomère  $\alpha$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> contient deux molybdènes avec une géométrie tétraédrique MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

A pH beaucoup plus acide, les espèces formées présentent des structures constituées par un assemblage de différentes formes géométriques. Le cas le plus spectaculaire est celui de l'isopolyanion [Mo<sub>36</sub>O<sub>112</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> qui montre une structure contenant à la fois des octaèdres MoO<sub>6</sub> et des pyramides pentagonales MoO<sub>7</sub>, ce qui fait de lui un exemple unique [44].

La formation d'isopolyanions dans des solutions non-aqueuses s'avère également possible. Ainsi, nous trouvons plusieurs exemples dans la littérature, tels que [Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub>H]<sup>3-</sup> [45] ou même l'isomère  $\alpha$ - et  $\beta$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> [46].

### 3.5 Synthèse et caractérisation de l'isopolyanion [Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)]<sup>5-</sup>

Le molybdate de sodium Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O réagit dans l'eau à pH=5 et en présence de pyridine, pour former le nouveau hydroxo-octamolybdate [Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)]<sup>5-</sup> (**18**) [29] (Eq. 3.5). Des cristaux incolores du sel de pyridinium de cet anion sont obtenus à 4°C à partir du filtrat de la réaction. Ce produit est très soluble dans l'eau et dans des solvants organiques tels que le DMSO et le DMF.



En spectroscopie infrarouge (KBr), les vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales molybdène-oxygène (Mo=O) et des liaisons pontantes Mo-O-Mo sont observées entre 890 et 600  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse radiocristallographique de **18** a révélé que la structure de la molécule dérive de celle de l'isomère  $\alpha$ -[Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> [47] avec pour seule différence, la disparition d'une liaison Mo-O et la formation d'un nouveau group OH pontant deux atomes de molybdène (Fig. 3.12).

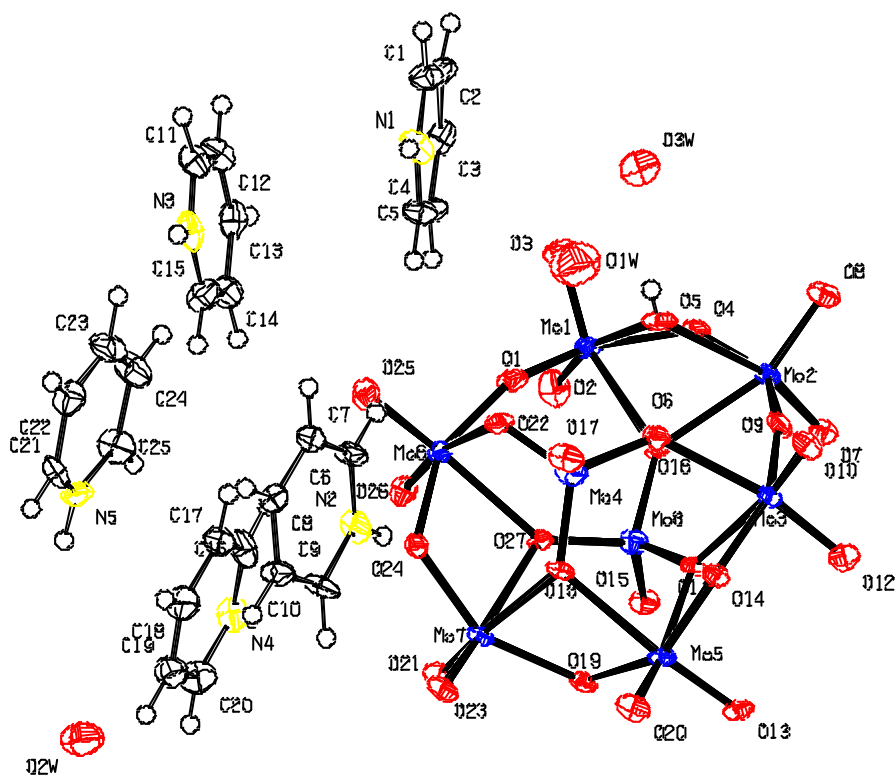


Fig. 3.12 : ORTEP Plot de [Hpy]<sub>5</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)] (**18**)

La structure de **18** est constituée d'un cercle de six octaèdres (MoO<sub>6</sub>) coiffés par deux tétraèdres (MoO<sub>4</sub>). Chaque octaèdre possède des distances Mo-O de 1.898-1.914 Å pour les plus courtes, de 1.916-1.998 Å pour les moyennes et de 2.205-2.473 Å pour les plus longues. Tous les atomes de molybdène du cercle possèdent deux Mo=O avec

une distance de liaison variant entre 1.651-1.723 Å, ce que confirme le caractère de double liaison. Les fragments MoO<sub>4</sub> montrent deux types de liaison Mo-O : Mo=O (1.651-1.730 Å) et Mo-O(μ<sub>3</sub>) (1.668-1.707 Å) excepté le Mo(4) qui possède une liaison Mo-O(μ<sub>2</sub>) (1.665 Å) (Tableau 3.7). Ceci est dû à la rupture d'une liaison Mo-O dans le α-[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> [47] et à la formation d'un ligand hydroxo pontant μ<sub>2</sub> les molybdènes Mo(1) et Mo(2) (Fig. 3.13)

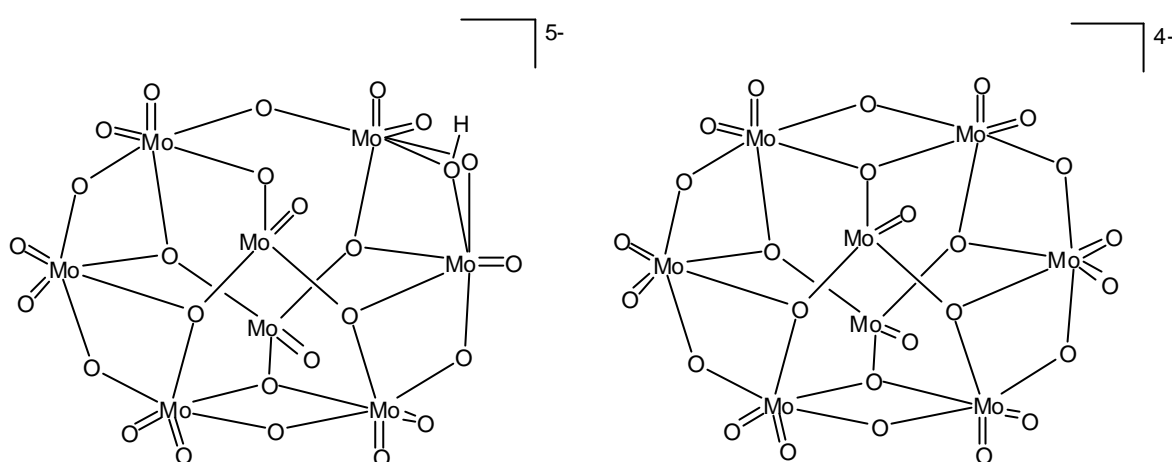


Fig. 3.13 : Comparaison entre l'anion [Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)]<sup>5-</sup> et l'octamolybdate α-[Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>

Les six octaèdres (MoO<sub>6</sub>) comme les deux tétraèdres (MoO<sub>4</sub>) ont des angles situés entre 70.6-168.8° et 107.8-119.9° respectivement. Dans la maille élémentaire, les cations de pyridinium sont cristallographiquement indépendants et ils n'ont pas d'interactions avec l'anion [Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)]<sup>5-</sup> (**18**) [29].

**Tableau 3.7**Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour [Hpy]<sub>5</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)] (**18**)

Mo(1)-O(2)	1.698(7)	Mo(3)-O(16)	2.205(6)	Mo(6)-O(1)	1.900(6)
Mo(1)-O(1)	1.898(6)	Mo(3)-O(12)	1.706(6)	Mo(6)-O(27)	2.308(5)
Mo(1)-O(5)	2.473(6)	Mo(3)-O(9)	1.901(6)	Mo(6)-O(26)	1.707(6)
Mo(1)-O(6)	2.247(5)	Mo(4)-O(22)	1.655(6)	Mo(6)-O(25)	1.697(6)
Mo(1)-O(3)	1.719(6)	Mo(4)-O(18)	1.692(5)	Mo(7)-O(27)	2.256(5)
Mo(1)-O(4)	1.937(6)	Mo(4)-O(16)	1.668(6)	Mo(7)-O(23)	1.722(6)
Mo(2)-O(5)	2.430(6)	Mo(4)-O(17)	1.730(6)	Mo(7)-O(24)	1.907(6)
Mo(2)-O(6)	2.296(5)	Mo(5)-O(18)	2.333(6)	Mo(7)-O(19)	1.938(6)
Mo(2)-O(8)	1.703(6)	Mo(5)-O(20)	1.694(6)	Mo(7)-O(18)	2.352(5)
Mo(2)-O(7)	1.705(6)	Mo(5)-O(13)	1.723(6)	Mo(7)-O(21)	1.705(6)
Mo(2)-O(9)	1.892(6)	Mo(5)-O(11)	2.290(5)	Mo(8)-O(15)	1.651(5)
Mo(2)-O(4)	1.905(6)	Mo(5)-O(19)	1.916(6)	Mo(8)-O(27)	1.699(5)
Mo(3)-O(10)	1.714(6)	Mo(5)-O(14)	1.914(6)	Mo(8)-O(6)	1.699(5)
Mo(3)-O(14)	1.978(6)	Mo(6)-O(24)	1.998(6)	Mo(8)-O(11)	1.707(5)
Mo(3)-O(11)	2.280(5)	Mo(6)-O(22)	2.190(6)		

### 3.6 Les arsénovanadates : une chimie en expansion

La chimie des polyoxovanadates contenant des éléments du groupe V s'est beaucoup développée ces dernières années. Ces composés présentent des structures souvent originales. Elles peuvent contenir des atomes de vanadium dans des états d'oxydation différents apportant ainsi des propriétés magnétiques intéressantes aux molécules [48-51]. De plus, ces polyoxovanadates ont tendance à former des structures en forme de cage qui peuvent piéger à l'intérieur une molécule neutre ou un anion. Quelques exemples sont connus dans la littérature : [(H<sub>2</sub>O)?V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>]<sup>12-</sup> [52], [(SO<sub>4</sub>)?V<sub>14</sub>O<sub>42</sub>]<sup>8-</sup> [50], [(X)?H<sub>4</sub>V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>]<sup>9-</sup> (X : Cl, Br, I) [53, 54, 55], [(CH<sub>3</sub>CN)?V<sub>12</sub>O<sub>36</sub>]<sup>4-</sup> [56], [(ClO<sub>4</sub>)?HV<sub>22</sub>O<sub>54</sub>]<sup>6-</sup> [57], [(HCO<sub>2</sub>)?V<sub>12</sub>As<sub>8</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (n : 3, 5) [48], [(H<sub>2</sub>O)?V<sub>15</sub>As<sub>6</sub>O<sub>42</sub>]<sup>6-</sup> [49], [(SO<sub>4</sub>)?V<sub>15</sub>As<sub>8</sub>O<sub>42</sub>]<sup>6-</sup> [50], [(AsO<sub>4</sub>)?V<sub>14</sub>As<sub>7</sub>O<sub>38</sub>]<sup>3-</sup> [58] ou [(0.5 H<sub>2</sub>O)?V<sub>14</sub>As<sub>8</sub>O<sub>42</sub>]<sup>6-</sup> [51]

Les organophosphovanadates constituent une famille d'anions qui présentent des applications catalytiques intéressantes, comme par exemple le  $[H_{12}V_{12}O_{24}(O_3PC_6H_5)_8]^{4-}$  [59] ou  $[H_6V_{16}O_{32}(3OPCH_3)_8]^{8-}$  [60]. L'exploitation des méthodes solvothériques est à l'origine de ce développement permettant ainsi d'accéder à des clusters métastables non accessibles à partir des méthodes conventionnelles ou des techniques hydrothermiques. En contraste avec le développement de la chimie des arséno- et organophosphopolyoxovanadates, la chimie des organoarsénopolyoxovanadates reste peu étudiée. Toutefois, quelques exemples ont été décrits dans la littérature :  $[V_{10}O_{24}(O_3AsC_4H_4-4-NH_2)_3]^{4-}$  [61],  $[H_2\{V_6O_{10}(O_3AsC_6H_5)_6\}]^{2-}$  [61],  $[(V_2O_3)(Ph_6As_6O_{14})]$  [62],  $[V_{12}O_{14}(H_2O)_2(O_3AsC_6H_5)_{10}]^{4-}$  [63], et  $[V_{12}O_{14}(H_2O)_2(O_3AsC_6H_5)_{10}(HO_3AsC_6H_5)_4]^{4-}$  [63].

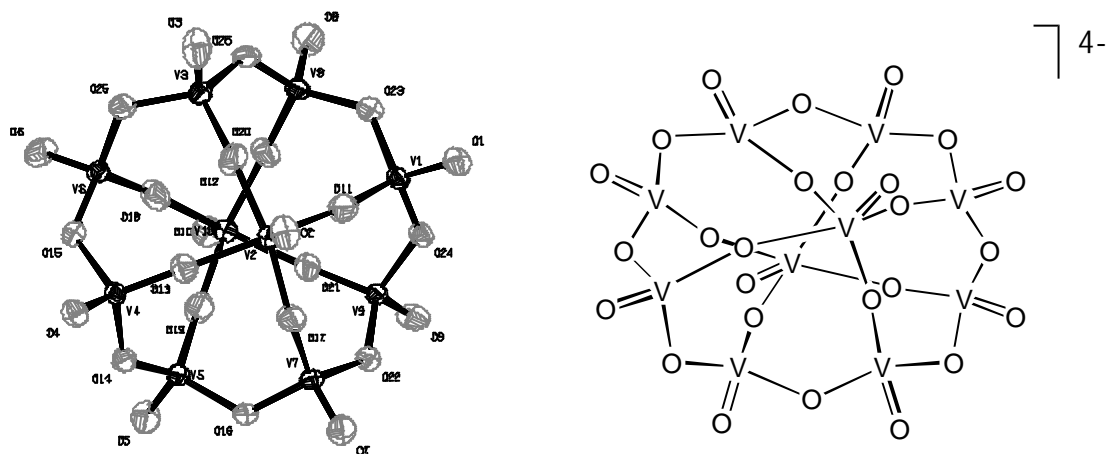


Fig. 3.14 : Structure et représentation moléculaire de  $[NBu_4]_4[V^{IV}_2V^V_8O_{26}]^{4-}$

Pour cette raison, il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude de la réactivité d'un fragment organoarsenato tel que l'acide phenylarsenic ( $PhAsO(OH)_2$ ) avec le décavanadate mixte  $[V^V_8V^{IV}_2O_{26}]^{4-}$  (Fig. 3.14). Ce vanadate est formé d'une chaîne circulaire de huit fragments  $VO_3^-$  et de deux atomes de vanadium(IV) placés au centre du

cercle qui induisent des propriétés paramagnétiques à la molécule [64, 65].

### 3.7 $[V^{IV}_4V^{V}_{12}O_{52}(OH)_4(As^VPh)_8(C(O)NMe_2)_4]$ : un « moulin à eau » original

Le décavanadate mixte  $[V^{IV}_2V^{V}_8O_{26}]^{4-}$  réagit dans l'acétonitrile avec l'acide phenylarsenic,  $PhAsO(OH)_2$ , pour former un nouveau arsénovanadate  $[V^{IV}_4V^{V}_{12}O_{52}(OH)_4(As^VPh)_8(C(O)NMe_2)_4]$  (**19**) [66]. Des cristaux verts de ce nouveau composé sont obtenus à température ambiante dans un mélange acétonitrile-diméthylformamide. Ce composé est neutre, très soluble dans l'acétonitrile et l'acétone mais faiblement dans les solvants organiques polaires comme le dichlorométhane ou le méthanol (Fig. 3.15).

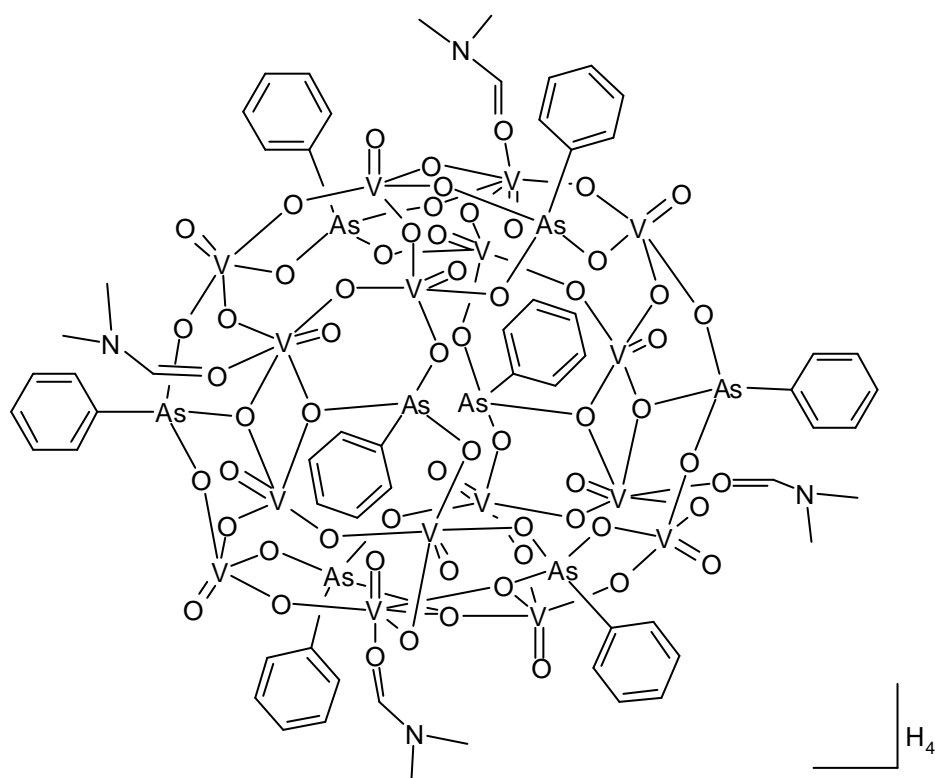


Fig. 3.15 : Représentation moléculaire de  $[V^{IV}_4V^{V}_{12}O_{52}(OH)_4(As^VPh)_8(HC(O)NMe_2)_4]$

En spectroscopie infrarouge (KBr), les vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales vanadium-oxygène (V=O) et des liaisons en pont V-O-V et V-O-As sont observées entre 1000 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . L'absorption à 1650  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation C-O des ligands diméthylformamide. En spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , nous n'observons pas de signaux nets, mais plutôt de larges bandes dues à l'influence du paramagnétisme du vanadium(IV) sur la résonance des protons. Ce paramagnétisme nous empêche aussi de faire un spectre RMN  $^{51}\text{V}$ .

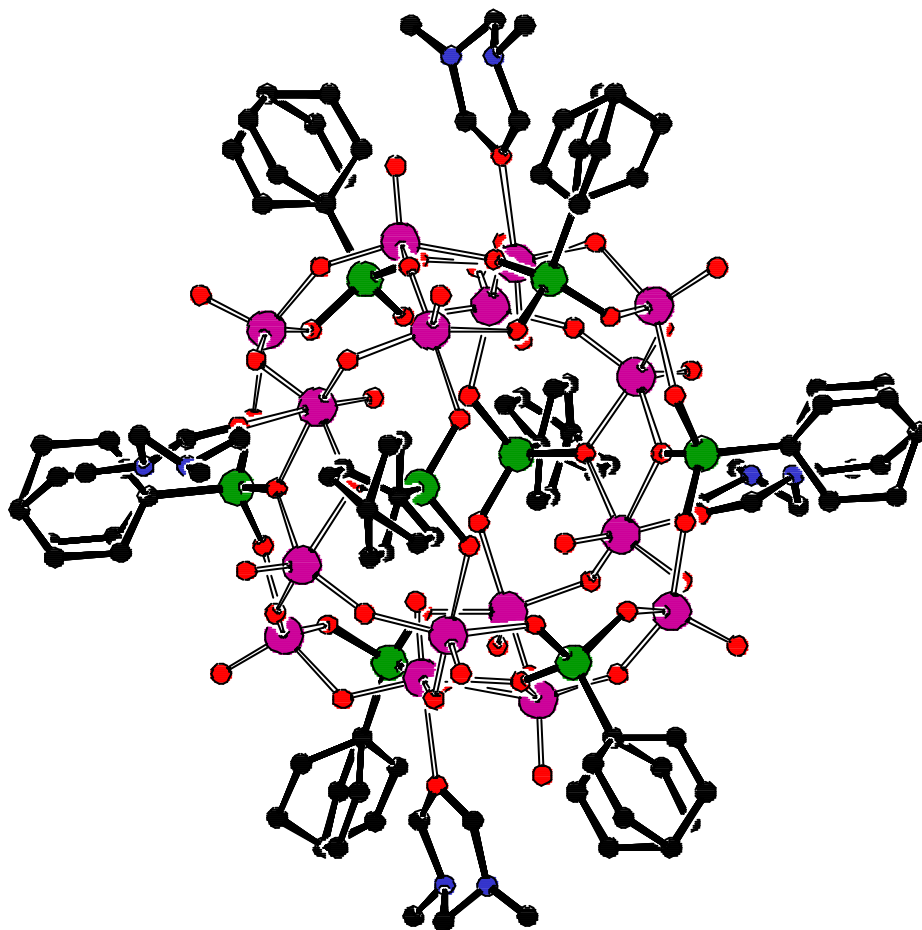
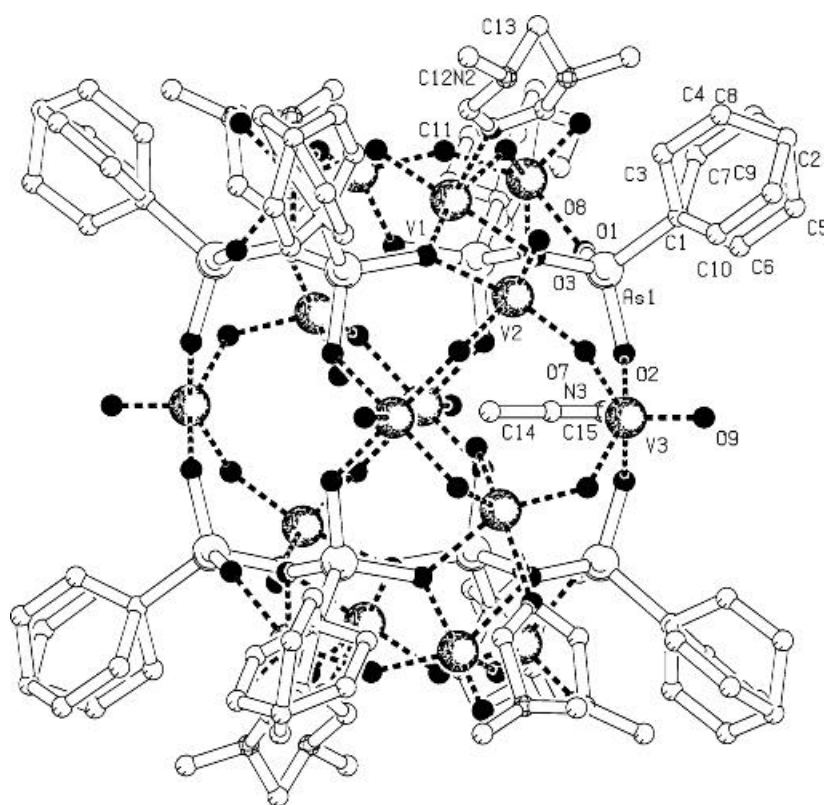


Fig. 3.16 : Structure moléculaire de  
 $[\text{V}^{\text{IV}}_4\text{W}_{12}\text{O}_{52}(\text{OH})_4(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8(\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2)_4]$  (**19**)

Une analyse radiocristallographique de **19** a révélé que la molécule est constituée de quatre chaînes semi-circulaires  $V_4O_{13}$  liées les unes aux autres par des fragments  $[PhAsO_3]^{2-}$  à la façon d'une spirale (Fig. 3.16 et Fig. 3.17). Cette structure originale et unique nous a inspiré la dénomination de « moulin à eau », les ramifications des ligands phényle et les molécules de diméthylformamide étant comparées aux ailes d'un moulin à eau. Cet arrangement original donne lieu à trois types d'atomes d'oxygène : les atomes d'oxygène terminaux situés sur chaque atome de vanadium, les atomes d'oxygène de type  $\mu_2$  qui se trouvent dans les chaînes  $V_4O_{13}$  de façon à lier les atomes de vanadium entre eux ou avec les groupes phénylarsénate et les atomes d'oxygène de type  $\mu_3$  qui lient les groupes arsénate avec certains atomes de vanadium. Chaque atome de vanadium dans une chaîne partage un atome d'oxygène de la chaîne voisine. Les douze atomes de vanadium(V) sont pentacoordonnés et présentent une géométrie pyramidale tétragonale, tandis que les quatre atomes de vanadium(IV) sont hexacoordonnés et adoptent une géométrie octaédrique à cause de la coordination d'une molécule de diméthylformamide [2.298(4) Å] en position *trans* par rapport à l'atome d'oxygène terminal. Les quatre groupements OH n'ont pas été identifiés parmi les 56 atomes d'oxygène du squelette, car les atomes d'hydrogène n'ont pas été localisés par la radiocristallographie. Tous les groupes phénylarsénate ont leurs trois atomes d'oxygène coordonnés aux atomes de vanadium avec une distance de liaison arsenic-oxygène entre 1.668(2) et 1.707(2) Å (Tableau 3.8). Les molécules de diméthylformamide ainsi que les ligands phényle sont désordonnés et apparaissent dans deux positions différentes dans le cristal.



**Tableau 3.8**

Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour

$[V^{IV}_4V^{V}_{12}O_{52}(OH)_4(As^VPh)_8(C(O)NMe_2)_4]$  (**19**)

---

V(1)-O(6)	1.627(4)	V(2)-O(7)	1.783(3)	V(3)-O(2)	1.987(3)
V(1)-O(4)#1	1.773(3)	V(2)-O(3)	2.035(2)	V(3)-O(1)	1.995(3)
V(1)-O(4)	1.773(3)	V(2)-O(3)#1	2.035(2)	As(1)-C(1)	1.901(4)
V(1)-O(5)	2.298(4)	V(2)-O(8)	1.597(3)	As(1)-O(2)	1.668(2)
V(1)-O(3)#1	2.080(3)	V(3)-O(7)	1.823(3)	As(1)-O(1)	1.671(2)
V(1)-O(3)	2.080(3)	V(3)-O(4)#2	1.856(3)	As(1)-O(3)	1.707(4)
V(2)-O(7)#1	1.783(3)	V(3)-O(9)	1.595(3)		

---

### 3.8 Conclusion

Les nouvelles molécules  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{34}]^{6-}$  (**13**),  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}\{\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3\}]^{4-}$  (**14**),  $[\text{As}^{\text{V}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{20}(\text{OCH}_3)]^{2-}$  (**16**),  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})]^{5-}$  (**18**) et  $\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{56}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8(\text{H}(\text{O})\text{NMe}_2)_4$  (**19**) ont été synthétisés et caractérisés par analyse radiocristallographique.

Ces molécules ne sont pas sensibles à l'air ce qui rend leur synthèse aisée. Certaines présentent une bonne solubilité dans l'eau, propriété particulièrement intéressante pour des applications en catalyse. La réactivité de **13** mérite d'autres investigations qui pourraient, comme par exemple l'étude de la réactivité des liaisons molybdène-oxygène terminales vis-à-vis d'acides de Lewis forts  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

### 3.9 Modes opératoires

Les produits chimiques qui suivent proviennent de sources commerciales et n'ont pas subi de purification supplémentaire avant leur emploi :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Fluka) ;  $\text{NaAsO}_2$  (Fluka) ; Pyridine (Fluka). Le sel de  $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]$  a été synthétisé selon la méthode publiée antérieurement dans la littérature [67]. L'eau distillée a été dégazée et saturée en  $\text{N}_2$  avant utilisation. Les solvants organiques ont été distillés sur les desséchants appropriés puis saturés en  $\text{N}_2$ . Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Varian Gemini 200 BB. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un spectromètre de type Perkin-Elmer FTIR 1720 X. Les résultats des microanalyses proviennent du Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Organique Propédeutique de l'Université de Genève.

*Préparation de [Hpy]<sub>6</sub>[HAS<sup>III</sup>As<sup>V</sup>Mo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>9</sub>O<sub>34</sub>] (anion **13**)*

1,48 g (6 mmol) de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O et 1,56g (12 mmol) de NaAsO<sub>2</sub> sont dissous dans 15 ml d'eau en présence de pyridine (1ml, 12 mmol). Le pH de la solution est ajustée à 5,0 à l'aide d'un pH-mètre par ajout de HCl 2M. La solution est ensuite chauffée dans un tube de Schlenck à pression à 140°C pendant 3 jours. Après filtration, le filtrat incolore obtenu est refroidi à 4°C. Le produit cristallise sous forme de cristaux bleux clairs analytiquement purs après 24 heures. Rendement 38% (basé sur Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). Trouvé : C, 16.84 ; H, 2.15 ; N, 3.78. Calculé pour C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>As<sub>2</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>34</sub> · 3 H<sub>2</sub>O : C, 17.22 ; H, 2.07 ; N, 4.02. IR (KBr) :  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 1633(m), 1605(m), 1530(m), 1485(s), 931(s), 858(s), 845(s), 748(m), 676(s), 649(s), 607(s).

*Préparation de [Hpy]<sub>4</sub>[HAS<sup>III</sup>As<sup>V</sup>Mo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>8</sub>O<sub>34</sub>Co<sup>II</sup>{(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>}] (anion **14**)*

75.70 mg (0.294 mmol) de Co(acac)<sub>2</sub> dissous dans 4 ml d'eau sont ajoutés à une solution de 300 mg (0.147 mmol) de [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N]<sub>6</sub>**13** dans 8 ml d'eau. La solution rose obtenue est ensuite chauffée à 100°C pendant 2 heures puis la solution est ensuite refroidie à 4°C. Le produit cristallise après 3 semaines sous forme de cristaux bruns analytiquement purs. Le produit est isolé par filtration et séché à la pompe à vide. Rendement 70%. Trouvé : C, 16.77 ; H, 2.07 ; N, 3.89. Calculé pour C<sub>60</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>CoAs<sub>4</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>63</sub> · 8 H<sub>2</sub>O : C, 16.63 ; H, 2.19 ; N, 3.88. IR (KBr) :  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 1634(m), 1603(m), 1531(m), 1485(s), 932(s), 860(s), 780(w), 750(m), 704(w), 680(m), 645(s), 607(m).

*Préparation de [(NBu<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][As<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (anion **15**)*

(316 mg, 0.98 mmol) de NBu<sub>4</sub>Br dissous dans 5 ml d'eau sont ajoutés à une solution aqueuse (8 ml) de [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N]<sub>6</sub>**13** (200 mg, 0.098 mmol). Après quelques minutes, une poudre bleu clair précipite. Ce précipité correspondant au [NBu<sub>4</sub>]<sub>6</sub>**13**, est filtré et lavé successivement avec 5 ml d'eau, 5 ml d'acétone et 5 ml de diéther puis séché à la pompe à vide. Une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%, 0.05 ml, 1,56 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de [NBu<sub>4</sub>]<sub>6</sub>**13** (230 mg, 0.078 mmol) dans 5 ml d'acétonitrile. La couleur de la solution change immédiatement de vert clair à jaune. Après agitation pendant 16 h à température ambiante, 5 ml de diéther sont ajoutés à la solution permettant d'obtenir des cristaux jaunes analytiquement purs après quelques heures. Les cristaux sont filtrés, lavés avec 5 ml de diéther et séchés à la pompe à vide. Rendement 63% (basé sur **13**). Trouvé : C, 22.01 ; H, 4.35 ; N, 3.89. Calculé pour C<sub>96</sub>H<sub>216</sub>N<sub>6</sub>As<sub>2</sub>Mo<sub>24</sub>O<sub>84</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C, 21.89 ; H, 4.15 ; N, 1.60. IR (KBr) :  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 963(s), 898(s), 856(m), 792(s), 619(w).

*Préparation de [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[As<sup>III</sup><sub>5</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>4</sub>O<sub>20</sub>(OCH<sub>3</sub>)] (anion **16**)*

A une solution de [Hpy]<sub>6</sub>**13** (100 mg, 0.049 mmol) dans 10 ml de méthanol sont ajoutés 20 mg (0.147 mmol) de métaarsénite de sodium. Après 4h de reflux, puis quelques jours à température ambiante permettent d'obtenir de cristaux blancs opaques de **16** sous forme de sel de tetrabutylammonium. Rendement quantitative. Trouvé : C, 25.57 ; H, 5.14 ; N, 1.72. Calculé pour C<sub>33</sub>H<sub>75</sub>N<sub>2</sub>As<sub>5</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>21</sub> · 2 CH<sub>3</sub>OH : C, 25.35 ; H, 5.04 ; N, 1.69. IR (KBr) :  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 963(s), 898(s), 856(m), 792(s), 619(w).

*Préparation de  $[NH_4]_3[Na(H_2O)_{2.25}][As^{III}_6Mo^V_4O_{20}(OH)_2]$  (anion **17**)*

500 mg (0.429 mmol) de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 7 H_2O$  ; 55,80 mg (4.29 mmol) de  $NaAsO_2$  et 60 mg (0.876 mmol) de  $(NH_2)_2 \cdot HCl$  sont dissous dans 5 ml d'eau puis la solution est chauffée à 90°C. La couleur de la solution change de verte à rouge. Après 30 minutes, la solution est filtrée et 229 mg (4.29 mmol) de  $NH_4Cl$  sont ajoutés au filtrat. Le produit est cristallisé à 4°C dans un mélange d'eau et de diméthylformamide permettant d'obtenir des cristaux rouges analytiquement purs. Rendement 53%. Trouvé : H, 2.33 ; N, 3.93. Calculé pour  $H_{19.5}N_3As_6Mo_4O_{22.25}Na \cdot 4 H_2O$  : H, 2.00; N, 3.72. IR (KBr) :  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 952(s), 779(s), 710(s), 625(s), 591(w).

*Préparation de  $[Hpy]_5[Mo^VI_8O_{26}(OH)]$  (anion **18**)*

1,48 g (6 mmol) de  $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$  sont dissous dans 6 ml d'eau en présence de pyridine (1 ml, 12 mmol). Le pH de la solution est ajustée à 4.7 à l'aide d'un pH-mètre par ajout de HCl 2M. La solution est ensuite chauffée à 140°C pendant 3 jours puis filtrée et refroidie à 4°C. Le produit **18** cristallise après 30 minutes sous forme de cristaux blancs analytiquement purs. Rendement 60%. Trouvé : C, 18.44 ; H, 2.54 ; N, 4.28. Calculé pour  $C_{25}H_{36}N_5Mo_8O_{27} \cdot 3 H_2O$  : C, 18.14 ; H, 2.25 ; N, 4.23. IR (KBr) :  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 1635(m), 1605(m), 1539(m), 1487(s), 889(s), 823(s), 797(s), 749(m), 678(s), 608(w).

*Préparation de  $[V^V_4V^V_{12}O_{52}(OH)_4(As^VPh)_8(C(O)NMe_2)_4]$  (**19**)*

200 mg (0.106 mmol) de  $[NBu_4]_4[V_{10}O_{26}]$  et 171.3 mg (0.848 mmol) de  $PhAsO(OH)_2$  sont dissous dans 5 ml d'acétonitrile et maintenus à reflux pendant une heure. Ensuite la solution est

refroidie et 4 ml de diméthylformamide sont ajoutés. Le complexe **19** cristallise à température ambiante après quelques semaines sous forme de cristaux verts. Rendement 21%. Trouvé : C, 22.89 ; H, 2.55 ; N, 4.33. Calculé pour  $C_{52}H_{68}As_8N_4O_{60}V_{16} \cdot 7,25 CH_3CN$  : C, 23.32 ; H, 2.62 ; N, 4.61. . IR (KBr) :  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 1656(s), 1089(w), 988(m), 925(w), 846(s), 747(m), 689(w), 539(m).

### 3.10 Références

- [1] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 31
- [2] K. H. Lii, R. C. Haushalter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 69, 320
- [3] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F.W. Lai, *Science*, **1989**, 246, 1289
- [4] K. H. Lii, J. J. Chen, S. L. Wang, *Solid State Chem.*, **1989**, 78, 178
- [5] L. A. Mundi, K.G. Strohmaier, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 153
- [6] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.*, **1993**, 13, 77
- [7] A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, B.J. Raveau, *Solid State Chem.*, **1994**, 111, 315
- [8] W. T. A. Harrison, L.L. Dussack, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4774
- [9] P. Lightfoot, D. Masson, *Mater. Res. Bull.*, **1995**, 30, 1005
- [10] S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost, B. J. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 1996, **124**, 24.
- [11] S. L. Wang, C. Y. Cheng, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 109, 277
- [12] S. L. Wang, C. H. Wu, S. N. Liu, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 113, 37
- [13] S. L. Wang, K. F. Hsu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **1994**, 41, 729

- [14] K. H. Lii, H. J. Tsai, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 446
- [15] (a) C. Marignac, *C. R. Acad. Sci.*, **1862**, 55, 888. (b) C. Marignac, *C. Ann. Chem.*, **1862**, 25, 362
- [16] W. Gibbs, *J. Am. Chem.*, **1885**, 7, 313
- [17] K. F. Hsu, S.L. Wang, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3049
- [18] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 356
- [19] H. Kondo, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1980**, 36, 661
- [20] Q. He, E. Wang, W. You, C. Hu, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 508, 217
- [21] J. Martin-Frère, Y. Jeannin, F. Robert, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3635
- [22] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Doring, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 84
- [23] S.-L. Wang, K.-F. Hsu, Y.-P. Nieh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1681
- [24] K. M. Barkigia, L. M. Rajkovic-Blazer, M.T. Pope, C.O. Quicksall, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3318
- [25] (a) K. M. Barkigia, L. M. Rajkovic, M.T. Pope, C.O.J. Quicksall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4146. (b) K. M. Barkigia, L. M. Rajkovic-Blazer, M. T. Pope, E. Prince, C.O.J. Quicksall, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2531
- [26] U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **1993**
- [27] K. F. Hsu, S.L. Wang, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3230
- [28] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, J. Meyer, H. Bögge, A. Stammeler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 2, 35
- [29] E. Garcia Fidalgo, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in press.
- [30] Q. He, E. Wang, W. You, C. Hu, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 508, 217
- [31] L. C. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3794

- [32] (a) I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1973**, 29, 266. (b) I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, **32**, 1976
- [33] H. T. Evans, Jr., M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 501
- [34] R. Neier, C. Trajanovski, R. Mattes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2521
- [35] M. Laly, E. Garcia Fidalgo, H. Stoeckli-Evans, Süss-Fink, manuscrit en préparation
- [36] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 356
- [37] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 5408
- [38] E. Dumas, C. Livage, D. Riou, G. Hervé, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1997**, 151
- [39] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 31
- [40] Q. Chen, J. Zubieta, *Coordination Chemistry Reviews*, **1992**, 114, 107
- [41] V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6146
- [42] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer, New York, **1983**
- [43] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 3055
- [44] I. P. Böschén, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 780
- [45] (a) J. Fuchs, K. F. Jahr, *Z. Naturforsch.*, **1968**, 23b, 1380
- [46] V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 952
- [47] M. L. Niven, J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2007
- [48] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 273
- [49] A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1721
- [50] A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 595, 251

- [51] G. Huan, M. A. Greaney, A. J. Jacobson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 260
- [52] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 251
- [53] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia*, **1988**, 42, 300
- [54] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1045
- [55] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 926
- [56] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5959
- [57] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1674
- [58] Q. X. Zeng, J. Q. Xu, G. Y. Yang, Y. J. Song, Y. S. Pak, Y. H. Xing, R. Z. Wang, D. M. Li, Y. Xing, Y. H. Lin, H. Q. Jia, *Pol. J. Chem.*, **2000**, 74, 275
- [59] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3188
- [60] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 422
- [61] M. I. Khan, Y. Chang, Q. Chen, H. Hope, S. Parking, D. P. Goshorn, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1197
- [62] J. Salta, Y.-D Chang, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1039
- [63] M. I. Khan, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 784
- [64] A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 21, 429

- [65] S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 28, 3263
- [66] E. Garcia Fidalgo, A. Neels, S. Stanislas, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, manuscrit en préparation
- [67] V. W. Day, W. G. Klemperer, A. Yagasaki, *Chem. Lett.*, **1990**, 1267

### 3.11 Données cristallographiques

Des monocristaux de sels de **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** et **19** ont été obtenus selon les méthodes synthétiques présentées précédemment. Une sélection des paramètres expérimentaux cristallographiques obtenus pour la détermination des structures de sels de **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18** et **19** est répertoriée dans les tableaux 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15.

L'analyse des composés a été effectuée à  $-120^{\circ}\text{C}$ , à l'aide d'un diffractomètre de type Stoe Imaging Plate System (Stoe and Cie 1995) équipé d'un goniomètre mono-cercle et doté d'une radiation monochromatique Mo- $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  ;  $\phi$  oscillation). Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson en utilisant le programme SHELXS-97 et affinées par « full matrix least squares on  $F^2$  » avec SHELXL-97. D'une manière générale tous les hydrures ont été localisés par « Fourier difference maps » et affinés isotropiquement. Les atomes d'hydrogène restants ont toujours été inclus dans des positions calculées et traitées comme « riding atoms » en utilisant les paramètres par défaut du programme SHELXL-97. Les figures ont été dessinées en utilisant le programme PLATON.

Concernant le composé **14**, les deux anions  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  et  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}\{\text{Co}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}]^{4-}$

cristallisent ensemble avec dix cations pyridinium et huit molécules d'eau. Le fragment  $\{\text{Co}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}$  occupe une demi position. Un cation pyridinium et deux molécules d'eau (desordonnées sur deux positions) occupent aussi une demi position. Dans le cristal du composé **15**, nous trouvons deux anions, l'un avec une symétrie  $C_2$  et l'autre avec une symétrie  $C_i$  ainsi que six cations tétrabutylammonium et une molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le composé **17** cristallise avec un cation de sodium, trois cations d'ammonium (un est desordonné sur deux positions) et 2.25 molécules d'eau. Les cations ainsi que les molécules d'eau de cristallisation désordonnées ont été localisés entre les couches du polymère. Le composé **19** cristallise avec 7.25 molécules d'acetonitrile. Pendant les cycles de raffinement, seulement les atomes de vanadium, arsenic et oxygène ont été raffinés et fixés ainsi que les différents substituants et les molécules de solvant. Les ligands phényle et les molécules de diméthylformamide sont désordonnées vers deux positions.

L'intégralité des données structurales des composés **13**, **14**, **15**, **16**, **18** et **19** a été déposée au Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Angleterre).

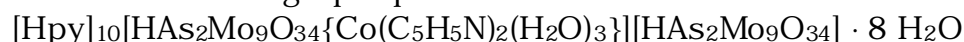
**Tableau 3.9**Données cristallographiques de [HPy]<sub>6</sub>[HAS<sub>2</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>34</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O

Compound	<b>13</b>
Crystal habit	colourless block
Crystal size (mm)	0.40 × 0.40 × 0.30
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>43</sub> As <sub>2</sub> Mo <sub>9</sub> N <sub>6</sub> O <sub>37</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	2093.00
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
a (Å)	10.0156(8)
b (Å)	26.1552(14)
c (Å)	20.5935(17)
α (°)	90
β (°)	110.307
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	5307.6(7)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.619
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	4020
θ limits (°)	2.13-25.90
hkl ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	39747
Independent reflections	9783
Reflections observed [I > 2σ(I)]	8297
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.019
Final R indices [I = 2σ(I)] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0263, wR <sub>2</sub> = 0.0644
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0333, wR <sub>2</sub> = 0.0690
Empirical absorptions corrections	DIFABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	1.556 and -0.696

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (n, number of reflections; p, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

**Tableau 3.10**

Données cristallographiques de




---

Compound	<b>14</b>
Crystal habit	Light brown
Crystal size (mm)	0.25 × 0.20 × 0.10
Empirical formula	C <sub>60</sub> H <sub>94</sub> As <sub>4</sub> Co Mo <sub>18</sub> N <sub>12</sub> O <sub>79</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	4333.00
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
<i>a</i>	10.0590(7)
<i>b</i>	12.6714(9)
<i>c</i>	25.4951(19)
α (°)	97.178(9)
β (°)	98.444(9)
γ (°)	109.402(8)
U (Å <sup>3</sup> )	2978.8(4)
Z	1
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.415
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	2085
θ limits (°)	2.05-25.90
<i>hkl</i> ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected	23221
Independent reflections	10793
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	8563
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.034
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0476, wR <sub>2</sub> = 0.1146
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0609, wR <sub>2</sub> = 0.1200
Empirical absorptions corrections	DIFABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	2.369 and -1.344

---

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

**Tableau 3.11**Données cristallographiques de  $[\text{NBu}_4]_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}_2$ 

Compound	<b>15</b>
Crystal habit	Yellow plate
Crystal size (mm)	0.25 × 0.20 × 0.10
Empirical formula	C <sub>96</sub> H <sub>217</sub> As <sub>2</sub> Mo <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>85</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	5268.16
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
<i>a</i>	45.343(4)
<i>b</i>	14.1355(8)
<i>c</i>	26.258(2)
α (°)	90
β (°)	96.726(10)
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	16714(2)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.094
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	10356
θ limits (°)	1.81-25.94
<i>hkl</i> ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	64026
Independent reflections	16173
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	8545
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.083
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0513, wR <sub>2</sub> = 0.1068
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1101, wR <sub>2</sub> = 0.1190
Empirical absorption corrections	DIBABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.981 and -0.838

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_{2_o} - F_{2_c})^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_{2_o} - F_{2_c})^2 / \sum w(F_o)^4]^{1/2}$ .

**Tableau 3.12**Données cristallographiques de  $[\text{NBu}_4]_2[\text{As}_5\text{Mo}_4\text{O}_{20}(\text{OCH}_3)]$ 

Compound	<b>16</b>
Crystal habit	White-opaque plate
Crystal size (mm)	0.50 × 0.40 × 0.15
Empirical formula	$\text{C}_{66} \text{H}_{150} \text{As}_{10} \text{Mo}_8 \text{N}_4 \text{O}_{42}$
M (g mol <sup>-1</sup> )	1594.31
Temperature (K)	293(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
<i>a</i>	11.4605(10)
<i>b</i>	13.6747(15)
<i>c</i>	20.204(2)
$\alpha$ (°)	98.706(12)
$\beta$ (°)	104.005(12)
$\gamma$ (°)	112.422(11)
U (Å <sup>3</sup> )	2733.2(5)
Z	1
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.937
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK $\alpha$
Scan method	$\phi$ oscillation scans
$\lambda$ (Å)	0.71073
F(000)	1576
$\theta$ limits (°)	1.99-25.94
<i>hkl</i> ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	21329
Independent reflections	9863
Reflections observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	6220
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.852
Final R indices [ <i>I</i> = 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.0782
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0674, wR <sub>2</sub> = 0.0857
Empirical absorptions corrections	DIBABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.607 and -0.665

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_{2o}^2 - F_{2c}^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_{2o}^2 - F_{2c}^2)^2 / \sum w(F_o)^4]^{1/2}$ .

**Tableau 3.13**Données cristallographiques de  
[NH<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>2.25</sub>][As<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>21</sub>(OH)] · 4 H<sub>2</sub>O

---

Compound	<b>17</b>
Crystal habit	red
Crystal size (mm)	0.40 × 0.20 × 0.20
Empirical formula	H <sub>33</sub> As <sub>6</sub> Mo <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>30</sub> Na
M (g mol <sup>-1</sup> )	1425.576
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Hexagonal
Space group	P63/m
<i>a</i>	22.2351(12)
<i>b</i>	22.2351(12)
<i>c</i>	14.4401(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
U (Å <sup>3</sup> )	6182.7(6)
Z	6
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.297
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	4068
θ limits (°)	2.12-25.91
<i>hkl</i> ranges	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	47108
Independent reflections	4179
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	3609
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.013
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0229, wR <sub>2</sub> = 0.0512
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0334, wR <sub>2</sub> = 0.0545
Empirical absorption corrections	DIBABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	1.134 and -0.869

---

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

**Tableau 3.14**Données cristallographiques de [Hpy]<sub>5</sub>[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)] · 3 H<sub>2</sub>O

Compound	<b>18</b>
Crystal habit	colourless block
Crystal size (mm)	0.50 × 0.40 × 0.50
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> Mo <sub>8</sub> N <sub>5</sub> O <sub>30</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	1655.12
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i>	13.1469(11)
<i>b</i>	17.902(2)
<i>c</i>	18.9482(16)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	4459.6(7)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.465
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	3192
θ limits (°)	2.15-26.10
<i>hkl</i> ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	34891
Independent reflections	8698
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	8198
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.082
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.1085
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sub>2</sub> = 0.1121
Empirical absorptions corrections	DIFABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.964 and -2.176

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o)^4]^{1/2}$ .

**Tableau 3.15**Données cristallographiques de  
[V<sub>16</sub>O<sub>52</sub>(OH)<sub>4</sub>(AsPh)<sub>8</sub>(HC(O)NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · 7,25 CH<sub>3</sub>CN

Compound	<b>19</b>
Crystal habit	dark green rod
Crystal size (mm)	0.50 × 0.30 × 0.20
Empirical formula	C <sub>66.50</sub> H <sub>89.75</sub> As <sub>8</sub> N <sub>11.25</sub> O <sub>60</sub> V <sub>16</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	3421.15
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Tetragonal
Space group	I 4/m
<i>a</i>	22.7769(10)
<i>b</i>	22.7769(10)
<i>c</i>	14.9290(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	7745.0(6)
Z	2
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.467
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	3359
θ limits (°)	2.42-25.80
<i>hkl</i> ranges	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	15015
Independent reflections	3880
Reflections observed [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2854
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.923
Final R indices [ <i>I</i> = 2σ( <i>I</i> )] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0358, wR <sub>2</sub> = 0.0959
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0557, wR <sub>2</sub> = 0.1026
Empirical absorptions corrections	DIFABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.724 and -0.918

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (*n*, number of reflections; *p*, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

#### 4.1 Etat actuel de la chimie des polyoxométallates organométalliques

Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre, les réactions de condensation des précurseurs oxométalliques avec les complexes  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuCl}_2]_2$  ont déjà été étudiées par l'équipe du *Prof. Süss-Fink* [1] et étendues aux dérivés à base de tungstène mais aussi de molybdène par *Gouzerh et Proust* [2].

*Süss-Fink et al.* ont isolé et caractérisé le composé  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  à structure éolienne [1a] ainsi que le composé tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$  obtenu par traitement dans le méthanol de  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  avec de l'hydroquinone [1b]. Ce composé à forme éolienne  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  montre un dédoublement des pics dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) qui avait été interprété de façon erronée par *Süss-Fink et al.* comme une restriction de la rotation libre des ligands *p*-cymène autour de l'atome de ruthénium. L'étude de ce phénomène a été repris par *Gouzerh et Proust* qui ont montré que, en fait, le dédoublement des signaux était dû à un processus dynamique d'isomérisation entre les deux isomères triple-cubane et la forme éolienne. D'après le spectre RMN  $^{17}\text{O}$ , l'isomère triple-cubane est majoritaire en solution, alors que le seul isomère isolable à l'état solide est la forme éolienne. Les deux isomères ne diffèrent que par l'arrangement des fragments  $[(p\text{-cymène})\text{Ru}]^{2+}$  autour du cœur  $[\text{Mo}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ . Le mécanisme d'isomérisation proposé par *Gouzerh et Proust* consiste en un basculement des deux fragments  $[(p\text{-cymène})\text{Ru}]^{2+}$  [2].



trouvé que, généralement, la variation de la température entre 20 et 100°C a peu d'influence sur la nature des produits formés. Ils ont aussi montré que ces réactions sont peu sélectives en solution aqueuse mais, dans un solvant organique, la réaction donne généralement lieu à la formation d'un seul produit avec de bons rendements.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier facilement les différentes structures moléculaires. A part les bandes d'absorption caractéristiques des fragments  $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}]^{2+}$ , les bandes correspondant aux vibrations du squelette oxométallique sont regroupées dans la région 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Les structures éoliennes se caractérisent par quatre bandes que l'on peut attribuer aux vibrations des liaisons terminales M=O, en pont du type M-( $\mu_2$ -O) et en pont du type M-( $\mu_4$ -O). Les structures polycubanes linéaires se caractérisent par deux jeux de bandes très séparés que l'on peut attribuer aux deux modes de vibration symétriques et asymétriques des motifs  $\text{cis}\{\text{M}(=\text{O})_2\}$  vers 900  $\text{cm}^{-1}$  d'une part et aux vibrations des liaisons impliquant les ligands oxo de type  $\mu_4$  vers 600  $\text{cm}^{-1}$  d'autre part. La plupart des composés contenant une structure lacunaire d'un anion de *Lindqvist*  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  se caractérisent par un groupe de trois bandes à haute fréquence (950-850  $\text{cm}^{-1}$ ) et une bande vers 700  $\text{cm}^{-1}$ .

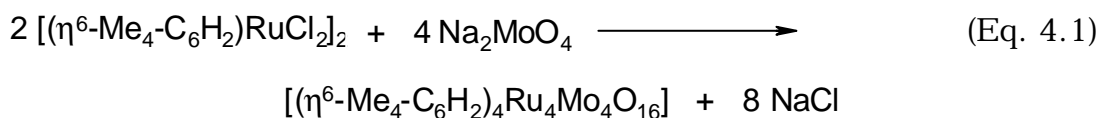
La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  permet d'identifier le nombre de ligands arène chimiquement équivalents ou non-équivalents dans le composé. La spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{95}\text{Mo}$  ou  $^{183}\text{W}$  ne permettent pas de déduire ou de confirmer la structure de la plupart des composés à cause de leur grande symétrie. En revanche, la spectroscopie de RMN  $^{17}\text{O}$  apporte des informations plus importantes car elle permet de différencier les différents types de ligands oxo selon leur hapticité. Cette spectroscopie a permis de confirmer le phénomène

d'isomérisation observé dans le cas du composé  $[(\eta^6\text{-p-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  synthétisé par *Süss-Fink et al.* [1a].

Pour nos composés, nous avons employé les techniques de spectroscopie infrarouge, spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et dans certains cas, l'analyse radiocristallographique.

## 4.2 $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ : un triple-cube surprenant

Le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  réagit dans l'eau avec le molybdate de sodium pour former un nouveau cluster organoruthénium oxomolybdène :  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**) (Eq. 4.1). Des cristaux oranges de ce composé sont obtenus par cristallisation à température ambiante dans un mélange dichlorométhane/toluène. Ce composé est neutre, faiblement soluble dans l'eau et dans les hydrocarbures aromatiques mais bien soluble dans les solvants organiques polaires comme le dichlorométhane ou le méthanol (Fig. 4.1).



En spectroscopie infrarouge (KBr), les vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales molybdène-oxygène (Mo=O) sont observées à 930 et 903  $\text{cm}^{-1}$ . Les absorptions attribuables aux vibrations des atomes d'oxygène en pont se situent à 695, 645 et 589  $\text{cm}^{-1}$ . En spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ), à température ambiante, un seul ensemble de signaux est observé pour

les protons des différents groupements des ligands durène (aromatiques et méthyles).

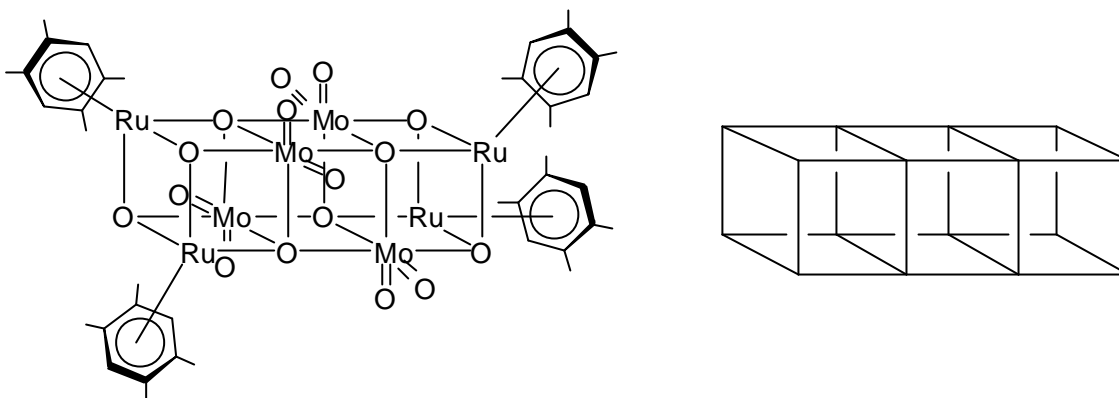


Fig. 4.1 : Représentation moléculaire du cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$

L'analyse radiocristallographique de **20** a révélé que la molécule possède un squelette formé par trois cubes accolés dont les deux cubes latéraux sont formés de deux atomes de ruthénium, deux atomes de molybdène et quatre atomes d'oxygène (Fig. 4.2). Le cube central est formé de quatre atomes de molybdène et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome de molybdène est au centre d'un octaèdre déformé. Il est entouré de deux atomes d'oxygène terminaux et quatre en pont. Les atomes d'oxygène en pont présentent une géométrie tétraédrique déformée [Mo(1)-O(8)-Ru(1) (153.19(12)°)]. En général, les distances molybdène-oxygène augmentent avec la substitution autour de l'atome d'oxygène [Mo(2)-O(4) 1.701(2) Å, Mo(2)-O(5) 1.921(2) Å et Mo(2)-O(8) 2.379(2) Å]. Dans les cubes externes, les atomes de ruthénium présentent une géométrie octaédrique déformée. Chaque ruthénium est lié à trois atomes d'oxygène et à un groupe arène atteignant ainsi les 18 e-. Les distances Ru...Ru, Ru...Mo et Mo...Mo sont trop longues pour des liaisons métal-métal (Tableau 4.1).

Ce type de structure a déjà été observée à l'état solide auparavant dans le cas des analogues  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{M}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (M : Rh, Ir) [4], mais il est le premier exemple cristallisé dans la famille des polyoxométallates contenant des fragments arène-ruthénium. Jusqu'à présent, tous les polyoxomolybdates organométalliques contenant des fragments  $[(\text{arène})\text{Ru}]^{2+}$  (arène = p-cymène, hexaméthylbenzène) présentaient à l'état solide, une structure de type éolienne [1a, 1c].

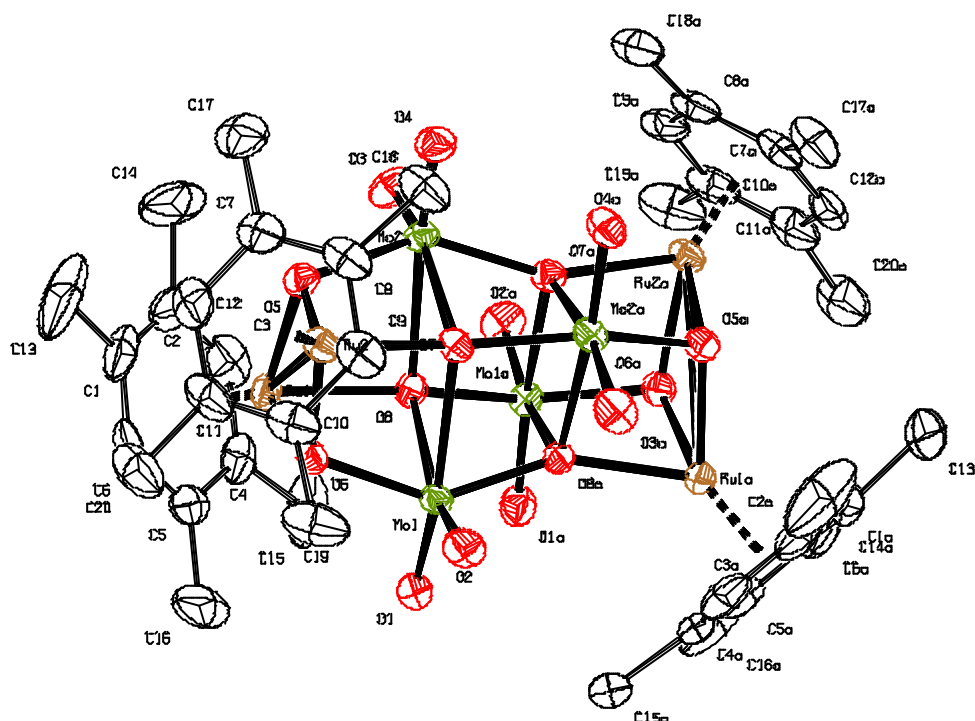


Fig. 4.2 : ORTEP Plot de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{-C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**)

**Tableau 4.1**

Sélection de longueurs de liaison (Å) et d'angles (°) pour  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{-C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**)

Ru(1)-O(5)	2.089(2)	Mo(1)-O(7)	2.388(2)
Ru(1)-O(6)	2.114(2)	Mo(1)-O(8)	2.319(2)
Ru(1)-O(8)	2.089(2)	Mo(1)-O(8)#	1.948(2)
Ru(2)-O(7)	2.096(2)	Mo(2)-O(8)	2.379(2)
Ru(2)-O(5)	2.098(2)	Mo(2)-O(4)	1.701(2)
Ru(2)-O(6)	2.098(2)	Mo(2)-O(3)	1.704(2)
Mo(1)-O(1)	1.693(2)	Mo(2)-O(5)	1.921(2)
Mo(1)-O(2)	1.706(2)	Mo(2)-O(7)#1	1.943(2)
Mo(1)-O(6)	1.918(2)	Mo(2)-O(7)	2.318(2)
Ru(1)-O(5)-Ru(2)	103.25(9)	Mo(2a)-O(7)-Mo(1)	101.79(9)
Mo(1)-O(6)-Ru(1)	106.69(10)	O(6)-Mo(1)-O(8a)	142.57(9)
Mo(2)-O(7)-Mo(1)	110.39(8)	O(5)-Ru(1)-O(6)	75.97(8)

#### 4.3 $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$ : Synthèse, caractérisation et structure

La condensation de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  avec  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  dans le méthanol conduit à la formation d'un nouveau cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$  (**21**) (Fig. 4.3) ainsi qu'à celle du cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**) décrite auparavant. Le complexe **21** est stable à l'air, de couleur rouge et soluble dans les solvants chlorés ; il est faiblement soluble dans l'acétonitrile mais insoluble dans l'eau.

En spectroscopie infrarouge (KBr), les vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales molybdène-oxygène (Mo=O) sont observées à 928 et 894  $\text{cm}^{-1}$ . Les absorptions caractéristiques des atomes d'oxygène en pont se situent à 864 et 715  $\text{cm}^{-1}$ . En spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , à température ambiante, en solution dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ), trois paires de signaux sont observés

pour les protons des différents groupements des ligands durène (aromatiques et méthyles).

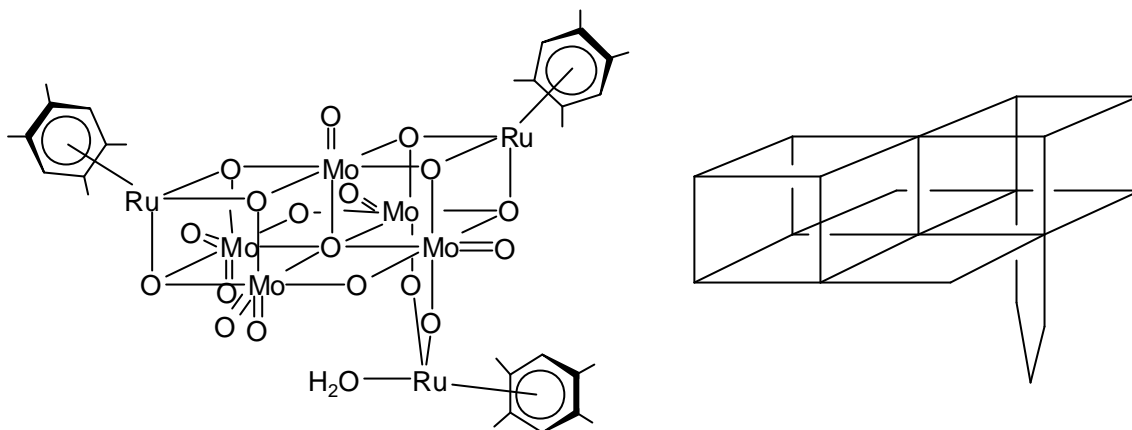


Fig. 4.3 : Représentation moléculaire du cluster  
 $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$

L'analyse radiocristallographique de **21** a révélé que la molécule contient un squelette  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  stabilisé par des fragments organométalliques (Fig. 4.4). Le fragment  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  dont les atomes de molybdène occupent les sommets d'une pyramide à base carrée possède en fait la structure lacunaire d'un anion de Lindqvist. Chaque atome de ruthénium est coordonné de façon  $\eta^6$  à un ligand durène et un des atomes de ruthénium possède en plus une molécule d'eau. Les deux fragments  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}]^{2+}$  sont fixés chacun sur des faces opposées du squelette  $\text{Mo}_5$  au moyen de trois atomes d'oxygène pontant deux atomes de molybdène. Une telle coordination a déjà été observée dans les composés  $[(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})\text{Ru}\{\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}\}]^{2-}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuMo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\}]$  [5]. Le troisième fragment est fixé sur la base de la pyramide par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène terminaux. La coordination du fragment  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{-C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}]^{2+}$  est similaire à celle des fragments  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$  (M : Mn, Re) ou  $[(\eta^5\text{-$

$C_5Me_5(H_2O)Rh]^{2+}$  sur l'anion  $[Mo_5O_{13}(OCH_3)_4(NO)]^{3-}$  dans  $[\{M(CO)_3(H_2O)\}Mo_5O_{13}(OCH_3)_4(NO)]^{2-}$  [6] et  $[(\eta^5-C_5Me_5)(H_2O)Rh]Mo_5O_{13}(OCH_3)_4(NO)^-$  [7] synthétisés par *Proust et al.* Nous pouvons également décrire ce composé comme deux cubes  $RuMo_3O_4$  mettant en commun une arête Mo-O. Le fragment  $[(\eta^6-Me_4C_6H_2)(H_2O)Ru]^{2+}$  coordonné sur un de deux cubes, entraîne un léger raccourcissement des liaisons Mo-O situées en trans [2.06(2)-2.11(2) Å] par rapport aux liaisons équivalentes sur l'autre cube [2.20(2)-2.24(2) Å] (Tableau 4.2).

Cette espèce présente une structure analogue à celle de  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2Mo_5O_{18}\{(\eta^6-C_6Me_6)(H_2O)Ru\}]$  et  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2W_5O_{18}\{(\eta^6-C_6Me_6)(H_2O)Ru\}]$  décrites par *Proust et al.* [3].

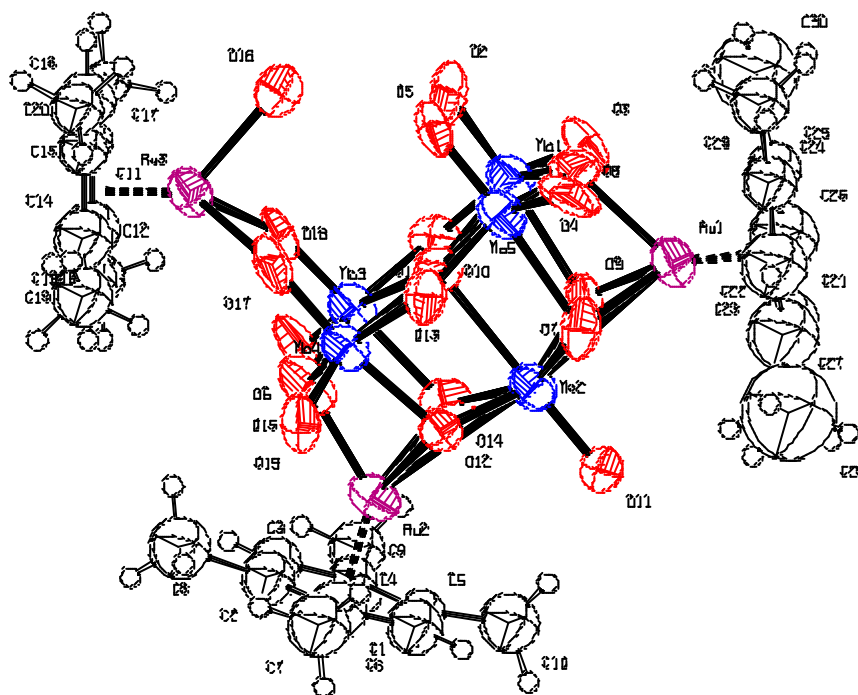


Fig. 4.4 : ORTEP Plot de  $[(\eta^6-Me_4C_6H_2)_2Ru_2Mo_5O_{18}\{(\eta^6-Me_4C_6H_2)(H_2O)Ru\}]$  (**21**)

**Tableau 4.2**

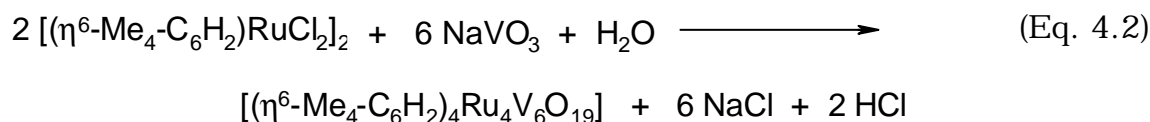
Sélection de longueurs de liaison (Å) et d'angles (°) pour

[( $\eta^6$ -Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub>{( $\eta^6$ -Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)Ru}] (**21**)

Mo(1)-O(2)	1.65(2)	Mo(3)-O(1)	2.31(2)	Mo(5)-O(5)	1.70(2)
Mo(1)-O(3)	1.677(19)	Mo(3)-O(14)	2.11(2)	Mo(5)-O(4)	1.68(2)
Mo(1)-O(10)	1.93(2)	Mo(3)-O(18)	1.70(2)	Mo(5)-O(13)	1.91(2)
Mo(1)-O(8)	1.99(3)	Mo(3)-O(6)	1.72(2)	Mo(5)-O(8)	2.03(2)
Mo(1)-O(9)	2.20(2)	Mo(3)-O(10)	1.87(2)	Mo(5)-O(7)	2.24(2)
Mo(1)-O(1)	2.29(2)	Mo(3)-O(15)	1.98(2)	Mo(5)-O(1)	2.30(2)
Mo(2)-O(7)	1.93(2)	Mo(4)-O(15)	2.037(19)	Ru(2)-O(12)	2.129(18)
Mo(2)-O(1)	2.35(2)	Mo(4)-O(17)	1.72(3)	Ru(2)-O(14)	2.06(2)
Mo(2)-O(11)	1.68(2)	Mo(4)-O(19)	1.67(2)	Ru(2)-O(15)	2.06(3)
Mo(2)-O(12)	1.937(18)	Mo(4)-O(13)	1.87(19)	Ru(3)-O(16)	2.14(2)
Mo(2)-O(14)	1.96(2)	Mo(4)-O(12)	2.06(2)	Ru(3)-O(17)	2.12(3)
Mo(2)-O(9)	1.93(2)	Mo(4)-O(1)	2.39(2)	Ru(3)-O(18)	2.10(2)
O(14)-Ru(2)-O(12)	74.4(7)	Mo(2)-O(1)-Mo(4)	93.0(8)		
O(12)-Ru(2)-Mo(2)	39.3(5)	Mo(2)-O(12)-Mo(4)	118.7(9)		
O(17)-Ru(3)-O(16)	83.7(9)	Mo(4)-O(17)-Ru(3)	145.6(11)		

#### 4.4 Synthèse et caractérisation de [( $\eta^6$ -Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]

Toujours en solution aqueuse, à température ambiante, le complexe dinucléaire [( $\eta^6$ -Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> réagit avec le vanadate de sodium, NaVO<sub>3</sub>, pour former le cluster [( $\eta^6$ -Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>19</sub>] (**22**). Ce composé stable à l'air, de couleur violette, présente des propriétés amphiphiles.



Le spectre RMN du proton de ce complexe montre que les quatre ligands durène sont équivalents. Un seul ensemble de signaux est

obtenu pour les protons aromatiques et pour les groupements méthyles. En spectroscopie infrarouge, nous observons trois types de bandes d'absorption. Les absorptions à 1030 et 940  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons terminales ( $\text{V}=\text{O}$ ). Les bandes à 675, 565  $\text{cm}^{-1}$  désignent les vibrations des atomes d'oxygène en pont, de type  $\mu_3$ , alors que l'absorption à 496  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de l'atome d'oxygène central de type  $\mu_6$ . Sur la base du spectre infrarouge, il est possible de conclure que le cluster **22** adopte la structure de type « quadruple cube » observée dans le cas des analogues  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) [8, 9] et  $[(\eta^6\text{-arène})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (arène = *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) [1c] (Fig. 4.5). Cette structure est dérivée de l'anion hypothétique  $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , isostructural des anions connus  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  [10],  $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  [11],  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  [12] et  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  [13]. Chaque unité cubique, constituée d'un motif  $\text{RuV}_3\text{O}_4$ , partage trois de ses arêtes. L'atome d'oxygène central du groupe  $\text{V}_6\text{O}_{19}$  est commun aux quatre unités  $\text{RuV}_3\text{O}_4$ . Tous les atomes d'oxygène, exceptés les atomes d'oxygène terminaux participent à l'ossature du cluster « quadruple-cube ».

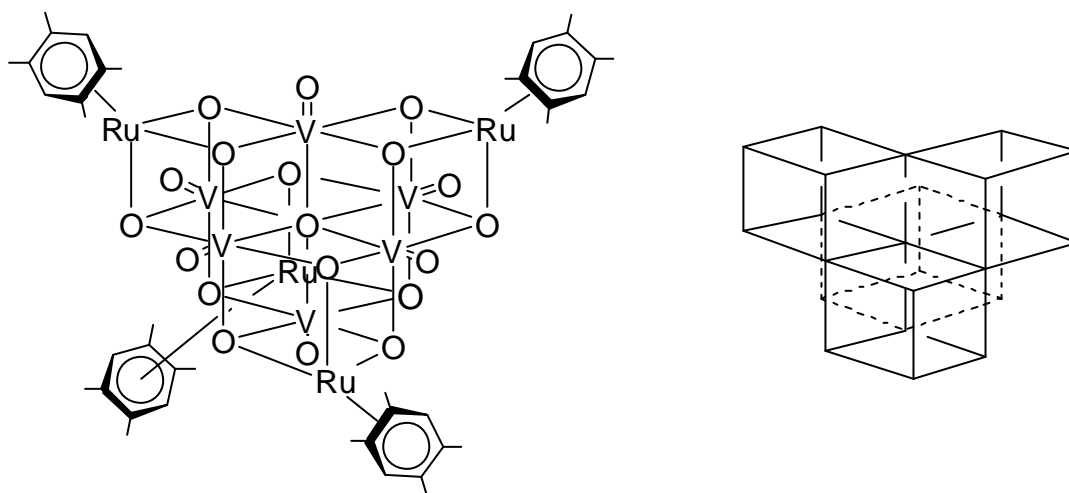


Fig. 4.5 : Structure moléculaire proposée pour  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$

Toutefois, il est possible de décrire différemment la structure de cet oxocluster. Il peut être considéré comme étant formé d'une unité anionique hexavanadate  $[V_6O_{19}]^{8-}$  et de quatre groupes cationiques organométalliques  $[(p\text{-cymène})Ru]^{2+}$ . Les unités ruthénium sont situées alternativement sur quatre faces de l'octaèdre formé par l'unité hexavanadate. Chaque atome de ruthénium est raccordé à l'édifice inorganique par trois atomes d'oxygène en pont de type  $\mu_3$ .

#### 4.5 Synthèse et caractérisation de $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$ et $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$

Le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)RuCl_2]_2$  réagit avec le tungstate de tétrabutylammonium,  $[NBu_4]_2[WO_4]$  dans l'acétonitrile à température ambiante, pour former les clusters  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  (**23**) et  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  (**24**). Ces composés stables à l'air, de couleur orange, sont solubles dans des solvants organiques polaires comme le dichlorométhane ou le méthanol.

En spectroscopie infrarouge, les deux produits présentent des spectres différents. Le composé **23** montre des vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales tungstène-oxygène ( $W=O$ ) à  $933\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les vibrations caractéristiques des atomes d'oxygène en pont se situent à  $816$ ,  $753$  et  $602\text{ cm}^{-1}$ . Sur la base du spectre infrarouge, il est possible de conclure que le cluster **23** adopte la structure de type « éolienne » observée dans le cas des analogues  $[(\eta^6\text{-arène})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (arène =  $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr}$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ) [1a, 1c] et  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  [2] (Fig. 4.6). La molécule serait formée d'un squelette de type  $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  qui peut être décrit comme un cube central possédant quatre ramifications  $\text{ORuO}$ . Cette structure originale

et unique a été appelée « éolienne », car les ramifications ORuO ressemblent aux ailes d'un moulin à vent. Huit des douze atomes d'oxygène du squelette  $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  sont de type  $\mu_2$ , tandis que les quatre autres sont de type  $\mu_4$ . Chaque atome de ruthénium est coordonné de façon  $\eta^6$  à un ligand durène.

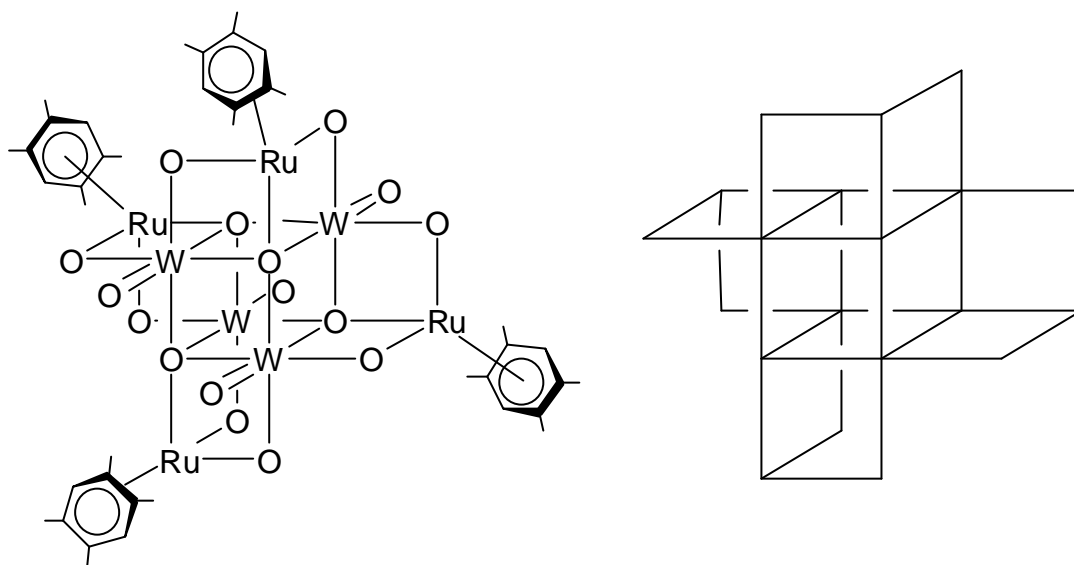


Fig. 4.6 : Structure moléculaire proposée pour  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , à température ambiante, dans le  $\text{CDCl}_3$ , montre que les quatre ligands durène sont équivalents. Un seul ensemble de signaux est obtenu pour les protons aromatiques et pour les groupements méthyles. Ainsi, le phénomène d'isomérisation (présenté dans le premier chapitre) entre la forme éolienne et la forme triple cube observé dans le cas  $[(\eta^6\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  [1a, 1c, 2] semblerait inexistant.

L'analyse spectroscopique du composé **24** montre des vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales tungstène-oxygène ( $\text{W}=\text{O}$ ) à 912 et 871  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les vibrations caractéristiques des liaisons en pont  $\text{W-O-Ru}$  et  $\text{W-O-W}$  se situent à 676, 662, 602 et 517

cm<sup>-1</sup>. Sur la base du spectre infrarouge, nous pouvons conclure que le composé **24** présente une structure double cube analogue à celle observée par *Gouzerh* et *Proust* pour  $[(\eta^6\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  [2] (Fig. 4.7). Ils ont conclu que ce composé est formé par transformation de  $[(\eta^6\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  en solution dans l'acetonitrile. La molécule est constituée de l'assemblage de deux cubes  $\text{Ru}_2\text{W}_2\text{O}_4$  par mise en commun d'une face.

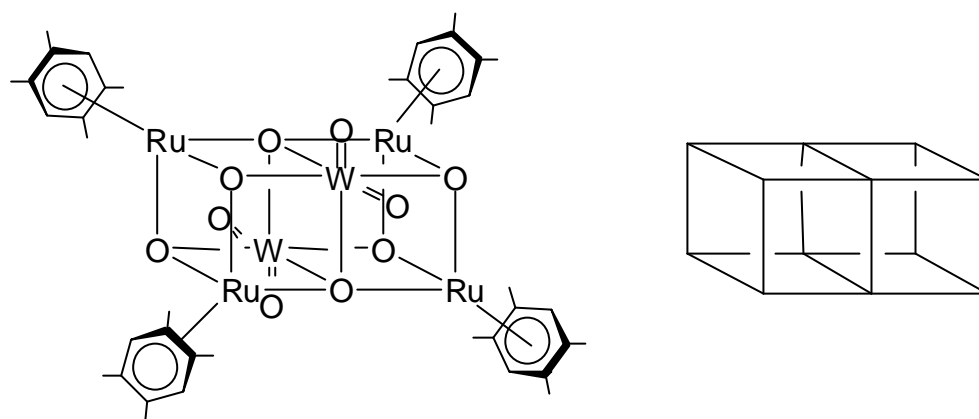


Fig. 4.7 : Structure moléculaire proposée pour  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$

En spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, un seul ensemble de signaux est obtenu pour les protons aromatiques et pour les groupements méthyles, ce qui montre que les quatre ligands durène sont équivalents.

## 4.6 Conclusion

La réactivité des fragments organométalliques vis-à-vis d'oxoanions a été encore une fois démontrée. Les nouveaux composés  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**) et  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$  (**21**) ont été caractérisés par une analyse radiocristallographique, tandis que les dérivés contenant du vanadium et du tungstène ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et RMN. La structure moléculaire de **20** est particulièrement intéressante dans la mesure où elle représente le premier arène-ruthénium polyoxométallate à avoir une structure triple-cube linéaire à l'état cristallin.

Dans le cas des dérivés à base de tungstène, nous avons constaté que la variation de l'arène sur le fragment organométallique n'a pas d'influence sur la nature des produits finaux mais sur la facilité de leur séparation. Dans le cas du ligand *p*-cymène, la réaction évolue vers la formation d'un précipité jaune analytiquement pur de  $[(\eta^6\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$ , tandis que  $[(\eta^6\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  reste en solution [2c]. Dans le cas du ligand durène, les deux produits précipitent ensemble, et une séparation par chromatographie sur couche mince s'est avérée nécessaire afin de séparer et caractériser chaque produit. La séparation des dérivés à base de molybdène  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**) et  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$  (**21**), s'est aussi avérée difficile.

#### 4.7 Modes opératoires

Les produits chimiques qui suivent proviennent de sources commerciales et n'ont pas subi de purifications supplémentaires avant leur emploi :  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey) ; (R)-(-)-5-isopropyl-2-méthyl-1,3-cyclohexadiène (Merck) ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Fluka) ;  $\text{NaVO}_3$  (Fluka). Les solvants organiques ont été distillés sur les desséchants appropriés puis saturés de  $\text{N}_2$ . L'eau bidistillée a été dégazée et saturée de  $\text{N}_2$  avant utilisation. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Varian Gemini 200 BB. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un spectromètre de type Perkin-Elmer FT IR 1720 X. Les spectres de masse (FAB) ont été réalisés à l'Université de Fribourg sous la conduite du Prof. *Jenny*. Les résultats des micro-analyses proviennent du Laboratoire de Micro-Analyses Élémentaires de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich et du Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Organique Propédeutique de l'Université de Genève. Les produits de départ  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)\text{RuCl}_2]_2$  [14], ont été synthétisés selon des procédures décrites antérieurement dans la littérature.

##### *Préparation de $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (**20**)*

790 mg (3.3 mmol) de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  dissous dans 5 ml d'eau sont ajoutés à une solution aqueuse (20 ml) de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)\text{RuCl}_2]_2$  (200 mg, 0.326 mmol). Le mélange est agité pendant 4 heures à  $25^\circ\text{C}$ . Après élimination de l'eau, le produit est extrait avec 30 ml de dichlorométhane puis séché sur  $\text{MgSO}_4$ . Le complexe **20** est isolé sous forme de poudre orange (rendement : 57%) et cristallisé dans un mélange de dichlorométhane et de toluène (1 : 1) permettant d'obtenir de cristaux oranges. IR (KBr) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 930 (s), 903 (s), 695 (m), 645(s)

et 589 (m). MS (FAB+) :  $m/z$  : 1582 ( $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.25 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ), 5.21 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). Trouvé : C, 30.21 ; H 3.71. Calculé pour  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Ru}_4$  : C, 30.39 ; H 3.57.

*Préparation de  $[(\mathbf{h}^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}]_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Ru}(\mathbf{h}^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)(\text{H}_2\text{O})\}$  (**21**)*

Une solution de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  (480 mg, 0.652 mmol) et  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)]_2$  (200 mg, 0.326 mmol) dans 8 ml de méthanol est agitée pendant 4h à température ambiante. Le précipité orange obtenu est lavé avec un peu de méthanol (5 ml) puis dissout dans un minimum de dichlorométhane. Cette solution est surmontée d'une couche de toluène et laissée à température ambiante. Des cristaux de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**) et de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)\text{Ru}]_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)(\text{H}_2\text{O})\}$  (**21**) se forment en quelques jours (rendement : 47%). IR (KBr) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 928 (s), 894 (s), 864 (m) et 715 (s). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.26 (s, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ), 2.33 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ), 5.33 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.38 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.48 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). Trouvé : C, 24.35 ; H 3.05. Calculé pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Mo}_5\text{O}_{19}\text{Ru}_3$  : C, 24.16 ; H 2.97.

*Préparation de  $[(\mathbf{h}^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (**22**)*

398 mg (3.3 mmol) de  $\text{NaVO}_3$  dissous dans 5 ml d'eau sont ajoutés à une solution aqueuse (20 ml) de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)\text{RuCl}_2]_2$  (200 mg, 0.326 mmol). Le mélange est agité pendant 4 heures à 25°C. Après élimination de l'eau, le produit est extrait avec 30 ml de dichlorométhane puis séché sur  $\text{MgSO}_4$ . Le produit est obtenu sous forme de poudre violette (rendement : 68%). IR (KBr) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 940 (s), 675 (s), 565(m) et 496 (m). MS (FAB+) :  $m/z$  : 1552 ( $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.33 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ), 5.58 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ).

Trouvé C, 31.18 ; H 3.54. Calculé pour  $C_{40}H_{56}V_6O_{19}Ru_4$  : C, 30.98 ; H 3.64.

Préparation de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  (**23**) et  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  (**24**)

478,3 mg (0.652 mmol) de  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{WO}_4]$  dissous dans 3 ml d'acétonitrile sont ajoutés à une solution de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)\text{RuCl}_2]_2$  (200 mg, 0.326 mol) dans 5 ml d'acétonitrile. Le mélange est agité pendant 5 heures à 25°C. Le précipité orange obtenu est filtré et lavé à l'acétonitrile (10 ml) puis séché sous vide. La poudre contenant les produits **23** et **24** (rendement total ca. 45%), est ensuite dissoute dans un minimum de dichlorométhane et chromatographiée sur couche mince (alox, 1,2-dichloroéthane/acétone/éthanol, 2 : 4 : 1). L'élution permet d'obtenir deux bandes oranges. La première bande contient **23** et la deuxième le **24**. Une petite fraction des produits est extraite à l'éthanol mais la plupart reste retenue sur l'alox, c'est pourquoi les rendements isolés sont très faibles (**23** : 2%, **24** : 1%). **23** : IR (KBr) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 933 (w), 816 (m) , 753 (s) et 602 (m). MS (FAB+) :  $m/z$  : 1948 ( $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.29 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ), 5.33 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). Trouvé : C, 25.05 ; H 3.04. Calculé pour  $C_{40}H_{56}W_4O_{16}Ru_4$  : C, 24.86 ; H 2.92 %. **24** : IR (KBr) :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 912 (s), 871 (s) , 676 (m), 662 (m), 602 (s) et 517 (m). MS (FAB+) :  $m/z$  : 1470 ( $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 2.24 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ), 5.06 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). Trouvé C, 32.91 ; H 4.11. Calculé pour  $C_{40}H_{56}W_2O_{10}Ru_4$  : C, 32.71 ; H 3.84.

## 4.8 Références

- [1] (a) G. Süß-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1957 ; (b) L. Plasseraud, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *Inorg. Chem. Comm.*, **1999**, 2, 334 ; (c) G. Süß-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2817
- [2] (a) P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 77 ; (b) R. Villanneau, R. Delmont, A. Proust, P. Gouzerh, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1184 ; (c) V. Artero, A. Proust, P. Herson, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 883
- [3] « *Polyoxométallates et oxydes organométalliques : des dérivés réduits aux applications en catalyse* ». Thèse de Vincent Artero, Université Pierre et Marie Curie, 2000.
- [4] Y. Hayashi, K. Toriumi, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3666
- [5] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, R. P. Planalp, P. W. Schiller, A. Yagasaki, B. Zhong, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 1629
- [6] A. Proust, R. Villanneau, dans : *From Topology to Industrial Application*, M. T. Pope, A. Müller, Eds ; Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, **2000**, sous presse.
- [7] A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 115
- [8] D. Attanasio, F. Bachechi, L. Suber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2373
- [9] Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1025
- [10] I. Lindqvist, *Arkiv. Kemi.*, **1952**, 5, 247
- [11] I. Lindqvist, B. Aronsson, *Arkiv. Kemi.*, **1954**, 7, 49
- [12] O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta. Cryst.*, **1979**, B35, 2387
- [13] J. Fuchs, W. Freiwald, H. Hartl, *Acta. Crystal.*, **1978**, B34, 1764

- [14] M. A. Bennett, L. Y. Goh, I. J. McMahon, T. R. R. Mitchell, G. B. Robertson, T. W. Turney, W. A. Wickramasinghe, *Organometallics*, **1992**, 11, 3069

#### 4.9 Données cristallographiques

Des monocristaux des composés **20** et **21** ont été obtenus selon les méthodes synthétiques présentées précédemment. Une sélection des paramètres expérimentaux cristallographiques obtenus pour la détermination des structures des composés **20** et **21** est répertoriée dans les tableaux 4.3 et 4.4.

L'analyse des composés a été effectuée à  $-120^{\circ}\text{C}$ , à l'aide d'un diffractomètre de type Stoe Imaging Plate System (Stoe and Cie 1995) équipé d'un goniomètre mono-cercle et doté d'une radiation monochromatique Mo- $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  ;  $\varphi$  oscillation). Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson en utilisant le programme SHELXS-97 et affinées par « full matrix least squares on  $F^2$  » avec SHELXL-97. D'une manière générale tous les hydrures ont été localisés par « Fourier difference maps » et affinés isotropiquement. Les atomes d'hydrogène restants ont toujours été inclus dans des positions calculées et traitées comme « riding atoms » en utilisant les paramètres par défaut du programme SHELXL-97. Les figures ont été dessinées en utilisant le programme PLATON.

**Tableau 4.3**Données cristallographiques de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Compound	<b>20</b>
Crystal habit	orange rod
Crystal size (mm)	0.50 × 0.40 × 0.40
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>2</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	893.39
Temperature (K)	293(2)
Crystal system	Tetragonal
Space group	I 41/a
a (Å)	21.5456(10)
b (Å)	21.5456(10)
c (Å)	27.7407(14)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	12877.6(11)
Z	16
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.843
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	6976
θ limits (°)	2.24-25.97
hkl ranges	-26 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 26, -34 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	24863
Independent reflections	6236
Reflections observed [I > 2σ(I)]	5030
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.975
Final R indices [I = 2σ(I)] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0666
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0361, wR <sub>2</sub> = 0.0688
Empirical absorption corrections	DIFABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	0.569 and -0.655

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (n, number of reflections; p, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

**Tableau 4.4**Données cristallographiques de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{-C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 

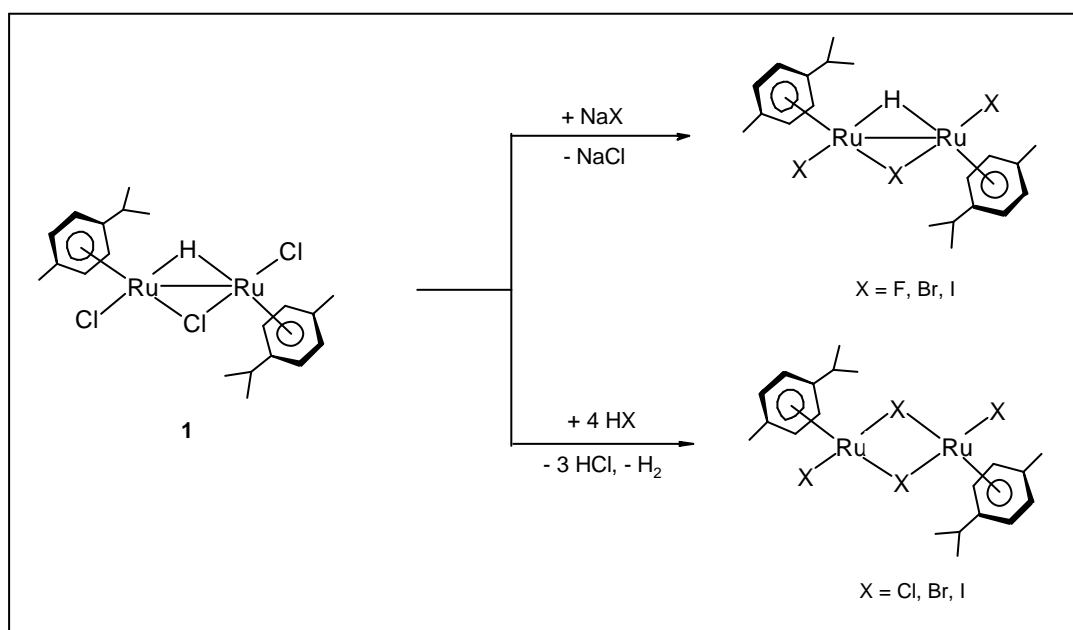
Compound	<b>21</b>
Crystal habit	red plate
Crystal size (mm)	0.50 × 0.25 × 0.03
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>19</sub> Ru <sub>3</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	1489.55
Temperature (K)	153(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
a (Å)	18.398(4)
b (Å)	15.410(2)
c (Å)	15.267(2)
α (°)	90
β (°)	104.34(2)
γ (°)	90
U (Å <sup>3</sup> )	4193.5(12)
Z	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.359
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer
Radiation	MoK/α
Scan method	φ oscillation scans
λ (Å)	0.71073
F(000)	2864
θ limits (°)	2.39–26.07
hkl ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	32522
Independent reflections	7846
Reflections observed [I > 2σ(I)]	1921
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.761
Final R indices [I = 2σ(I)] <sup>b</sup>	R <sub>1</sub> = 0.1048, wR <sub>2</sub> = 0.2422
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.2672, wR <sub>2</sub> = 0.3014
Empirical absorption corrections	DIFABS
Largest diff. Peak and hole (e Å <sup>3</sup> )	1.259 and -1.622

<sup>a</sup>  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$  (n, number of reflections; p, number of parameters). <sup>b</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$ .

## 5 Résumé

La **première partie** du présent travail concerne les complexes arène-ruthénium. Depuis 1967, date de leur découverte par *Winkhaus* et *Singer*, les complexes dinucléaires arène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$ , à l'origine considérés par erreur comme polymères, ont largement été étudiés et employés en chimie organométallique. Très souvent utilisés en synthèse et en catalyse homogène, ils présentent l'avantage d'être facilement accessibles et parfaitement stables à l'air. *Koelle* a montré notamment qu'en solution aqueuse le complexe dinucléaire benzène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  subit une hydrolyse et donne naissance à un mélange d'espèces mononucléaires  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$  ( $n = 0 - 2$ ) en équilibre. L'étude des complexes dinucléaires arène-ruthénium a été poursuivie dans trois directions distinctes :

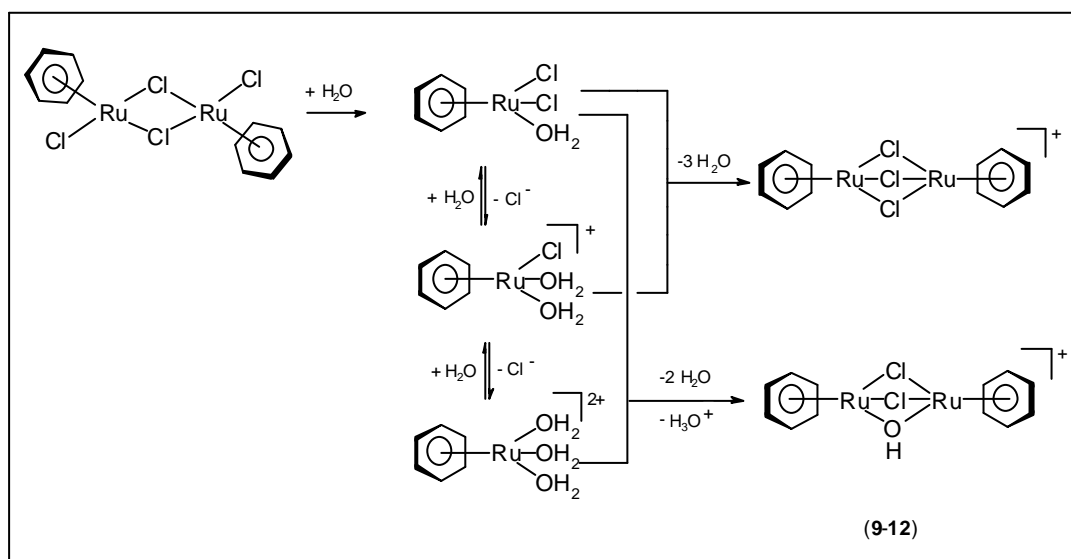
1. La caractérisation complète du complexe  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$  (**1**) décrit par *Bennett* mais dont la structure moléculaire n'était pas connue.



Le traitement de **1** avec les halogénures sodium ou les acides d'halogénure correspondants permet d'obtenir les dérivés  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) et  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) respectivement, dérivés qui ont été isolés et caractérisés.

2. La synthèse de nouveaux complexes arène-ruthénium contenant des ligands hydroxo  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (arène = benzène, *p*-cymène, durène, hexaméthylbenzène) a aussi été réalisée.

Le processus d'hydrolyse des complexes dinucléaires arène-ruthénium  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$  entraîne la formation de trois aqua-complexes mononucléaires en équilibre  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{arène})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  et  $[(\text{arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . L'addition du perrhénate de sodium à cette solution aqueuse permet d'isoler les complexes dinucléaires  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$  déjà connus ainsi que les nouveaux complexes hydroxo  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (arène = **9** : benzène, **10** : *p*-cymène, **11** : durène, **12** : hexaméthylbenzène) sous forme de sel de perrhénate. Les complexes dinucléaires  $[(\text{arène})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (**9-12**) sont vraisemblablement formés par élimination d'une molécule d'hydronium entre les espèces mononucléaires  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[(\text{arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ .

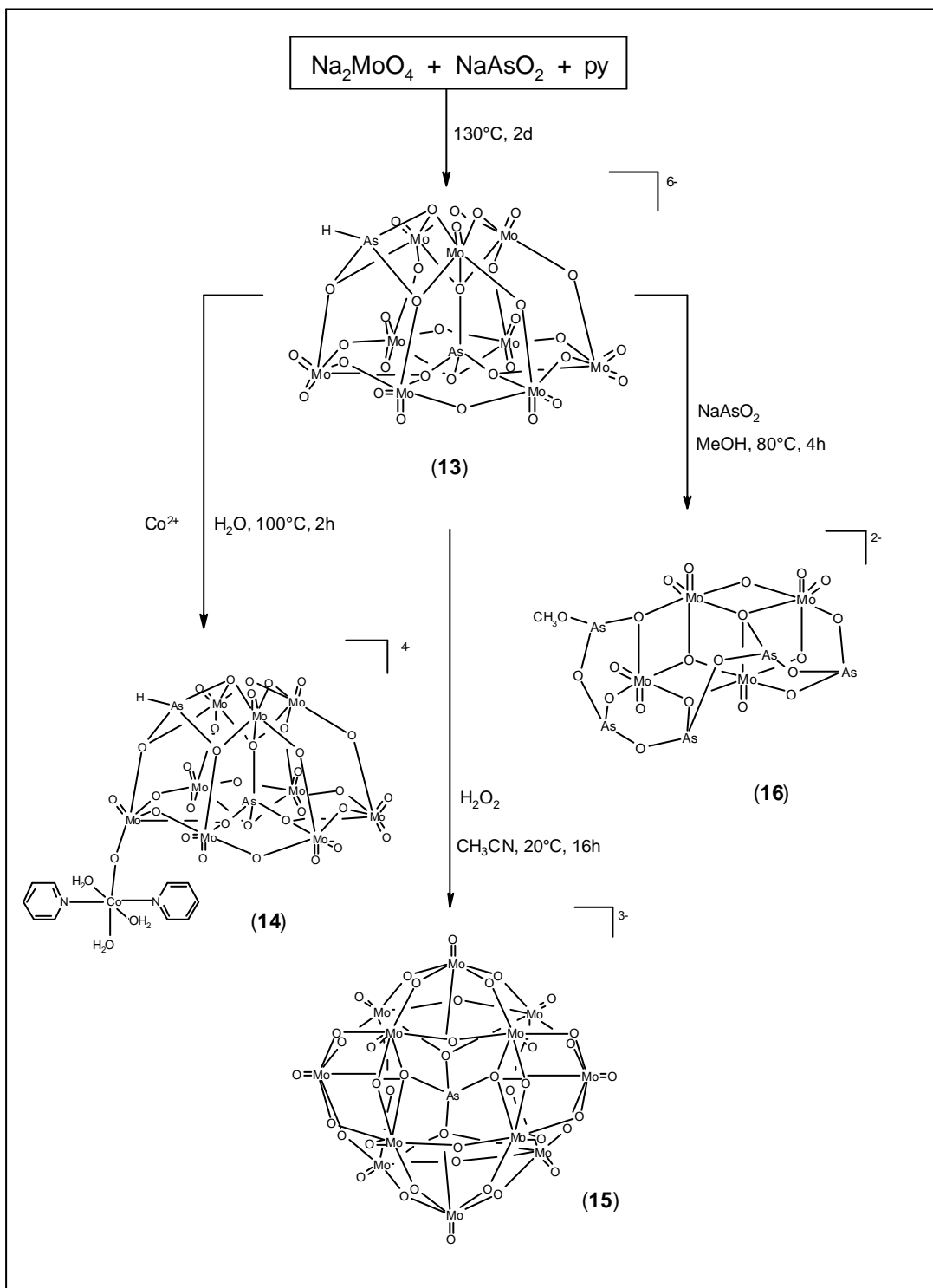


3. Le potentiel catalytique des complexes arène-ruthénium pour l'hydrogénation des arènes ainsi que l'aminométhylation du propène a été étudié.

Puisque le complexe dinucléaire  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  constitue le précurseur synthétique des espèces  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  et  $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ , nous avons décidé d'étudier et de comparer son activité catalytique pour l'hydrogénation des arènes avec celle de  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  décrit par *Süss-Fink et al.* Il ressort de cette étude que le complexe  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  est un catalyseur efficace pour l'hydrogénation du benzène et des dérivés benzéniques alkylés en dérivés du cyclohexane. Il est peu sélectif pour les dérivés fonctionnalisés mais présente cependant une meilleure activité catalytique par rapport au sel aqua-soluble  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$  qui est néanmoins toujours détecté dans le mélange réactionnel à la fin d'un essai catalytique. D'autre part, le cluster trinucéaire cationique  $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$  formé *in situ* et identifié par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  s'est révélé être un meilleur catalyseur que  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ .

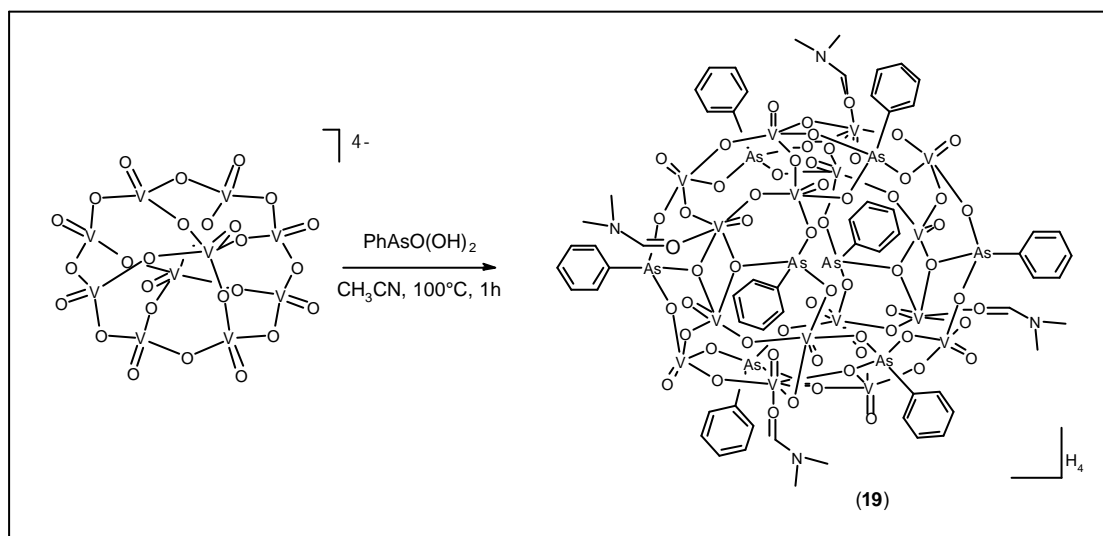
Concernant l'aminométhylation du propène, nous avons testé plusieurs complexes arène-ruthénium  $[(\text{arène})\text{RuCl}_2]_2$  (arène =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , *p*-Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ -*i*Pr,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ),  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})\text{RuI}_2]_2$  et  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$  en milieu aqueux. Le but de cet étude était de comparer l'activité catalytique de ces complexes dans l'eau à celle dans les solvants organiques. D'après les résultats obtenus, le complexe  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  est le catalyseur le plus sélectif pour l'aminométhylation du propène en *n*-butylpipéridine et *N*-*i*-butylpipéridine. Malgré cela, les résultats obtenus ne sont pas si bons que dans les solvants organiques. D'autre part, nous avons constaté que l'activité catalytique diminue avec le degré de substitution sur les ligands arène du catalyseur.

La **deuxième partie** de ce mémoire est orientée vers la synthèse de nouveaux polyoxométallates. Nous nous sommes principalement intéressés aux arsénomolydates, car leur chimie est encore peu étudiée.



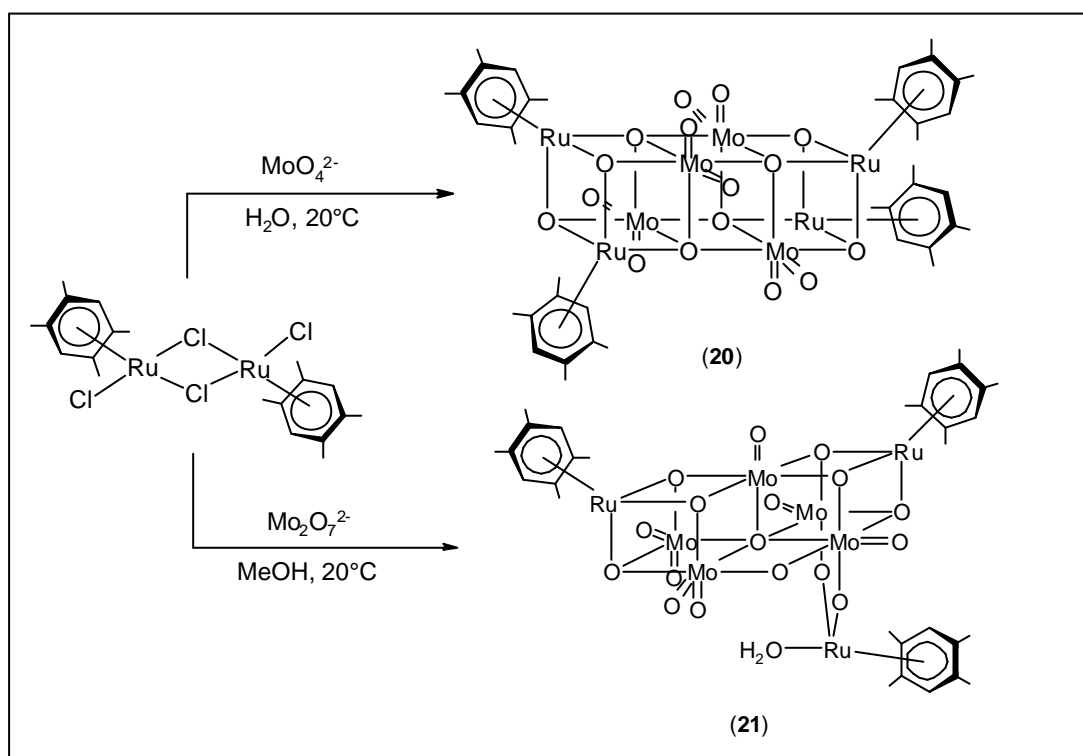
Ainsi, par synthèse hydrothermique, le molybdate de sodium et le métaarsénite de sodium réagissent pour former un nouveau arsénomolybdate  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  (**13**) qui a été isolé sous forme de sel de pyridinium. La réactivité de **13** avec le cobalt(II), le peroxyde d'hydrogène ainsi qu'avec le métaarsénite de sodium a été étudiée.

La réaction du décavanadate mixte  $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_8\text{O}_{26}]$  avec l'acide phenylarsonic, conduit à la formation d'un nouvel arsénomolybdate  $[\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{52}(\text{OH})_4(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8(\text{C}(\text{O})\text{HNMe}_2)_4]$  (**19**) contenant des atomes de vanadium(IV) et vanadium(V). En raison de la ressemblance existant entre ces ramifications et les ailes d'un moulin à eau, nous avons appelé ce composé « moulin à eau ».



La **troisième partie** de ce travail s'intéresse à la synthèse d'édifices polyoxométallates organométalliques, c'est-à-dire, à la complexation de cations organométalliques par des anions polyoxométallates. Nous avons employé le complexe  $[(\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  comme source de fragments organométalliques.

En solution aqueuse, à température ambiante, ce complexe réagit avec le molybdate de sodium pour former un nouveau cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**). L'analyse radiocristallographique de **20** a révélé que la molécule possède un squelette formé par trois cubes accolés dont les deux cubes latéraux sont formés de deux atomes de ruthénium, deux atomes de molybdène et quatre atomes d'oxygène. Le cube central est formé de quatre atomes de molybdène et quatre atomes d'oxygène. Dans les cubes latéraux, les atomes de ruthénium présentent une géométrie octaédrique déformée. Ce composé constitue le premier exemple d'un arène-ruthénium polyoxométallate à avoir une structure « triple-cube » à l'état solide.



La condensation de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  avec  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  dans le méthanol conduit à la formation d'un nouveau cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$  (**21**). L'analyse radiocristallographique de **21** a révélé que la molécule contient un squelette  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  stabilisé par des fragments organométalliques.

Chaque atome de ruthénium est coordonné de façon  $\eta^6$  à un ligand durène et un des atomes de ruthénium possède aussi une molécule d'eau. Les deux fragments  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}]^{2+}$  sont fixés chacun sur des faces opposées du squelette  $\text{Mo}_5$  par trois atomes d'oxygène en pont avec deux atomes de molybdène.

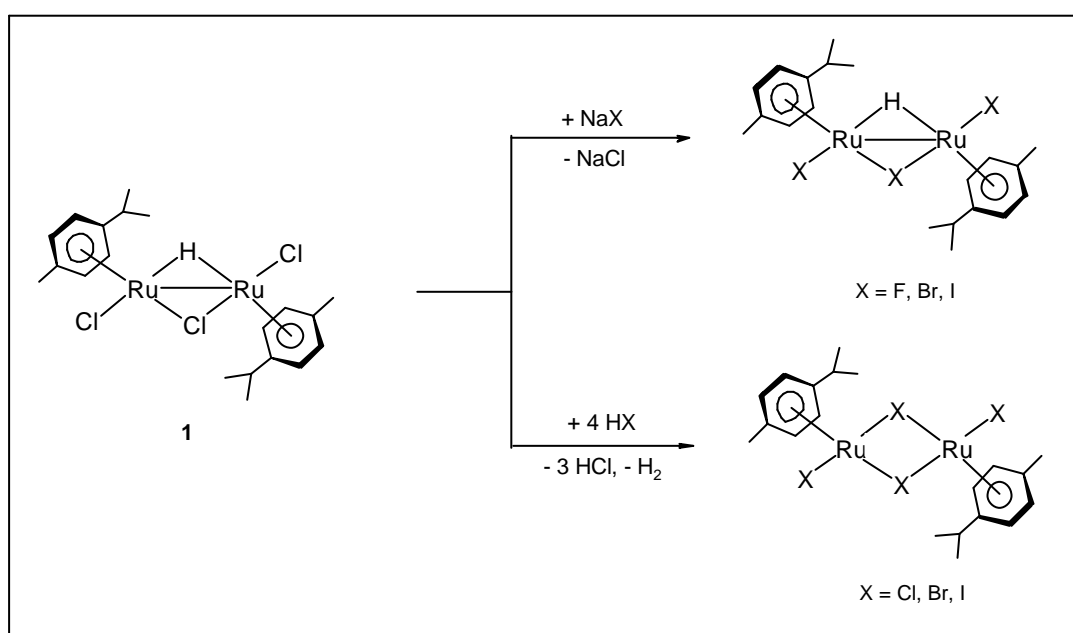
En solution aqueuse, à température ambiante, le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  réagit avec le vanadate de sodium,  $\text{NaVO}_3$  pour former le cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (**22**). Sur la base du spectre infrarouge, il est possible de conclure que le cluster **22** adopte la structure de type « quadruple-cube » observée dans cas des analogues  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) isolés par *Isobe* et  $[(\eta^6\text{-arène})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (arène =  $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr}$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ) isolés par *Süss-Fink et al.*

Le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  réagit avec le tungstate de tétrabutylammonium,  $[\text{NBu}_4]_2[\text{WO}_4]$  dans l'acétonitrile à température ambiante, pour former les clusters  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  (**23**) et  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  (**24**). Sur la base des spectres infrarouge, il est possible de conclure que le cluster **23** adopte la structure de type « éolienne » et le composé **24** présente une structure double cube. Ces structures ne sont pas originales, elles ont déjà été trouvées dans le cas des oxoclusters  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  et  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  isolés et caractérisés par *Proust et al.*

## 6 Summary

The **first part** of this work refers to the complexes arene-ruthenium. Since their discovery in 1967 by *Winkhaus* and *Singer*, the dinuclear arene-ruthenium complexes  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$ , erroneously considered as polymers in the beginning, have been widely used in organometallic chemistry. Very often used in synthesis and homogeneous catalysis, they are easily accessible and perfectly air-stable. *Koelle* showed that in aqueous solution, arene-ruthenium complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  undergoes hydrolysis and gives rise to a mononuclear complexes of the type  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$  ( $n = 0 - 2$ ). The studies of the dinuclear arene-ruthenium complexes arene-ruthenium have been continued in three distinct fields:

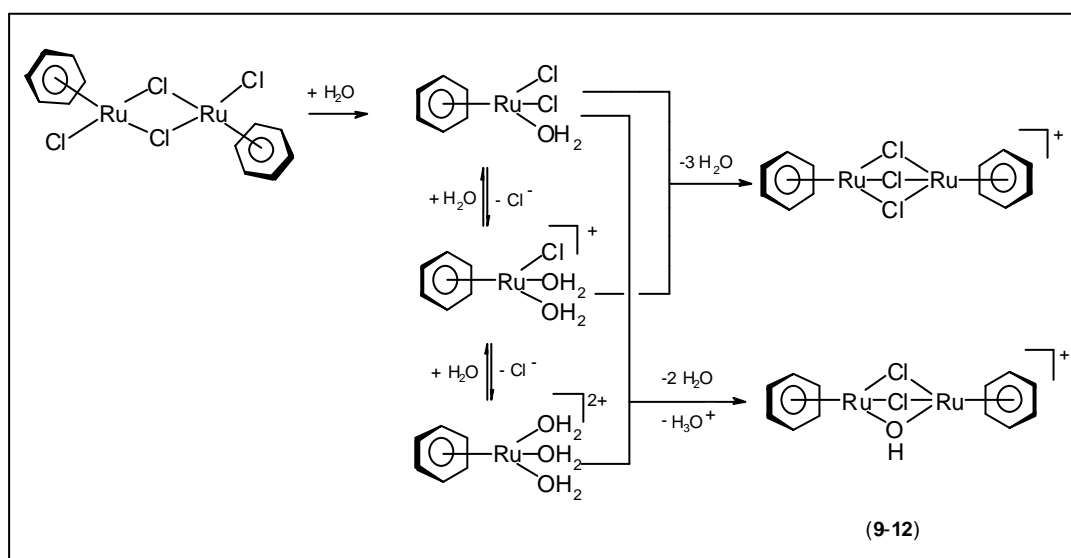
1. The complete characterization of the complex  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$  (**1**) reported already by *Bennett* but without single-crystal X-ray structure analysis.



The reaction of **1** with the corresponding sodium halides leads to the derivatives  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})]$  ( $X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) by simple exchange of the halogens in solution, which have been isolated and characterised.

2. The synthesis of the new dinuclear hydroxo complexes  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (arene = benzene, p-cymene, durene, hexamethylbenzene) has also been achieved.

The hydrolysis of the dinuclear arene-ruthenium complexes  $[(\text{arene})\text{RuCl}_2]_2$  involves the formation of three mononuclear aqua-complexes  $[(\text{arene})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{arene})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  and  $[(\text{arene})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . Upon addition of the sodium perrhenate to this aqueous solution, the known dinuclear complexes  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$  as well as the new hydroxo complexes  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (arene = **9** : benzene, **10** : p-cymene, **11** : durene, **12** : hexamethylbenzene) could be isolated as the perrhenate salt. The dinuclear complexes  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (**9-12**) form presumably by elimination of  $\text{H}_3\text{O}^+$  from the mononuclear species  $[(\text{arene})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  and  $[(\text{arene})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ .

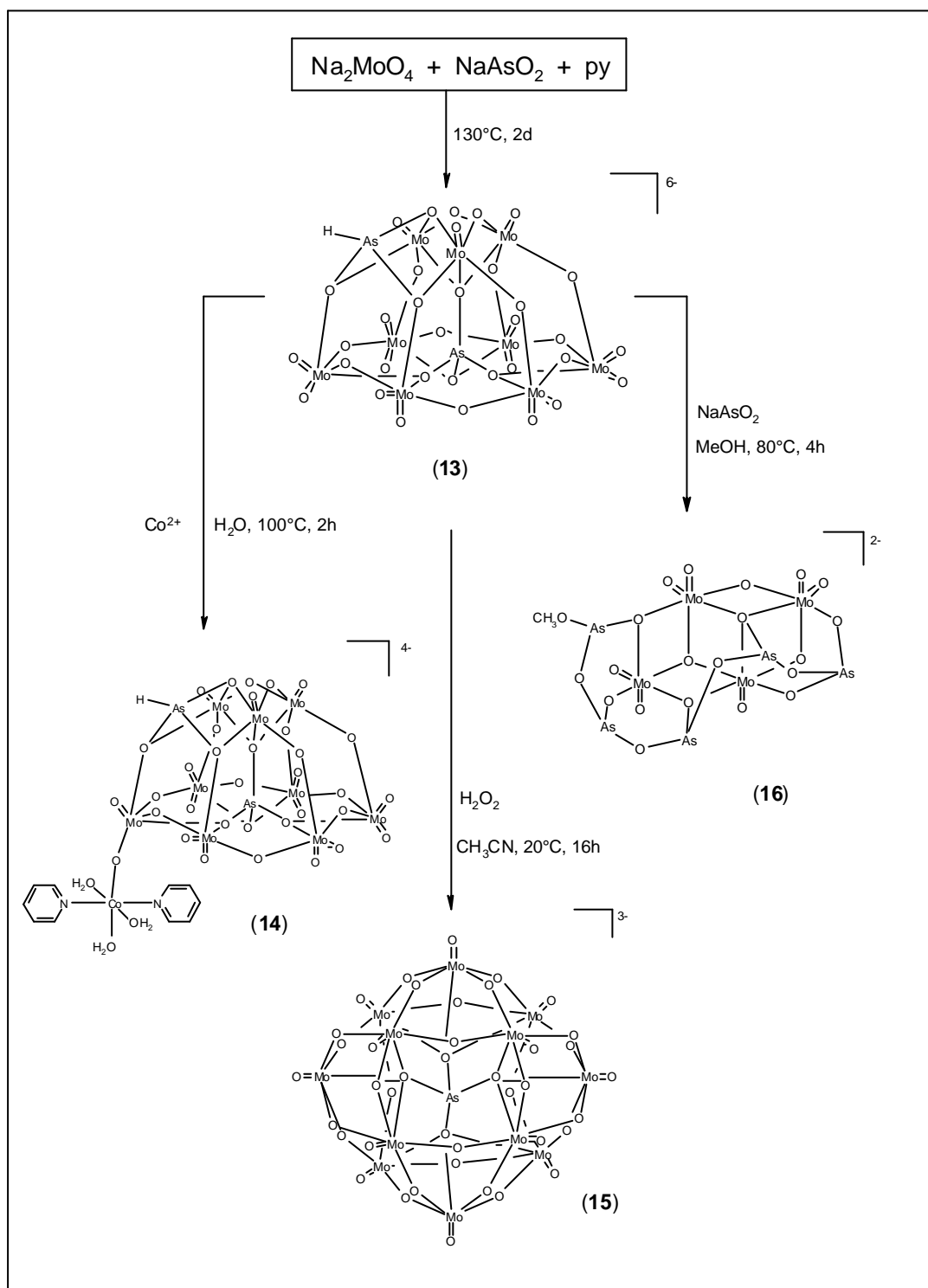


3. The catalytic potential of arene-ruthenium complexes for the hydrogenation of arenes and for the aminomethylation of propene, was studied.

Since the dinuclear complex  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  is the synthetic precursor of the species  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  and  $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ , we have compared its catalytic activity for the hydrogenation of the benzene derivatives with that of  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  reported by *Süss-Fink et al.* It turned out that the complex  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  is an efficient catalyst for the catalytic hydrogenation of benzene derivatives to give the corresponding cyclohexane derivatives. It is less efficient for functionalized derivatives, but its catalytic activity is higher than that of  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$  which is always present in the reaction mixture after a catalytic run. On the other hand, the trinuclear cluster  $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$  formed *in situ* and identified by spectroscopy NMR  $^1\text{H}$  was shown to be a highly active species.

Concerning aminomethylation of propene, we tested several arene-ruthenium complexes  $[(\text{arene})\text{RuCl}_2]_2$  (arene =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , *p*-Me- $\text{C}_6\text{H}_4$ - $^i\text{Pr}$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ),  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuI}_2]_2$  and  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$  in aqueous solution. The goal of this study was to compare catalytic activity of these complexes in water with that found in organic solvents. The results showed that complex  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  is the most efficient catalyst for aminomethylation of propene to give *n*-butylpiperidine and *N-i*-butylpiperidine, but the results are not so good in water than in organic solvents. On the other hand, we noted that the catalytic activity decreases with an increasing number of substituents on the arene ligands of the catalyst.

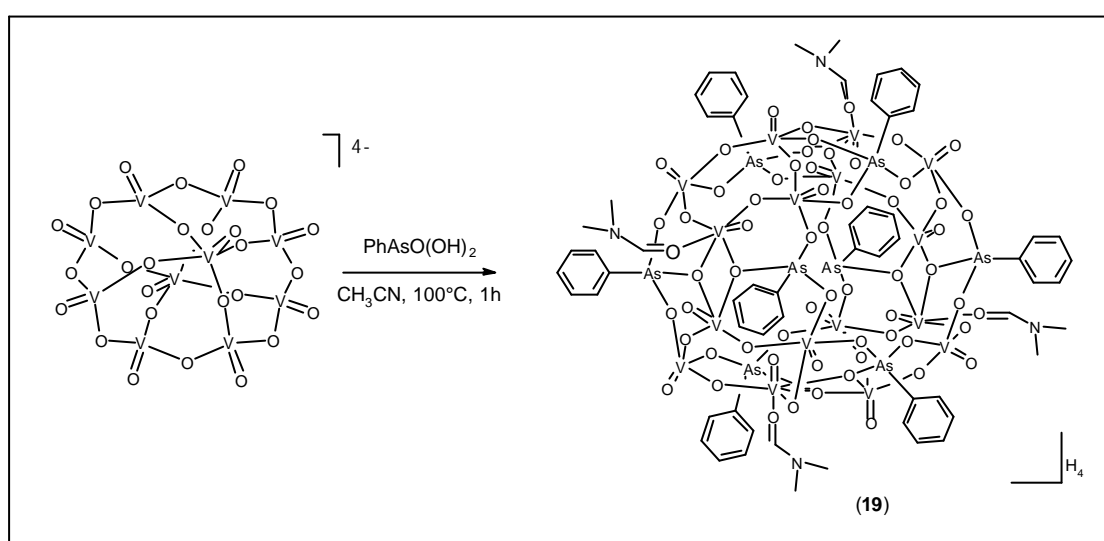
The **second part** of this thesis is directed towards the synthesis of new polyoxometallates. We are mainly interested in the arsenomolybdates, because their chemistry is less developed.



By hydrothermal synthesis, sodium molybdate reacts with sodium metaarsenite to give a new arsenomolybdate  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  (**13**) which can be isolated as the pyridinium salt. The reactivity of **13**

towards cobalt(II), hydrogen peroxide and sodium metaarsenite was studied.

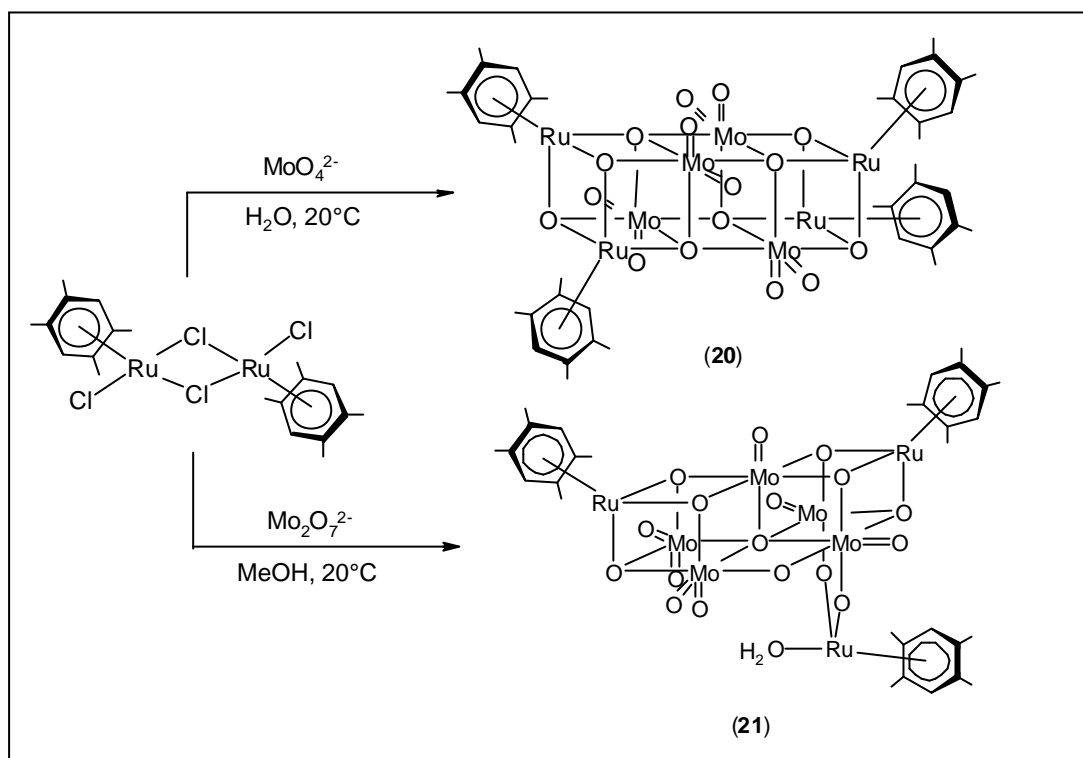
The reaction of the mixed-valence decavanadate  $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_8\text{O}_{26}]$  with the phenylarsonic acid, gives a new arsenomolybdate  $[\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{52}(\text{OH})_4(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8(\text{C}(\text{O})\text{HNMe}_2)_4]$  (**19**) which contains both vanadium(IV) and vanadium(V) atoms. The structure of this molecule is reminiscent of a “watermill”.



The **third part** of this work is devoted to the synthesis of the organometallic polyoxometallates, that is to say, the complexation of organometallic cations by polyoxometallate anions. We used the complex  $[(\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  as a source of organometallic fragments.

This complex reacts, in aqueous solution at room temperature, with sodium molybdate to give the new oxocluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**). A single-crystal X-ray structure analysis of **20** revealed the molecule to contain a triple-cube framework the two outer cubes of which being formed by two ruthenium atoms, two molybdenum atoms and four oxygen atoms. The central cube is built of four molybdenum atoms and four oxygen atoms. In the outer cubes,

the ruthenium atoms present a distorted octahedral geometry. This compound is the first example of a ruthenium-molybdenum cluster containing a «triple-cube» structure in the solid state.



The condensation of  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  with  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  in the methanol yields the new cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$  (**21**). A single-crystal X-ray structure analysis of **21** revealed that the molecule contains a  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  skeleton stabilized by three ruthenium fragments. Each ruthenium atom is  $\eta^6$ -coordinated to a durene ligand, and one of the ruthenium atoms carries also a coordinated molecule of water. The two  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}]$  fragments are fixed each one on opposite faces of the  $\text{Mo}_5$  skeleton through three oxygen atoms bridging two molybdenum atoms.

In aqueous solution, at room temperature,  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  reacts with sodium vanadate,  $\text{NaVO}_3$  to give the new cluster

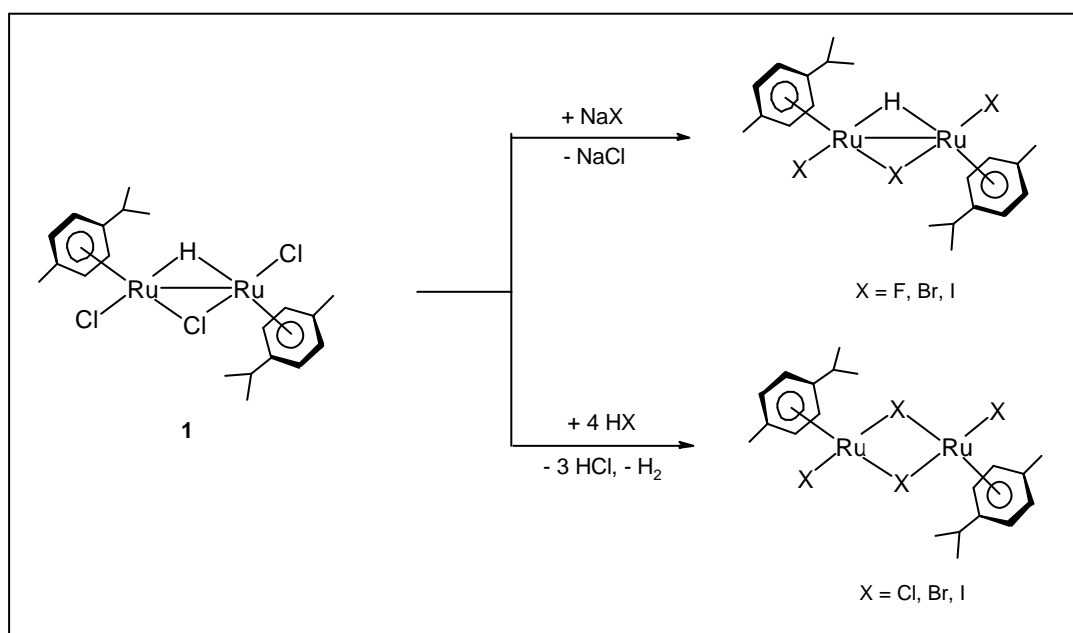
oxovanadium  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (**22**). On the basis of infrared spectrum, we can conclude that the cluster **22** adopts the « quadruple-cube» structure observed in the case of the analogues  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (M = Rh, Ir) isolated by *Isobe* and  $[(\eta^6\text{-arene})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (arene = *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) isolated by *Süss-Fink et al.*

With tetrabutylammonium tungstate,  $[\text{NBu}_4]_2[\text{WO}_4]$ , the dinuclear complex  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  reacts in acetonitrile to give the new oxotungsten oxotungstate clusters  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  (**23**) and  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  (**24**). The spectroscopic data suggest **23** to adopt the «windmill» structure and **24** to adopt the «double-cube» structure. These structures are not original, they have already been found in the case of the analogues  $[(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  and  $[(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$ , isolated and characterised by *Proust et al.*

## 7 Resumen

La **primera parte** de este trabajo concierne los complejos areno-rutenio. Desde 1967, fecha de su descubrimiento por *Winkhaus* y *Singer*, los complejos dinucleares areno-rutenio  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$ , considerados en principio como polimeros, han sido muy estudiados y utilizados en química organometálica. Presentan la ventaja de ser fácilmente accesibles y muy estables al aire, por lo que han sido muy empleados en síntesis y en catálisis homogénea. *Koelle* demostró que en disolución acuosa, el complejo dinuclear benzeno-rutenio  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  experimenta una hidrólisis que origina una mezcla de especies mononucleares  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$  ( $n = 0 - 2$ ) en equilibrio. El estudio de los complejos dinucleares areno-rutenio ha sido orientado en tres direcciones :

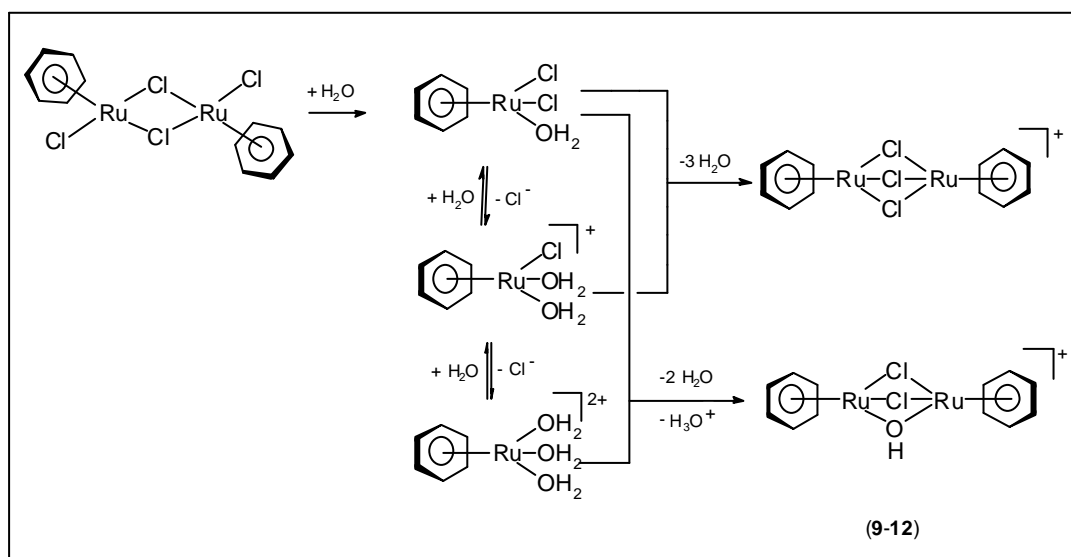
1. La caracterización completa del complejo  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$  (**1**) descrito por *Bennett* pero del que la estructura molecular no era conocida.



El tratamiento de **1** con los halogenuros de sodio o los ácidos de halógeno correspondientes permite obtener los derivados  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) y  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) respectivamente; compuestos que han sido aislados y caracterizados.

2. La síntesis de nuevos complejos areno-rutenio con ligandos hidroxilo  $[(\text{areno})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})][\text{ReO}_4]$  (areno = benceno, *p*-cimeno, dureno, hexametilbenceno) ha sido también realizada.

El proceso de hidrólisis de los complejos dinucleares  $[(\text{areno})\text{RuCl}_2]_2$  origina la formación de tres complejos mononucleares en equilibrio  $[(\text{areno})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{areno})\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  y  $[(\text{areno})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . La adición de perrenato de sodio a esta solución acuosa, permite aislar los complejos dinucleares  $[(\text{areno})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3]^+$  anteriormente descritos en la literatura, así como los nuevos complejos  $[(\text{areno})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (areno = **9**: benceno, **10**: *p*-cimeno, **11**: dureno, **12**: hexametilbenceno) en forma de sal de perrenato. Los complejos dinucleares  $[(\text{areno})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]^+$  (**9-12**) son aparentemente formados por eliminación de una molécula de hidronio entre las especies mononucleares  $[(\text{areno})\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  y  $[(\text{areno})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ .

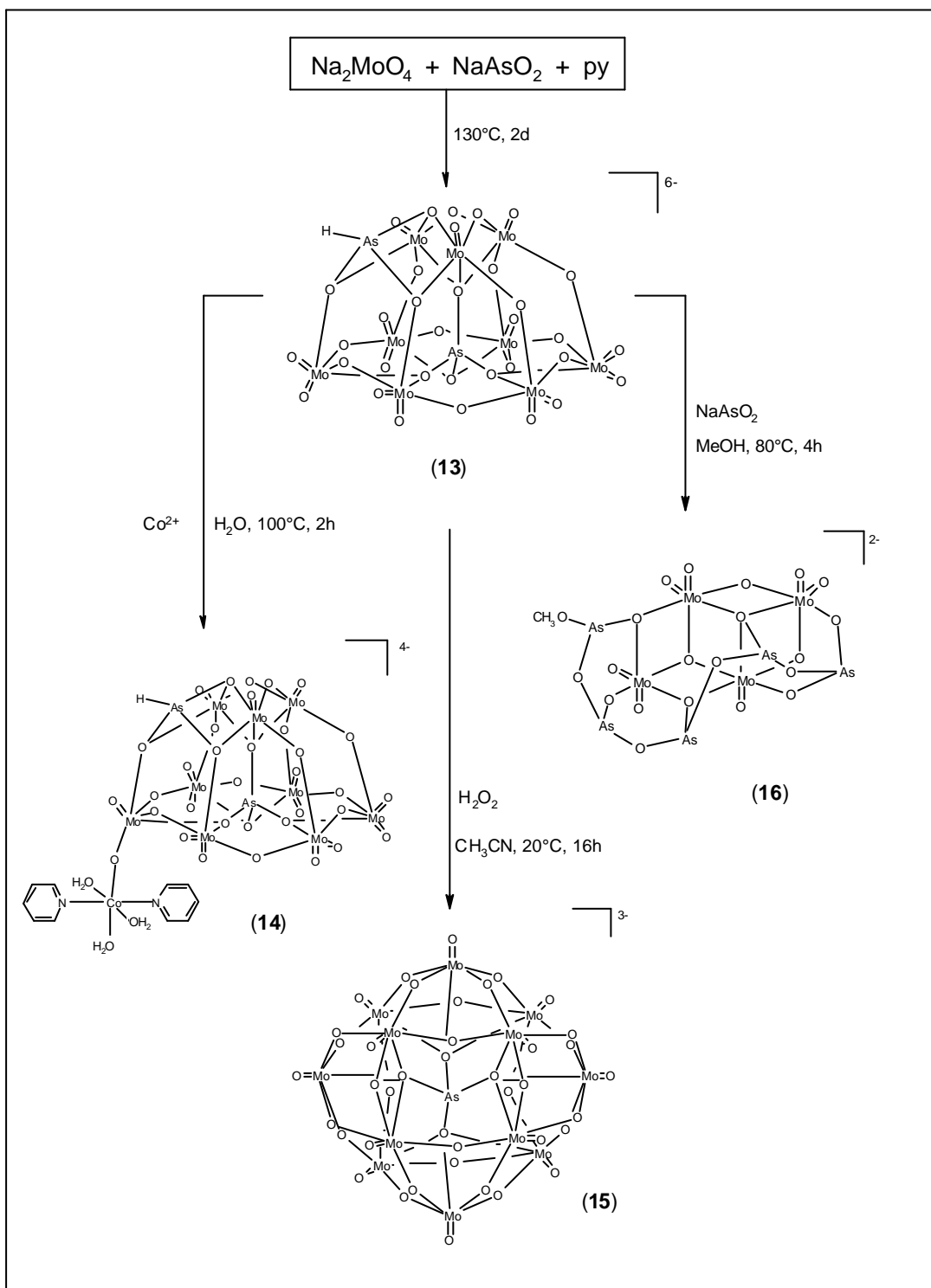


3. El potencial catalítico de los complejos areno-rutenio en la hidrogenación de arenos así como en la aminometilación del propeno ha sido estudiado.

Puesto que el complejo dinuclear  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  es el precursor sintético de las especies  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  y  $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ , hemos decidido estudiar y comparar su actividad catalítica en la hidrogenación de arenos con la de  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  descrita anteriormente por *Süss-Fink et al.* Este estudio comparativo nos ha demostrado que el complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  es un catalizador eficaz en el proceso de hidrogenación del benceno y de los derivados benzenicos en ciclohexano. A pesar de que presenta una mejor actividad catalítica que el cluster aquo-soluble  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ , resulta poco selectivo en la hidrogenación de los arenos funcionalizados. La especie  $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  ha sido en todos los casos detectada en la mezcla reaccional al final de los tests catalíticos. Por otro lado, el cluster trinuclear catiónico  $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$  formado *in situ* e identificado por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$ , ha demostrado ser mejor catalizador que el  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ .

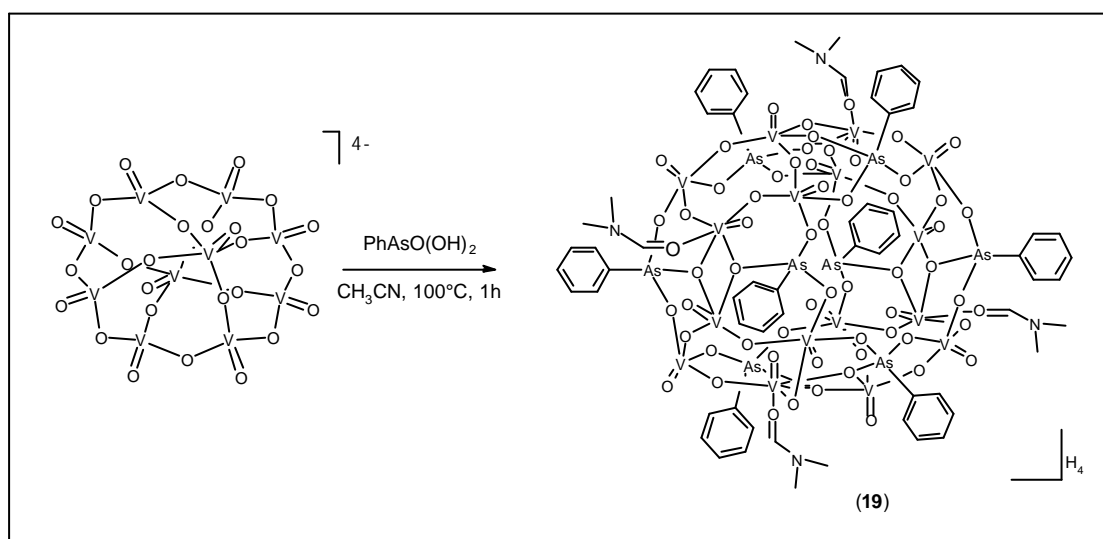
En lo que se refiere a la aminometilación del propeno, hemos probado varios complejos areno-rutenio  $[(\text{areno})\text{RuCl}_2]_2$  (areno =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr}$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ),  $[(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})\text{RuI}_2]_2$  y  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$  en disolución acuosa. El objetivo era comparar la actividad catalítica de los complejos en agua con la obtenida en los disolventes orgánicos. A partir de los resultados obtenidos, podemos concluir que el complejo  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  es el catalizador más selectivo de todos los utilizados en el proceso de aminometilación del propeno en *n*-butilpiperidina y *N*-*i*-butilpiperidina. A pesar de ello, los resultados no son tan satisfactorios como los obtenidos en los disolventes orgánicos. Por otro lado, hemos constatado la actividad catalítica disminuye a medida que la sustitución sobre el ligando areno del catalizador aumenta.

La **segunda parte** de esta memoria esta orientada hacia la síntesis de nuevos polioxometalatos. Estos compuestos presentan unas estructuras y unas aplicaciones interesantes. Nosotros nos hemos interesado principalmente a los arsenomolibdatos ya que presentan una química aun poco estudiada.



Así, por síntesis hidrotérmica, el molibdato de sodio reacciona con el metaarsenito de sodio formando un nuevo arsenomolibdato  $[\text{HAs}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{6-}$  (**13**) que ha sido aislado como sal de piridinio. La reactividad de **13** con el cobalto(II), el agua oxigenada así que con el metaarsenito de sodio, ha sido estudiada.

La reacción del decavanadato mixto  $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_8\text{O}_{26}]$  con el ácido phenilarsénico, conduce a la formación de un nuevo arsenomolibdato  $[\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{56}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8(\text{C}(\text{O})\text{HNMe}_2)_4]$  (**19**) que contiene átomos de vanadio(IV) y vanadio (V). Debido al parecido existente entre las ramificaciones del compuesto y las alas de un molino de agua, le hemos denominado « molino de agua ».

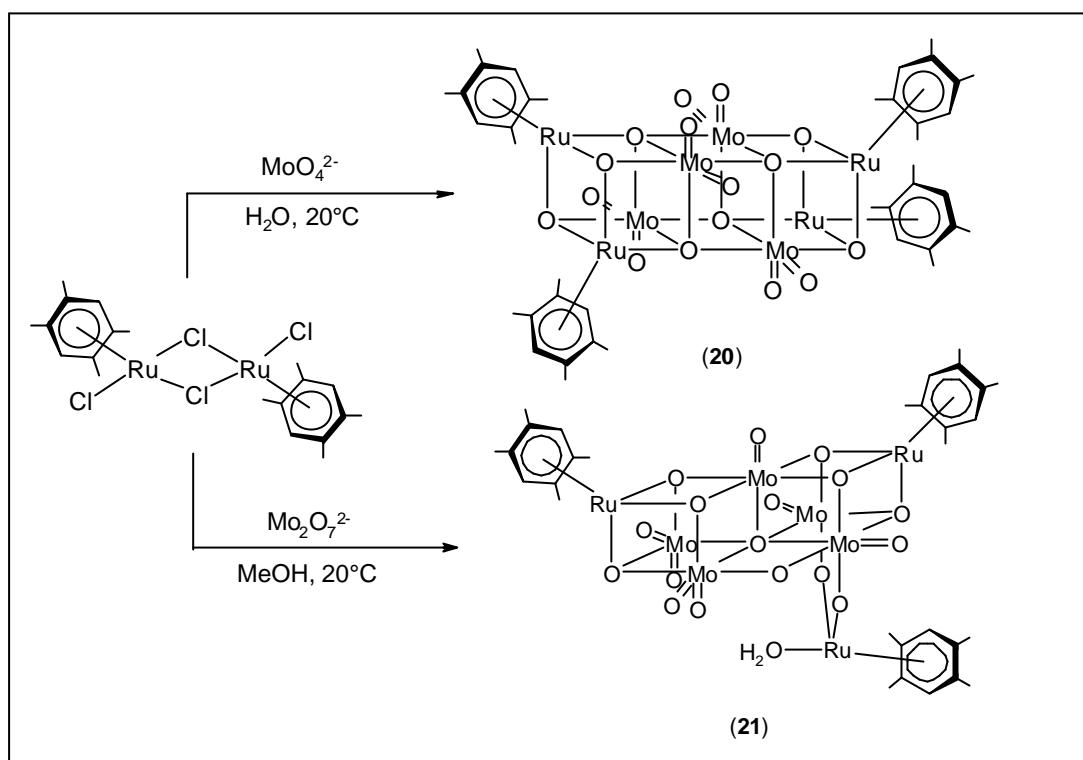


La **tercera parte** de este trabajo se interesa a la síntesis de polioxometalatos organometálicos, es decir, a la complejación de los cationes organometálicos a los aniones polioxometalatos. Hemos empleado el complejo  $[(\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  como fuente de fragmentos organometálicos.

En solución acuosa, a temperatura ambiente, este complejo reacciona con el molibdato de sodio originando la formación de un

nuevo cluster neutro  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  (**20**). Un análisis radiocristalográfico de **20** ha revelado que la molécula posee un esqueleto formado por tres cubos unidos, de los cuales los dos cubos externos están formados de dos átomos de rutenio, dos átomos de molibdeno y cuatro átomos de oxígeno. El cubo central está formado por cuatro átomos de molibdeno y por cuatro átomos de oxígeno ocupando vértices alternados. En los cubos externos, los átomos de rutenio presentan una geometría octaédrica deformada. Este compuesto constituye el primer ejemplo de un cluster conteniendo un fragmento areno-rutenio en presentar una estructura de « tripe-cubo » .

La condensación de  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  con  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  en el metanol, conduce a la formación de un nuevo cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}\{(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}\}]$  (**21**). Un análisis radiocristalográfico de **21** ha revelado que la molécula contiene un esqueleto  $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$  estabilizado por fragmentos organometálicos. Cada átomo de rutenio está coordinado de forma  $\eta^6$  a los ligandos de dureno y uno de los átomos de rutenio posee una molécula de agua. Los dos fragmentos  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}]^{2+}$  son fijados en caras opuestas del esqueleto  $\text{Mo}_5$  a través de tres átomos de oxígeno en puente con dos molibdenos.



En disolución acuosa, a temperatura ambiente, el complejo dinuclear  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  reacciona con el vanadato de sodio,  $\text{NaVO}_3$  formando un nuevo cluster  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (**22**). En base al espectro infrarrojo, podemos concluir que el cluster **22** adopta una estructura de tipo « cuadruple cubo » observada en el caso de los complejos análogos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  ( $\text{M} : \text{Rh}, \text{Ir}$ ) aislados por *Isobe* y  $[(\eta^6\text{-arène})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  (arèno :  $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr}$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ) aislados por *Süss-Fink et al.*

El complejo dinuclear  $[(\eta^6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$  reacciona con el wolframato de tetrabutilamonio,  $[\text{NBu}_4]_2[\text{WO}_4]$  en solución de acetonitrilo a temperatura ambiente, originando la formación de los nuevos cluster organorutenio oxowolframio :  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  (**23**) y  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  (**24**). En función de los espectros infrarrojo obtenidos, podemos afirmar que el cluster **23** adopta una estructura de tipo « eolien » y el compuesto **24** de tipo

« doble cubo ». Estas estructuras han sido ya descritas en el caso de los compuestos  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$  y  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_4\text{Ru}_4\text{W}_2\text{O}_{10}]$  aislados por *Proust et al.*