

**Agrégats arène-métalliques en solution aqueuse: Synthèses  
et applications catalytiques**

**Matthieu Fauré**

Institut de Chimie

Université de Neuchâtel

**Agrégats arène-métalliques en solution aqueuse: Synthèses  
et applications catalytiques**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

**Matthieu Faure**

Physico-Chimiste diplômé de l'Université Paul Sabatier Toulouse III

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie de  
l'Université de Neuchâtel

Septembre 2002

# IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Agrégats arène-métalliques en solution aqueuse:  
synthèses et applications catalytiques**

de M. Matthieu FAURE

---

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES

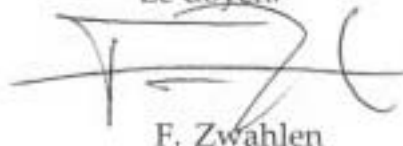
La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse),  
T. Ward et G. Lavigne (Toulouse F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 23 septembre 2002

Le doyen:

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a horizontal line, positioned above the name F. Zwahlen.

F. Zwahlen

La partie expérimentale de la présente thèse a été effectuée dans les laboratoires de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Homogène de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction du Professeur Georg Süss-Fink du mois d'octobre 1998 au mois de septembre 2002.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse,

Monsieur le Professeur Georg Süss-Fink

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

Je remercie également Monsieur le Professeur Thomas Ward (Neuchâtel) pour son précieux soutien scientifique, ses modélisations moléculaires et sa participation au jury de thèse ainsi que Monsieur le Dr. Guy Lavigne (Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse) pour avoir accepté de faire partie des membres du jury.

J'aimerais tout particulièrement remercier toute ma famille et Caroline pour leur aide et leur soutien aussi bien dans les bons que dans les moments difficiles.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Dr. Gabor Laurency de l'EPFL pour ses très nombreuses études en RMN sous pression.

Je témoigne aussi ma gratitude à Monsieur le Privat-Docteur Saturnin Claude pour les nombreuses discussions, les mesures RMN et pour ses interventions lors de l'achat et de l'entretien de matériel de chromatographie en phase gazeuse. Je remercie aussi Monsieur Heinz Bursian pour les spectres en RMN "400".

J'adresse mes remerciements à Madame le Dr. Camille Perret, Madame le Dr. Armelle Michel et à Monsieur Nicolas Mottier pour les nombreuses mesures en spectroscopie de masse effectuées à l'Institut de Chimie.

Je remercie Madame la Professeure Helen Stoeckli-Evans pour ses analyses radiocristallographiques ainsi que Madame le Dr. Antonia Neels et Madame le Dr. Anna Vallina Tesouro pour les résolutions de structures.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues de notre groupe de recherche avec Madame le Dr. Eva Garcia Fidalgo, Monsieur le Dr. Frédéric Cherrioux, Monsieur le Dr. Bruno Therrien, Monsieur le Dr. Christophe Thomas, ainsi que Madame Amel Cabort, Monsieur Lozano Diz, Madame Laura Gonzalez. Je tiens également à saluer les Drs. Myriam Laly et Aline Maisse qui sont passées par le groupe de recherche. Je ne voudrais pas oublier Anne Onidi pour son stage de diplôme, mon apprenti Florian Zbinden ainsi que les

étudiants avancés du cinquième semestre, à savoir Roger Mafua, Pinkie Van Op Den Bosch et Julie Lenoble avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je souhaite également remercier tous mes collègues ou apprentis de notre institut et particulièrement Messieurs les Drs. Emmanuel Couchet et Blaise Nicolet qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Je remercie enfin l'Etat de Neuchâtel et le Fond National Suisse de la Recherche Scientifique pour avoir financé mon assistanat.

A mes parents,  
à mon petit frère Paul,  
à Caroline

# Table des Matières

<b>Introduction</b>	1
<b>Partie Générale</b>	4
<b>1 Complexes organométalliques hydrosolubles – connaissances actuelles</b>	9
1.1 Généralités	9
1.2 Complexes carbonyle métalliques	10
1.3 Complexes cyclopentadiényle-métalliques	12
1.4 Complexes arène-métalliques	14
1.4.1 Historique et synthèse	14
1.4.2 Réactivité dans l'eau	16
<b>2 Chimie du cation trinuéclaire <math>[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+</math></b>	23
2.1 Synthèse et caractérisation	24
2.2 Analyse radiocristallographique	25
2.3 Protonation	28
2.4 Hydrolyse et alcoololyse	30

2.5 Réaction d'agrégation	32
2.6 Potentiel catalytique	35
2.6.1 Hydrogénation du benzène	37
2.6.2 Hydrogénation de dérivés alkylés du benzène	38
2.6.3 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés du benzène	41
2.6.4 Hydrogénation du dioxyde de carbone	42
2.6.4.1 Introduction	42
2.6.4.2 Aspects thermodynamiques de l'hydrogénation du CO <sub>2</sub>	44
2.6.4.3 Essais de catalyse dans des conditions classiques	45
2.6.4.4 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> sous conditions supercritiques	46
2.6.4.5 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> en solution aqueuse	47
2.5.4.5 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> en présence du complexe 1	48
<b>3 Chimie du cation trinuécléaire <math>[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})]^+</math></b>	<b>51</b>
3.1 Synthèse et caractérisation	51
3.2 Analyse radiocristallographique	52
3.3 Potentiel catalytique	56
3.3.1 Hydrogénation du benzène	57
3.3.2 Hydrogénation de dérivés alkylés du benzène	58
3.3.3 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés du benzène	60
3.3.4 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés	62
3.3.5 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> en présence du complexe 2	63

<b>4 Catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques – un nouveau phénomène catalytique</b>	<b>67</b>
4.1 Mise en évidence de l'hydrogénation du substrat sans coordination préalable	77
4.2 Mise en évidence de l'inclusion du substrat dans la poche hydrophobe du catalyseur	86
4.3 Proposition du mécanisme réactionnel et modélisation des intermédiaires	91
4.4 Observation <i>in-situ</i> de la réaction catalytique par spectroscopie RMN sous pression	95
4.5 Stéréochimie du transfert d'hydrogène sur le substrat	99
4.6 Etude de l'échange H/D entre H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> O	110
<b>5 Conclusion</b>	<b>113</b>
<b>6 Partie expérimentale</b>	<b>115</b>
6.1 Appareillage	115
6.2 Solvants et gaz	116
6.3 Produits de départ	117
6.4 Analyses physico-chimiques	117
6.5 Synthèses	123
6.6 Réactions catalytiques	125

<b>Annexe: Données cristallographiques</b>	129
<b>Annexe: Paramètres expérimentaux pour les spectres de masse</b>	134
<b>Résumé</b>	136
<b>Summary</b>	142
<b>Références</b>	148

## Introduction

Pendant longtemps, la chimie organométallique en milieu aqueux ne fut pas un domaine favorable à des développements. Les complexes organométalliques présentaient l'handicap d'avoir soit un caractère hydrophobe, soit d'être extrêmement sensibles vis-à-vis de réactions d'hydrolyse.

Depuis une vingtaine d'années, la chimie organométallique en milieu aqueux a commencé à être explorée. L'essor de la catalyse en milieu biphasique démontre que l'eau est un solvant à privilégier dans la chimie de coordination. En effet, l'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel favorise la formation d'espèces ioniques actives. Deux articles de synthèse, l'un de *Koelle* [1], l'autre de *Süss-Fink* [2] ont démontré la faisabilité de la chimie organométallique en milieu aqueux.

Historiquement, *Wilkinson* et *Birmingham* proposèrent en 1954 le premier aqua-complexe organométallique qu'ils publièrent sous la formule erronée  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [3]. En 1978, une analyse par diffraction de rayons X révéla la structure de formule exacte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}]^{2+}$  [4]. La formation de ces aqua-complexes fut suivie en 1972 par *Zelonka* et *Baird* en résonance magnétique nucléaire au cours d'une réaction entre le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  et  $\text{D}_2\text{O}$  [5]. Les travaux de *Merbach*, en 1988, permirent d'isoler les premiers aqua-complexes cationiques  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  sous la forme de sel de tosylate. L'analyse par radiocristallographie aux rayons X révéla pour le sel de sulfate du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  une structure en forme de tabouret de piano [6].

Une étude de la dynamique de ces réactions montre que l'hydrolyse du complexe dinucléaire benzène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  donne naissance à un mélange de complexes aqua-benzène-ruthénium mononucléaires  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-n)+}$  [7]. L'étude du comportement de ces espèces en milieu aqueux sous pression d'hydrogène réalisée par *Meister et Süss-Fink*, aboutit à l'isolement de complexes novateurs comme par exemple le complexe tétrahydrure cationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  déficitaire en électrons [8]. Dans des conditions plus poussées (60 bar  $\text{H}_2$ , 55°C), l'agrégat cationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  correct en électrons est isolé.

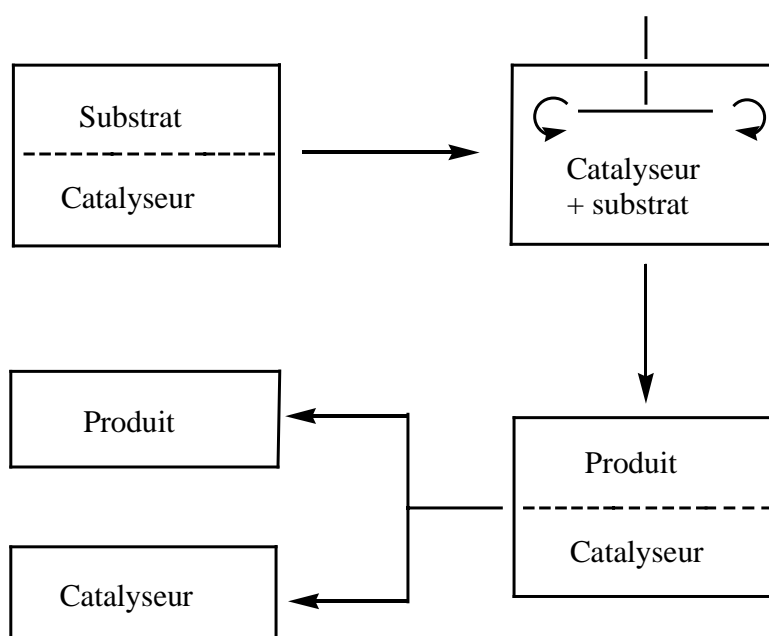
Dans le domaine de la catalyse, *Meister et Süss-Fink* démontrèrent l'activité de l'agrégat cationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  pour l'hydrogénation des double-liaisons oléfiniques [8]. Les essais entrepris par *Plasseraud et Süss-Fink* permirent d'étendre l'utilisation du cation tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  à l'hydrogénation des aromatiques [9, 10]. Le complexe trinucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})]^+$  formé à partir du précurseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  en solution aqueuse dans des conditions catalytiques, présentait la meilleure activité mais, en temps qu'intermédiaire instable, subissait un réarrangement pour aboutir à l'espèce tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ . Dès lors, l'utilisation de ligands arènes stériquement encombrants devenait une voie intéressante: *Jancke et Süss-Fink* synthétisèrent le complexe trinucléaire stable  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  [11].

Le but de cette thèse était de sonder le potentiel catalytique des agrégats arène-métalliques triruthénium dans des réactions d'hydrogénation en partant du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ . Comme on le verra dans les chapitres suivants, nous avons, dans le cadre de ces travaux, découvert un nouveau phénomène catalytique que nous

appelons “*catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques*” et qui se trouve à l’interface de la catalyse homogène, de la catalyse hétérogène et de la catalyse enzymatique.

## Partie générale

Un des plus grands développements des 15 dernières années dans le domaine de la catalyse est l'introduction de procédés utilisant deux phases que l'on appellera système biphasique. Dans la plus part des cas, le catalyseur est dissous dans une phase aqueuse, tandis que le substrat et le produit se retrouvent en phase organique. Par une simple décantation, le catalyseur et le mélange substrat/produit sont très facilement séparés en fin de réaction (Schéma 1).

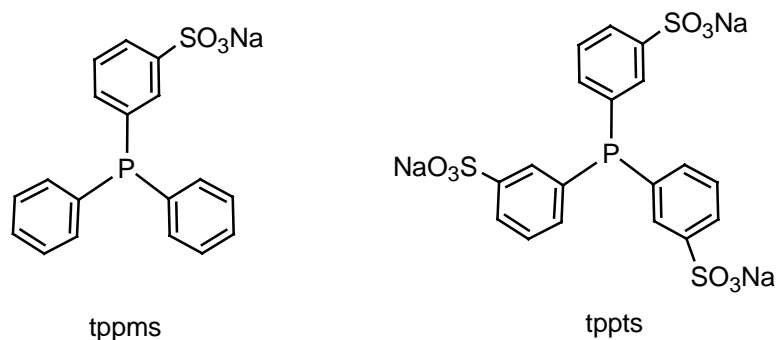


**Schéma 1**

Seuls, les systèmes qui ne nécessitent pas de manipulations supplémentaires afin de parvenir à la séparation des deux phases et qui permettent de réutiliser le catalyseur dans la même phase aqueuse pour un nouveau cycle catalytique, sont des systèmes biphasiques au sens strict du terme. *A contrario*, il y a certains procédés à deux phases qui ne sont pas vraiment biphasiques, en raison de l'utilisation d'étapes supplémentaires: extraction des produits avec un

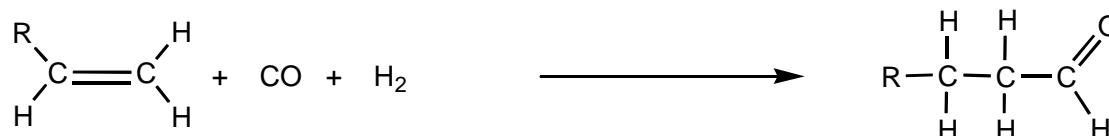
co-solvant ou extraction du catalyseur homogène avec une solution aqueuse après un cycle catalytique [12-18]. Dans ces cas-là, le catalyseur quitte la phase aqueuse. Cette ambiguïté est la raison pour laquelle la recherche des systèmes biphasiques dans la littérature est problématique. Les fondements, les applications et les limitations de la catalyse biphasique avec le rôle spécial de l'eau ont été traités dans plusieurs revues [19-22]. Il n'est pas surprenant que ces revues aient été publiées plusieurs années après les premières propositions conceptuelles pour les catalyses en milieu biphasique par *Manassen* [23] et *Joó* [24] et même après les premières applications industrielles par Shell [25, 26] et par Ruhrchemie/Rhône-Poulenc [27-29].

Les catalyseurs en milieu aqueux dépendent du développement de ligands polaires et solubles dans l'eau ainsi que de leur capacité à s'incorporer dans des complexes organométalliques. La solubilité dans l'eau des complexes organométalliques peut être améliorée par l'introduction de ligands phosphines avec des substituants du type  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{NH}_2$  [19, 23, 30-33]. Il est possible de maîtriser le rapport entre les propriétés hydrophiles et hydrophobes du catalyseur organométallique par la variation de la nature et du nombre de substituants et par la variation du pH de la phase aqueuse. Le grand avantage des catalyseurs hydrosolubles est qu'ils nous permettent de s'affranchir des problèmes qui se rencontrent dans les procédés de catalyse homogène: la séparation de la phase contenant le produit de la catalyse et le catalyseur. Ce procédé se termine par une étape supplémentaire qui inclut une opération thermique comme la distillation qui peut "stresser" le catalyseur dans la mesure où des réactions de décomposition ou de désactivation du catalyseur sont favorisées. Ces pertes engendrent donc une diminution de la productivité.



**Schéma 2**

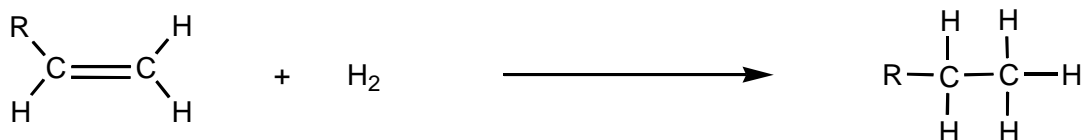
Les activités catalytiques pour les systèmes biphasiques dépendent en partie de la polarité du substrat. Par exemple, pour l'hydroformylation du propène (Equation 1), catalysée par le complexe hydrosoluble  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3$  dans des conditions biphasiques, l'énergie d'activation est semblable à celle mise en jeu dans une catalyse homogène; par contre, pour l'hydroformylation du 1-hexène dans les mêmes conditions, l'énergie d'activation est plus élevée [34]. De manière générale, les activités catalytiques en milieu biphasique sont plus faibles qu'en catalyse homogène, mais ceci est compensé par la simplicité du procédé de séparation. Les systèmes biphasiques requièrent un minimum de solubilité du substrat dans la phase du catalyseur [35, 36]. Néanmoins, même les oléfines lourdes ( $> \text{C}_8$ ), ayant une très faible solubilité dans l'eau, sont hydroformylées dans des conditions biphasiques en raison de la réduction du coût de fonctionnement que procure la séparation simplifiée.



**Equation 1**

La littérature des réactions d'hydrogénation en milieu biphasique contient nombre de substrats (alcènes, composés carbonylés) avec la tppms (Schéma 2) comme ligand hydrosoluble (solubilité approximative 200 g/l [37] en comparaison avec la tppts de solubilité

de 1100 g/l [38]). Mais jusqu'à présent aucun procédé industriel ne fut véritablement développé de ces différentes études.



**Equation 2**

Dans le domaine de l'hydrogénation en milieu biphasique (Equation 2), la recherche se concentra sur des travaux fondamentaux concernant la question de savoir où avait lieu la réaction: phase aqueuse, phase organique, émulsion. *Wilkinson* conclut de ses tests d'hydrogénation sur des alcènes et des alcènes cycliques en présence de tppms que la faible activité catalytique est due à la diffusion de l'hydrogène à l'interface alcène/eau [39]. *Dror* et *Manassen* postulèrent que la réaction dépend de la solubilité des alcènes dans la phase aqueuse et que l'utilisation d'un co-solvant favorise la réaction [39-42]. En effet en supprimant l'oxydation du ligand par l'eau et l'effet de transfert de masse on observe une loi de vitesse en accord avec les concentrations d'hydrogène et d'octène dans la phase aqueuse. *Delmas* et *Jenk* explorèrent l'influence de co-solvants et de l'hydrogène sur la solubilité des alcènes (octène) dans la phase aqueuse, en utilisant des modèles thermodynamiques pour prédire des équilibres liquide/liquide. Ces études ont démontré les effets modérés du co-solvant [43].

Il a également été observé que la dégradation des phosphines hydrosolubles (tppms et tppts) est à l'origine de la formation de particules colloïdales à partir de complexes de rhodium [30, 44-46]. Le rôle de ces particules, dispersées dans la phase aqueuse, dans l'activité catalytique reste encore incertain [44].

Le concept de la catalyse biphasique est simple mais, de manière générale, les activités catalytiques et les excès énantiomériques des réactions sont jusqu'à présent inférieurs comparativement à des résultats que l'on peut trouver à l'issue de catalyses en milieu homogène [47-56].

# CHAPITRE 1

<b>1 Complexes organométalliques hydrosolubles – connaissances actuelles</b>	<b>9</b>
1.1 Généralités	9
1.2 Complexes carbonyle métalliques	10
1.3 Complexes cyclopentadiényle-métalliques	12
1.4 Complexes arène-métalliques	14
1.4.1 Historique et synthèse	14
1.4.2 Réactivité dans l'eau	16

# 1 Complexes organométalliques hydrosolubles – connaissances actuelles

## 1.1 Généralités

L'utilisation de l'eau comme solvant polaire à la place d'un solvant organique peut changer le cours d'une réaction, aussi bien au niveau de la vitesse réactionnelle que de la sélectivité [57].

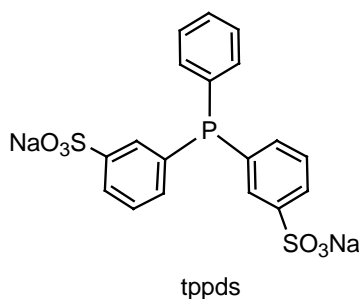
Dans le domaine des complexes organométalliques, la formation d'espèces ioniques est favorisée par le choix d'un milieu aqueux [2]. Plusieurs complexes avec des ligands aromatiques [8, 58] ou pentaméthylcyclopentadiényles [59, 60] sont accessibles. Un autre exemple se trouve dans la formation d'espèces carbonyles par réaction dans l'eau. En effet, dans la synthèse du cation  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_4]^{2+}$  à partir de  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_3]$ , le solvant favorise non seulement la formation de l'espèce ionique mais agit aussi comme oxydant [61].

Dans le domaine catalytique, la cinétique et la sélectivité des réactions sont influencées par l'introduction de milieux aqueux. Ainsi l'hydrogénation de substrats aromatiques dans l'acétonitrile par le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  est favorisée par l'ajout d'eau [62].

## 1.2 Complexes carbonyle métalliques

L'emploi de complexes carbonyle métalliques est principalement le fait de procédés industriels pour les réactions d'hydroformylation [63]. Le procédé Ruhrchemie/Rhône Poulenc fut le premier à utiliser un catalyseur hydrosoluble modifié par l'incorporation de ligands tppts [64].

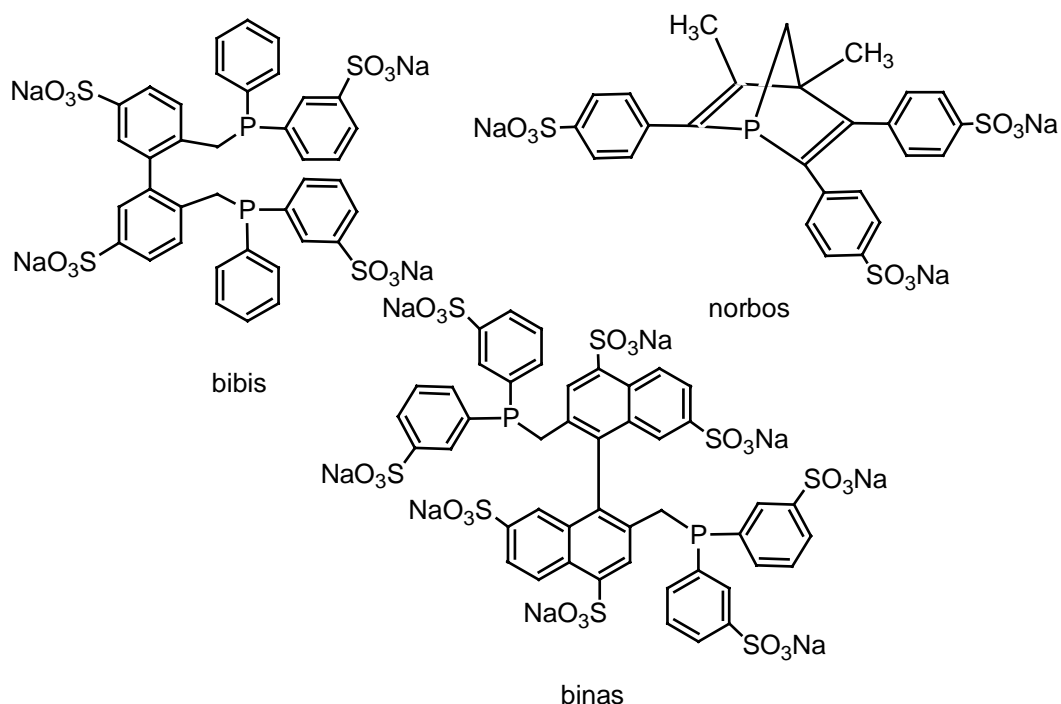
*Kuntz* le premier, suivant les recommandations de *Manassen* [23], développa le principe de catalyseurs hydrosolubles pour l'hydroformylation en prenant comme ligands la triphénylphosphine trisulfonate (tppts) [32, 65, 66]. Beaucoup de recherches furent entreprises sur les conditions opératoires pour améliorer les activités catalytiques [23, 32, 38, 65-71], et *Mortreux* montra le rôle déterminant du ligand tppts (Schéma 1) dans l'activité catalytique [67].



**Schéma 1**

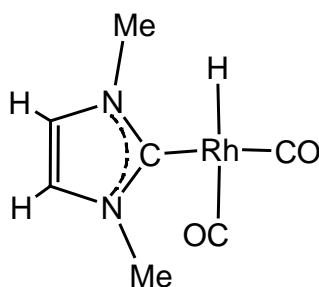
La tppts est le meilleur ligand pour modifier le complexe  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  actif en hydroformylation. *In situ*, trois des quatre ligands carbonyles sont substitués par la tppts pour donner le complexe hydrosoluble  $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3]_3$  [38, 72]. Dans la même famille, l'utilisation de la triphénylphosphine monosulfonate (tppms) et la triphénylphosphine disulfonate (tppts) permet de maîtriser le rapport entre les propriétés hydrophiles et hydrophobes des complexes organométalliques correspondants [17, 73].

*Herrmann* introduit d'autres ligands comme le bis[phényl-trisulfonatophénylphosphinométhyl]disulfonatobiphényle (bibis), le tris-sulfonatophénylphenyldiméthylphosphanorbonadiène (norbos) et le bis-disulfonatophénylphosphinométhyl-tétrasulfonatobinaphène (binas) (Schéma 2). L'utilisation de ces ligands peut améliorer l'activité catalytique et la sélectivité (rapport *i/n*) de l'hydroformylation [30, 74-79].



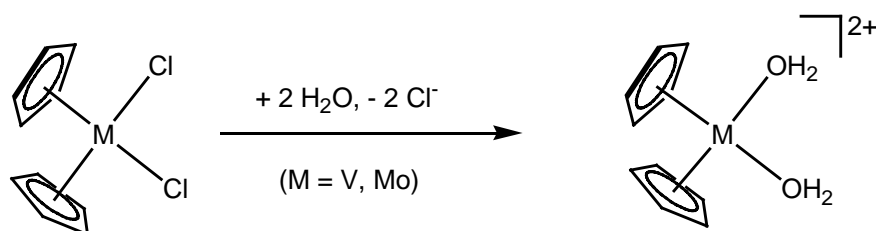
**Schéma 2**

Des complexes carbènes hydrosolubles furent introduits par *Herrmann* grâce aux ligands diaminocarbènes portant des substituants méthyles [80]. Dans les complexes du type  $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{CN}_2\text{Me}_2\text{C}_2\text{H}_2)$ , la liaison carbone-métal est extrêmement stable et résiste à des conditions thermiques poussées [81].

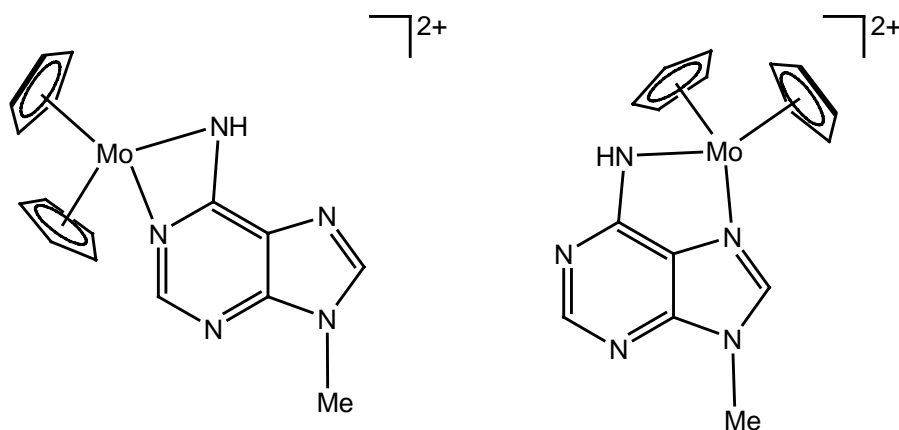


### 1.3 Complexes cyclopentadiényle-métalliques

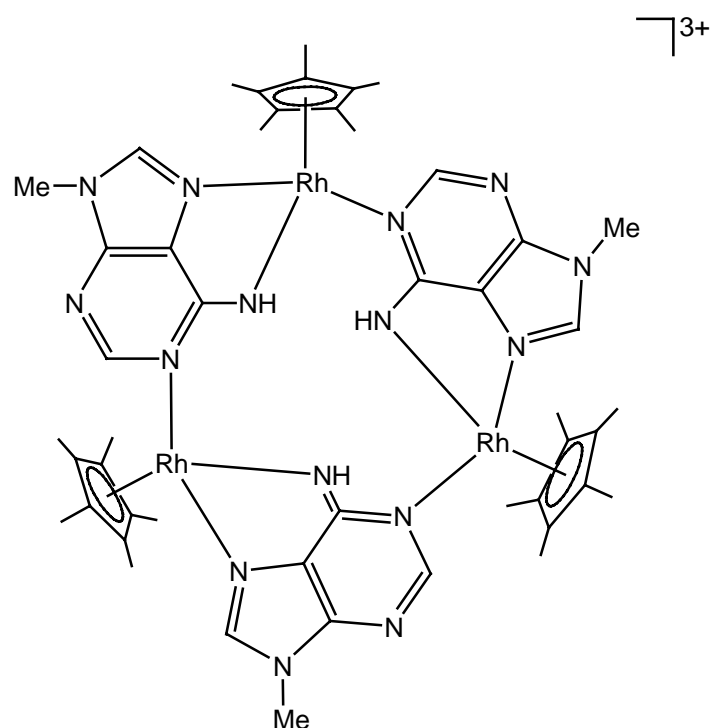
*Marks* observa l'évolution de complexes cyclopentadienyliques de vanadium et de molybdène en milieu aqueux. La substitution des ligands Cl par les molécules d'eau était totale au bout d'une période d'une heure et aboutissait à la formation de nouvelles espèces ioniques [82, 83].



Ces nouveaux fragments formés en solution aqueuse étaient susceptibles de déboucher sur de nouveaux complexes de coordination. En effet, en milieu aqueux, le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$  réagit avec des dérivés alkylés de bases de l'ADN comme la 9-méthyladénine ou la 1-méthylcytosine, pour donner des complexes organométalliques. Ainsi le départ de deux ligands Cl sous la forme de chlorure permet la coordination du substrat au centre métallique par les azotes. Dans le cas de la 9-méthyladénine, deux isomères sont isolables du milieu réactionnel.



Plus généralement, les complexes métallocènes du type  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{Nb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) montrent une affinité en présence de bases de l'ADN qui leur confie une activité antitumorale comparable au cisplatine [84]. *Fish* étudia le comportement des fragments  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  en présence des bases de l'ADN. Il étudia également l'évolution de ces fragments en fonction du pH de la solution aqueuse. Dans un domaine de pH allant de 2 à 14, les espèces  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{2+}$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$  sont isolées avec un pH croissant [85].

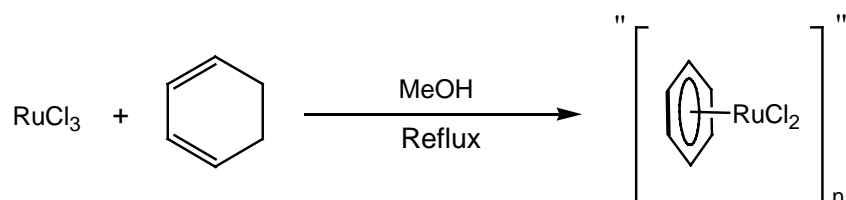


Avec des bases alkylées de l'ADN comme la 9-méthyladénine, apparaissent dans la solution aqueuse des macrocycles. L'analyse structurale de ces trimères laisse entrevoir une coordination du ligand par l'azote 1 sur un premier centre métallique et une coordination par les azotes 6 et 7 avec un second centre métallique.

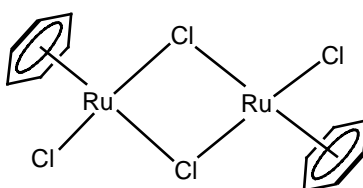
## 1.4 Complexes arène-métalliques

### 1.4.1 Historique et synthèse

En 1967, *Winklaus* et *Singer* reportèrent la synthèse d'un complexe benzène-ruthénium diamagnétique, de couleur brune, obtenu sous la forme d'un polymère insoluble et de formule empirique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_n$ . La synthèse de ce complexe consiste en une réaction de reflux dans l'éthanol du cyclohexa-1,3-diène en présence de chlorure de ruthénium(III) hydraté [86].

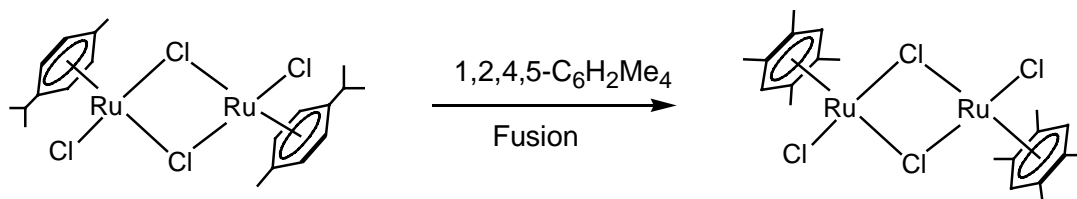


Des études ultérieures par *Baird* [5] et *Bennett* [87] révélèrent une structure du type dimère  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  : deux ligands chlorure en pont reliant deux unités  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}$ . Dans cette structure, le ligand benzène donneur à six électrons, est coordonné de façon  $\eta^6$  au centre métallique.

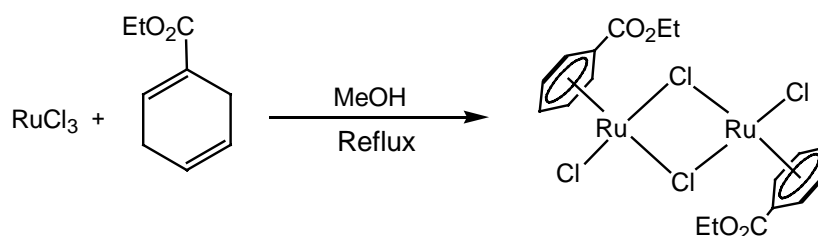


Une série de complexes arène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-L})\text{RuX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ,  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$ ,  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2$  ou  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ) a été synthétisée par chauffage à reflux d'une solution éthanolique de trichlorure de ruthénium(III) hydraté en présence du cyclohexa-1,3-diène correspondant [5]. Dans le cas de ligands qui présentent un plus haut degré d'alkylation comme le  $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$  ou l'hexaméthylbenzène, la voie de synthèse directe ne peut être employée. Il est nécessaire dans un premier temps de préparer le complexe

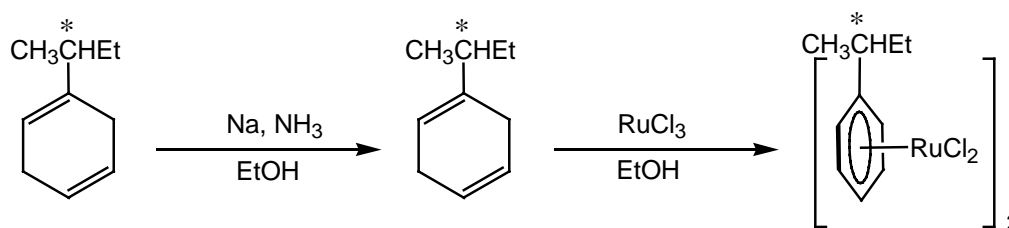
$[(p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$  ( $p\text{-cymène}$  = 1-isopropyl-4-méthylbenzène) puis de procéder à la substitution du ligand voulu [88].



L'utilisation de diènes tels que l'éthyl-1,4-cyclohexadiène-3-carboxylate permet d'accéder à des complexes dont le ligand arène est fonctionnalisé [89].



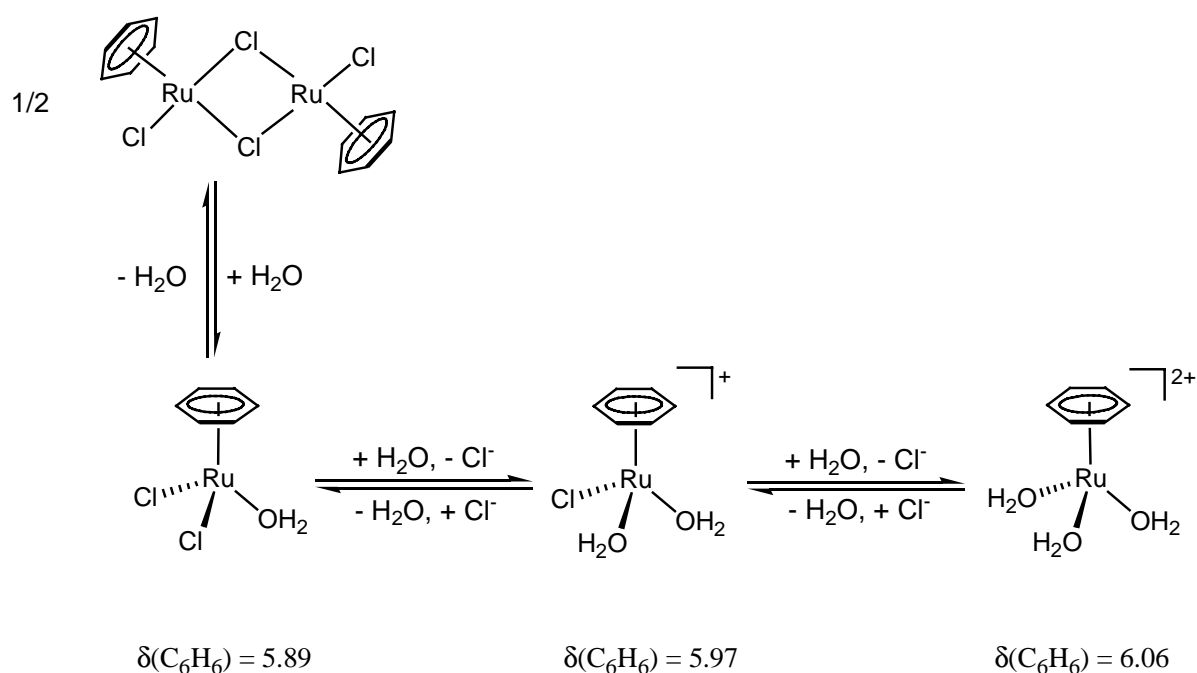
La synthèse de complexes arène-ruthénium(II) chiraux peut être envisagée. En 1994, *Bennett* décrit la synthèse de complexes du type  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHMeR})\text{RuCl}_2]_2$  [90]. Dans le cas où R correspond au groupement éthyle, le complexe est préparé directement à partir du diène 1-(2-butyl)-1,4-cyclohexadiène.



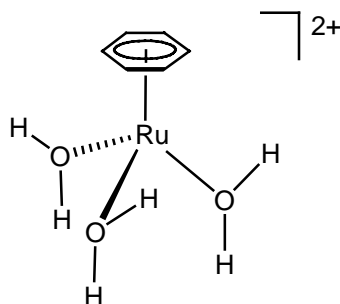
Lorsque R correspond à un groupement tertio-butyle, il est nécessaire d'employer comme produit intermédiaire  $[(\eta^6\text{-naphtalène})(\eta^4\text{-COD})\text{Ru}]$  (COD = 1,5 cyclooctadiène) en présence de 2,2-diméthyl-3-phénylbutane.

### 1.4.2 Réactivité dans l'eau

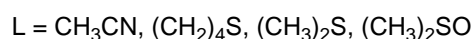
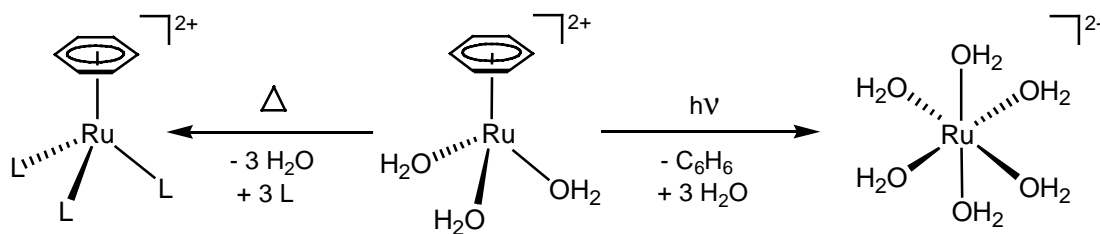
L'un des aspects intéressants de la chimie des complexes arène-ruthénium est leur comportement en solution aqueuse. Le complexe benzène-ruthénium  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$  subit une hydrolyse et donne naissance à un mélange d'espèces mononucléaires  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{-}_n\text{Cl}_n]^{(2-n)+}$  en équilibre [7].



Seul le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  est isolable sous la forme de sel après précipitation de la totalité des chlorures par  $\text{Ag}^+$ . La structure du cation triaqua(benzène)ruthénium(II) fut obtenue par *Ludi* en 1988 par analyse radiocristallographique du sel de sulfate [6]. De symétrie  $\text{C}_3$ , elle peut être comparée à un tabouret de piano en raison de la disposition des molécules d'eau par rapport au ligand benzène.

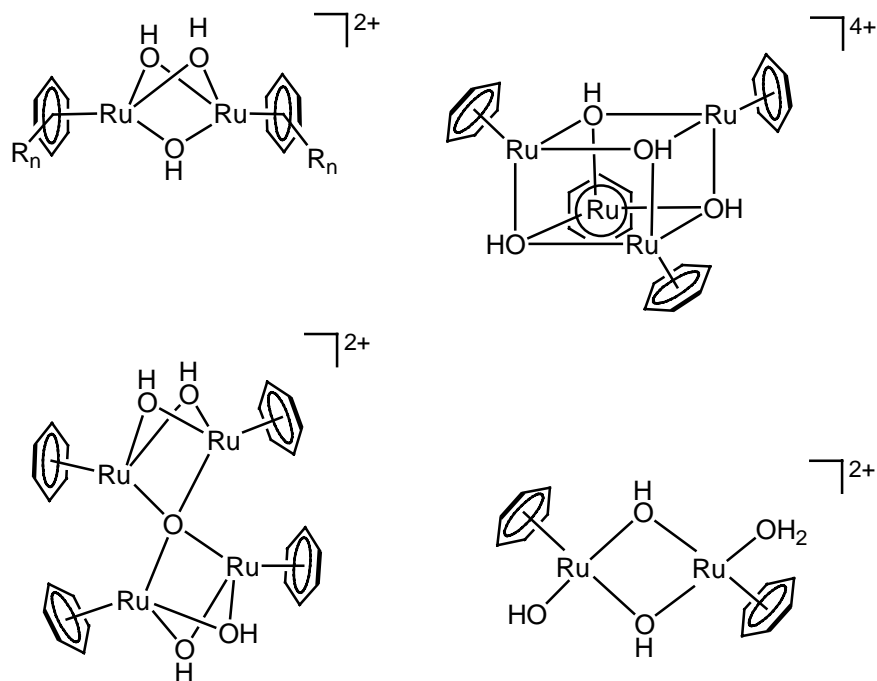


Pour le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , les ligands  $\text{H}_2\text{O}$  se comportent comme des acides: le  $\text{pK}_a$  pour la première réaction de déprotonation a été estimé à 3.5(1). L'évolution de la sphère de coordination a été observée sous différentes conditions. Il a été noté d'une part la substitution des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  en présence de solvants appropriés sous des températures modérées (25 à 50°C) ainsi que la substitution du ligand aromatique par des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  sous irradiation avec de la lumière ultraviolette [6, 91, 92].



Ces complexes du type  $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (Arène =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ) peuvent donner des réactions d'agrégation en milieu basique. Avec des ligands aromatiques stériquement encombrants, il se forme des complexes du type  $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$  [93, 94]. En solution aqueuse, la réaction de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ , en présence de carbonate de sodium avec un rapport molaire de 1:2, mène à un complexe tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-OH})_4]^{4+}$  de structure cubique présentant alternativement à ses sommets un atome de ruthénium et un atome d'oxygène [95, 96]. En présence d'un excès d'hydroxyde de sodium, la réaction de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  aboutit au complexe  $[(\eta^6\text{-$

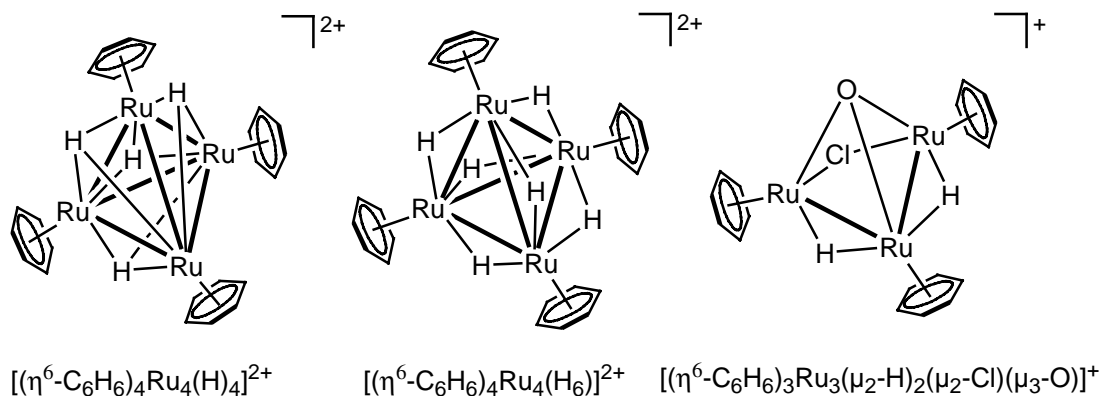
$C_6H_6)_4Ru_4(\mu_2-OH)_4(\mu_4-O)]^{2+}$  qui peut se décrire part deux unités  $[(\eta^6-C_6H_6)_2Ru_2(\mu_2-OH)_2]$  reliées par un atome d'oxygène coordonné aux quatre centres métalliques [94]. Un autre complexe isolé de cette solution était formulé comme  $[(\eta^6-C_6H_6)_2Ru_2(H_2O)(OH)(\mu_2-OH)_2]^+$  [93].



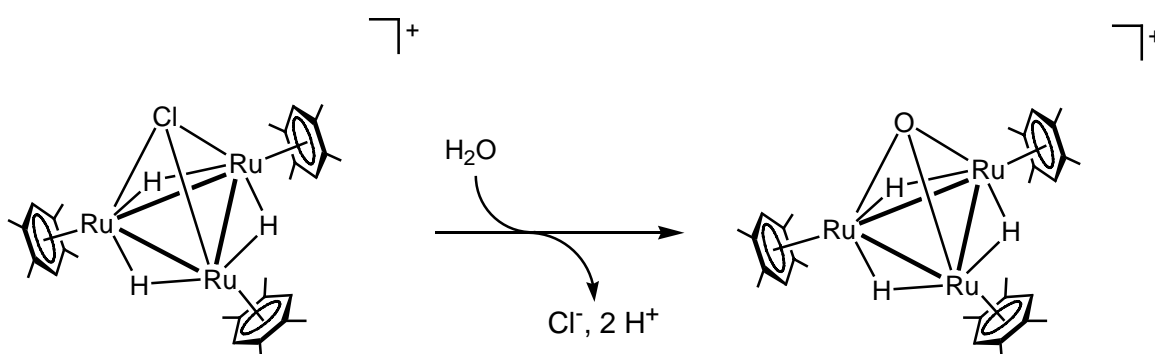
En milieu aqueux, en présence d'hydrogène et d'un acide carboxylique, le complexe  $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$  aboutit à la formation d'espèces du type  $[(\eta^6-C_6H_6)_2Ru_2(\mu_2-H)(\mu_2-OH)(\mu_2-\eta^1, \eta^1-O_2CR)]^+$  [21]. De même, avec un mélange de complexe de ruthénium  $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$  et de rhodium  $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(H_2O)_3]^{2+}$ , le complexe  $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(\mu_2-H)_2\{\mu_2-\eta^1, \eta^1-(S)-O_2CCH(OH)C_6H_5\}Rh(\eta^5-C_5Me_5)]^+$  est synthétisé [60].

Le comportement des fragments  $(\eta^6\text{-arène})\text{-ruthénium}$  vis-à-vis de l'hydrogène, en solution aqueuse fut étudié par *Meister* et *Süss-Fink* [8]. En fonction de la pression du gaz et du degré de substitution du ligand aromatique utilisé, apparaissent différents cations. Sous faible pression d'hydrogène (1.5 atm), à température ambiante, le précurseur  $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$  en milieu aqueux permet d'accéder d'une part, en présence de  $NaClO_4$  au cation  $[(\eta^6-C_6H_6)_3Ru_3(\mu_2-Cl)(\mu_2-H)_2(\mu_3-O)]^+$ , et d'autre part à l'agrégat  $[(\eta^6-C_6H_6)_4Ru_4(H)_4]^{2+}$  en présence

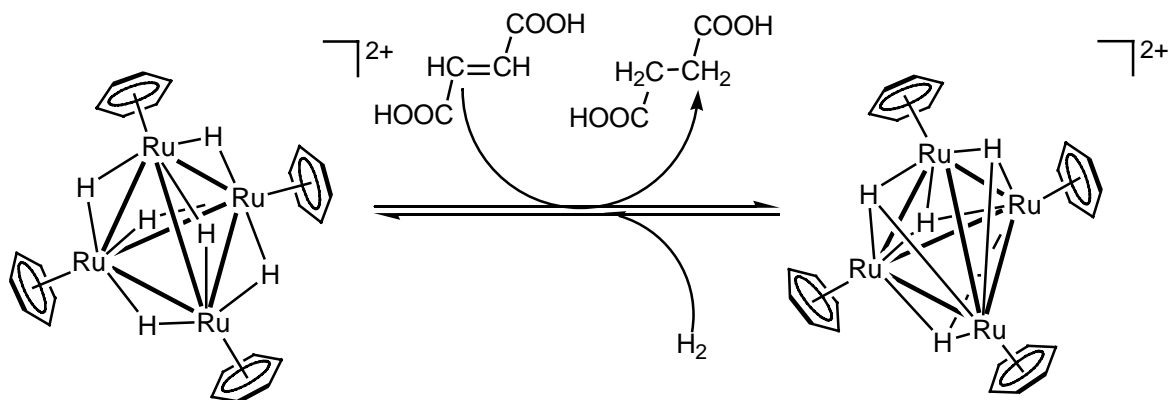
de  $\text{NaBF}_4$ . Sous des conditions plus forcées en milieu aqueux (60 atmosphères d'hydrogène, 60 °C), le précurseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  donne le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\text{H})_6]^{2+}$  [8] qui s'est avéré, à l'état solide, comme complexe de dihydrogène [97].



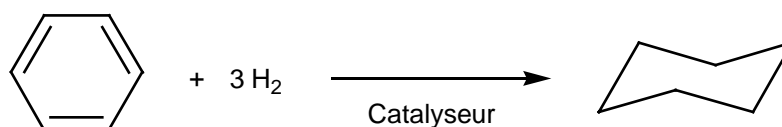
De manière analogue, le précurseur  $[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$  en milieu aqueux permet d'accéder aux complexes  $[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\text{H})_4]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\text{H})_6]^{2+}$ . Avec le tétraméthylbenzène comme ligand, le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})]^+$  est isolé en milieu aqueux. Dans l'eau chaude (50 °C), la substitution du ligand Cl par un atome d'oxygène provenant de la double déprotonation d'une molécule d'eau est effective, pour donner l'espèce  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ .



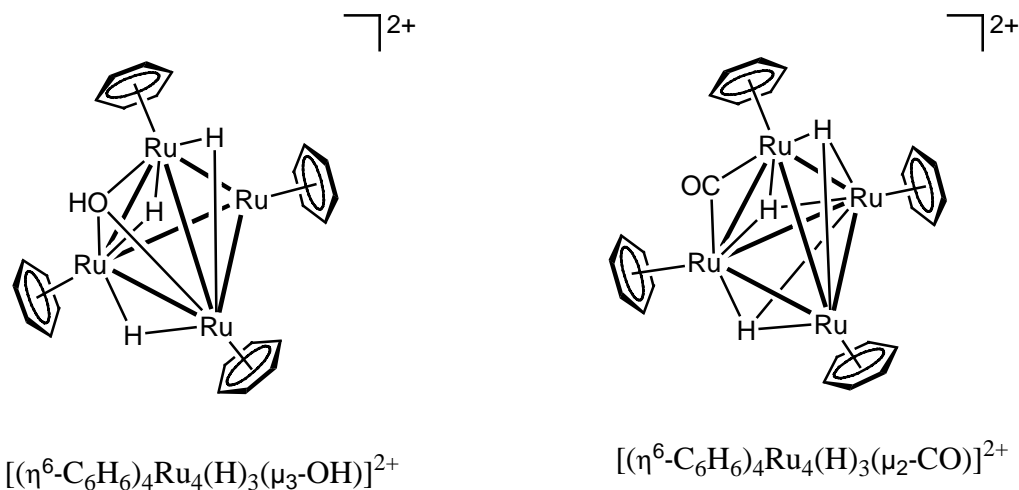
Ces espèces permettent l'hydrogénation des doubles liaisons oléfines. En solution aqueuse, à 50 °C et sous pression d'hydrogène (50 atmosphères). L'acide fumarique est hydrogéné en acide succinique en présence de quantités catalytiques de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\text{H})_4]^{2+}$  [8].



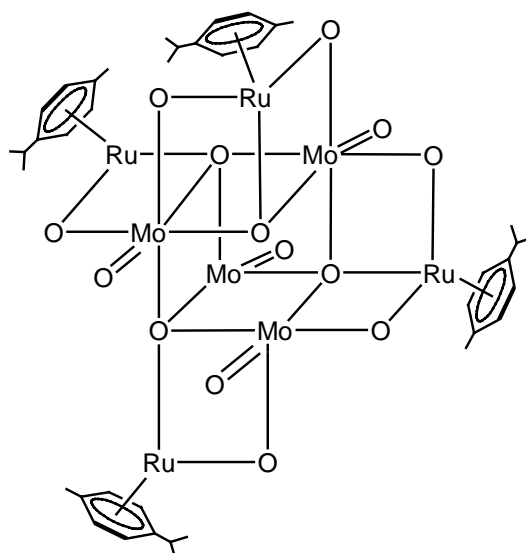
*Plasseraud* et *Süss-Fink* étudièrent l'hydrogénation de dérivés du benzène en présence des complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})]^+$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\text{H})_4]^{2+}$  en milieu aqueux [9].



Le cluster tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\text{H})_4]^{2+}$  déficient en électron est susceptible de donner des réactions d'hydrolyse pour former le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\text{H})_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$ . En milieu aqueux, il est également candidat à une réaction de carbonylation en présence de monoxyde de carbone pour donner l'espèce  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\text{H})_3(\mu_2\text{-CO})]^{2+}$  [98].

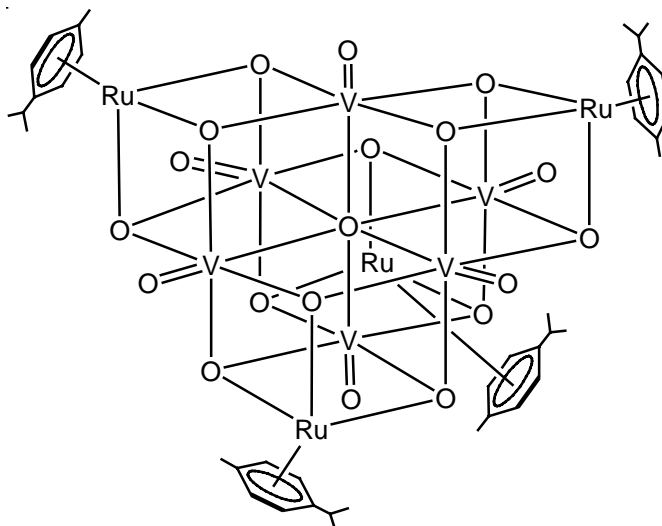


*Plasseraud* et *Süss-Fink* étudièrent la réactivité des complexes arène-ruthénium vis-à-vis d'oxoanions. Le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$  réagit dans l'eau avec du molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  pour former un agrégat organoruthénium oxomolybdène  $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$  [99]. L'analyse radiocristallographique révèle que le complexe est formé d'un squelette de type  $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  qui peut être décrit comme un cube central avec quatre ramifications  $\text{ORuO}$ .

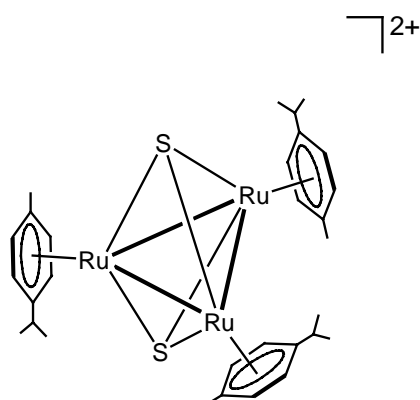


Toujours en solution aqueuse, à température ambiante, le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$  réagit avec le vanadate de sodium  $\text{NaVO}_3$  pour former un agrégat

organoruthénium oxovanadium  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$  [100]. La structure a révélé un squelette du type  $\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$  comme quatre cubes dont le centre est occupé par un atome d'oxygène  $\eta^6$ .



*Rheingold* montra que le complexe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$  en solution aqueuse réagit avec du sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  pour former le cluster trinocléaire  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  [101]. La structure est du type bipyramide trigonale: La base de l'édifice est constituée par un triangle de trois atomes de ruthénium,  $\text{Ru}_3$  ; les deux atomes de soufre, de type  $\mu^3$ , se situant aux sommets de la bipyramide.



## CHAPITRE 2

<b>2 Chimie du cation trinuélaire <math>[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+</math></b>	<b>23</b>
2.1 Synthèse et caractérisation	24
2.2 Analyse radiocristallographique	25
2.3 Protonation	28
2.4 Hydrolyse et alcoolysé	30
2.5 Réaction d'agrégation	32
2.6 Potentiel catalytique	35
2.6.1 Hydrogénation du benzène	37
2.6.2 Hydrogénation de dérivés alkylés du benzène	38
2.6.3 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés du benzène	41
2.6.4 Hydrogénation du dioxyde de carbone	42
2.6.4.1 Introduction	42
2.6.4.2 Aspects thermodynamiques de l'hydrogénation du CO <sub>2</sub>	44
2.6.4.3 Essais de catalyse dans des conditions classiques	45
2.6.4.4 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> sous conditions supercritiques	46
2.6.4.5 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> en solution aqueuse	47
2.5.4.5 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> en présence du complexe <b>1</b>	48

## 2 Chimie du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$

Beaucoup de complexes de métaux de transition ont été synthétisés de manière non systématique en prenant des fragments que l'on agrège sous activation thermique ou photochimique au contraire d'une approche plus rationnelle de la synthèse de complexes ciblés avec des nucléarités prédéfinies [102]. Ce but peut-être atteint avec des fragments mono- ou dinucléaires comme espèces réactives. En effet, la réaction du complexe dinucléaire  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  avec le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$  donne le cluster  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WCo}_2(\text{CO})_8\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$  coiffé par le groupe  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$  [103].

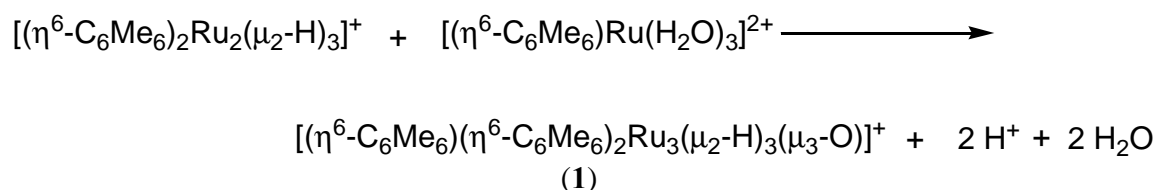
Il a été montré que les fragments arène-ruthénium s'agrègent en milieu aqueux sous pression d'hydrogène pour donner des clusters tri- ou tétranucléaires [8]. La nucléarité des produits formés dépend de l'encombrement stérique des ligands arènes utilisés. Dans le cas de ligands non substitués ou disubstitués, les clusters tétranucléaires  $[(\eta^6\text{-arène})_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-arène})_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  (arène = benzène, *para*-cymène) sont obtenus. Dans le cas du ligand 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, les clusters trinucéaires  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  sont formés. En utilisant des ligands stériquement encombrants comme l'hexaméthylbenzène, des espèces dinucléaires comme  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  sont accessibles sans pouvoir atteindre des complexes tri- ou tétranucléaires [11,104].

Parallèlement, dans le domaine de la catalyse, les essais entrepris par *Plasseraud et Süss-Fink* montrèrent que le complexe trinucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})]^+$  formé à partir du précurseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  en solution aqueuse dans des conditions catalytiques, présentait une très bonne activité catalytique pour l'hydrogénation des substrats aromatiques mais, en temps qu'intermédiaire instable, subissait un réarrangement pour aboutir

à l'espèce tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  dont l'activité catalytique est plus faible. Dès lors, l'utilisation de ligands arènes stériquement encombrants devenait une voie intéressante: *Jancke et Süss-Fink* synthétisèrent le complexe trinucéaire stable  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  [11].

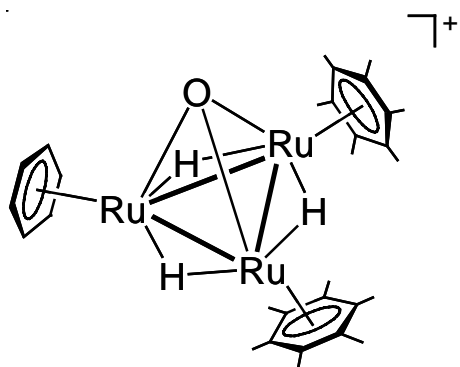
## 2.1 Synthèse et caractérisation

En milieu aqueux, la réaction du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  avec l'espèce  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  forme le cluster trinucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) (Equation 1).

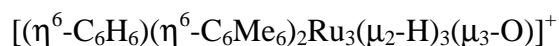


### Equation 1

Dans ce complexe, le squelette métallique est coiffé par un atome d'oxygène provenant de l'eau. Pour cette réaction, le bis(benzène)-tétrachlorodiruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$  peut être employé directement car en solution aqueuse, il s'hydrolyse pour donner le complexe triaqua(benzène)ruthénium(II)  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  [7]. Le bis(benzène)-tétrachlorodiruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$  est utilisé en excès pour cette réaction qui se déroule à 50 °C pendant trois jours dans une solution neutre (pH 6 - 7). Le cation **1** est isolé par précipitation en ajoutant à la solution aqueuse un large excès de sel de tétrafluoroborate de sodium.



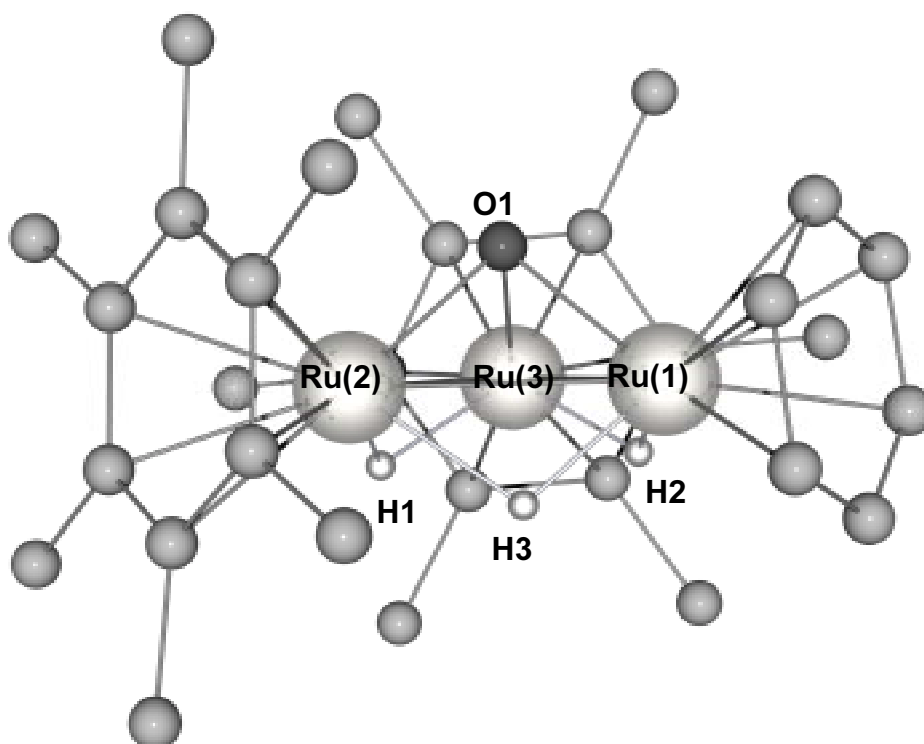
**Schéma 1:** Structure du complexe



Le complexe **1** a été caractérisé par RMN du proton, par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie de masse, par microanalyse et par détermination structurale par diffraction des rayons X d'un monocristal de sel de tétrafluoroborate. Dans le spectre du proton réalisé dans l'acétone (sel de tétrafluoroborate), nous observons un singulet qui correspond au signal du ligand benzène et un autre singulet pour les deux ligands hexaméthylbenzène. Les signaux hydrures apparaissent comme un doublet et un triplet dans la région des champs forts. Les trois ligands hydrures ne sont pas fluxionnels à température ambiante comme le montrent les deux signaux bien résolus du spectre proton. Ceci est en accord avec les données spectroscopiques obtenues avec le complexe isoélectronique  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  [60, 105]. Enfin, la présence du ligand oxo et de la charge sont révélées par le spectre de masse (électrospray, pic centré à  $m/z$  726 en accord avec les calculs théoriques) et par la microanalyse du sel de tétrafluoroborate.

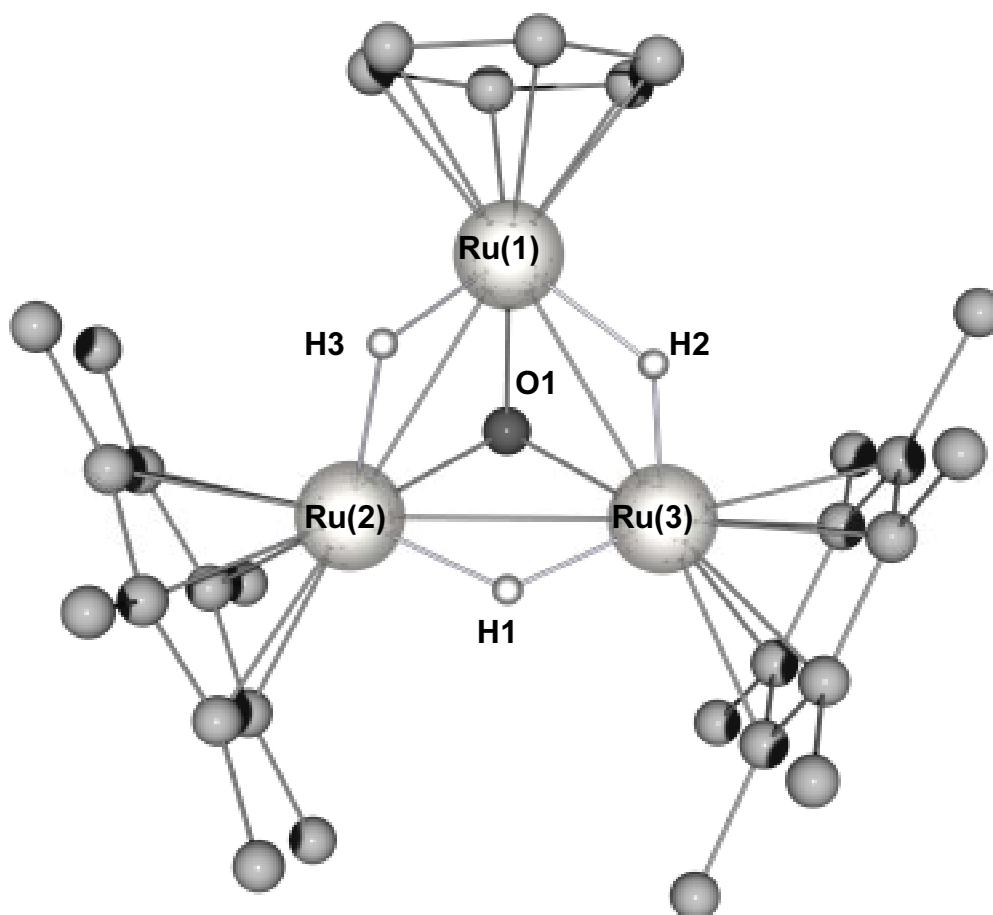
## 2.2 Analyse radiocristallographique

Des monocristaux de couleur rouge-orange ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'acétone pour l'analyse structurale par diffraction des rayons X. Dans la maille élémentaire, l'anion  $\text{BF}_4^-$  est désordonné avec un facteur d'occupation de 0.5 pour tous les atomes de fluors (Figure 1).



**Figure 1:** Structure du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (1)

(vue latérale et vue de dessous, les atomes d'hydrogène et l'anion ont été omis pour plus de clarté)



L'analyse radiocristallographique du cation **1** confirme que la structure constituée de trois atomes de ruthénium liés entre eux par liaisons métal-métal, forme un triangle presque équilatéral. En effet, en raison de la différence entre les ligands, le squelette métallique forme une structure asymétrique. La distance entre les deux atomes de ruthénium coordonnés à un ligand hexaméthylbenzène [Ru(1)-Ru(2): 2.7992(6) Å] est un légèrement plus longue que celles entre deux atomes de ruthénium coordonnés à des aromatiques différents [Ru(1)-Ru(3): 2.7450(6) Å, Ru(2)-Ru(3): 2.7442(6) Å]. La conséquence géométrique de cette différence est que l'angle qui est centré sur l'atome de ruthénium coordonné au benzène [Ru(1)-Ru(3)-Ru(2): 61.332(16)°] est très légèrement plus important que les deux autres angles centrés sur les atomes de ruthénium coordonnés au ligands hexaméthylbenzène [59.353(16)° et 59.325(17)°].

**Tableau 1**

Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour le cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**)

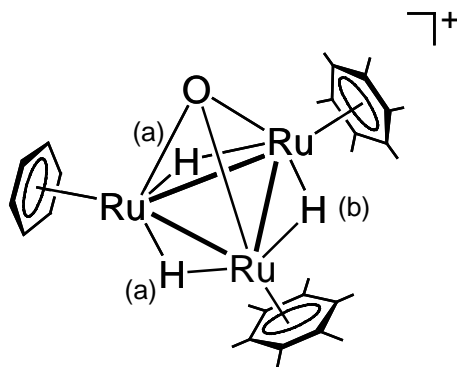
<i>Distances interatomiques</i>		Ru(2)-H(2)	1.56(8)
		Ru(3)-H(2)	1.76(7)
Ru(1)-Ru(2)	2.7992(6)	Ru(3)-H(3)	1.71(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7442(6)	<i>Angles de liaisons</i>	
Ru(1)-Ru(3)	2.7450(6)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.353(16)
Ru(1)-O(1)	1.999(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.322(16)
Ru(2)-O(1)	2.003(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.325(17)
Ru(3)-O(1)	2.008(3)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	88.78(12)
Ru(1)-H(1)	1.71(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	86.49(12)
Ru(1)-H(3)	1.88(6)	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	86.36(12)
Ru(2)-H(1)	1.69(4)		

Les trois liaisons ruthénium-oxygène étant équivalentes (près de 2.00 Å), les trois atomes de ruthénium sont coiffés par un ligand  $\mu_3$ -oxo symétriquement coordonné au squelette métallique (Tableau 1). Deux analogues du complexe **1** ont été décrits comme étant le complexe pentaméthylcyclopentadienyl-rhodium  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  [60, 105] et le cluster tétraméthylbenzène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  [8]. Le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) est le premier de la série qui comporte deux types de ligands.

A proximité du ligand oxo, l'analyse radiocristallographique révèle la présence d'une molécule d'eau avec une distance oxygène-oxygène de 2.853(1) Å. Cette molécule d'eau est liée par liaison hydrogène avec le ligand  $\mu_3$ -oxo et ne peut pas être enlevée du cristal par évaporation prolongée sous vide poussé. Le cation isoélectronique  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  [60, 105] cristallise également avec une molécule d'eau liée au ligand oxo pendant que l'analogue tris(1,2,4,5-tétraméthylbenzène)  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  cristallise avec deux molécules d'eau dans la maille élémentaire [8].

### 2.3 Protonation

La protonation du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) avec  $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$  a été étudiée en RMN du proton. Dans l'acétone- $d_6$ , deux états successifs de protonation peuvent être distingués: le premier état de protonation est distingué avec un pH compris entre 4 et 2, le second état pour un pH de 1 à 0 (Tableau 2).



**Schéma 2:** Attribution des hydrures dans le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**)

## Tableau 2

Données en RMN du proton du complexe **1** (sel de  $\text{BF}_4$ ) dans l'acétone- $d_6$

pH <sup>a</sup>	$\text{C}_6\text{H}_6$ (s, 6H)	$\text{C}_6\text{Me}_6$ (s, 36H)	H(a) (d, 2H) <sup>c</sup>	H(b) (t, 1H) <sup>c</sup>
3-10 <sup>a</sup>	5.70	2.30	-19.08	-19.94
2 <sup>a</sup>	5.88	2.38	-18.19	-18.92
0 <sup>b</sup>	6.09	2.43	-17.61	-18.19

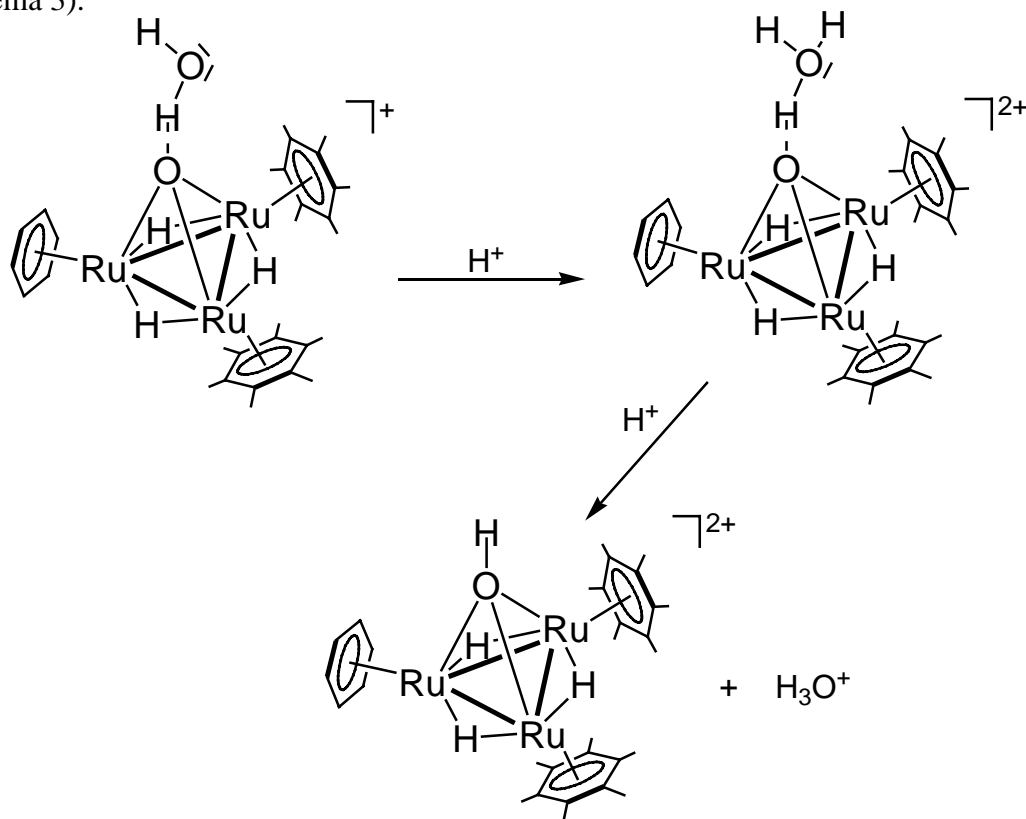
<sup>a</sup> Valeur du pH de la solution aqueuse utilisée pour laver le sel de  $\text{BF}_4$  de **1** (pH contrôlé par l'utilisation de NaOH ou  $\text{HBF}_4$ );

<sup>b</sup> Addition de  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  à la solution d'acétone- $d_6$  ;

<sup>c</sup>  $J = 3.7 \text{ Hz}$

Il peut être déduit du fait que les quatre signaux  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), (\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6), \text{H(a)}, \text{H(b)}]$  ne changent pas au cours de la protonation que cette dernière n'a pas lieu sur le squelette métallique ou sur les ligands arènes. Le dernier site possible pour la protonation est le ligand  $\mu_3\text{-oxo}$  qui se comporte comme un ligand à 4 électrons avec une paire d'électrons libres. Ceci peut expliquer le premier état de protonation mais pas le second. Pour représenter les deux états de protonation observés, nous devons considérer la molécule d'eau liée par liaison hydrogène au ligand  $\mu_3\text{-oxo}$  dans le complexe **1**, trouvée par radiocristallographie.

Nous supposons que, dans le premier état de protonation, la molécule d'eau est protonée pour donner un ion hydronium lié par liaison hydrogène au ligand oxo. Dans le deuxième état de protonation, un proton peut attaquer l'ion hydronium avec un clivage d'une liaison oxygène-hydrogène de l'ion hydronium qui laisse un ligand  $\mu_3$ -hydroxo sur le complexe **2** (Schéma 3).

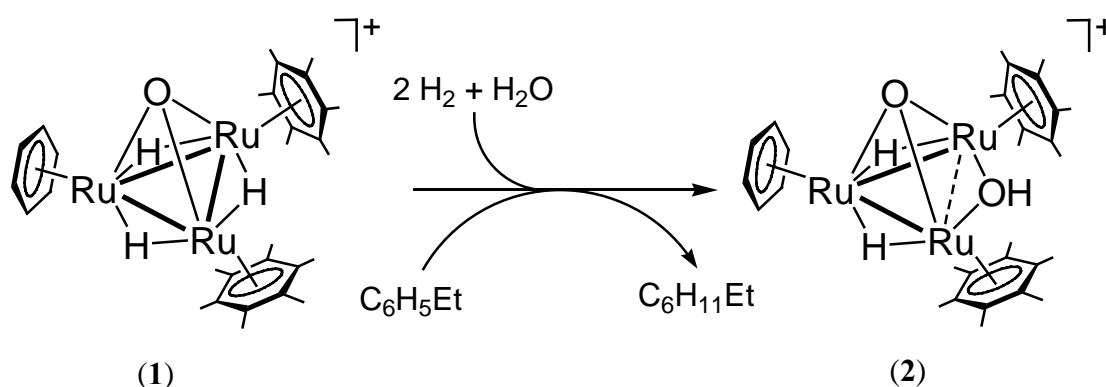


**Schéma 3:** Les deux états de protonation possibles pour le complexe **1**

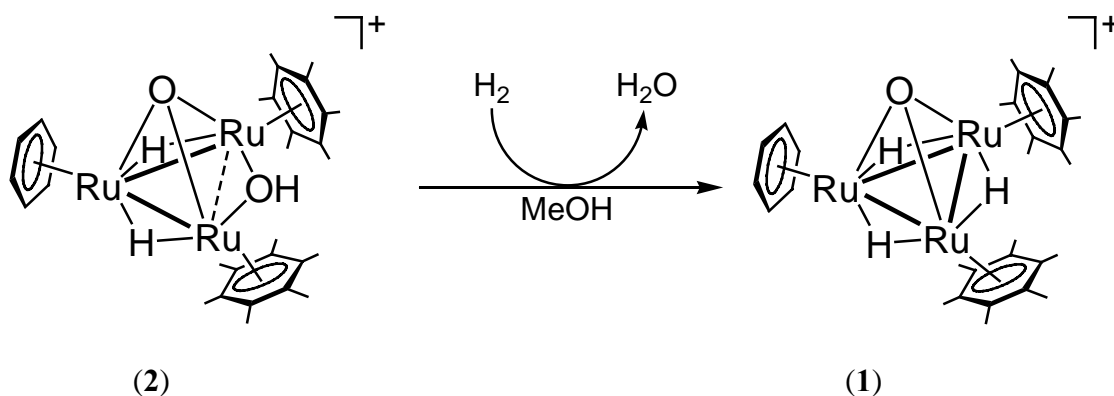
## 2.4 Hydrolyse et alcoolise

L'étude de l'hydrogénation de l'éthylbenzène par le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) sous conditions biphasiques (110 °C, 60 bar) a montré une activité catalytique surprenante. En effet, près de 850 cycles catalytiques sont réalisés en 15 minutes alors que, dans les mêmes conditions catalytiques, l'hydrogénation du benzène, du

toluène ou du *n*- et *i*-propylbenzène requiert plus d'une heure. Le cas de l'hydrogénation de l'éthylbenzène a été étudié plus en détails afin d'isoler les espèces formées en milieu aqueux.



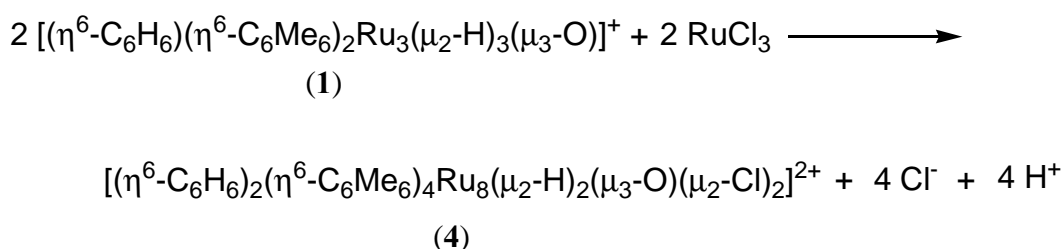
Comme dans le cas du complexe trinucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})]^+$  qui subit un réarrangement dans des conditions catalytiques pour former l'espèce tétranucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ , le complexe 1 se transforme au cours de la catalyse. Il est converti à température ambiante, sous conditions catalytiques (60 bar  $\text{H}_2$ ), en une espèce plus active  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (2) [106]. Il est possible de retrouver le complexe de départ à partir du complexe 2 en l'absence de substrat.



En effet, le processus est réversible sous conditions catalytiques (60 bar  $\text{H}_2$ ) à 60 °C dans le méthanol pour aboutir à l'espèce de départ  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (1) avec une espèce très minoritaire, détectable par spectroscopie RMN et par masse (756 m/z) qui peut être attribué au complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OMe})(\mu_3\text{-O})]^+$ .

## 2.5 Réaction d'agrégation

Comme nous l'avons déjà vu, contrairement au cas de synthèses non systématiques où des fragments étaient agrégés sous activation thermique ou photochimique, dans le cas du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) la nucléarité du complexe ciblé était prédéfinie en utilisant le cation dinucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  avec le complexe mononucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . En partant de l'entité trinucléaire **1**, il est possible d'atteindre un complexe de nucléarité supérieure par réaction avec du chlorure de ruthénium(III). En effet, la réaction de **1** avec le sel de  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , en milieu aqueux, donne un complexe octanucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (**4**) qui se compose de deux unités tétranucléaires qui sont reliées entre elles par deux ponts chlorures [107]. Ce complexe peut être isolé sous la forme de sel de tétrafluoroborate (Equation 2).

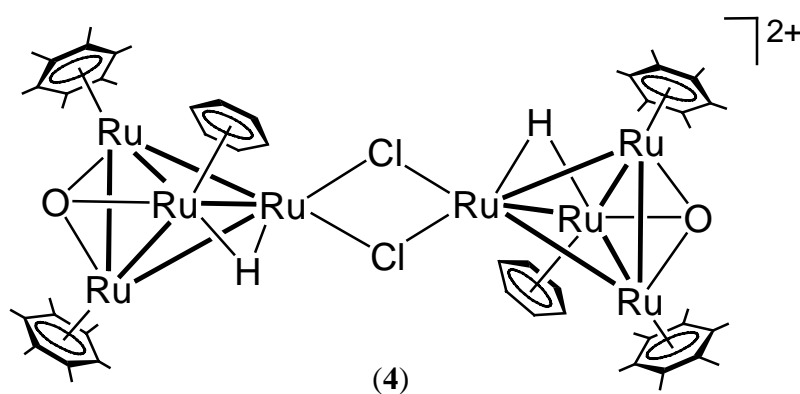


### Equation 2

Les données spectroscopiques et analytiques du complexe **4** (sel de tétrafluoroborate) corroborent la formule  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$ . Le spectre infrarouge présente deux bandes dans la région  $2900\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ , assignées aux vibrations d'étirement des liaisons C-H (aromatique et aliphatique) des ligands arènes; une bande large entre  $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de molécules d'eau dans le cristal. Dans le spectre RMN du proton (acetone- $d_6$ ), le dication **4** donne lieu à un singulet pour les deux ligands benzène équivalents et un singulet pour les quatre ligands hexaméthylbenzène équivalents; les

deux hydrures équivalents apparaissent dans la région des champs forts. Dans le spectre de masse en électrospray, un pic est observé à  $m/z$  860 (calculé pour  $^{102}\text{Ru}$ : 860) correspondant au pic attendu pour une distribution isotopique dans une structure en  $\text{Ru}_8$ .

La structure du complexe **4** a été confirmée par une analyse par diffraction des rayons X sur un monocristal de sel de tétrafluoroborate. Le cluster **4** a un squelette métallique octanucléaire dans lequel deux sous-clusters  $\text{Ru}_4$  sont reliés entre eux par deux ponts chlorures. Dans un sous-cluster  $\text{Ru}_4$ , les quatre atomes de ruthénium forment un tétraèdre ayant une de ses faces triangulaires coiffée par un ligand  $\mu_3$ -oxo (Schéma 4).



**Schéma 4:** Structure du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (**4**)

L'atome de ruthénium opposé à la coiffe oxo est coordonné à deux ponts chlorures pendant que les trois autres atomes de ruthénium, formant un plan triangulaire perpendiculaire au plan de symétrie du complexe, sont coordonnés aux ligands arènes. En raison de la différences des ligands, ces plans  $\text{Ru}_3$  forment des triangles isocèles. La distance entre deux atomes de ruthénium coordonnés aux ligands hexaméthylbenzène [ $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(2c)$ ,  $\text{Ru}(2a)\text{-Ru}(2b)$ : 2.8365(14) Å] est légèrement plus longue que les distances entre les atomes de ruthénium coordonnés à deux ligands arènes différents [ $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ ,  $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2c)$ ,  $\text{Ru}(1a)\text{-}$

Ru(2a), Ru(1a)-Ru(2b): 2.7723(12) Å]. Par conséquent, les angles de liaisons Ru(2)-Ru(1)-Ru(2c) et Ru(2a)-Ru(1a)-Ru(2b) [61.54(4)°] sont plus ouverts que ceux centrés sur les autres atomes de ruthénium [59.230(19)°] dans le plan triangulaire.

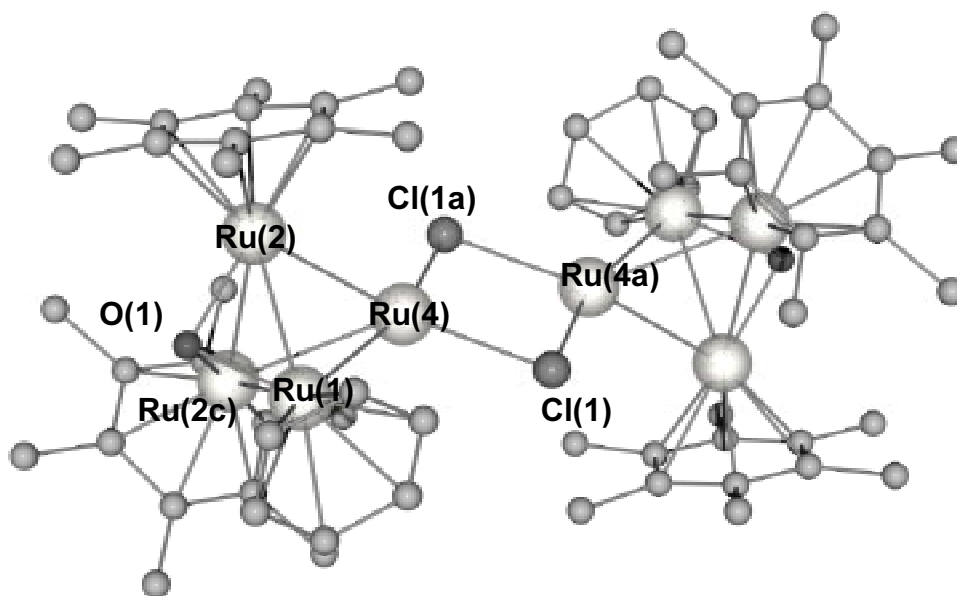
### Tableau 3

Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour le cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (4)

<i>Distances interatomiques</i>		<i>Angles de liaisons</i>	
Ru(1)-Ru(2)	2.7723(15)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	46.47(18)
Ru(1)-Ru(2c)	2.7723(12)	O(1)-Ru(2)-Ru(1)	46.5(2)
Ru(1)-Ru(4)	3.0372(16)	O(1)-Ru(2)-Ru(2c)	45.20(17)
Ru(2)-Ru(2c)	2.8365(14)	O(1)-Ru(1)-Ru(4)	92.2(3)
Ru(2)-Ru(4)	2.9527(12)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(2c)	59.230(19)
Ru(1)-O(1)	2.015(8)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(2c)	61.54(4)
Ru(2)-O(1)	2.013(6)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	60.89(3)
Ru(2c)-O(1)	2.013(6)	Ru(2c)-Ru(4)-Ru(1)	55.12(3)
Ru(4)-Cl(1)	2.548(4)	Ru(2)-O(1)-Ru(1)	87.0(3)
Ru(4)-Cl(1a)	2.556(5)	Ru(2)-O(1)-Ru(2c)	89.6(3)
		Ru(4)-Cl(1)-Ru(4a)	83.59(14)
		Cl(1)-Ru(4)-Cl(1a)	96.41(14)

Les six distances ruthénium-oxygène étant essentiellement identiques [Ru(1)-O(1), Ru(1a)-O(1a): 2.015(8) Å, Ru(2)-O(1), Ru(2c)-O(1), Ru(2a)-O(1a), Ru(2b)-O(1a): 2.013(6) Å], les deux ligands oxo sont symétriquement coordonnés sur les deux triangles  $\text{Ru}_3$ . Les liaisons ruthénium-ruthénium Ru(1)-Ru(4) et Ru(1a)-Ru(4a) [3.0372(16) Å] sont plus longues que les autres liaisons métal-métal du tétraèdre [Ru(2)-Ru(4), Ru(2c)-Ru(4), Ru(2a)-

Ru(4a), Ru(2b)-Ru(4a): 2.9527(12) Å] démontrant la présence de ligands  $\mu_2$ -hydrures pontant les cotés Ru(1)-Ru(4) et Ru(1a)-Ru(4a). Dans l'analyse radiocristallographique, les deux ligands hydrures n'ont pas pu être localisés et « raffinés ». La distance Ru(4)-Ru(4a) est trop longue [3.39 Å] pour être considérée une liaison métal-métal (Tableau 3).

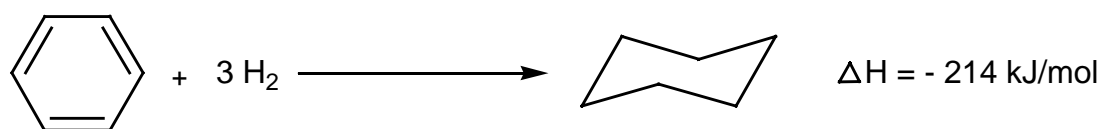


**Figure 2:** Structure du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (4) (les atomes d'hydrogène et les anions ont été omis pour plus de clarté)

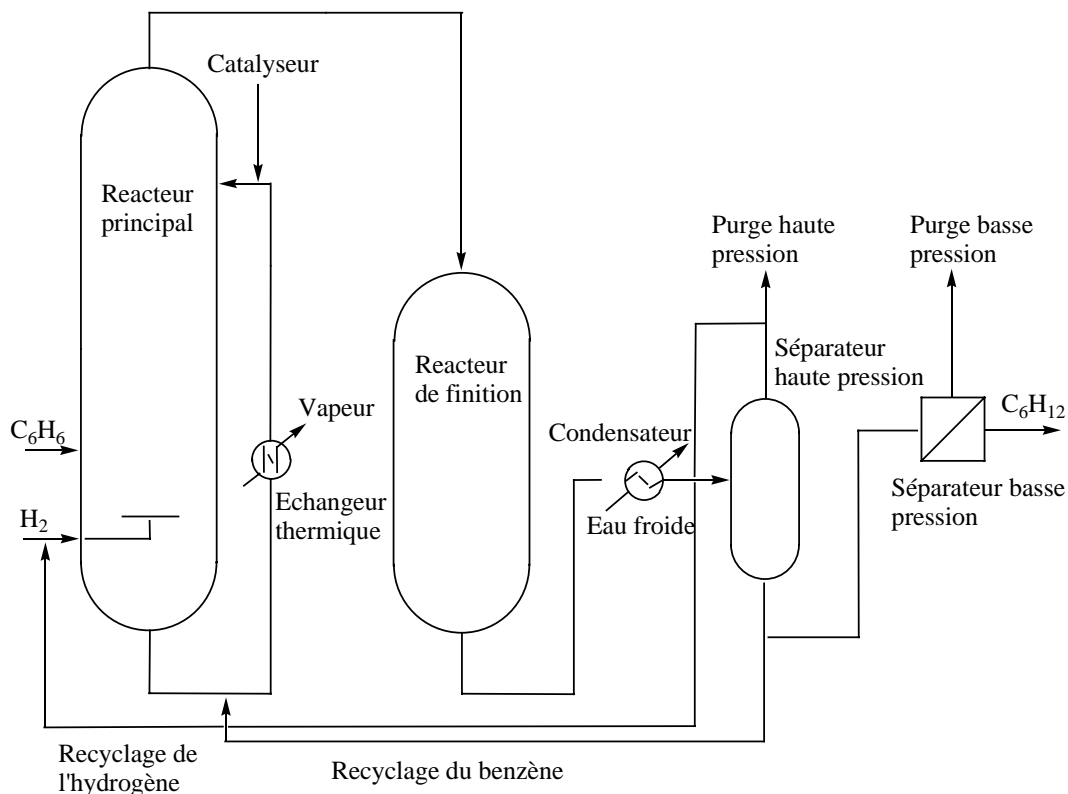
Deux molécules d'eau sont liées par liaison hydrogène aux deux coiffes  $\mu_3$ -oxo [distances O(1)⋯O(eau), O(1a)⋯O(eau): 2.6467 Å] et ne peuvent pas être chassées sous vide poussé. Le cluster 4 possède un plan de symétrie qui passe par les atomes O(1), Ru(1), Ru(4), Cl(1), Cl(1a), Ru(4a), Ru(1a), O(1a) et un centre d'inversion à l'intersection des segments Ru(4)-Ru(4a) et Cl(1)-Cl(1a).

## 2.6 Potentiel catalytique

Des millions de tonnes de cyclohexane sont utilisées chaque année de part le monde. En effet, le cyclohexane peut être converti en cyclohexanol et en cyclohexanone qui servent de matière première pour la fabrication de précurseur du nylon comme l'acide lactique, l'hexano-6-lactame ou l'hexane-1,6-diamine. Historiquement, le cyclohexane a été obtenu en premier par distillation fractionnée d'essences brutes mais la pureté du cyclohexane ne dépassait pas 85 %. Les procédés modernes pour l'obtention de cyclohexane de plus grande pureté, reposent d'une part sur l'isomérisation du méthylcyclopentane en cyclohexane et d'autre part sur l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane (80 à 85 % du total). Sur un autre plan, l'hydrogénation complète du benzène dans les carburants automobiles par les groupes pétroliers permet d'améliorer la qualité des essences moteurs en augmentant l'indice d'octane.



Les premiers catalyseurs devaient se montrer résistant au soufre comme NiS-WS<sub>2</sub> mais les charges de benzènes contenant du soufre sont peu utilisées de nos jours. De nouveaux procédés mettant en œuvre des catalyseurs au nickel ou au platine nécessitent des teneurs en soufre inférieure à 1 ppm pour que les catalyseurs soient efficaces. Jusqu'à présent, ces procédés utilisaient un catalyseur hétérogène de Nickel de Raney mais un procédé homogène utilisant un catalyseur du type Ziegler tend à les supplanter. En effet, ce procédé qui utilise un mélange de sels de nickel et de cobalt en combinaison avec du triéthylaluminium, hydrogène le benzène dans des conditions relativement douces (155 °C, 10 bar). Ce procédé est appelé le procédé IFP (Institut Français du Pétrole) [108]. Vingt-neuf unités de cyclohexane sont sous license IFP de par le monde (Schéma 5).

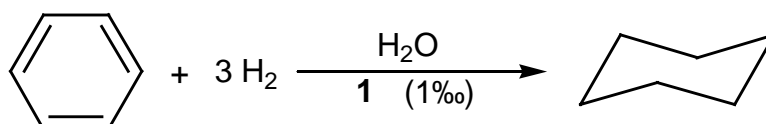


**Schéma 5:** Schématisation du procédé IFP (Institut Français du Pétrole)

Dans ce procédé, l'hydrogénation exothermique du benzène nécessite un contrôle strict de la température et du temps de contact du substrat avec le catalyseur afin d'éviter tout équilibre entre le cyclohexane et le méthylcyclopentane et ainsi assurer une sélectivité élevée. La conversion est limitée dans le réacteur principal à 95 % et l'hydrogénation est terminée dans un réacteur de finition de sorte que la teneur finale en benzène est inférieure à 100 ppm.

### 2.6.1 Hydrogénation du benzène

Le cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) est employé comme catalyseur pour l'hydrogénation des arènes en solution aqueuse. Il catalyse l'hydrogénation du benzène et de nombreux dérivés benzéniques pour donner les dérivés du cyclohexane correspondant.



Les substrats aromatiques ( $10^{-2}$  mmol) sont hydrogénés par une solution aqueuse de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  ( $10^{-5}$  mmol) avec de l'hydrogène moléculaire (60 bar) à une température de 110 °C sous agitation vigoureuse du système biphasique.

Le cluster trinuécléaire **1** est retrouvé inchangé dans la phase aqueuse, sous la forme du sel de tétrafluoroborate, après chaque cycle catalytique. Pour le benzène, la réaction est pratiquement complète en 3 heures montrant une activité catalytique de  $289 \text{ h}^{-1}$ .

### 2.6.2 Hydrogénation de dérivés alkylés du benzène

Le toluène est hydrogéné plus facilement que le benzène en raison probablement d'une augmentation de densité électronique du cycle aromatique. Cet effet électronique est néanmoins contre-balançé par l'augmentation de l'encombrement stérique des substituants. Dans ce cas, les activités catalytiques vont décroissantes avec des groupements encombrants (Tableau 4).

**Tableau 4**Hydrogénation du benzène et de dérivés monosubstitués sous conditions biphasiques <sup>a</sup>

Substrats	Produits (% de conversion) <sup>b</sup>	Temps (h)	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Benzène	Cyclohexane (96.1)	3.5	961	289
Toluène	Méthylcyclohexane (95.0)	2.2	950	440
Propylbenzène	Propylcyclohexane (94.0)	8.0	967	117
Isopropylbenzène	Isopropylcyclohexane (98.8)	14.0	988	71
Butylbenzène	Butylcyclohexane (98.6)	14.0	986	70
Cyclohexylbenzène	Bicyclohexyle (100.0)	2.0	1000	500
Biphényle <sup>e</sup>	Bicyclohexyle (99.6)	14.5	996	68
Anisole	Méthoxycyclohexane (81.9)	11.0	819	74

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

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

<sup>c</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur

<sup>d</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

<sup>e</sup> Substrat dissout dans du cyclohexane (10 ml)

En accord avec ces influences électroniques et stériques, la réduction de l'anisole présente en dépit de son faible encombrement stérique, une faible activité catalytique en raison de l'effet électro-accepteur de son groupement méthoxy. Il est à noter un haut niveau d'activité pour le cyclohexylbenzène qui peut s'expliquer par une meilleure miscibilité de la phase organique et de la phase aqueuse due à des densités similaires entre le cyclohexylbenzène et l'eau.

**Tableau 5**Hydrogénation de dérivés di-,tri- et tétrasubstitués sous conditions biphasiques <sup>a</sup>

Substrats	Produits (% de conversion) <sup>b</sup>	Temps (h)	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
<i>o</i> -Xylène	<i>trans</i> -1,2-Diméthyl-cyclohexane (13.6) <i>cis</i> -1,2-Diméthyl-cyclohexane (85.9)	14.0	995	71
<i>m</i> -Xylène	<i>trans</i> -1,3-Diméthyl-cyclohexane (20.4) <i>cis</i> -1,3-Diméthyl-cyclohexane (79.0)	3.0	994	232
<i>p</i> -Xylène	<i>trans</i> -1,4-Diméthyl-cyclohexane (31.0) <i>cis</i> -1,4-Diméthyl-cyclohexane (68.0)	2.0	990	396
1,3,5-Triméthylbenzène	<i>trans,trans</i> -1,3,5-Triméthylcyclohexane (19.2) <i>cis,cis</i> -1,3,5-Triméthylcyclohexane (79.7)	14.0	989	71
1,2,4,5-Tétraméthylbenzène <sup>e</sup>	<i>trans,trans,trans</i> -1,2,4,5-Tétraméthylcyclohexène (1.9) <i>cis,cis,cis</i> -1,2,4,5-Tétra-méthyl-cyclohexène (1.4)	14.0	34	1.4

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

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

<sup>c</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur

<sup>d</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

<sup>e</sup> Substrat dissout dans du cyclohexane (10 ml)

Les mêmes tendances sont observées avec les dérivés du benzène di-, tri- et tétrasubstitués. Le *para*-xylène qui présente le moins d'encombrement stérique est plus facilement hydrogéné que le dérivé *mé*ta, pendant que le dérivé *ortho*, stériquement encombrant, est le plus difficile à hydrogéner. Dans la suite logique, le dérivé tétrasubstitué présente les plus faibles activités (Tableau 5).

### 2.6.3 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés du benzène

L'hydrogénation des dérivés du benzène en solution aqueuse n'est pas très sélective. Avec la réduction du cycle aromatique, les groupements fonctionnels réductibles sont également hydrogénés. Le styrène donne de l'éthylbenzène et de l'éthylcyclohexane (Tableau 6).

**Tableau 6**

Hydrogénation de dérivés du benzène fonctionnalisés sous conditions biphasiques <sup>a</sup>

Substrats	Produits (% de conversion) <sup>b</sup>	Temps (h)	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Styrène	Ethylbenzène (75.0) Ethylcyclohexane (22.0)	3.0	970	323
Phénylacétylène	Ethylcyclohexane (26.0) Ethylbenzène (71.8) Styrène (1.0)	2.0	988	494
Phénylacétylène	Ethylcyclohexane (59.8) Ethylbenzène (40.2)	3.0	1000	333
α-Méthylstyrène	Isopropylcyclohexane (99.2)	1.5	992	661
Allylbenzène	Propylcyclohexane (96.5)	16.5	996	59
Phénol	Cyclohexanol (97.8)	14.5	978	68
Acétophénone	1-Cyclohexyléthanol (97.8)	14.5	978	65
Méthylbenzoate	Méthylcyclohexanoate (91.5)	20.0	983	45
Ethylbenzoate	Ethylcyclohexanoate (70.7)	20.0	983	35
Aniline	Cyclohexylamine (62.1)	24.0	696	26
α-Méthylbenzylamine	α-Méthylcyclohexylamine (2.3)	24.0	23	1
N,N-Diméthylaniline	N,N-Diméthylcyclohexylamine (1.2)	24.0	12	0.5

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

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

<sup>c</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur

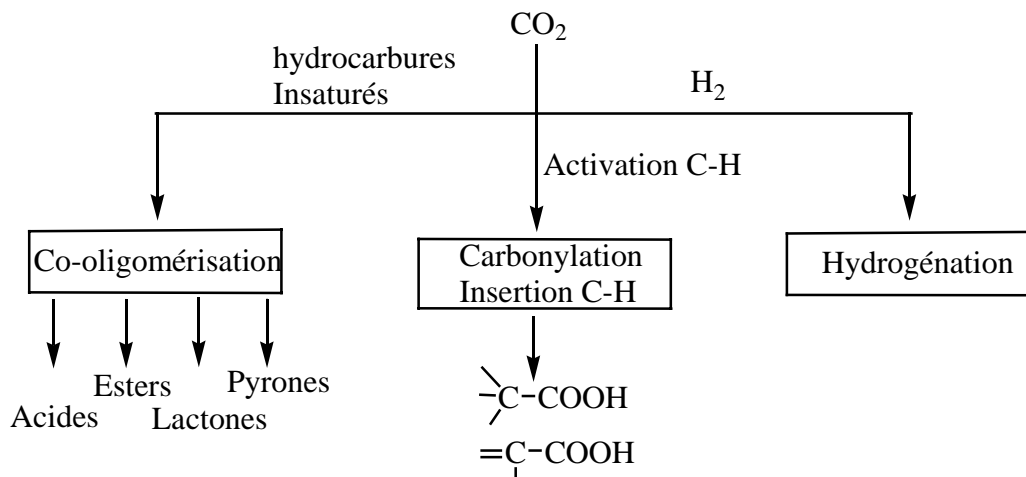
<sup>d</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

Dans le cas du phénylacétylène, l'éthylbenzène et l'éthylcyclohexane sont obtenus en 3 heures, alors que l'éthylbenzène est le produit majoritaire avec des traces de styrène après deux heures de catalyse. Ceci montre clairement qu'une triple liaison est plus facilement hydrogénée qu'une double liaison, alors qu'un cycle aromatique est réduit avec une activité plus faible. L'hydrogénation des composés aromatiques catalysée par **1** en solution aqueuse peut avoir lieu en présence de fonctions acides ou basiques. En effet, l'aniline tout comme le phénol sont hydrogénés pour donner les dérivés cyclohexane correspondants. Néanmoins, l'addition d'un acide fort comme HNO<sub>3</sub> (pH 2) désactive le catalyseur contrairement à ce qui était observé dans le cas du cluster tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  [9, 10].

## 2.6.4 Hydrogénation du dioxyde de carbone

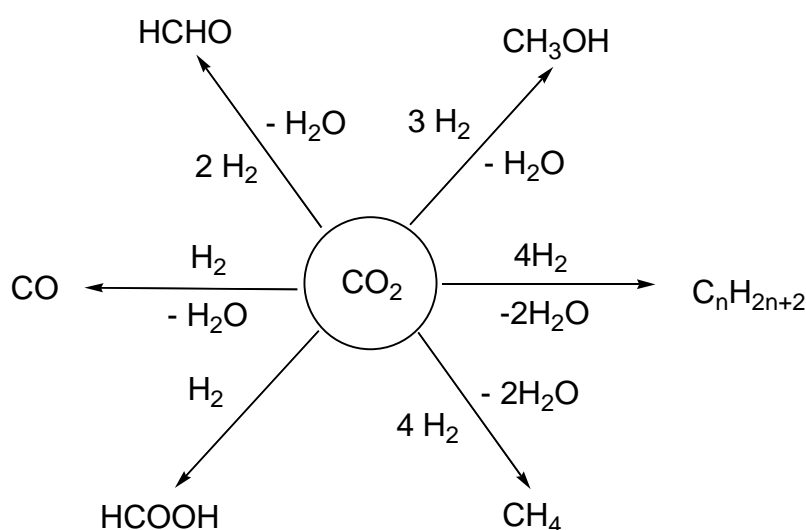
### 2.6.4.1 Introduction

Le processus chimique le plus important actuellement sur terre est la fixation du dioxyde de carbone par les plantes vertes utilisant l'énergie solaire. Dans la photosynthèse, le CO<sub>2</sub> est réduit par l'eau en hydrate de carbone. L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme matériel de base par l'homme dans les synthèses organiques est un domaine de recherche à l'aspect scientifique, politique et économique [109-111]. La maîtrise des rejets de CO<sub>2</sub> dans les émissions des processus industriels afin maîtriser les effets du réchauffement climatique, pousse le monde scientifique vers ce champs de recherche. En effet la possibilité de recycler de larges quantités de CO<sub>2</sub> est plus attractive que le stockage si des processus économiquement et écologiquement bénéficiaires sont développés pour convertir le dioxyde de carbone en produits utiles.



**Schéma 6:** Exemples de réactions industrielles avec le  $\text{CO}_2$

Deux approches sont possibles pour atteindre cet objectif avec d'une part la conversion du dioxyde de carbone en produits de base pour des synthèses ultérieures et d'autre part la possibilité de produire directement des produits finis. Le  $\text{CO}_2$  peut être réduit en monoxyde de carbone ou hydrogéné en méthane, méthanol ou acide formique. Les métaux de transition qui catalysent les réactions de couplage C-C utilisant le  $\text{CO}_2$  comme réactif, offrent une approche intéressante pour la synthèse de molécules organiques fonctionnalisées.

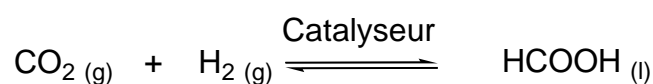


**Schéma 7:** Réactions d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  théoriquement possibles

L'addition catalytique de l'hydrogène sur le CO<sub>2</sub> est un point de départ important dans l'utilisation du dioxyde de carbone et bon nombre de produits chimiques de base de base importants sont obtenus par cette voie [112].

#### 2.6.4.2 Aspects thermodynamiques de l'hydrogénation de CO<sub>2</sub>

Dans les conditions standards, la formation d'acide formique à partir de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> est une réaction exothermique, mais fortement endergonique. En effet, on mesure  $\Delta H^\circ = -31.6$  kJ/mol et  $\Delta G^\circ = +32.9$  kJ/mol. De ce fait, l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche.



Cette situation, peu favorable pour la réaction, est régie par la grande différence d'entropie entre les deux réactifs gazeux et le produit liquide qui possède de très fortes liaisons hydrogène intermoléculaires. Une bonne optimisation des conditions de réactions pour la formation d'acide formique depuis le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> permet de diminuer cet écart d'entropie. Des températures relativement basses et des hautes pressions permettent de déplacer l'équilibre vers la droite. De plus, le choix du solvant est également un paramètre important. Il doit non seulement permettre une diminution de l'entropie des réactifs grâce à la solvation, mais également pouvoir briser les liaisons hydrogène qui se créent entre les molécules HCO<sub>2</sub>H. Au vu de ces considérations, l'eau est un solvant adéquat. L'addition de base est également un paramètre favorable vers une baisse de l'entropie, spécialement si des amines sont utilisées car elles sont connues pour former des adduits stables avec le dioxyde de carbone. Une autre

possibilité pour déplacer l'équilibre vers la droite est de piéger l'acide formique sous la forme d'ester ou de DMF (N,N-diméthylformamide).

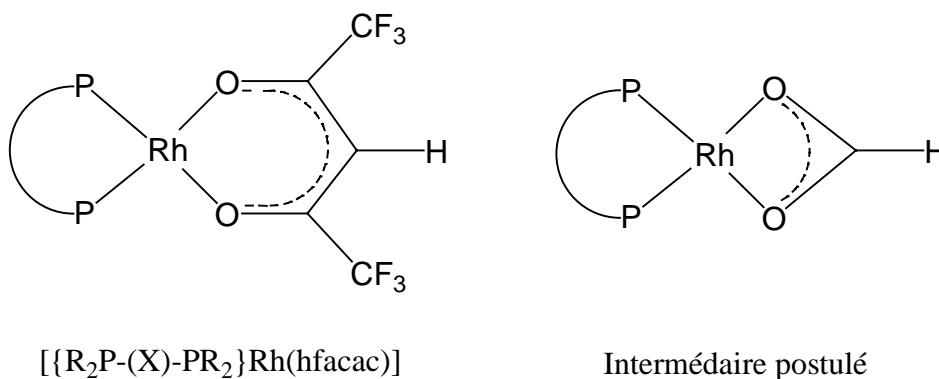
En 1970, la première synthèse directe de l'acide formique à partir de l'hydrogène et du dioxyde de carbone fut réalisée par *Haynes* [113]. Les catalyseurs utilisés étaient le complexe de Wilkinson  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  ainsi que d'autres complexes formés sur les métaux de transition des groupes 9 et 10 du tableau périodique des éléments [114]. Il a été ensuite observé un effet positif de l'ajout de petites quantités d'eau sur l'activité catalytique. Des groupes de recherches industrielle se sont par la suite intéressés à cette réaction [115, 116].

#### 2.6.4.3 Essais de catalyse dans des conditions classiques

Le premier exemple de catalyse homogène fut développé par *Inoue* en 1976 [117]. Il utilisait des complexes de phosphine et Rh(I) incluant le catalyseur de Wilkinson pour l'hydrogénation catalytique du  $\text{CO}_2$  en solution de benzène et en présence d'amine tertiaire [118]. Le catalyseur de *Inoue* est plus performant lorsque l'on ajoute de petites quantités d'eau au milieu réactionnel mais le nombre de cycles catalytiques ne dépasse pas la valeur de 150 même sous des conditions poussées. D'autres essais montrèrent la possibilité d'obtenir de meilleures activités catalytiques en utilisant un mélange isopropanol/amine avec 20% d'eau [116]. Dans l'eau, le rendement observé souvent plus important que dans les solvants organiques peut avoir des explications mécanistiques [118]. Il est possible que les interactions entre l'eau et le carbone du  $\text{CO}_2$  augmente le caractère nucléophile de l'atome d'oxygène et que la capacité du  $\text{CO}_2$  de former une liaison carbone-centre métallique est facilitée [118].

Il a été par la suite exploré des complexes de rhodium considérés comme étant de possibles intermédiaires durant le cycle catalytique de l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  dans le mélange

DMSO/NEt<sub>3</sub> [119]. En effet, une famille de complexes du type  $[\{R_2P-(X)-PR_2\}Rh(hfacac)]$  (hfacac = hexafluoroacétylacétonate) a été développé comme précurseurs de l'espèce intermédiaire susceptible de ce former en milieu catalytique [120].



Il a été démontré l'influence de la structure du ligand dans l'activité catalytique dans un mélange DMSO/NEt<sub>3</sub> avec un maximum de 1335 h<sup>-1</sup> pour le complexe  $[\{Cy_2P-(CH_2)_4-PCy_2\}Rh(hfacac)]$  [120].

#### 2.6.4.4 Hydrogénation du CO<sub>2</sub> sous conditions supercritiques

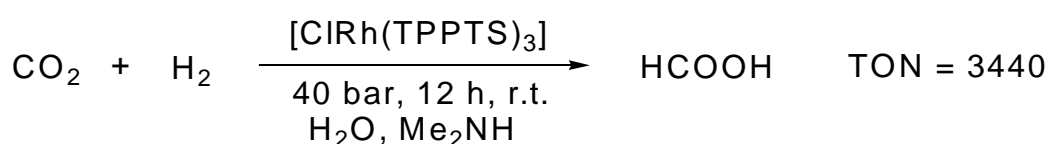
Le dioxyde de carbone dans son état supercritique est un milieu réactionnel qui présente un grand intérêt. Le CO<sub>2</sub> supercritique permet une bonne miscibilité des complexes catalytiques déjà solubles dans l'hexane ainsi que des gaz réactifs comme l'hydrogène [121-123]. *Noyori* découvrit que des complexes ruthénium-phosphine de structure  $[(X)_2Ru(PMe_3)_4]$  (X = H, Cl) présentent une haute activité catalytique pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique dans un mélange supercritique de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>, sans ajout d'un autre solvant [124].



A 50 °C, le nombre de cycles catalytiques est de 7200 pour une activité catalytique de 1400 h<sup>-1</sup>. Par comparaison avec la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> dans des solvants organiques, il a été noté que le taux de conversion est 18 fois plus élevé dans un mélange supercritique comparé aux mêmes conditions opératoires dans le THF. L'ajout de traces d'eau dans le mélange supercritique permet d'améliorer encore l'activité catalytique [121].

#### 2.6.4.5 Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en solution aqueuse

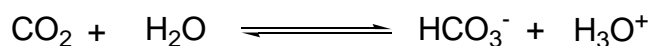
Comme l'extraction du CO<sub>2</sub> dans les gaz industriels se fait principalement dans l'eau, l'hydrogénation du dioxyde de carbone dans l'eau est un excellent point de départ pour l'utilisation de ce gaz. Seulement quelques essais catalytiques ont été effectués ces dernières décennies en optant pour l'eau comme solvant [124-128]. Des complexes de Rh incluant le ligand phosphine soluble dans l'eau, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> permettent d'obtenir de meilleures activités catalytique par rapport aux catalyses effectuées dans les solvants organiques [129]. Pour l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en milieu aqueux, le catalyseur le plus efficace est le complexe hydrosoluble [ClRh(tppts)<sub>3</sub>], analogue du catalyseur de Wilkinson avec un nombre de cycles catalytiques de 3440 et une activité catalytique de 1365 h<sup>-1</sup> [129].



Dans tous les systèmes en milieu aqueux, la concentration d'acide formique synthétisée n'excède jamais celle de l'amine contrairement à ce qui est observé dans le CO<sub>2</sub> supercritique. De même, la formation d'acide formique n'est pas possible sans addition d'amine [129].

#### 2.5.4.6 Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe **1**

Les essais catalytiques en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  permettent de souligner le fait de pouvoir réaliser la synthèse de l'acide formique en milieu aqueux sans avoir recours à des systèmes contenant une amine. Pour les systèmes utilisant le cation **1**, il est observé la nécessité de travailler en milieu basique (pH = 9 ou 13.5) et par de faibles pressions partielles de CO<sub>2</sub> pour obtenir des activités catalytiques notables (Tableau 7, Série 1). En effet, la réaction de synthèse de l'ion carbonate par dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau libère également des ions hydronium:



Ces ions hydronium libérés peuvent protoner le site basique représenté par l'oxygène pontant le squelette métallique du complexe cationique **1**. Cette constatation est en accord avec les observations effectuées lors des réactions d'hydrogénation de substrats aromatiques où l'activité catalytique est nulle en milieu acide [11].

Dans les différentes séries, il est observé une sensibilité du complexe cationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) en présence de dioxyde de carbone pour des températures supérieures à 110 °C. Ceci est surprenant en comparaison avec les résultats obtenus pour l'hydrogénation de substrats aromatiques où le même complexe cationique restait stable à des températures supérieures.

**Tableau 7:** Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) en milieu aqueux (Série 1)<sup>a</sup>

V <sub>D2O</sub> [ml]	10	10	10	10
P <sub>CO2</sub> [bar]	20	15	10	10
P <sub>H2</sub> [bar]	30	35	40	50
pH initial	7	7	7	7
TON <sup>b</sup>	3	3.6	4	3

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), température 110 °C, durée 14 h, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> Mesuré par RMN <sup>1</sup>H, moles de substrat transformées par moles de catalyseur

**Tableau 7:** Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) en milieu aqueux (Série 2)<sup>a</sup>

P <sub>CO2</sub> [bar]	20	15	10	10
P <sub>H2</sub> [bar]	30	35	40	50
V <sub>D2O</sub> [ml]	10	10	10	10
pH initial <sup>b</sup>	13.5	13.5	13.5	13.5
Type de base (1M)	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
TON <sup>c</sup>	74	80	90	65

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), température 110 °C, durée 14 h, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> NaHCO<sub>3</sub> 1M (2.520 g dans 30 ml de D<sub>2</sub>O), NaOH 1M (0.799 g dans 20 ml de D<sub>2</sub>O)

<sup>c</sup> Mesuré par RMN <sup>1</sup>H, moles de substrat transformées par moles de catalyseur

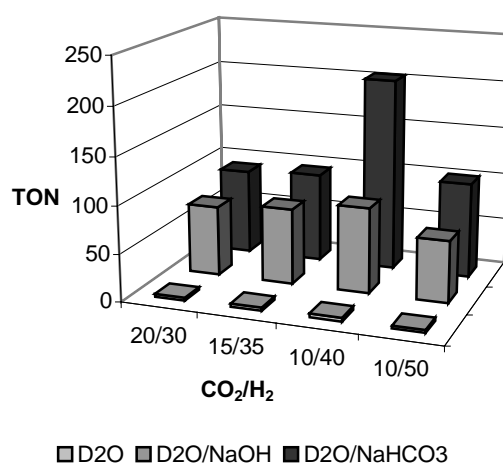
**Tableau 7:** Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) en milieu aqueux (Série 3)<sup>a</sup>

P <sub>CO2</sub> [bar]	20	15	10	10
P <sub>H2</sub> [bar]	30	35	40	50
V <sub>D2O</sub> [ml]	10	10	10	10
pH initial <sup>b</sup>	9	9	9	9
Type de base (1 M)	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
pH final	6-7	8	8	8
TON <sup>c</sup>	91	95	204	101

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), température 110 °C, durée 14 h, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> NaHCO<sub>3</sub> 1M (2.520 g dans 30 ml de D<sub>2</sub>O), NaOH 1M (0.799 g dans 20 ml de D<sub>2</sub>O)

<sup>c</sup> Mesuré par RMN <sup>1</sup>H, moles de substrat transformées par moles de catalyseur



Il est à noter que le fait de travailler avec des pressions plus importantes ( $p_{\text{totale}} = 50 - 60$  bar) n'augmente pas l'activité catalytique. D'autre part, une comparaison entre les séries 2 et 3 montre l'utilité de travailler avec du NaHCO<sub>3</sub> par rapport à du NaOH, le nombre de cycles catalytiques observé étant de 204 avec une solution aqueuse tamponnée avec NaHCO<sub>3</sub> contre un nombre maximum de cycles catalytiques de 90 en présence de NaOH (Tableau 7, Série 2 et 3).

## CHAPITRE 3

<b>3 Chimie du cation trinuélaire <math>[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})]^+</math></b>	<b>51</b>
3.1 Synthèse et caractérisation	51
3.2 Analyse radiocristallographique	52
3.3 Potentiel catalytique	56
3.3.1 Hydrogénation du benzène	57
3.3.2 Hydrogénation de dérivés alkylés du benzène	58
3.3.3 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés du benzène	60
3.3.4 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés	62
3.3.5 Hydrogénation du CO <sub>2</sub> en présence du complexe <b>2</b>	63

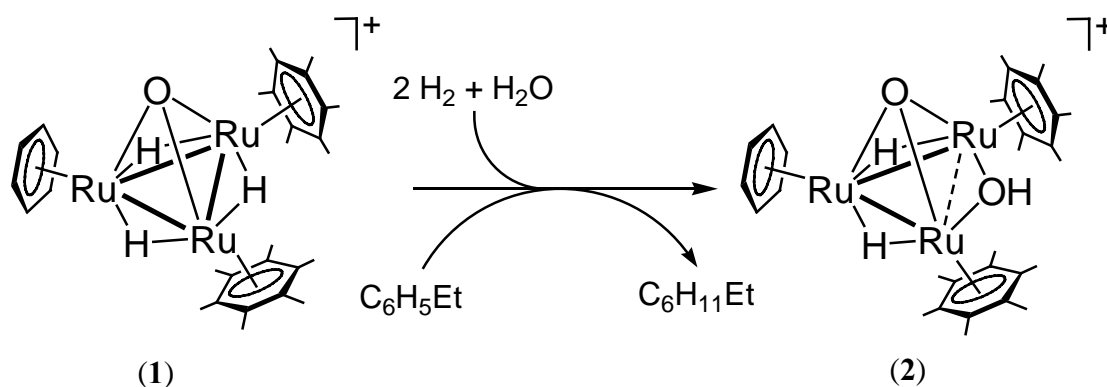
### 3 Chimie du cation trinuéculaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})]^+$

Comme nous l'avons déjà vu, l'eau est un solvant attractif pour les réactions catalytiques [130-131]. Ce solvant n'est pas seulement écologique et plus facile à manipuler qu'un solvant organique mais présente également l'avantage de faciliter la séparation de la phase organique avec le catalyseur dans les systèmes biphasiques, ce qui permet ainsi de contourner un problème crucial qui se pose à la catalyse homogène.

Dans l'étude de l'hydrogénation de composés aromatiques en milieu aqueux, en présence de complexes arène-ruthénium, il a été observé une réactivité de l'eau avec le catalyseur. En effet, le cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) est isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate suite à l'hydrogénation de l'éthylbenzène en présence du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**). Le complexe **2** permet d'atteindre de bien meilleures activités en comparaison avec le complexe **1**.

#### 3.1 Synthèse et caractérisation

La réaction du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) en milieu aqueux avec de l'éthylbenzène sous pression d'hydrogène aboutit à la formation *in situ* du cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) (Schéma 1). La réaction de synthèse se déroule pendant une période de deux heures à température ambiante dans un solution neutre (pH 6-7).



Le complexe résultant a été caractérisé par spectroscopie du proton, par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie de masse, par micro-analyse et par analyse radiocristallographique sur monocristal de tétrafluoroborate. Le spectre RMN du proton dans  $\text{D}_2\text{O}$  présente un singulet pour le ligand hydroxo difficilement observable en raison de l'échange proton-deutérium, un singulet pour le ligand benzène ( $\delta = 5.37$  ppm) et un singulet pour les deux ligands hexaméthylbenzène équivalents ( $\delta = 2.03$  ppm). Les deux ligands hydrures apparaissent comme un singulet ( $\delta = -13.56$  ppm) dans la région des champs forts. Dans le spectre de masse, un pic moléculaire est observé à  $m/z$  744 correspondant au spectre théorique attendu (calculé pour  $^{102}\text{Ru}$ : 743). Des vibrations  $\nu(\text{O-H})$  sont observées dans le spectre infrarouge à  $3413 \text{ cm}^{-1}$  (KBr).

### 3.2 Analyse radiocristallographique

Des monocristaux de couleur rouge-orange ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'acétone pour l'analyse structurale par diffraction des rayons X du sel de tétrafluoroborate du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (2). Le cristal tétragonal contient 8 unités formulaire et 8 molécules d'eau dans la maille; une moitié de

cation, une moitié d'anion et une moitié de molécule d'eau par unité asymétrique. Pour ce cristal, l'anion tétrafluoroborate est fortement désordonné.

La structure du cation **2** consiste en un triangle isocèle de trois atomes de ruthénium coiffés par un ligand  $\mu_3$ -oxo (Tableau 1). Dans le squelette métallique, la distance ruthénium-ruthénium Ru(1)-Ru(1a) est trop longue [3.196(1) Å] pour pouvoir être considérée comme une liaison métal-métal. Cette distance entre les deux atomes de ruthénium s'explique par la présence d'un ligand  $\mu_2$ -hydroxo provenant du solvant et pontant les deux centres métalliques.

**Tableau 1**

Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour le cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**)

---

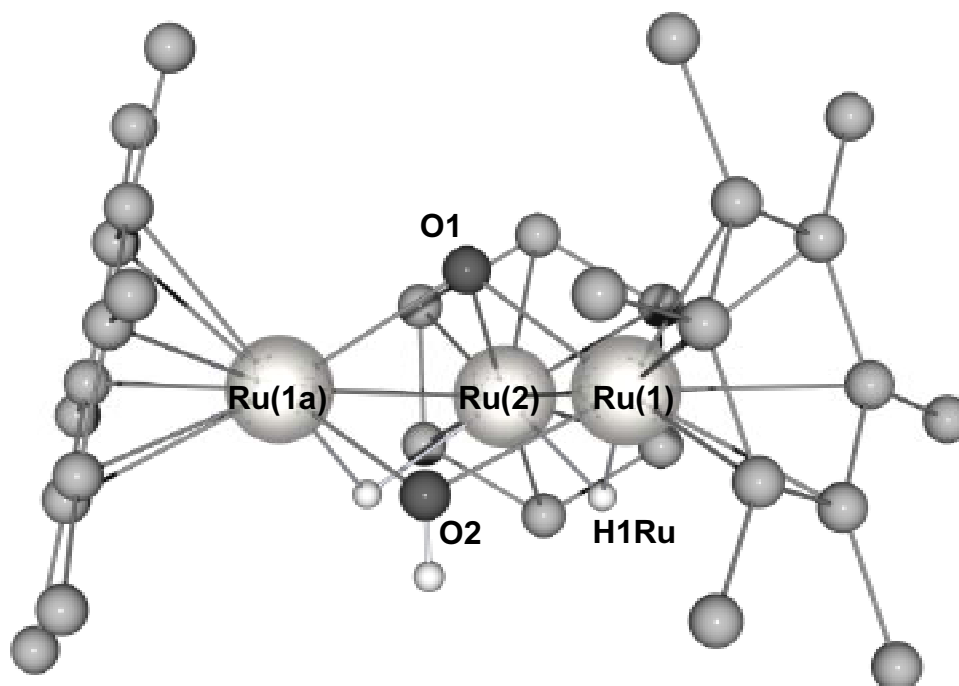
*Distances interatomiques*

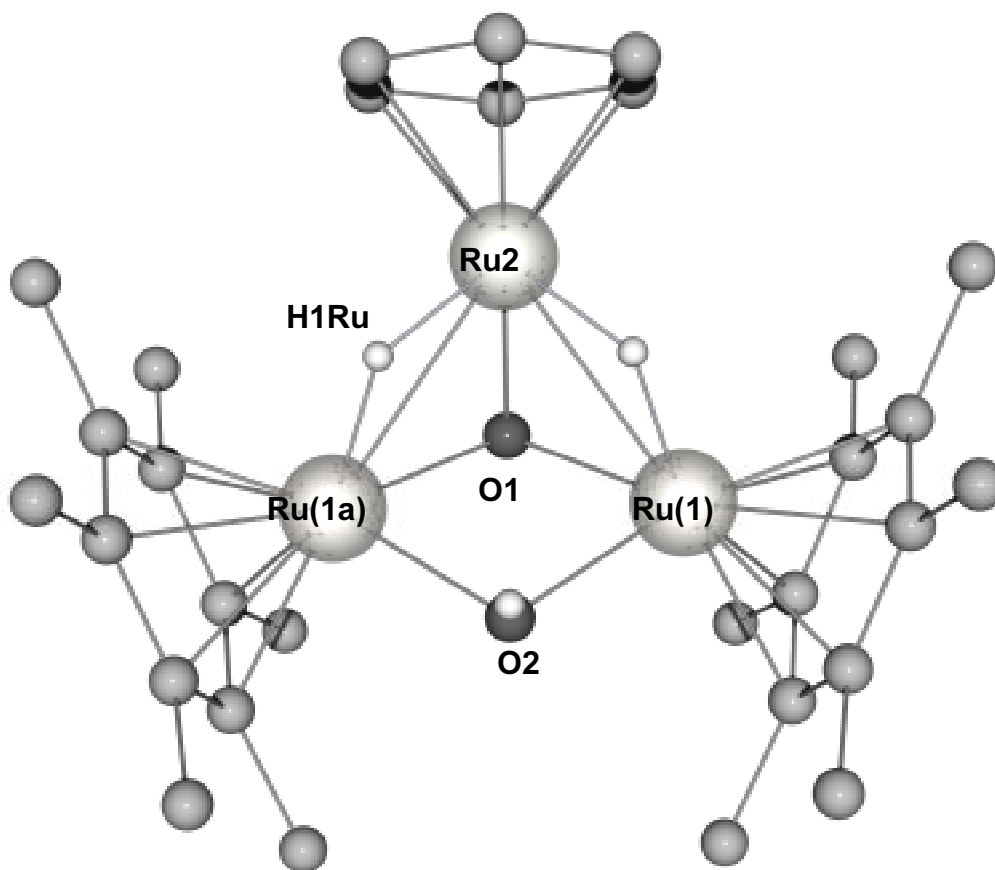
Ru(1)-Ru(2)	2.780(1)	Ru(1)-C(3)	2.204(6)
Ru(2)-Ru(1a)	2.780(1)	Ru(1)-C(4)	2.192(6)
Ru(1)···Ru(1a)	3.196(1)	Ru(1)-C(5)	2.196(6)
Ru(1)-O(1)	2.041(4)	Ru(1)-C(6)	2.206(6)
Ru(1)-O(2)	2.086(5)		
Ru(1a)-O(1)	2.041(4)	<i>Angles de liaisons</i>	
Ru(1a)-O2(1)	2.086(5)	Ru(1a)-Ru(2)-Ru(1)	70.17(3)
Ru(1)-H(1)	1.78(8)	Ru(1a)-O(1)-Ru(1)	103.1(3)
Ru(2)-H(1)	1.72(8)	Ru(1a)-O2(1)-Ru(1)	100.0(3)
O(2)-H	0.77(9)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	86.6(2)
Ru(1)-C(1)	2.215(6)	Ru(1a)-O(1)-Ru(2)	86.6(2)
Ru(1)-C(2)	2.194(6)		

---

Il n'y a pas de comparaison directe avec d'autres complexes dans la littérature. Des complexes de ruthénium avec  $[\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-OH})_2]$  et  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{bdnp})(\mu_2\text{-OH})_2]$

(bdbp: (R)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène) possèdent un côté de leur squelette métallique ouvert et ponté par deux ligands  $\mu_2$ -hydroxo sans pour autant disposer d'un ligand  $\mu_3$ -oxo [133, 134]. Nombreux sont des complexes trinucéaires d'osmium disposant de ligands  $\mu_2$ -hydroxo avec  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})]$ ,  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})]$ ,  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})]$ ,  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})]$ ,  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2(\text{CH}_3)\text{PPh}_2)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})]$ ,  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{S}^t\text{BuCH}_3)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})]$  ou encore  $[\text{Os}_2\text{Fe}(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OH})_2]$  [135-142]. Le complexe de zirconium  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}_3(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-HCOO})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  possède trois ligands  $\mu_2$ -hydroxo en présence d'un ligand  $\mu_3$ -oxo [143]. Dans le complexe **2**, les deux ligands hydrures qui pontent les deux liaisons ruthénium-ruthénium ont pu être localisés et raffinés. L'arrangement moléculaire de **2** montre une parfaite symétrie  $C_s$  (Figure 1).





**Figure 1:** Structure du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**)  
(vue latérale et vue de dessous, les atomes d'hydrogène et l'anion ont été omis pour plus de clarté)

Le ligand oxo est symétriquement coordonné au squelette métallique  $\text{Ru}_3$ , les deux distances ruthénium-oxygène étant plus longues [Ru(1)-O(1), Ru(1a)-O(1): 2.041(4) Å] en comparaison avec la troisième liaison ruthénium-oxygène dans le plan de symétrie [Ru(2)-O(1): 2.014(6) Å]. Dans le cristal, une molécule d'eau est coordonnée par liaison hydrogène au ligand  $\mu_3$ -oxo [distance O...O: 2.757(9) Å] et ne peut être chassée par vide poussé.

### 3.3 Potentiel catalytique

Le cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) est employé comme catalyseur pour l'hydrogénation des arènes en solution aqueuse. Ce complexe est un analogue du dérivé chloré [8] trouvé dans l'hydrogénation catalytique en milieu aqueux des arènes par  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$  [9, 10] (Schéma 1).

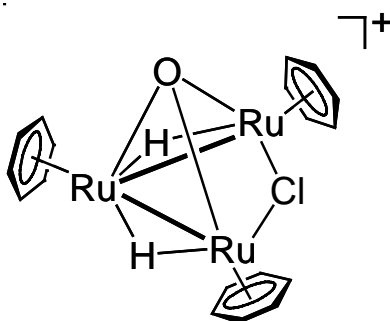
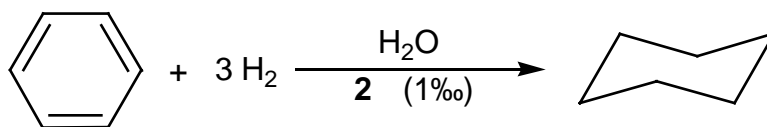


Schéma 1

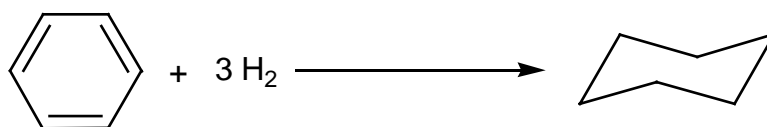
Le cluster **2** est une espèce très active: Elle catalyse en milieu aqueux l'hydrogénation du benzène et nombreux dérivés du benzène pour donner les dérivés cyclohexane correspondant avec de meilleures activités catalytique en comparaison avec les autres complexes arène-ruthénium.



Les substrats aromatiques ( $10^{-2}$  mmol) sont hydrogénés par une solution aqueuse de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  ( $10^{-5}$  mmol) avec de l'hydrogène moléculaire (60 bar) à une température de 110 °C sous agitation vigoureuse du système biphasique. Le cation **2** est récupéré inchangé depuis la phase aqueuse après le cycle catalytique.

### 3.3.1 Hydrogénation du benzène

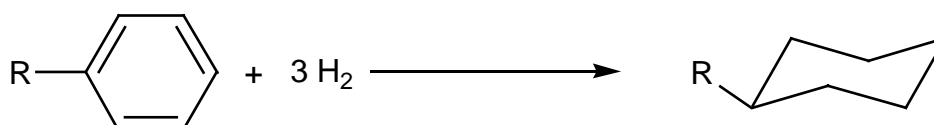
En 1974, *Muetterties* décrit l'utilisation du complexe  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}[(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]_3$  en hydrogénation des arènes [144-146]. Ce complexe dans des conditions douces présente une activité catalytique de  $0.7 \text{ h}^{-1}$ . Le complexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RhCl}_2]_2$  s'est aussi montré actif pour ce type de réaction avec une activité de  $23 \text{ h}^{-1}$  [147] mais c'est le complexe dinucléaire de ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$  qui présente l'activité catalytique la plus remarquable avec  $241 \text{ h}^{-1}$  [148]. *Plasseraud* et *Süss-Fink* confirmèrent l'implication du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})]^+$  en employant le sel de chlorure isolé comme précurseur catalytique pour l'hydrogénation des aromatiques. Dans des conditions standards de catalyse (60 bar d'hydrogène,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), le toluène est réduit avec une activité catalytique de  $1485 \text{ h}^{-1}$  par comparaison avec le complexe dinucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  qui présente une activité de  $900 \text{ h}^{-1}$  ( $3996 \text{ h}^{-1}$  pour le benzène) ou le cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  avec une activité catalytique de  $250 \text{ h}^{-1}$  ( $376 \text{ h}^{-1}$  pour le benzène) [9, 10]. Néanmoins, ces clusters présentent l'inconvénient de se dégrader pour des températures supérieures à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Dans des conditions standards de catalyse (60 bar d'hydrogène,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la réaction d'hydrogénation en présence de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$ , avec le benzène, est complète en 15 minutes correspondant à une activité catalytique de  $3644 \text{ h}^{-1}$ . Dans des conditions plus poussées (110 bar d'hydrogène,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , rapport substrat/catalyseur 10000), l'activité est de  $4650 \text{ h}^{-1}$ .

### 3.3.2 Hydrogénation de dérivés alkylés du benzène

Pour les dérivés monosubstitués, une augmentation de la chaîne carbonée du substituant entraîne une diminution de l'activité catalytique. En effet, le toluène est hydrogéné plus lentement que le benzène en raison de l'encombrement stérique des groupements substituants (Tableau 2).



**Tableau 2**

Hydrogénation du benzène et de dérivés monosubstitués sous conditions biphasiques <sup>a</sup>

Substrats	Produits (% de conversion) <sup>b</sup>	Temps (h)	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Benzène	Cyclohexane (91.1)	0.25	911	3644
Toluène	Méthylcyclohexane (92.3)	0.33	923	2769
Propylbenzène	Propylcyclohexane (97.1)	0.33	971	2943
Isopropylbenzène	Isopropylcyclohexane (100.0)	0.33	1000	3000
Cyclohexylbenzène	Bicyclohexyle (100.0)	1.0	1000	1000
Biphényle <sup>e</sup>	Bicyclohexyle (99.6)	1.0	1000	1000

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

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

<sup>c</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur

<sup>d</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

<sup>e</sup> Substrat dissout dans du cyclohexane (10 ml)

Malheureusement, l'hydrogénation de dérivés du benzène fonctionnalisés n'est pas très sélective: Le cyclohexylbenzène et le biphényle donnent le même produit avec une activité catalytique de 1000 h<sup>-1</sup>.

Le Tableau 3 montre l'influence de la position du groupement méthyl dans le cycle aromatique sur la cinétique d'hydrogénation.

**Tableau 3**

Hydrogénation de dérivés di-, tri- et tétrasubstitués sous conditions biphasiques <sup>a</sup>

Substrats	Produits (% de conversion) <sup>b</sup>	Temps (h)	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
<i>o</i> -Xylène	<i>trans</i> -1,2-Diméthylcyclohexane (10.0) <i>cis</i> -1,2-Diméthylcyclohexane (77.5)	0.25	875	3736
<i>m</i> -Xylène	<i>trans</i> -1,3-Diméthylcyclohexane (18.1) <i>cis</i> -1,3-Diméthylcyclohexane (78.1)	0.33	974	2922
<i>p</i> -Xylène	<i>trans</i> -1,4-Diméthylcyclohexane (26.5) <i>cis</i> -1,4-Diméthylcyclohexane (69.5)	0.33	880	2640
1,3,5-Triméthylbenzène	<i>trans,trans</i> -1,3,5-Triméthylcyclohexane (60.6) <i>cis,cis</i> -1,3,5-Triméthylcyclohexane (13.5)	3	760	1520
1,2,4,5-Tétraméthylbenzène <sup>e</sup>	<i>trans,trans,trans</i> -1,2,4,5-Tétraméthylcyclohexène (0.0) <i>cis,cis,cis</i> -1,2,4,5-Tétraméthylcyclohexène (0.0)	3	0	0

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>( $\mu_2$ -H)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -OH)( $\mu_3$ -O)][BF<sub>4</sub>] (0.01 mmol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

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

<sup>c</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur

<sup>d</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

<sup>e</sup> Substrat dissout dans du cyclohexane (10 ml)

De manière assez surprenante, l'*ortho*-xylène qui doit être le plus stériquement encombrant est plus facilement hydrogéné que les dérivés *mé*ta- et *para*- xylènes qui présentent un encombrement stérique moindre. Comme attendu, le 1,2,4,5-tétraméthylbenzène ne peut être hydrogéné.

Le tableau 4 permet d'établir une comparaison entre les cations **1** et **2**. Le cation **2** présente une activité catalytique jusqu'à 50 fois plus importante que le cation **1**. A ce stade le complexe **2** ne peut être détecté que lors de l'hydrogénation de l'éthylbenzène.

**Table 4**

Comparaison des activités catalytiques entre les cations **1** et **2**<sup>a</sup>

Substrate	<b>1</b> : TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	<b>2</b> : TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	Rapport d'activité <b>2/1</b>
Benzène	289	3644	12.6
Toluène	440	2769	6.3
Ethylbenzène		3413	
Propylbenzène	117	2913	24.9
Isopropylbenzène	71	3000	42.3
Cyclohexylbenzène	500	1000	2.0
Biphényle <sup>c</sup>	74	1000	13.5
<i>o</i> -Xylène	71	3736	52.6
<i>m</i> -Xylène	232	2922	12.6
<i>p</i> -Xylène	396	2640	6.7
1,3,5-Triméthylbenzène	71	1520	21.4

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

<sup>c</sup> Substrat dissout dans du cyclohexane (10 ml)

### 3.3.3 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés du benzène

L'hydrogénation des dérivés du benzène en solution aqueuse n'est pas très sélective et n'est pas aussi favorable que dans le cas de dérivés mono, di et trisubstitués. Avec la réduction du cycle aromatique, les groupements fonctionnels réductibles sont également hydrogénés. Le styrène donne de l'éthylbenzène et de l'éthylcyclohexane (Tableau 5).

**Tableau 5**Hydrogénation de dérivés du benzène fonctionnalisés sous conditions biphasiques <sup>a</sup>

Substrats	Produits (% de conversion) <sup>b</sup>	Temps (h)	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Styrène	Ethylbenzène (3.5) Ethylcyclohexane (95.3)	0.25	1000	4000
Phénylacétylène	Styrène (17.0) Ethylbenzène (15.6) Ethylcyclohexane (0.3)	0.33	331	993
Phénylacétylène	Ethylcyclohexane (59.8) Ethylbenzène (40.2)	1.0	1000	1000
$\alpha$ -Méthylstyrène	Isopropylcyclohexane (22.9)	1.0	229	229
Allylbenzène	Propylcyclohexane (36.5)	1.0	365	365
Phénol	Cyclohexanol (10.8)	1.0	108	108
Acétophénone	1-Cyclohexyléthanol (7.8)	1.0	78	78
Méthylbenzoate	Méthylcyclohexanoate (61.5)	1.0	615	615
Ethylbenzoate	Ethylcyclohexanoate (70.7)	1.0	707	707
Aniline	Cyclohexylamine (10.1)	1.0	101	101
$\alpha$ -Méthylbenzylamine	$\alpha$ -Méthylcyclohexylamine (0.0)	1.0	0	0
N,N-Diméthylaniline	N,N-Diméthylcyclohexylamine (0.0)	1.0	0	0

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), rapport catalyseur/substrat: 1/1000, température 110 °C, pression hydrogène 60 bar, agitation 900 t/min

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

<sup>c</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur

<sup>d</sup> Moles de substrat transformées par moles de catalyseur par unité de temps (h<sup>-1</sup>)

Pour l'hydrogénation du phénylacétylène, l'éthylbenzène et le cyclohexane sont obtenus en 1 heure, alors que l'éthylbenzène et le styrènes sont les produits de réaction majoritaires après 20 minutes de catalyse. Ceci montre clairement qu'une triple liaison est plus facilement hydrogénée qu'une double liaison, alors qu'un cycle aromatique est réduit avec une activité plus faible. L'hydrogénation des composés aromatiques catalysée par **2** en solution aqueuse a lieu difficilement en présence de fonctions acides ou basiques. En effet, l'aniline tout comme le phénol sont hydrogénés lentement pour donner les dérivés cyclohexane

correspondant. L'addition d'un acide fort comme HNO<sub>3</sub> (pH 2) désactive le catalyseur tout comme ce qui est observé pour le complexe **1**.

### 3.3.4 Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés

L'hydrogénation de dérivés fonctionnalisés a été étudiée dans les laboratoires de la LONZA dans des conditions standards de température et de pression sans avoir recours exclusivement à une phase aqueuse. Les essais ont démontré la sélectivité du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  vis à vis de substrats à hydrogéner.

**Tableau 6**

Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés<sup>a</sup>

Substrats	Produits	Temps (h)	Taux de Conversion <sup>b</sup>
Styrène	Ethylcyclohexane	1.0	63
Phénol	Cyclohexanol	1.0	5
	Cyclohexanone		
1,4-dihydroxybenzène	1,4-Dihydroxycyclohexane	1.0	9
1,4-cyclohexandione	Cyclohexandiol	1.0	20
	1,4-Cyclohexan-4-one-1-ol		
Benzonitrile	Méthylaminecyclohexane	1.0	64
Indol		1.0	0
3,5-déméthylindol		1.0	0

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$   
Eau/Méthanol 1:1, concentration du substrat: 5 %, température 100 °C, pression hydrogène 50 bar

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

Il a également été observé dans le cas de dérivés fonctionnalisés du benzène que la réaction de réduction en solution aqueuse n'est pas très sélective entre le groupement fonctionnel et le cycle aromatique. Dans un mélange eau/méthanol, le styrène est réduit pour obtenir l'éthylcyclohexane sans pouvoir isoler de l'éthylbenzène. La 1,4-cyclohexandione présente le plus d'affinité comme substrat pour être réduite en cyclohexandiol et cyclohexan-4-one-1-ol (Tableaux 6 et 7).

**Tableau 7**

Hydrogénation de dérivés fonctionnalisés<sup>a</sup>

Substrats	Produits	Temps (h)	Taux de Conversion <sup>b</sup>
Phénol		1.0	0
Cyclohexanone	Cyclohexanol	3.0	54
1,4-cyclohexandione	Cyclohexandiol	3.0	95
	1,4-Cyclohexan-4-one-1-ol		

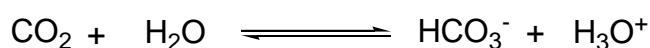
<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$   
Eau/Méthanol 1:1, concentration du substrat: 5 %, température 140 °C, pression hydrogène 50 bar

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

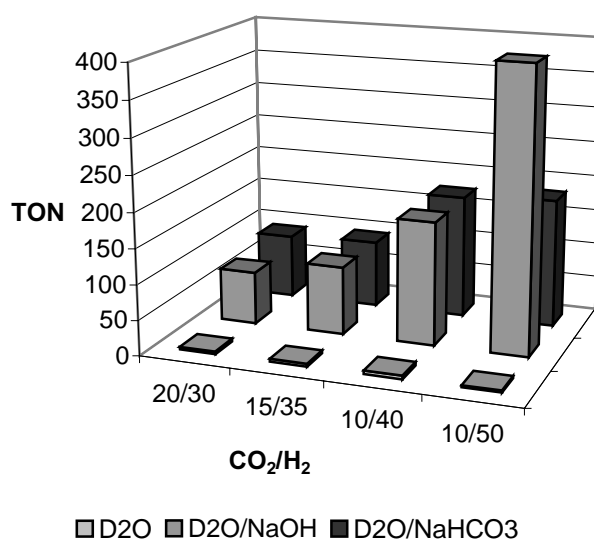
### 3.3.5 Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe 2

Tout comme avec le complexe **1**, les essais catalytiques en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) permettent de réaliser en milieu aqueux la synthèse de l'acide formique sans avoir recours à des systèmes contenant une amine. Il est observé la nécessité de travailler en milieu basique (pH = 9 ou 13.5) pour les systèmes utilisant

**2** (Tableau 8, Série 1). En effet, dans la première série, les tests effectués à un pH initial de 7, montrent que le nombre de cycle catalytique ne dépasse pas la valeur de 5. Pour un pH initial de 7, la mise sous pression du dioxyde de carbone favorise la réaction de synthèse de l'ion carbonate et donc une acidification de la solution aqueuse qui engendre une désactivation du catalyseur comme cela a déjà été observé pour le complexe **1**:



L'emploi d'une base NaOH ou NaHCO<sub>3</sub> favorise l'hydrogénation du dioxyde de carbone. Une comparaison entre les séries 2 et 3 montre l'utilité de contrôler le pH de la solution aqueuse contenant le complexe **2** avec du NaOH par rapport à du NaHCO<sub>3</sub>. En effet, le nombre de cycle catalytique observé est de 183 avec une solution aqueuse contenant du NaHCO<sub>3</sub> contre un nombre maximum de cycles catalytiques de 400 en présence de NaOH (Tableau 8, Série 2 et 3). A ce stade, le parallèle entre les complexes **1** et **2** n'est pas possible en raison de leurs activités contradictoires en présence de NaOH ou de NaHCO<sub>3</sub>.



Il est observé que le fait de travailler avec des pressions plus importantes ( $p_{\text{totale}} = 50 - 60$  bar) augmente l'activité catalytique. En effet, le graphe de l'activité catalytique montre un maximum pour une pression totale de 60 bar.

**Tableau 8:** Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) en milieu aqueux (Série 1)<sup>a</sup>

V <sub>D2O</sub> [ml]	10	10	10	10
P <sub>CO2</sub> [bar]	20	15	10	10
P <sub>H2</sub> [bar]	30	35	40	50
pH initial	7	7	7	7
TON <sup>b</sup>	4	4	5	3

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), température 110 °C, durée 14 h, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> Mesuré par RMN <sup>1</sup>H, moles de substrat transformées par moles de catalyseur (TON)

**Tableau 8:** Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) en milieu aqueux (Série 2)<sup>a</sup>

P <sub>CO2</sub> [bar]	20	15	10	10
P <sub>H2</sub> [bar]	30	35	40	50
V <sub>D2O</sub> [ml]	10	10	10	10
pH initial <sup>b</sup>	13.5	13.5	13.5	13.5
Type de base (1M)	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
TON <sup>c</sup>	75	97	175	400

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), température 110 °C, durée 14 h, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> NaHCO<sub>3</sub> 1M (2.520 g dans 30 ml de D<sub>2</sub>O), NaOH 1M (0.799 g dans 20 ml de D<sub>2</sub>O)

<sup>c</sup> Mesuré par RMN <sup>1</sup>H, moles de substrat transformées par moles de catalyseur (TON)

**Tableau 8:** Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) en milieu aqueux (Série 3)<sup>a</sup>

P <sub>CO2</sub> [bar]	20	15	10	10
P <sub>H2</sub> [bar]	30	35	40	50
V <sub>D2O</sub> [ml]	10	10	10	10
pH initial <sup>b</sup>	9	9	9	9
Type de base (1 M)	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
pH final	6-7	8	8	8
TON <sup>c</sup>	91	95	175	183

<sup>a</sup> Conditions: catalyseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (0.01 mmol), température 110 °C, durée 14 h, agitation 900 t/min

<sup>b</sup> NaHCO<sub>3</sub> 1M (2.520 g dans 30 ml de D<sub>2</sub>O), NaOH 1M (0.799 g dans 20 ml de D<sub>2</sub>O)

<sup>c</sup> Mesuré par RMN <sup>1</sup>H, moles de substrat transformées par moles de catalyseur (TON)

Dans tous les tests, il a été observé une sensibilité du complexe cationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) tout comme le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) en présence de dioxyde de carbone pour des températures supérieures à 110 °C.

## CHAPITRE 4

<b>4 Catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques – un nouveau phénomène catalytique</b>	<b>67</b>
4.1 Mise en évidence de l'hydrogénation du substrat sans coordination préalable	77
4.2 Mise en évidence de l'inclusion du substrat dans la poche hydrophobe du catalyseur	86
4.3 Proposition du mécanisme réactionnel et modélisation des intermédiaires	91
4.4 Observation <i>in-situ</i> de la réaction catalytique par spectroscopie RMN sous pression	95
4.5 Stéréochimie du transfert d'hydrogène sur le substrat	99
4.6 Etude de l'échange H/D entre H <sub>2</sub> et D <sub>2</sub> O	110

#### 4 Catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques – un nouveau phénomène catalytique

Le rôle précis des cations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) dans l'hydrogénation catalytique du benzène et de dérivés benzéniques reste à définir. Au cours des différentes réactions catalytiques, la substitution du ligand benzène ou d'un des ligands hexaméthylbenzène par le substrat aromatique dans les complexes **1** et **2** n'est pas observée, contrairement à ce qui est noté dans le cas des complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_4]^{2+}$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$  en tant que catalyseur d'hydrogénation d'aromatiques [9, 10]. La seule approche possible pour le substrat reste la face triangulaire opposée à la cape oxo. Ce phénomène peut être expliqué par des interactions entre les ligands aromatiques et le substrat aromatique présent dans la phase aqueuse. En effet, il a été observé des phénomènes similaires avec des inclusions d'unités benzène-ruthénium avec des cyclodextrines [149]. Des complexes dinucléaires de nickel, cobalt et zinc par *Kersting* permettent de fixer et d'activer des molécules de CO<sub>2</sub> en présence d'une poche hydrophobe [150]. En système biphasique, l'utilisation d'une poche hydrophobe permet une hydroformylation sélective de substrats organiques en présence de catalyseur de rhodium ou une époxydation sélective en présence de catalyseur de manganèse [151]. Il est à noter également que la seule approche possible pour un réactif reste cette face, comme en témoigne la réaction du chlorure de ruthénium avec le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) qui donne le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (**4**).

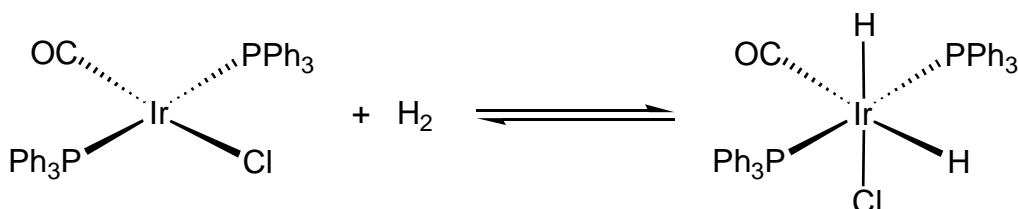
Les rôles précis de l'eau dans les systèmes biphasiques et des hydrures dans les cations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-$

$\text{OH}(\mu_3\text{-O})]^+$  (2) restent à étudier dans le but d'élucider le mécanisme possible pour l'hydrogénation de substrats aromatiques dans ces systèmes.

Dans la littérature, il était admis jusqu'à récemment, que l'hydrogène ne pouvait être présent dans les complexes de coordination que sous la forme d'hydrures. Des exemples courants de ces complexes classiques sont  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  [152],  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  [153],  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  [154] qui sont préparés par acidification des complexes carbonyles correspondants [154]. La plupart de ces hydrures carbonyles sont des acides faibles. Par exemple, le pKa de  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  est de 5 [155], pendant que  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  est un acide fort, totalement dissocié dans l'eau [155]. Les hydrures de métaux de transition ne sont pas tous acides. Le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReH}$  [156] est une base faible à cause de son doublet sur le centre métallique. Ce complexe a un pK<sub>b</sub> de 5 [157].

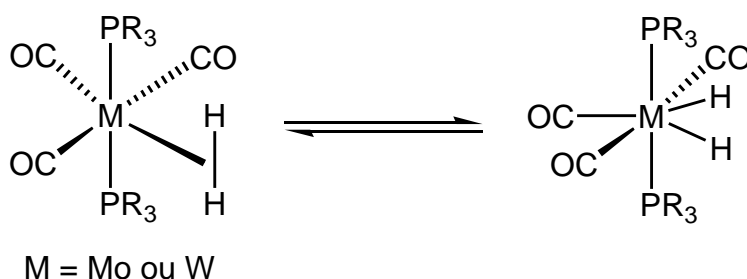
La structure du complexe  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  fut élucidée par analyse radiocristallographique par diffraction de rayons X et de neutrons [158]. L'arrangement des ligands autour de l'atome central de manganèse est octaédrique avec quatre ligands carbonyles en position équatoriale et avec l'atome d'hydrogène en position axiale. En plus de ces composés, il existe des complexes polyhydrures avec par exemple  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$  [159] et  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$  [160]. Neuf ligands hydrures sont liés au centre métallique dans l'ion  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  qui est synthétisé par la réduction en présence de sodium de  $\text{ReO}_4^-$  dans l'éthanol [161]. La famille des complexes phosphine apporte également toute une variété de composés polyhydrures avec  $\text{H}_5\text{Re}(\text{PR}_3)_2$ ,  $\text{H}_7\text{Re}(\text{PR}_3)_2$ ,  $\text{H}_4\text{Mo}(\text{PR}_3)_4$ ,  $\text{H}_6\text{W}(\text{PR}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{Ru}(\text{PR}_3)_4$  et  $\text{H}_4\text{Os}(\text{PR}_3)_3$ . Plusieurs de ces hydrures de métaux de transitions furent reformulés suite à la découverte du premier complexe du type  $\eta^2\text{-H}_2$  [162].

Il fut découvert en 1962 que le complexe de Vaska, *trans*-IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de structure plan carré, réagit avec l'hydrogène moléculaire pour donner le complexe H<sub>2</sub>IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [163]. Cette réaction a lieu dans des conditions douces et a la propriété d'être réversible: La réaction de la gauche vers la droite est appelée addition oxydante dans laquelle le nombre de coordination et le nombre d'oxydation du métal central sont augmentés de deux unités pendant que le complexe plan carré Ir<sup>I</sup> est converti en un octaèdre Ir<sup>III</sup>. La réaction inverse est appelée l'élimination réductrice. Cette réaction permet de comprendre ce qui allait devenir les étapes élémentaires clé du mécanisme conventionnel de l'hydrogénation avec les étapes de l'addition oxydante et de l'élimination réductrice.



**Schéma 1:** Addition oxydante et élimination réductrice

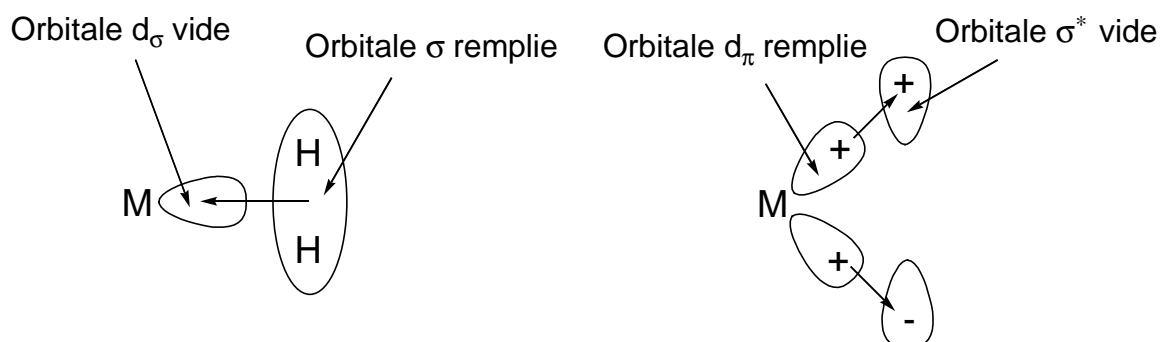
Avec ces complexes où l'hydrogène est présent sous forme d'hydruure, il existe des complexes d'hydrogène non classiques. En effet, Kubas fit sensation dans le monde de la chimie de coordination quand il publia en 1984 des travaux sur un mode de coordination de l'hydrogène non classique sur des complexes de métaux de transition [149, 164].



**Schéma 2:** Insertion de l'hydrogène moléculaire

Les complexes de départ étaient  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2$  et  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2$  contenant le ligand encombrant tri-isopropylphosphine. Pour que le centre métallique atteigne la configuration des gaz rares, il se forme des liaisons agostiques M-CH entre le centre métallique et un des groupements isopropyle du substituant. Ces complexes réagissent avec l'hydrogène moléculaire pour donner ce qui est appelé maintenant des complexes non classiques  $\eta^2\text{-H}_2$ . Dans ces réactions, le groupe CH est déplacé par la molécule d'hydrogène et les complexes  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2(\text{H}_2)$  et  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2(\text{H}_2)$  sont formés [164]. Le complexe  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2(\text{H}_2)$  est un véritable complexe à liaison  $\sigma$  en raison de la coordination du ligand hydrogène par l'intermédiaire des deux électrons formant la liaison H-H. La distance H-H dans ces complexes non classiques est de 0.82 Å à comparer avec la distance de 0.74 Å dans la molécule d'hydrogène.

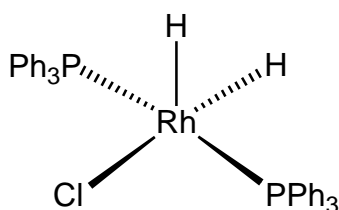
Dans les complexes non classiques à ligand  $\eta^2\text{-H}_2$ , la liaison métal-hydrogène est une liaison donneur avec la paire d'électrons de l'orbitale liante de l'hydrogène qui est transférée dans l'orbitale vide du centre métallique. En retour, il y a une formation d'une liaison  $\pi$  avec les électrons délocalisés de l'orbitale d du centre métallique qui sont transférés dans l'orbitale anti-liante du système  $\text{H}_2$ . La liaison donneur est supposée être plus importante que la liaison en retour. En accord avec ce modèle, une augmentation de la densité électronique du centre métallique favorise la liaison en retour donneur qui induit un clivage de la liaison H-H au sens d'une addition oxydante [165].



**Schéma 3:** Clivage du ligand  $\text{H}_2$

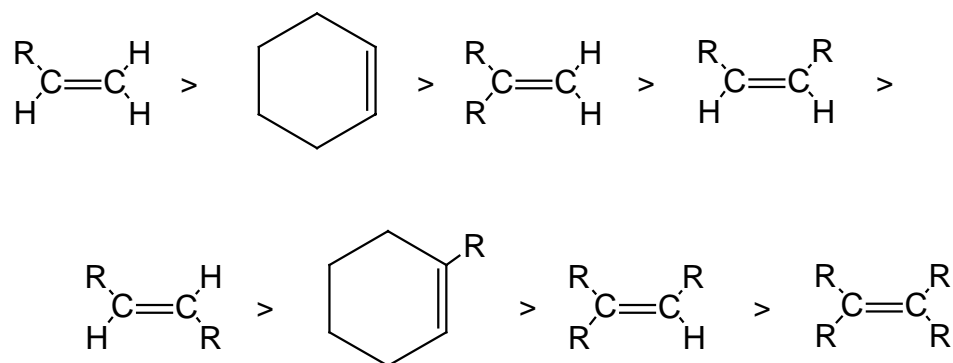
L'hydrogène peut donc être coordonné dans un complexe organométallique suivant un mode classique ou non. Ceci est donc la source d'une plus grande complexité dans la chimie des complexes de coordination à ligand H<sub>2</sub> [165-167].

A côté de la synthèse des complexes de métaux de transition issus de réaction avec l'hydrogène moléculaire, l'aspect mécanistique des réactions d'hydrogénation retenu le plus d'attention avec des études intenses dans les années 70 [168]. Parmi les exemples de réactions les plus classiques qui ont été étudiées, figure l'hydrogénation des oléfines avec le catalyseur de Wilkinson [169-171].



En 1965, le complexe RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, plus connu sous la dénomination "catalyseur de Wilkinson" fut trouvé comme étant un excellent catalyseur pour des réactions d'hydrogénation [169-171]. Le complexe RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est le précurseur du catalyseur possédant un ligand hydrure H<sub>2</sub>RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ce catalyseur sensible à l'air est extrêmement rapide pour l'hydrogénation des oléfines terminales et est utilisable pour la réduction de diènes et triènes en monoènes [172]. Dans bien des cas, une pression atmosphérique en hydrogène est suffisante. Les solvants généralement utilisés sont le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le tétrahydrofurane ou le benzène [172]. Dans la série des oléfines, il y a une évolution très claire de l'activité avec l'encombrement stérique. Les oléfines terminales sont plus facilement hydrogénées que les doubles liaisons dans les systèmes cycliques. Les oléfines *cis* sont plus facilement hydrogénées que les oléfines *trans* et les oléfines conjuguées réagissent plus lentement que les oléfines

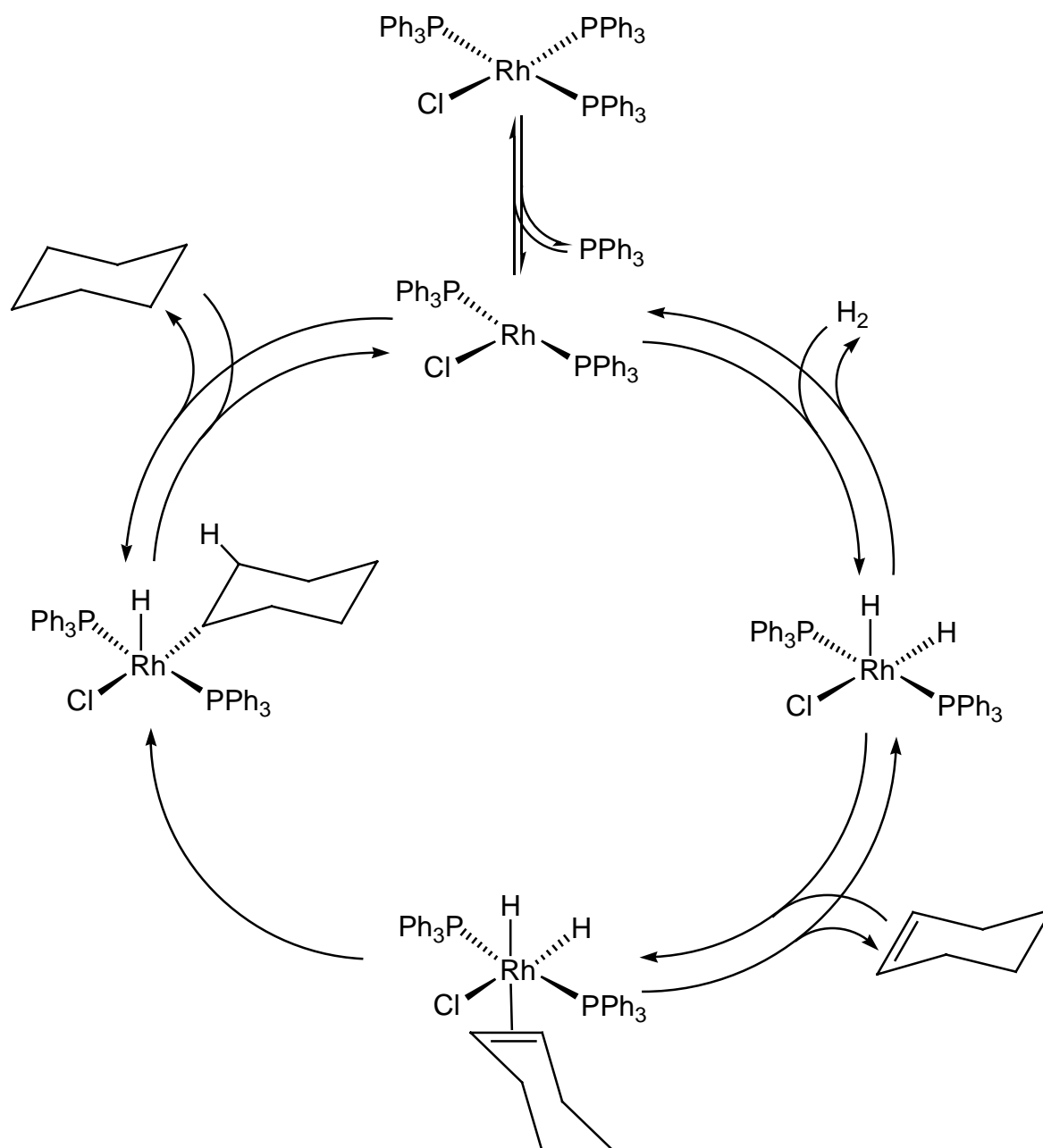
terminales. Généralement plus le degré de substitution de la double liaison est élevée, plus la réaction d'hydrogénation a lieu lentement pour un catalyseur du type Wilkinson.



**Schéma 4:** Cinétique d'hydrogénation des oléfines substituées par un catalyseur du type Wilkinson

Pour les réactions d'hydrogénation avec des catalyseurs du type Wilkinson, la catalyse homogène se déroule dans une solution et présente normalement un nombre limité d'espèces dans le milieu. Ces espèces peuvent être suivies par des techniques bien développées de spectroscopie et d'études cinétiques. Les mécanismes opérant dans les réactions d'hydrogénation sont à présent bien compris par la caractérisation complète de ces espèces intermédiaires.

Il y a la route insaturée où, dans le cycle catalytique, le substrat insaturé se coordonne en premier avant que l'addition oxydante de l'hydrogène n'ait lieu. Néanmoins cet ordre peut être inversé. Si l'addition oxydante de l'hydrogène a lieu avant la coordination de l'oléfine, la réaction est dite se dérouler par la route hydrure. Actuellement, la route hydrure est le mécanisme de l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane à 25 °C avec le catalyseur de Wilkinson [173, 174].



**Schéma 5:** Mécanisme d'hydrogénation du cyclohexène par le catalyseur de Wilkinson

Dans le détail, par dissociation d'un ligand phosphine du catalyseur de Wilkinson, une espèce insaturée à 14 électrons tricoordonnée  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ , est formée. Cet intermédiaire qui est l'espèce active dans le cycle catalytique réagit avec l'hydrogène moléculaire dans une réaction d'addition oxydante. Après quoi, le substrat insaturé, ici le cyclohexène, se coordonne pour donner une espèce contenant l'hydrogène activé sous forme d'hydrures et l'oléfine

coordonnée. Dans ce système, l'insertion de l'oléfine coordonnée dans une liaison métal-hydrure est l'étape cinétiquement déterminante.

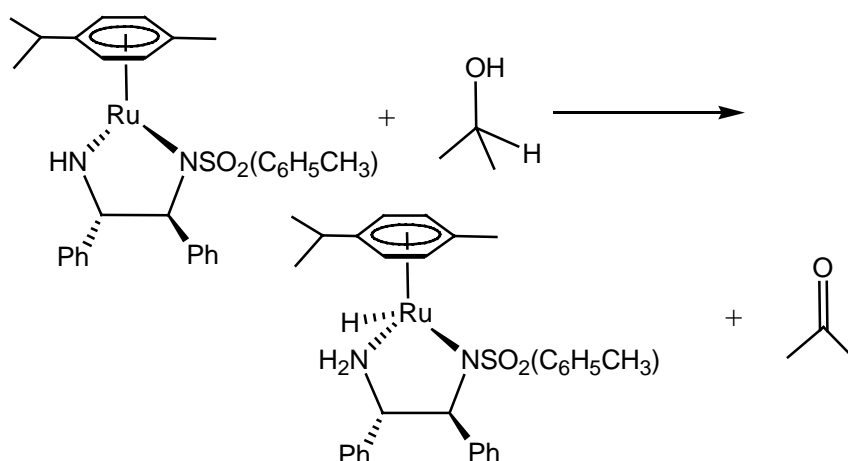
L'espèce formée élimine le produit, ici le cyclohexane et régénère l'espèce active à 14 électrons  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ . Des expériences d'addition de  $\text{D}_2$  sur des oléfines ont apporté la preuve d'une *cis*-addition [172, 175, 176]. Il est à noter qu'un mécanisme d'hydrogénation ne peut pas être transféré d'une oléfine non fonctionnalisée à un autre [177]. Dans le cas de l'hydrogénation du styrène, plusieurs espèces sont observées [178], alors qu'elles ne sont pas présente dans le cycle de l'hydrogénation du cyclohexène. Le mécanisme observé est changé par la présence de ligands sur le catalyseur, de substrat et d'autres facteurs comme le solvant et la pression d'hydrogène.

A ce stade, il est possible d'envisager, dans le cas de l'hydrogénation du benzène par **1** et **2**, un mécanisme faisant intervenir le caractère particulier de la poche hydrophobe formée par les trois ligands arènes, qui met en contact l'hydrogène présent sous la forme d'hydrure sur la face  $\text{Ru}_3$  et le substrat aromatique. Dans les réactions de catalyse avec ces clusters, il y a bien sûr la possibilité que le cluster se casse en fragments ou monomères qui peuvent devenir ou non les espèces catalytiques [179]. Nous verrons que cette hypothèse peut être écartée au profit d'une catalyse faisant intervenir le catalyseur moléculaire avec le squelette  $\text{Ru}_3$  intact. De plus, il y a dans la littérature des exemples de catalyse par clusters intacts avec  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  pour l'hydrogénation des alcènes et le complexe  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  et ses dérivés phosphines pour l'hydrogénation des alcynes, des alcènes qui catalysent sans fragmentation à l'état de clusters [180, 181].

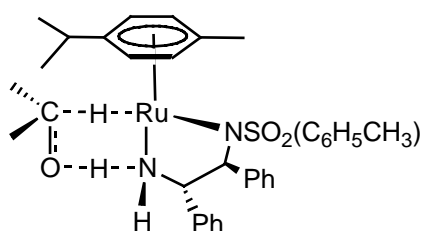
Il existe des exemples de catalyses par micro-particules. *Finke* a reporté la synthèse de nanoparticules de  $\text{Rh}(0)$  à partir du précurseur  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$  [182].

Ces micro-particules catalysent la réduction de l'anisole sous des conditions douces. Roucou a développé un système colloïdal basé sur une suspension aqueuse de nanoparticules de rhodium(0) qui catalyse l'hydrogénation de substrats aromatiques en milieu biphasique [183].

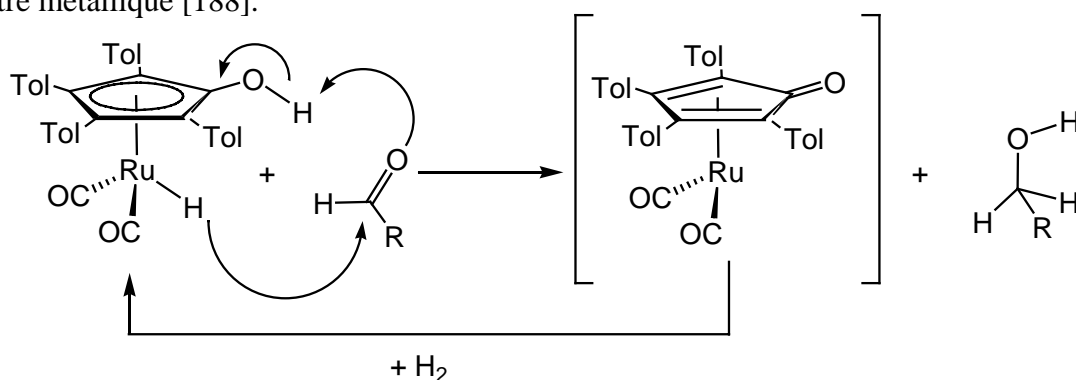
Des exemples de réactions d'hydrogénation par des complexes de métaux de transition sans coordination préalable du substrat avec le catalyseur sont accessibles dans la littérature [184, 185]. Noyori et ses collaborateurs développèrent une famille de catalyseurs de ruthénium pour l'hydrogénation asymétrique de cétones sous conditions douces [186]. Ces réactions d'hydrogénation utilisant l'isopropanol ou l'acide formique comme source d'hydrogène permettent d'obtenir de très bonnes activités catalytique avec des alcools énantiomériquement purs.



Le mécanisme de l'hydrogénation a été l'objet d'études théoriques et expérimentales [187]. L'étape clé de l'hydrogénation repose sur l'activation du substrat carbonyle par un hydrogène de l'amine en conjonction avec le caractère acide du ligand hydrure qui permet alors l'hydrogénation de la liaison carbone-oxygène.

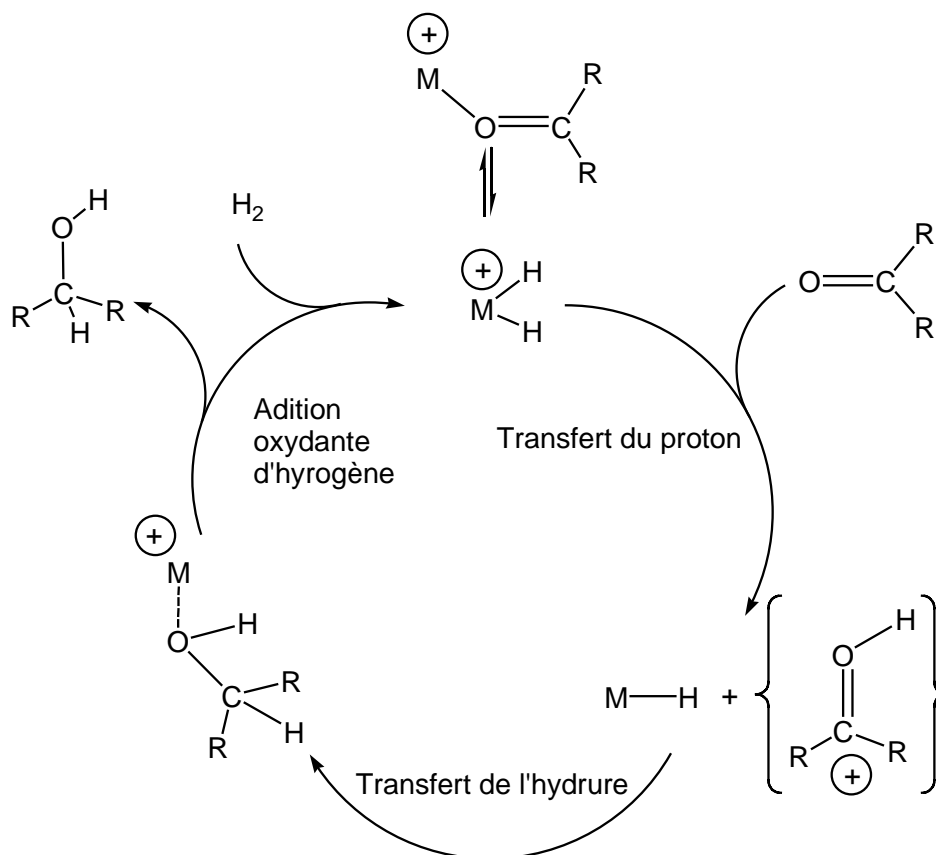


Récemment, Casey mit en évidence un mécanisme reposant un transfert concerté d'un proton du groupement OH d'un ligand hydroxycyclopentadiényle et d'un hydrure depuis le centre métallique [188].



**Schéma 6:** Mécanisme de transfert proposé par *Casey*

Ces mécanismes concertés diffèrent du système ionique d'hydrogénation proposé par *Bullock* reposant sur un transfert séquentiel d'un proton et d'un hydrure est proposé [189].



**Schéma 7:** Mécanisme de transfert proposé par *Bullock*

Tous ces cas sont distincts des mécanismes traditionnels où la coordination du substrat est requise pour effectuer l'hydrogénation. Ces complexes à 18 électrons n'ont pas de site vacant pour envisager une coordination du substrat.

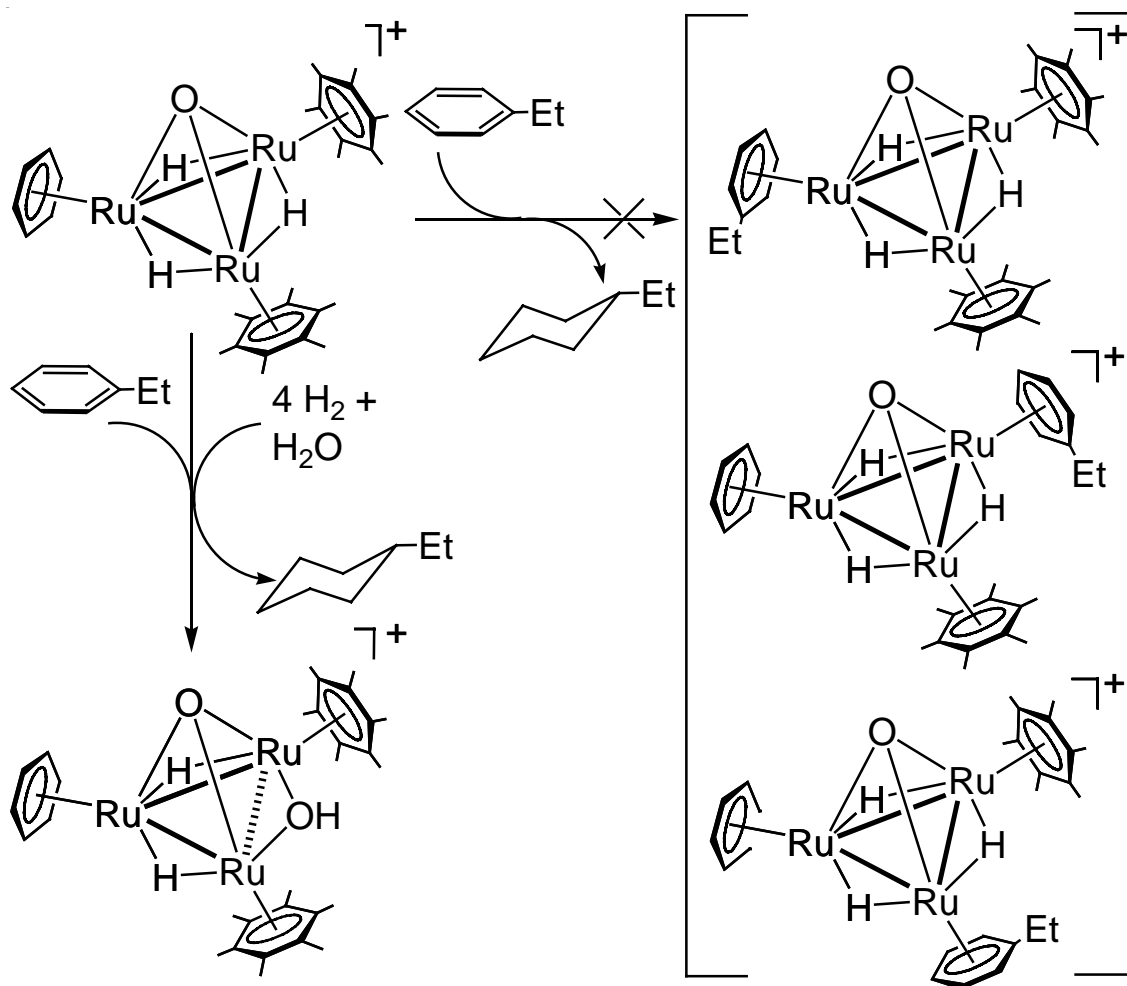
#### 4.1 Mise en évidence de l'hydrogénation du substrat sans coordination préalable

L'étude du catalyseur de Wilkinson a montré qu'un complexe organométallique, au cours d'un cycle catalytique, subit dans un premier temps la coordination du substrat, soit par substitution d'un ligand, soit par addition oxydante, puis est le lieu de la transformation du substrat coordonné pour enfin libérer le produit transformé, soit par décooordination, soit par élimination réductrice. Dans ce modèle, les différentes réactions ont lieu dans la première sphère de coordination du catalyseur organométallique.

Pour les cations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) durant l'hydrogénation catalytique du benzène et de dérivés benzéniques, nous ne pouvons envisager un mécanisme conventionnel pour l'hydrogénation des substrats aromatiques qui implique la première sphère de coordination.

##### a) Hydrogénation de l'éthylbenzène

Dans le cas du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) qui catalyse l'hydrogénation de l'éthylbenzène, aucune substitution d'un ligand  $\eta^6$ -arène (benzène ou hexaméthylbenzène) dans **1** par l'éthylbenzène n'est observée. La seule formation du cation **2** peut être suivie au cours de la réaction (Spectre 1).

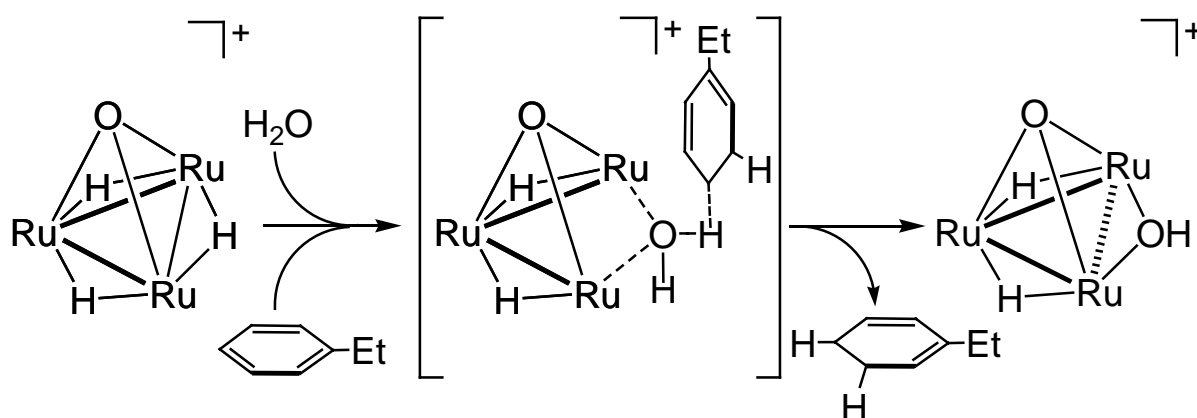


**Schéma 8:** Réactivité du cation **1** sous conditions catalytiques et en présence d'éthylbenzène

Les observations en présence du cation **1** ne sont pas compatibles avec un mécanisme conventionnel pour l'hydrogénation des substrats aromatiques dans lequel le substrat est coordonné au centre métallique du complexe actif. En effet, dans l'hypothèse d'un mécanisme conventionnel, l'un des trois ligands (benzène ou hexaméthylbenzène) seraient susceptibles d'être remplacé par l'éthylbenzène. La conclusion qui découle de ces observations est que le substrat aromatique ne se coordonne pas durant le cycle catalytique à un des atomes de ruthénium mais interagit avec la face délimitée par le squelette métallique  $\text{Ru}_3$  avec des interactions intermoléculaires faibles. Cette interaction peut s'expliquer par la présence des trois ligands  $\eta^6$ -arène formant une poche hydrophobe qui attire le substrat aromatique et

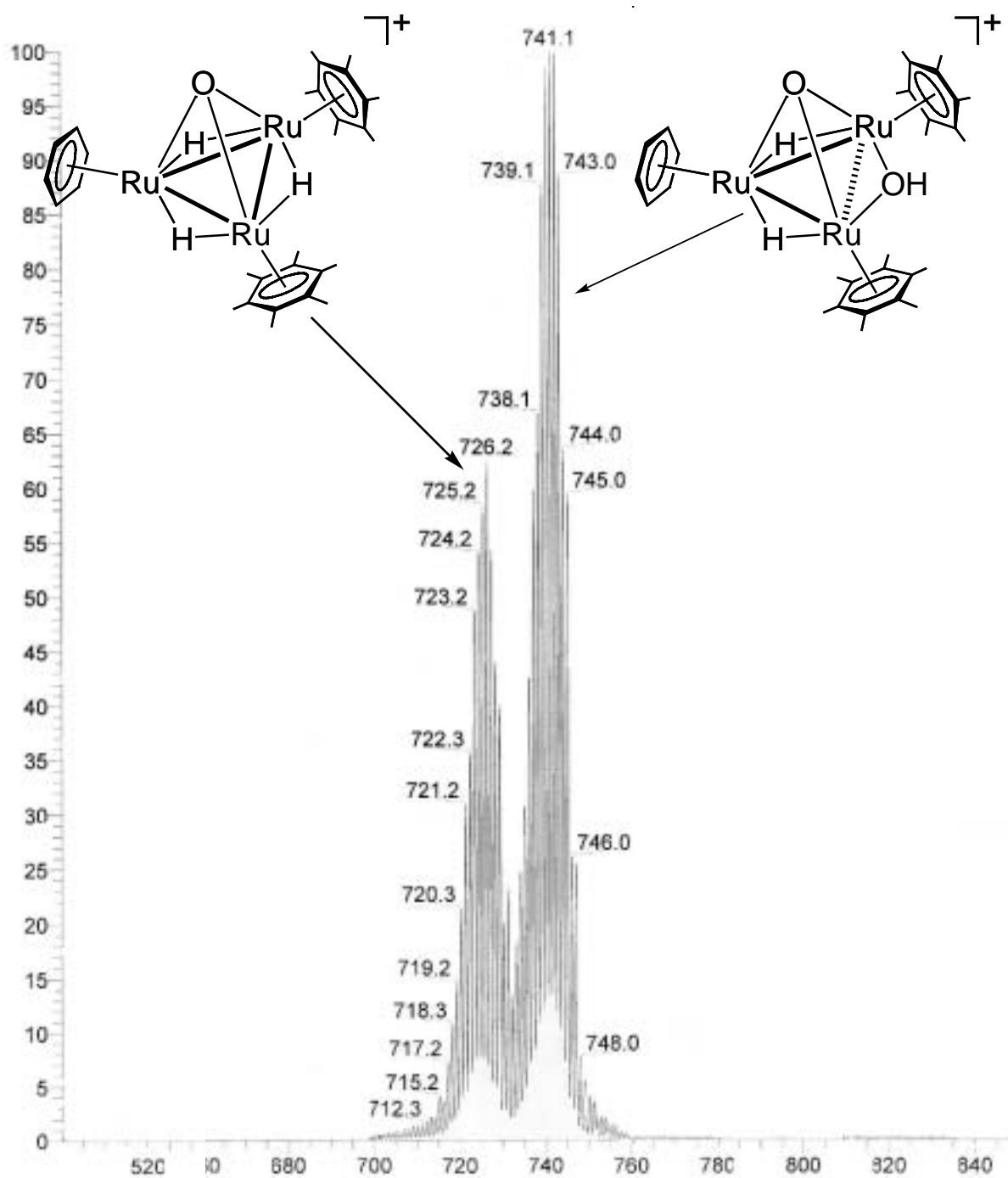
l'orienté dans la bonne position par rapport à la face délimitée par le squelette métallique Ru<sub>3</sub> opposée au ligand μ<sub>3</sub>-oxo du cation.

Dans cette expérience, une première réduction de l'éthylbenzène en présence du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) permet de remplacer un ligand hydrure par un ligand μ<sub>2</sub>-hydroxo. A ce stade, l'hydrogénation nécessite l'apport de deux atomes d'hydrogène. L'hydrure pontant deux atomes de ruthénium coordonnés à un ligand hexaméthylbenzène est transféré sur le substrat et l'eau peut être une source de proton en permettant la formation d'une entité hydroxo.



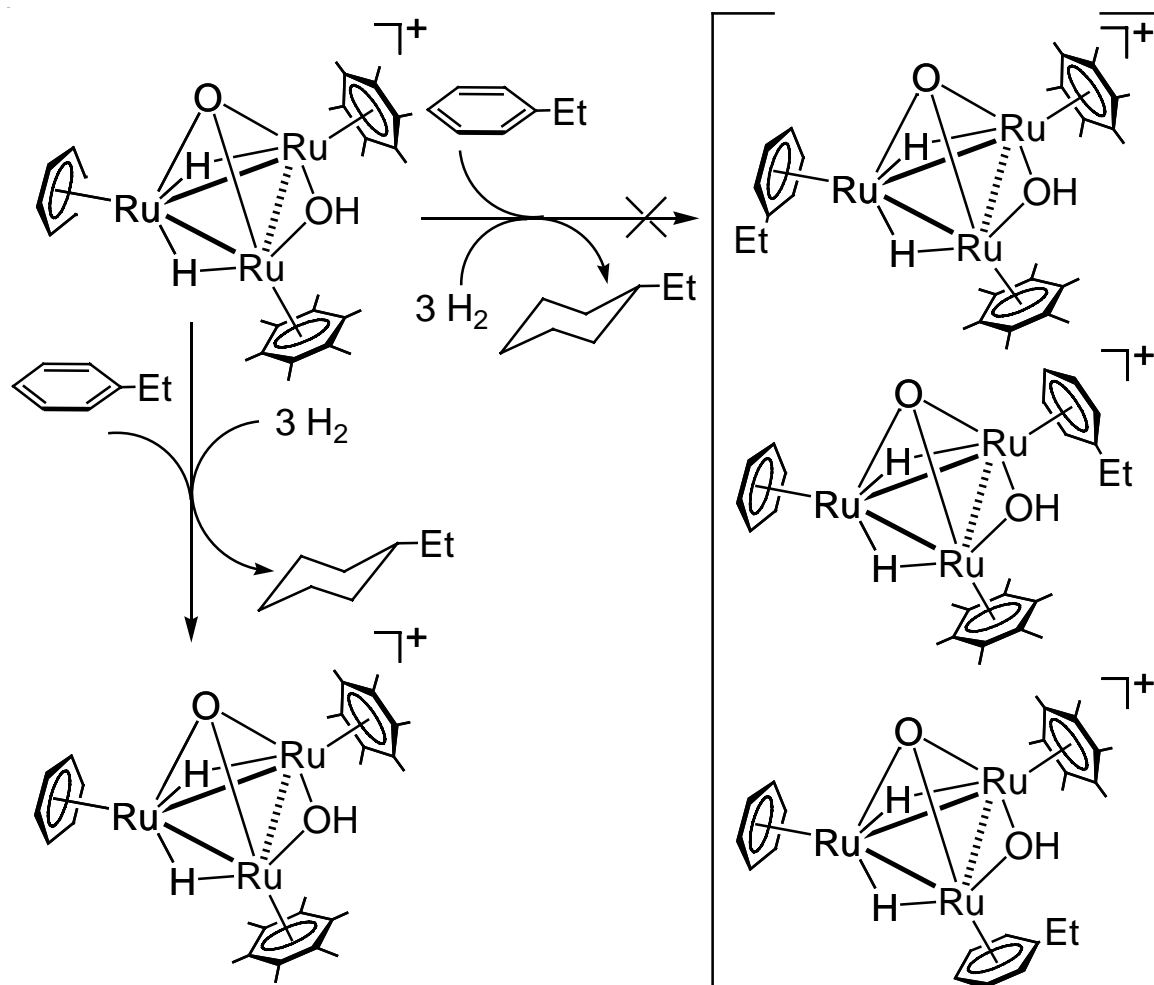
**Schéma 9:** Possible mécanisme de conversion du cation **1** au cation **2** (les ligands arènes ont été omis pour plus de clarté)

L'analyse radiocristallographique permet d'observer que le remplacement d'un ligand hydrure par un ligand μ<sub>2</sub>-hydroxo supprime la liaison métal-métal entre les deux atomes de ruthénium coordonnés à un ligand hexaméthylbenzène. Cette ouverture du cluster permet un accueil plus favorable dans la poche hydrophobe des substrats aromatiques qui tentent de fuir la phase aqueuse.

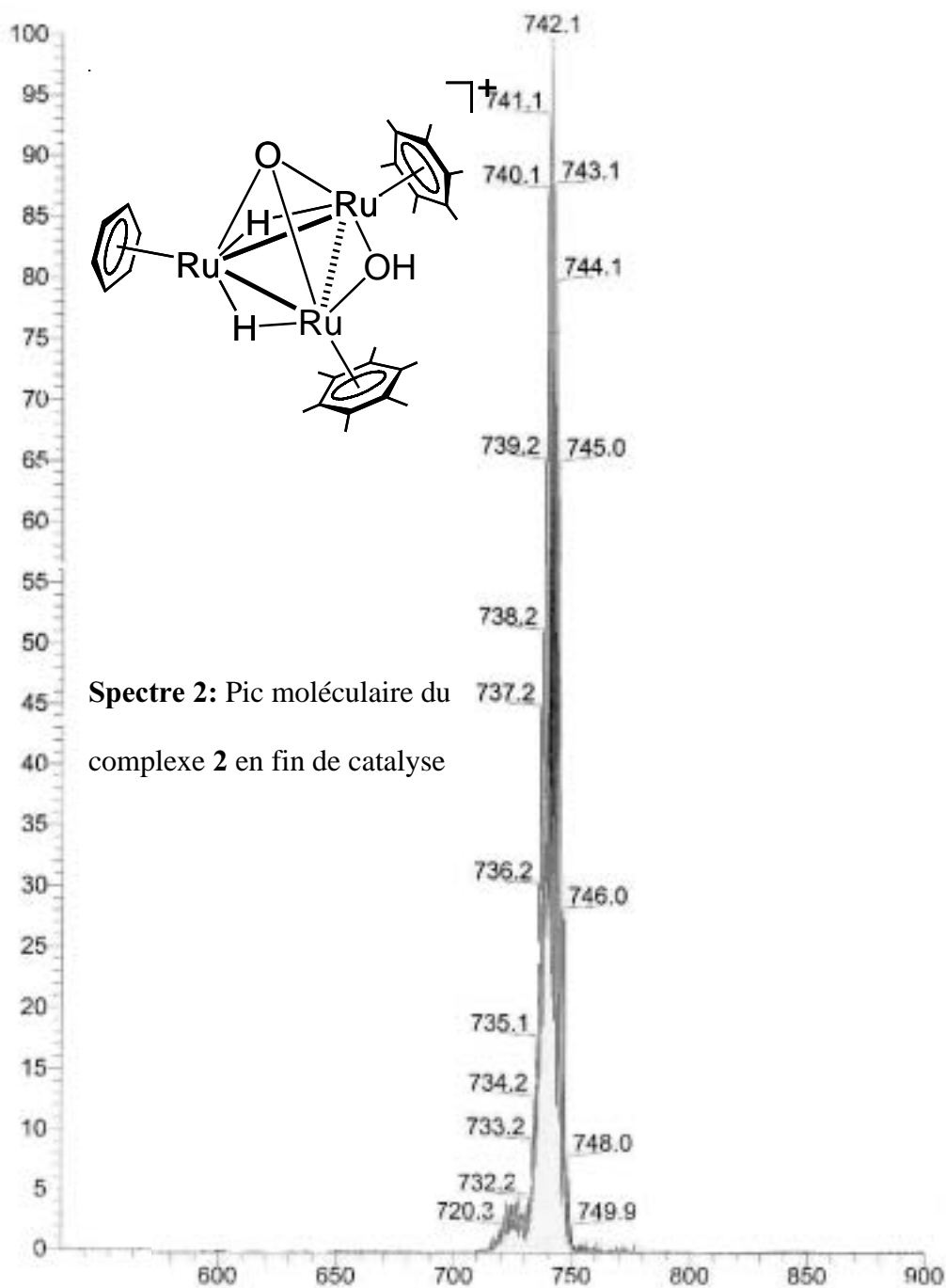


**Spectre 1: Synthèse du complexe 2 à partir du complexe 1**

De même pour le complexe 2 catalysant l'hydrogénation de l'éthylbenzène, aucune substitution d'un des ligands  $\eta^6$ -arène coordonné (benzène ou hexaméthylbenzène) n'est observée. Le complexe montre un spectre RMN  $^1\text{H}$  sans changement avec un unique pic moléculaire dans le spectre de masse conforme aux calculs théoriques.



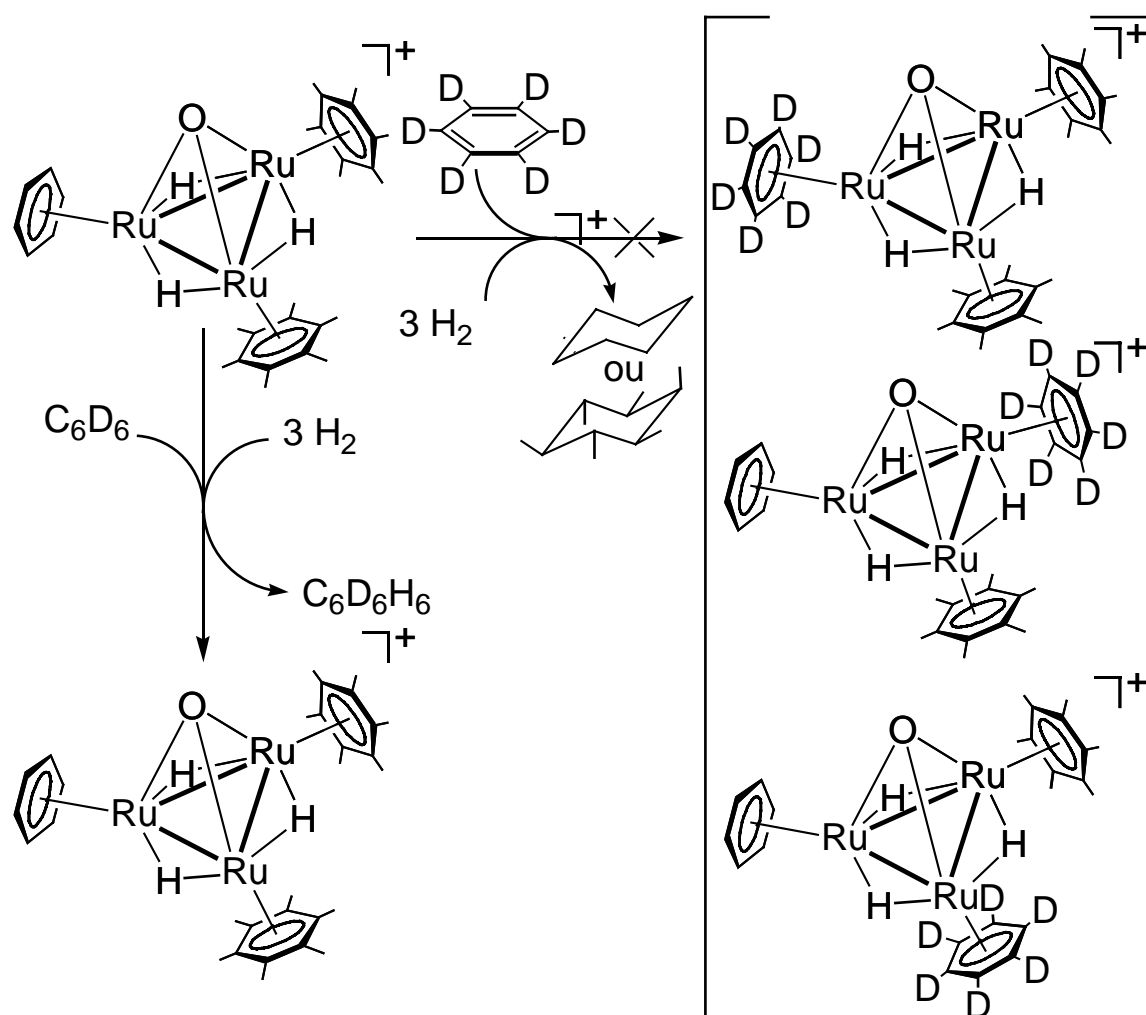
**Schéma 10:** Réactivité du cation **2** sous conditions catalytiques et en présence d'éthylbenzène



### b) Hydrogénation de l'hexadeutérobenzène

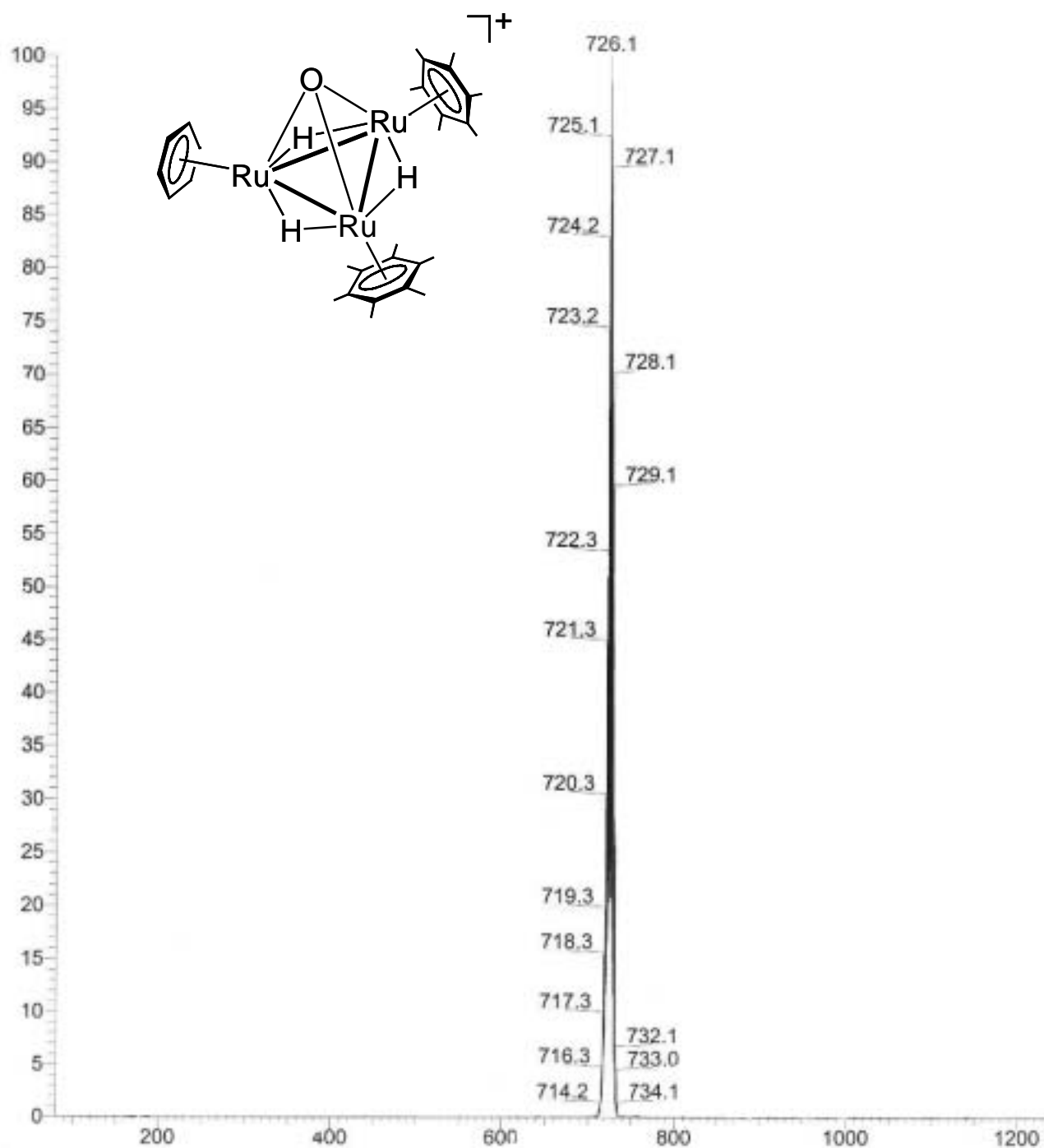
Dans le cas du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) qui catalyse l'hydrogénation de l'hexadeutérobenzène, aucune substitution d'un ligand  $\eta^6$ -arène (benzène ou hexaméthylbenzène) n'est observée dans **1**.

Le complexe ainsi récupéré présente un spectre RMN  $^1\text{H}$  inchangé avec un spectre de masse sans la moindre trace d'un produit de substitution (Spectre 3). Tout comme avec le complexe **2**, les observations faites avec le complexe **1** ne sont pas compatibles avec le mécanisme conventionnel de l'hydrogénation des substrats aromatiques dans lequel le substrat pourrait se coordonner au centre métallique du complexe actif par la substitution de l'un des trois ligands (benzène ou hexaméthylbenzène) par l'hexadeutérobenzène.



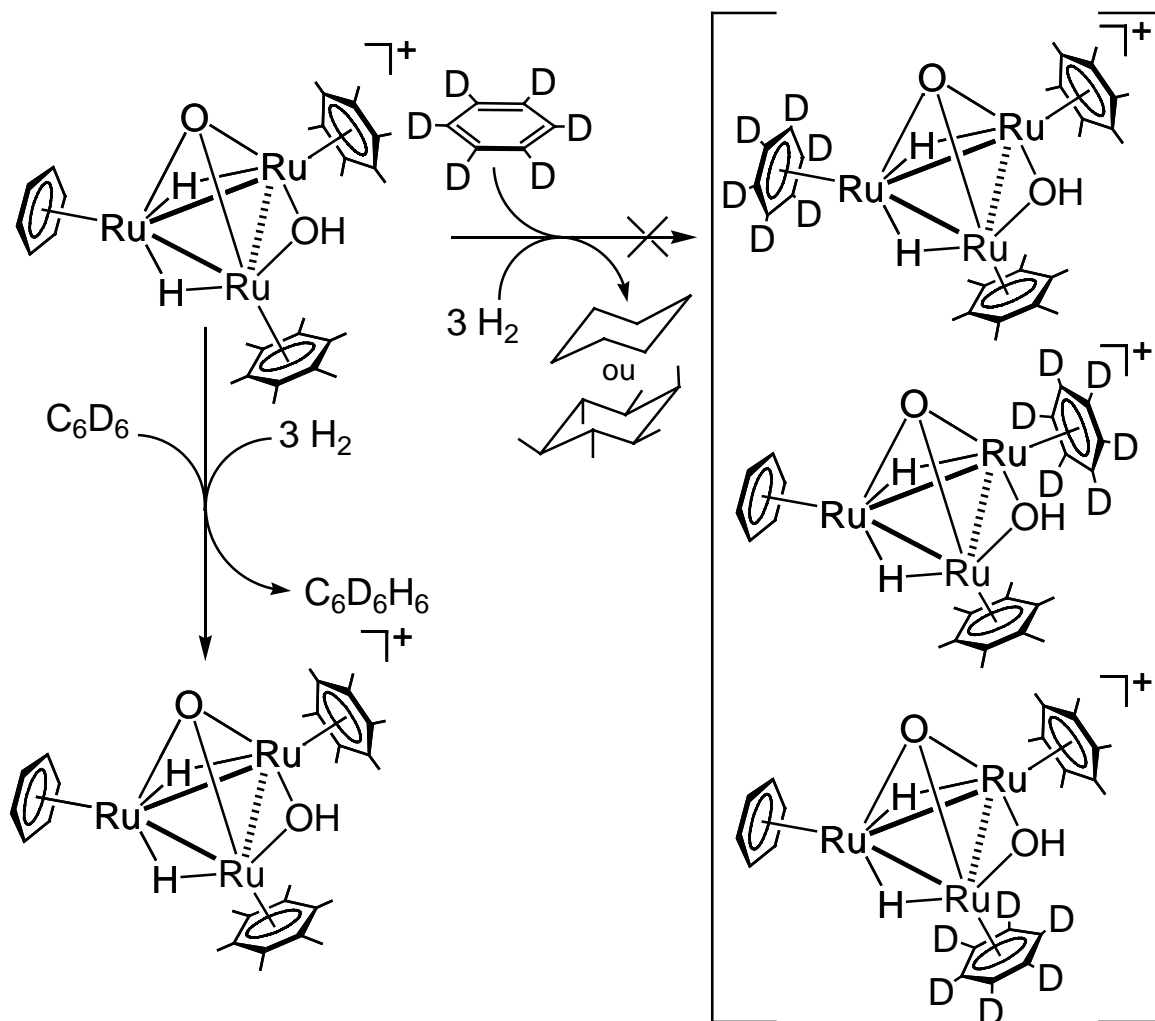
**Schéma 11:** Réactivité du cation **1** sous conditions catalytiques et en présence d'hexadeutérobenzène

La conclusion qui découle des observations faites sous conditions catalytiques en présence du complexe **1** est que le substrat aromatique ne se coordonne pas à un centre métallique durant le cycle catalytique mais interagit de manière analogue que le complexe **2**, par des interactions intermoléculaires faibles avec la face délimité par le squelette métallique Ru<sub>3</sub>.



**Spectre 3:** Pic moléculaire du complexe **1** en fin de catalyse

De même dans le cas du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) qui catalyse l'hydrogénation de l'hexadeutérobenzène, aucune substitution d'un ligand  $\eta^6$ -arène (benzène ou hexaméthylbenzène) n'est observée dans **2**. Le complexe présente un spectre RMN  $^1\text{H}$  inchangé avec un pic moléculaire dans le spectre de masse conforme aux calculs théoriques.

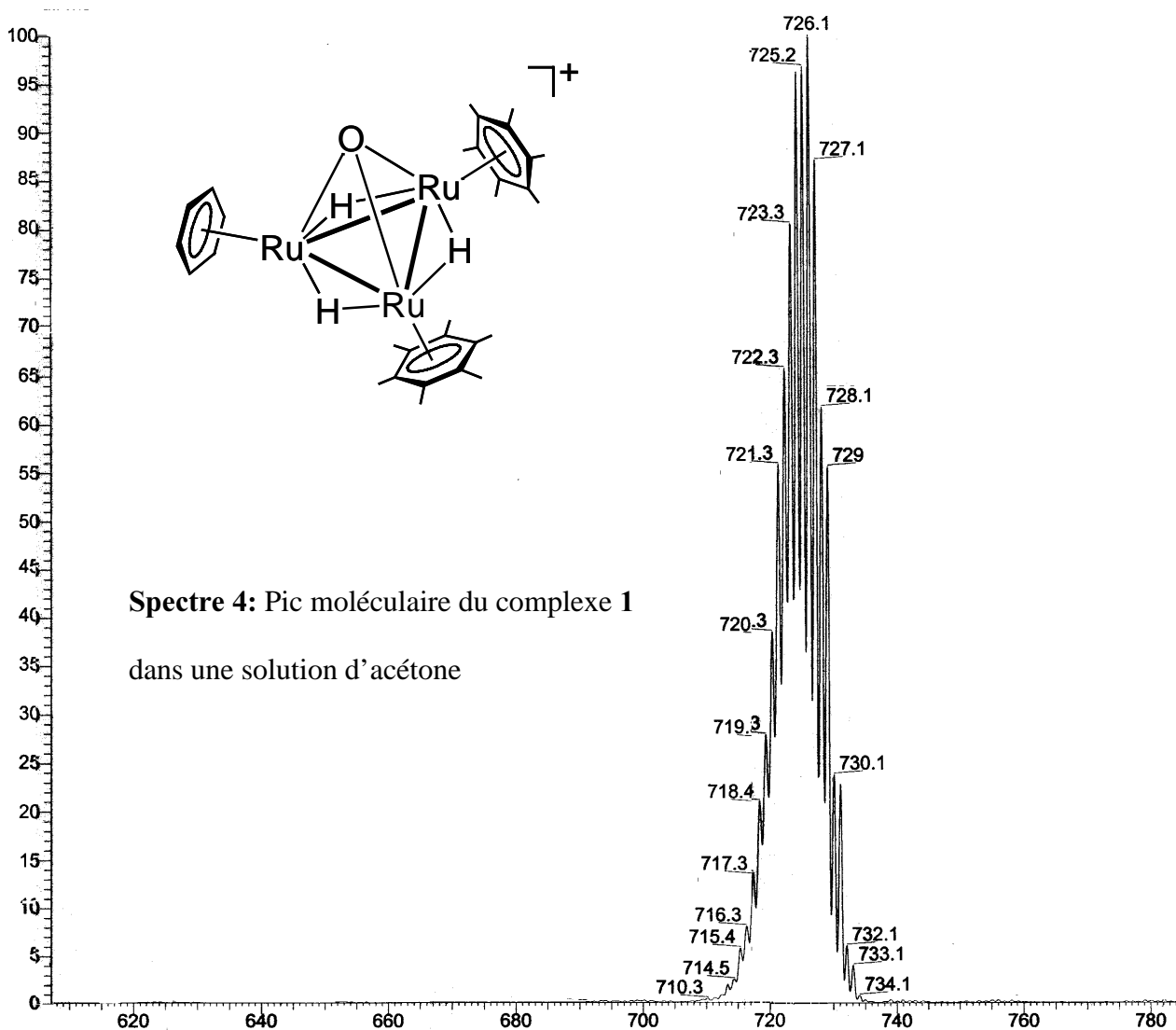


**Schéma 12:** Réactivité du cation **2** sous conditions catalytiques et en présence d'hexadeutérobenzène

## 4.2 Mise en évidence de l'inclusion du substrat dans la poche hydrophobe du catalyseur

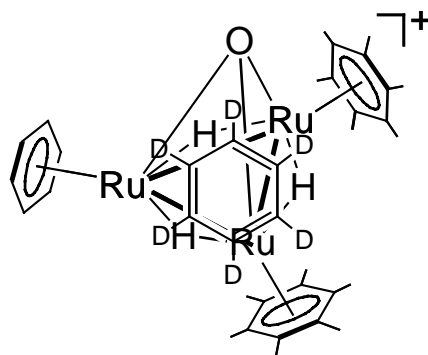
a) Spectres de masse avec  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$

Dans le cas du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**), la présence des trois ligands  $\eta^6$ -arène forme une poche hydrophobe qui doit favoriser la venue du substrat aromatique à proximité du squelette métallique. Pour vérifier cette hypothèse, une série d'études de spectroscopie de masse avec des mélanges de **1** (sous la forme de sel de tétrafluoroborate) dans l'acétone a été réalisée.



La formation d'un adduit  $[\text{C}_6\text{D}_6 \subset \mathbf{1}]^+$  peut être clairement identifié dans le spectre de masse. L'intensité de ce pic, qui peut être attribué sans ambiguïté sur la base de la distribution isotopique de  $\text{Ru}_3$ , est fonction de la concentration d'hexadeutérobenzène dans la solution d'acétone.

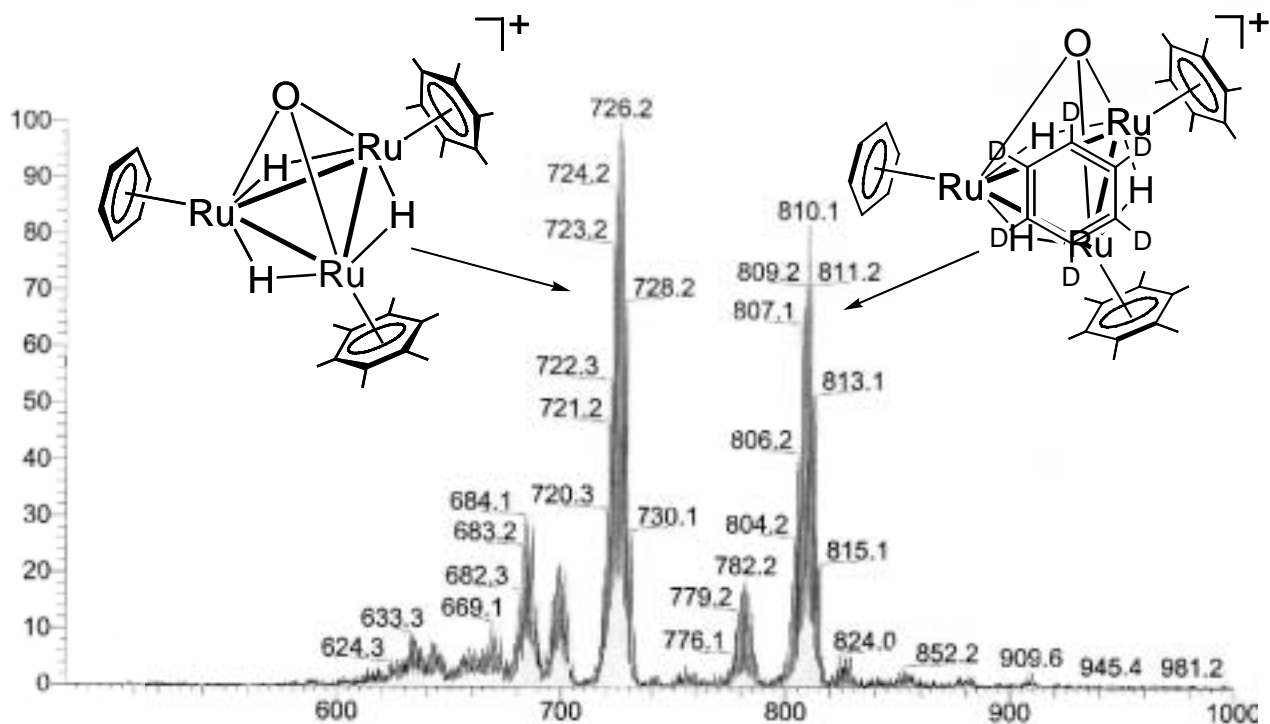
Ce résultat est surprenant sachant que les conditions d'injection ne sont pas favorables à la formation d'adduit (température capillaire 180 °C, pression  $1.45 \cdot 10^{-5}$  torr, trappe ionique) ce qui renforce l'hypothèse d'interactions particulières entre le substrat et le catalyseur au niveau de la poche hydrophobe.



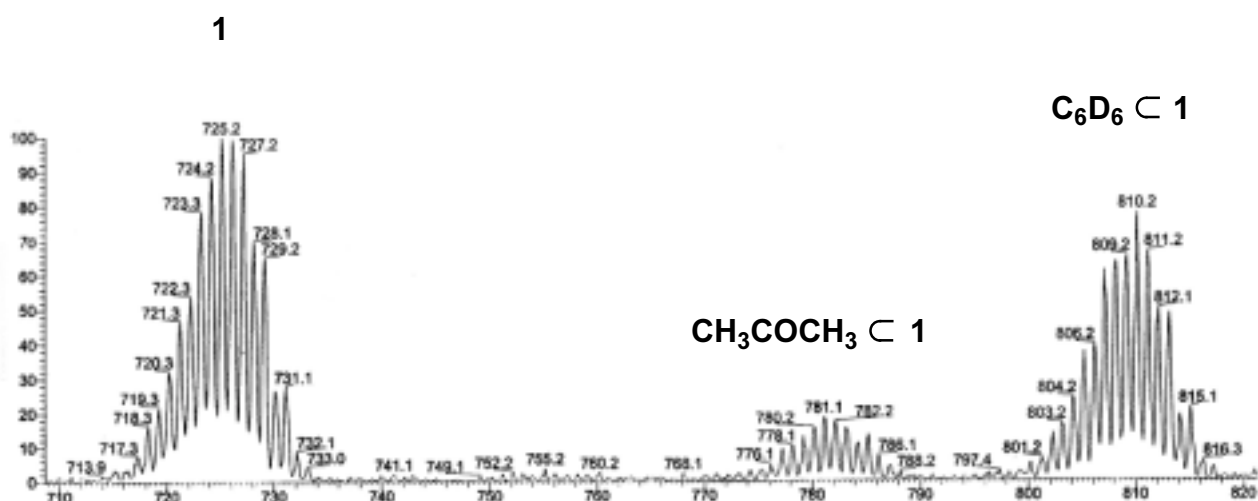
**Schéma 13:** Complexe d'inclusion supramoléculaire entre le complexe **1** et l'hexadeutérobenzène

La coordination faciale d'un arène sur une face triangulaire d'un cluster est connue depuis la caractérisation par Lewis du complexe  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$  en 1985 [190]. Ces structures servirent de modèles pour décrire la chimisorption des dérivés arènes sur des sites tri-métalliques. Par la suite, bien des complexes trinucéaires ayant un ligand arène facial ont été reportés [191-205] en particulier le complexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$  par *Suzuki* [206]. Une comparaison de ces complexes à la structure moléculaire du complexe **1** souligne le caractère favorable de la poche hydrophobe à la venue du substrat aromatique. En

effet, l'interaction substrat-catalyseur ne doit reposer seulement sur des contacts hydrophobes et de van der Waals.



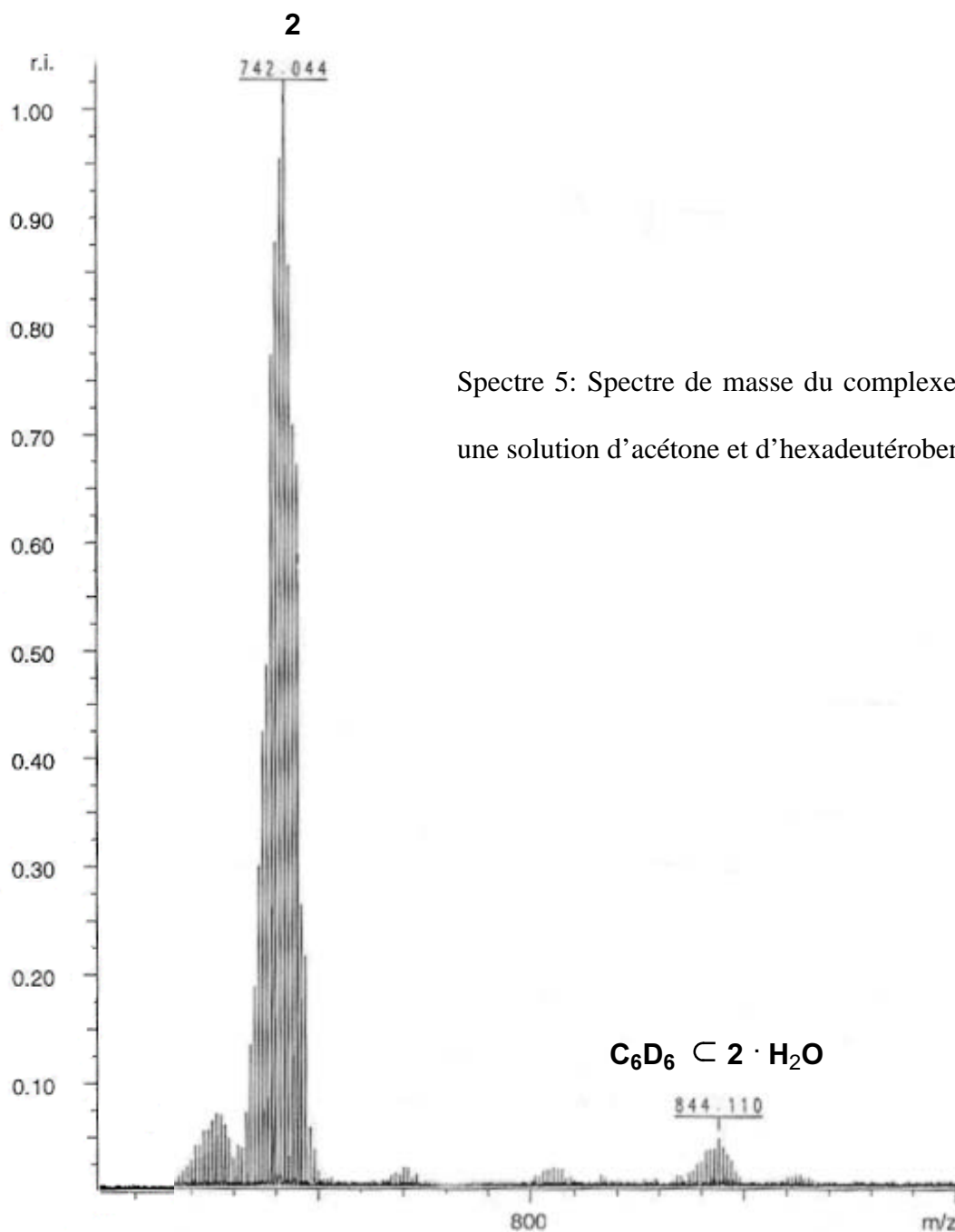
**Spectre 5:** Spectre de masse du complexe 1 dans une solution d'acétone et d'hexadeutérobenzène



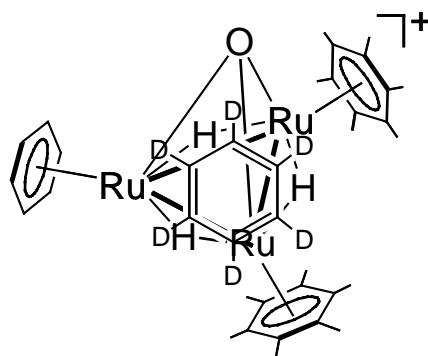
**Spectre 6:** Pic du complexe 1 et pics de ses adduits

b) Spectre de masse avec  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})]^+$

De même pour le cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**), la présence des trois ligands  $\eta^6$ -arène qui forment une poche hydrophobe favorise l'agencement du substrat aromatique à proximité du squelette métallique. Comme pour le complexe **1**, une série d'études de spectroscopie de masse avec des mélanges de **2** (sous la forme de sel de tétrafluoroborate) dans l'acétone a été réalisée.



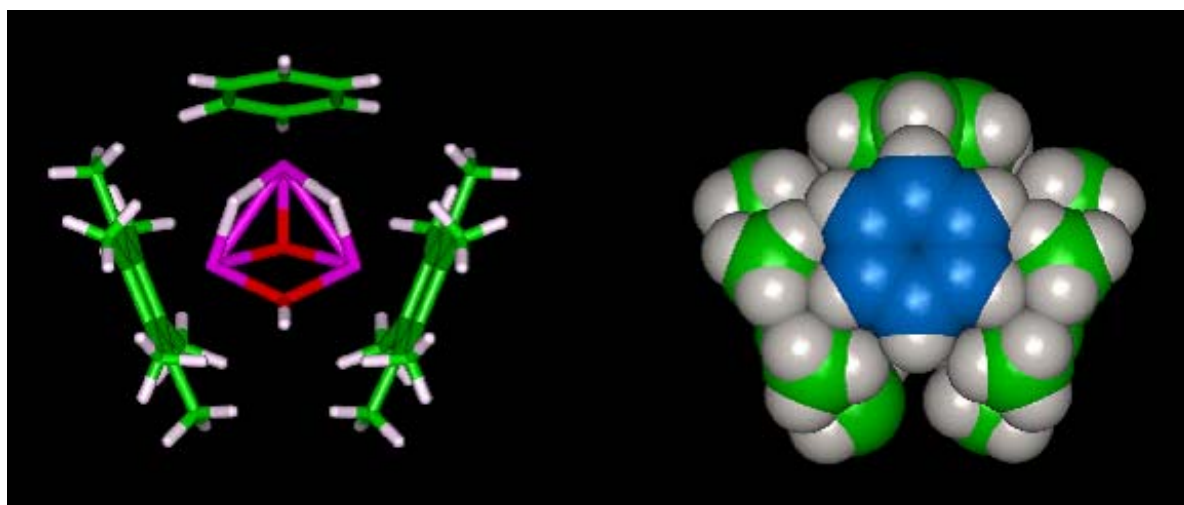
La formation d'un adduit  $[C_6D_6 \subset 2 \cdot H_2O]^+$  peut être clairement identifié dans le spectre de masse. Tout comme avec le complexe **1**, l'intensité de ces pics, qui peut être attribué sans ambiguïté sur la base de la distribution isotopique de  $Ru_3$ , est fonction de la concentration de l'hexadeutérobenzène dans la solution d'acétone.



**Schéma 14:** Adduit supramoléculaire entre le complexe **2** et l'hexadeutérobenzène

Tout comme avec le complexe **1**, la structure moléculaire du complexe **2** souligne le caractère favorable de la poche hydrophobe à la venue du substrat aromatique. En effet, la proximité des hydrures et du ligand hydroxo protège l'accès du substrat sur la face triangulaire métallique.

Une molécule de benzène fut approchée de la poche hydrophobe délimitée par les trois ligands  $\eta^6$ -arène coordonnés par modélisation [207]. La fixation de la distance entre la face  $Ru_3$  et le benzène à  $3.00 \text{ \AA}$  et l'optimisation de la répulsion due à l'encombrement stérique permet d'agencer une molécule de benzène dans le cluster **2** sans nécessiter une réorganisation structurale majeure de ce dernier (distance H-H la plus faible entre un hydrogène du ligand hexaméthylbenzène et un hydrogène du benzène d'inclusion:  $1.60 \text{ \AA}$ ).



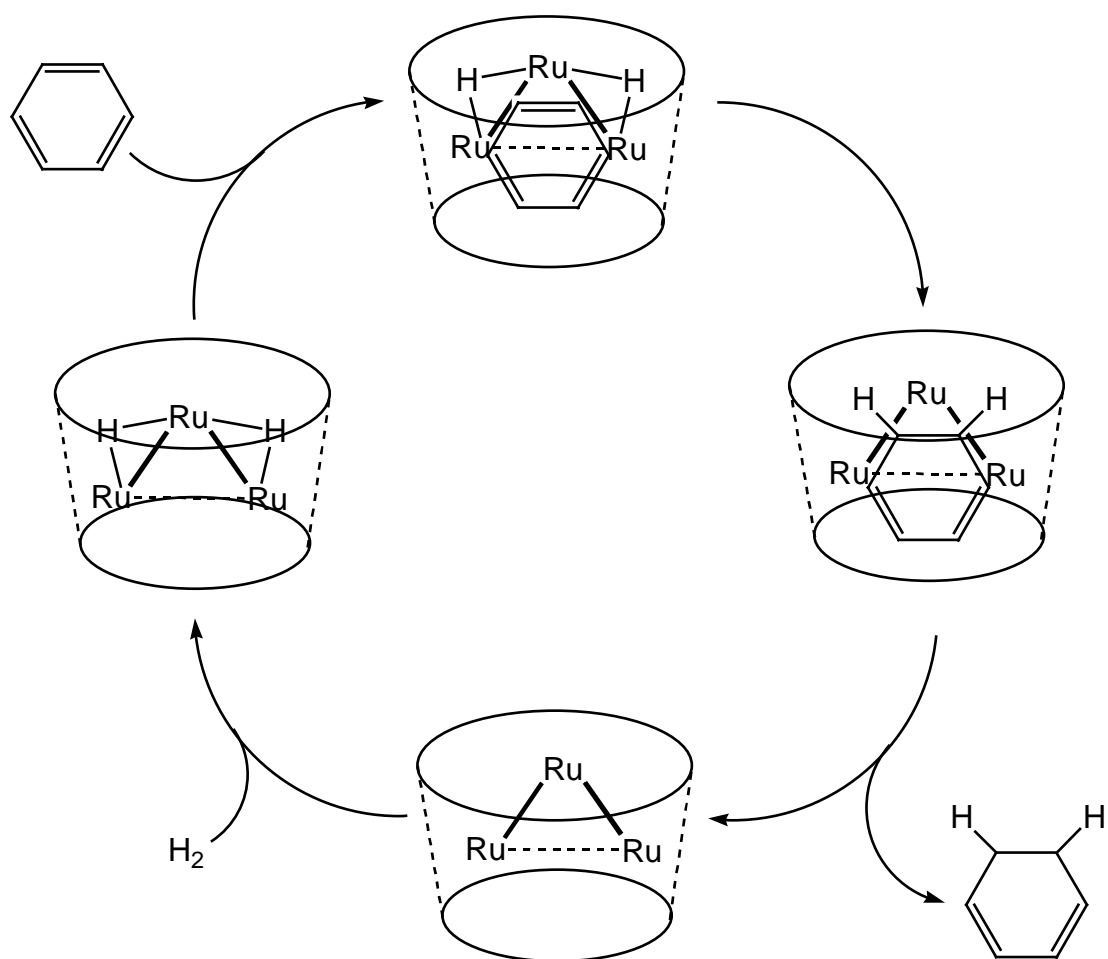
**Schéma 15:** Modélisation avec une molécule de benzène superposée au squelette métallique Ru<sub>3</sub> du complexe **2**

Avec le complexe **1** moins catalytiquement actif, la même procédure de minimisation de l'énergie de structure aboutie à une distance minimale H-H de 1.26 Å (entre un hydrogène du ligand hexaméthylbenzène et un hydrogène du benzène d'inclusion) qui nécessite une relaxation du catalyseur pour permettre un agencement de la molécule de benzène.

#### 4.3 Proposition du mécanisme réactionnel et modélisation des intermédiaires

L'hydrogénation dans la poche hydrophobe des substrats aromatiques se déroule par étapes via les intermédiaires 1,3-cyclohexadiène et cyclohexène. En effet, l'hydrogénation des substrats disubstitués *o*-, *m*- et *p*-xylènes aboutie à la formation des isomères *cis* et *trans* de diméthylcyclohexane correspondants. Ceci implique après le transfert des deux hydrures, le départ du substrat (partiellement) réduit de la poche hydrophobe précédent une régénération du catalyseur actif par une addition oxydante d'une molécule d'hydrogène. Ceci est en accord

avec les observations lors de l'hydrogénation du benzène avec le complexe **2** (sel de tétrafluoroborate) dans des conditions biphasiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000, H<sub>2</sub> 60 bar, 20°C, 1h) où du 1,3-cyclohexadiène et du cyclohexène sont détectés par chromatographie en phase gazeuse. Un mécanisme peut être proposé où la réduction du substrat succède à une addition oxydante d'hydrogène sur le catalyseur.



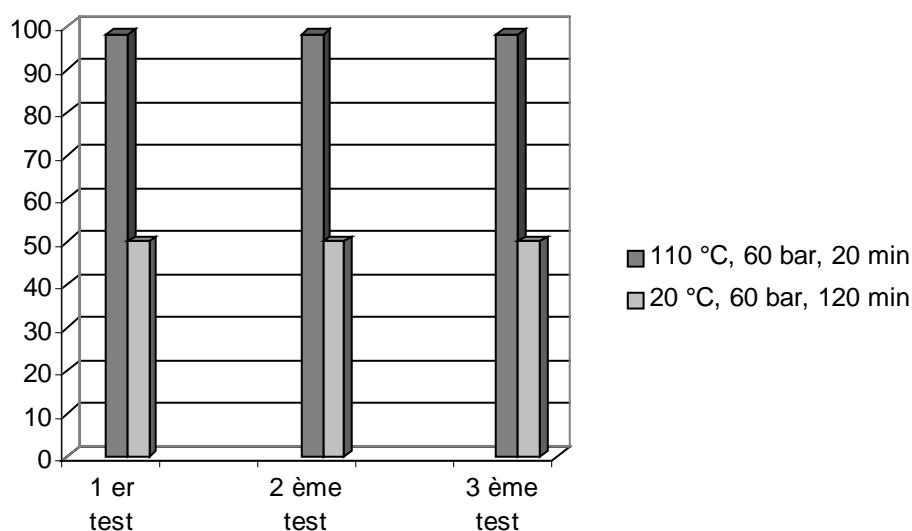
**Schéma 16:** Proposition de mécanisme pour l'hydrogénation du benzène par le complexe **2**; (1<sup>er</sup> étape), la poche hydrophobe étant symbolisé par un cône, le substrat pénètre dans la poche hydrophobe où il subit une réduction (2<sup>ème</sup> étape), le substrat quitte la poche hydrophobe (3<sup>ème</sup> étape) pour laisser le catalyseur se régénérer par addition oxydante d'hydrogène (4<sup>ème</sup> étape).

De plus, la réaction de deutération du cyclohexène en présence du complexe **2** (sel de tétrafluoroborate) dans des conditions biphasiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000, D<sub>2</sub> 40 bar, 110°C, 15 min) conduit exclusivement aussi bien en présence de H<sub>2</sub>O ou de D<sub>2</sub>O, à la formation 1,2-dideutéro-cyclohexane suggérant que le mécanisme d'hydrogénation consiste en un transfert des deux hydrures du cluster vers le substrat insaturé plutôt qu'un mécanisme reposant sur un premier transfert d'un hydruire du complexe **2** sur le substrat insaturé suivi d'une protonation avec l'eau comme source de proton.

Dans le but d'écarter l'hypothèse de l'hydrogénation du benzène par des micro-particules (nanoclusters ou colloïdes) qui peuvent se former des cations **1** et **2**, il a été étudié les systèmes catalytiques en présence de mercure. Des micro-particules colloïdales peuvent être responsables de phénomènes de catalyse, comme cela a été observé pour le complexe [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NMe][RhCl<sub>4</sub>] [208]. En effet, le mercure neutralise l'activité de ces particules de métaux présentes dans le milieu réactionnel et qui sont issues des précurseurs, par formation d'amalgames [209, 210]. Contrairement au cas de systèmes contenant le complexe [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NMe][RhCl<sub>4</sub>] où l'activité catalytique disparaissait complètement par addition de mercure démontrant le rôle des micro-particules de rhodium dans l'activité catalytique, l'addition de mercure n'influence pas les activités catalytiques des complexes **1** et **2**.

En effet, une solution contenant le cation **1** (ou **2**) traité par du mercure sous agitation pendant une heure montre une même activité catalytique pour l'hydrogénation du benzène (respectivement 285 h<sup>-1</sup> et 3500 h<sup>-1</sup> pour les complexes **1** et **2**) et ceci sans changement notable si la solution est recyclée puis traitée en présence de mercure avant de servir à un nouveau test catalytique dans des conditions biphasiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000, H<sub>2</sub> 60 bar, 110°C, 20 min). Ces tests suggèrent clairement que les clusters intacts sont les espèces actives.

De plus, alors que les complexes **1** et **2** sont efficaces pour l'hydrogénation du benzène, les espèces mononucléaires  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  ne sont pas actives dans les mêmes conditions (rapport catalyseur/substrat: 1/1000,  $\text{H}_2$  60 bar,  $110^\circ\text{C}$ , 20 min) en raison de leur grande instabilité thermique à cette température qui les dégrade très rapidement. De même l'espèce dinucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  se dégrade très rapidement à cette température et ne présente pas d'activité catalytique dans les mêmes conditions catalytiques (rapport catalyseur/ substrat: 1/1000,  $\text{H}_2$  60 bar,  $110^\circ\text{C}$ , 20 min).

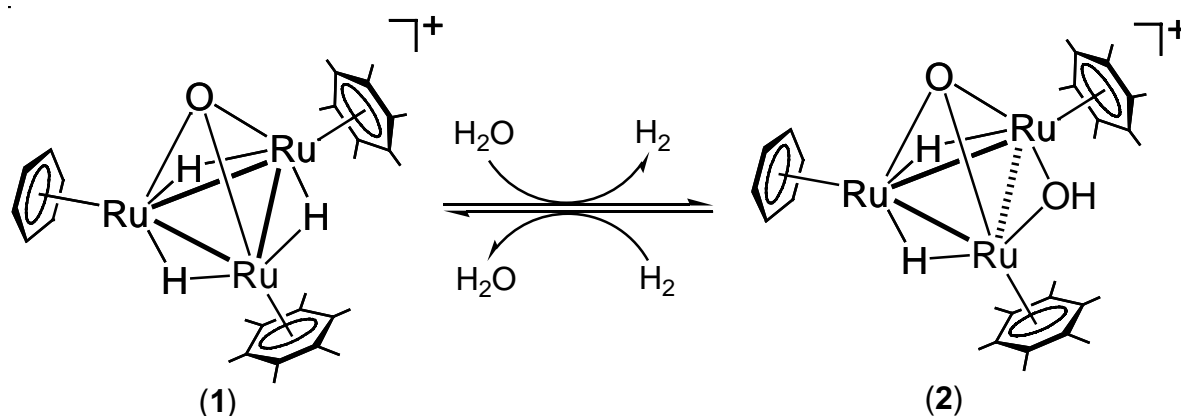


**Schéma 17:** Taux de conversion des tests catalytiques en présence du complexe **2**

Le complexe **2**, le plus actif des deux clusters, permet de réaliser l'hydrogénation du benzène à température ambiante dans des conditions biphasiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000,  $\text{H}_2$  60 bar,  $20^\circ\text{C}$ ). Quatre tests catalytiques de durées variables montrent un nombre de cycles catalytiques (TON) croissant régulièrement avec le temps [respectivement 250, 500, 750 et 1000 pour 1, 2, 3 et 4 heures ( $250 \text{ h}^{-1}$ )]. L'étude de cette série ne révèle pas de période d'induction susceptible de se manifester en début de catalyse et qui serait le signe d'un réarrangement du cluster.

#### 4.4 Observation *in-situ* de la réaction catalytique par spectroscopie RMN sous pression

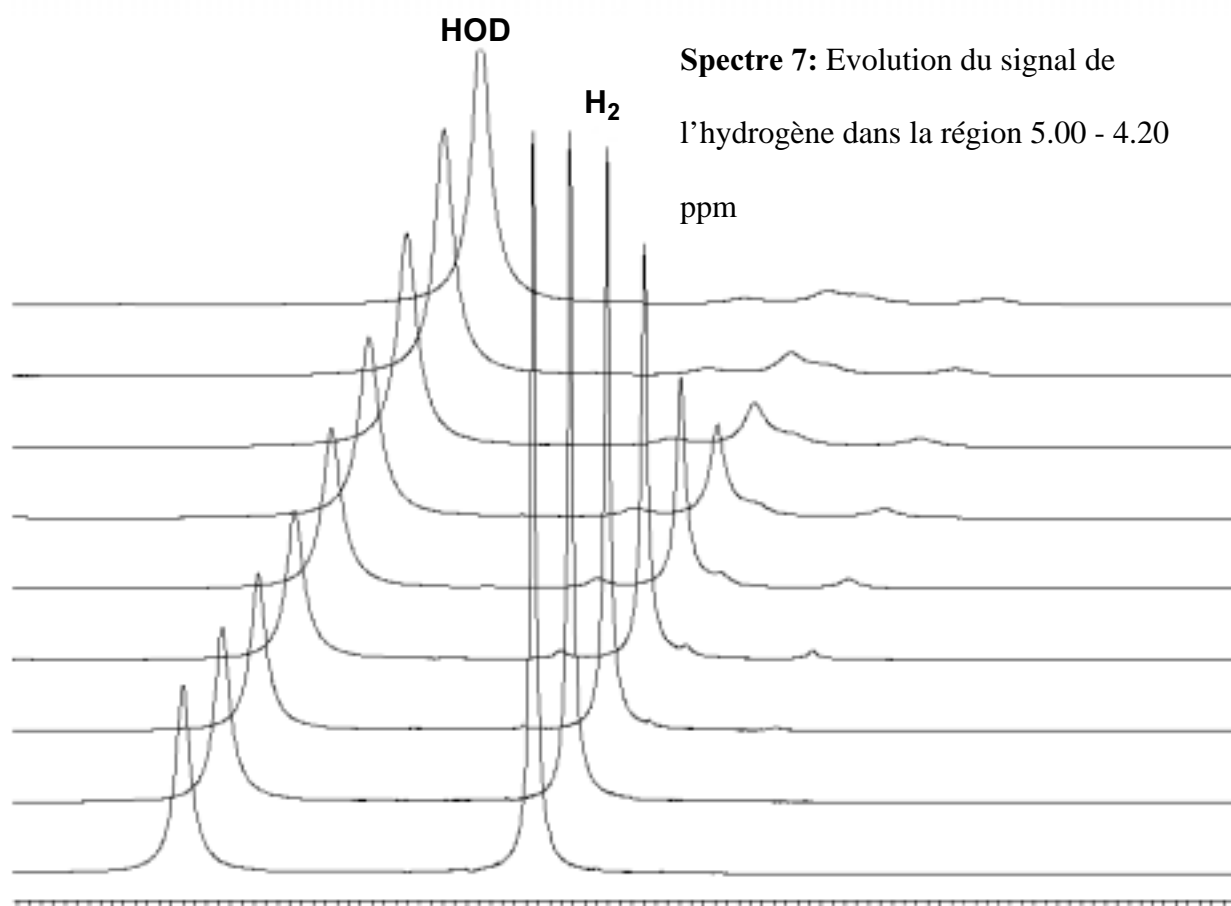
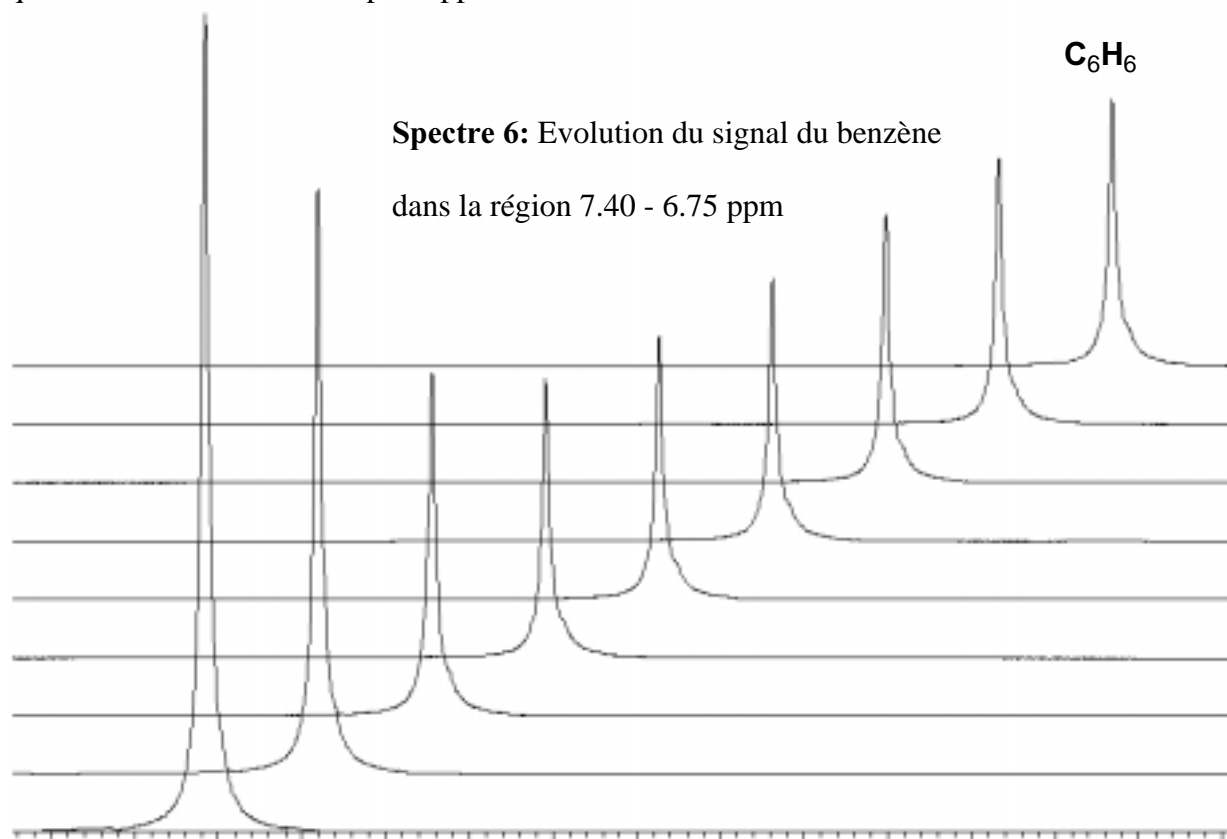
Les deux complexes **1** et **2**, dissous dans l'eau sous la forme de sel de tétrafluoroborate, catalysent l'hydrogénation du benzène (rapport catalyseur/substrat: 1/10000) dans un domaine de température de 20 à 120 °C pour des pressions allant de 10 à 110 bar. Après 2 heures à 100 °C et 110 bar, le nombre de cycles catalytiques se monte à 488 pour **1** et 9196 pour **2** soit des activités catalytiques de 244 h<sup>-1</sup> pour **1** et 4598 h<sup>-1</sup> pour **2**. Il est plus correct de parler d'équilibre entre les complexes **1** et **2**. En milieu aqueux, l'équilibre est fortement déplacé vers la formation du complexe **2** alors que dans le méthanol, l'équilibre est déplacé vers la formation de **1**. L'établissement de l'équilibre est très lent lors de l'hydrogénation du benzène ce qui rend possible l'étude des deux clusters individuellement.



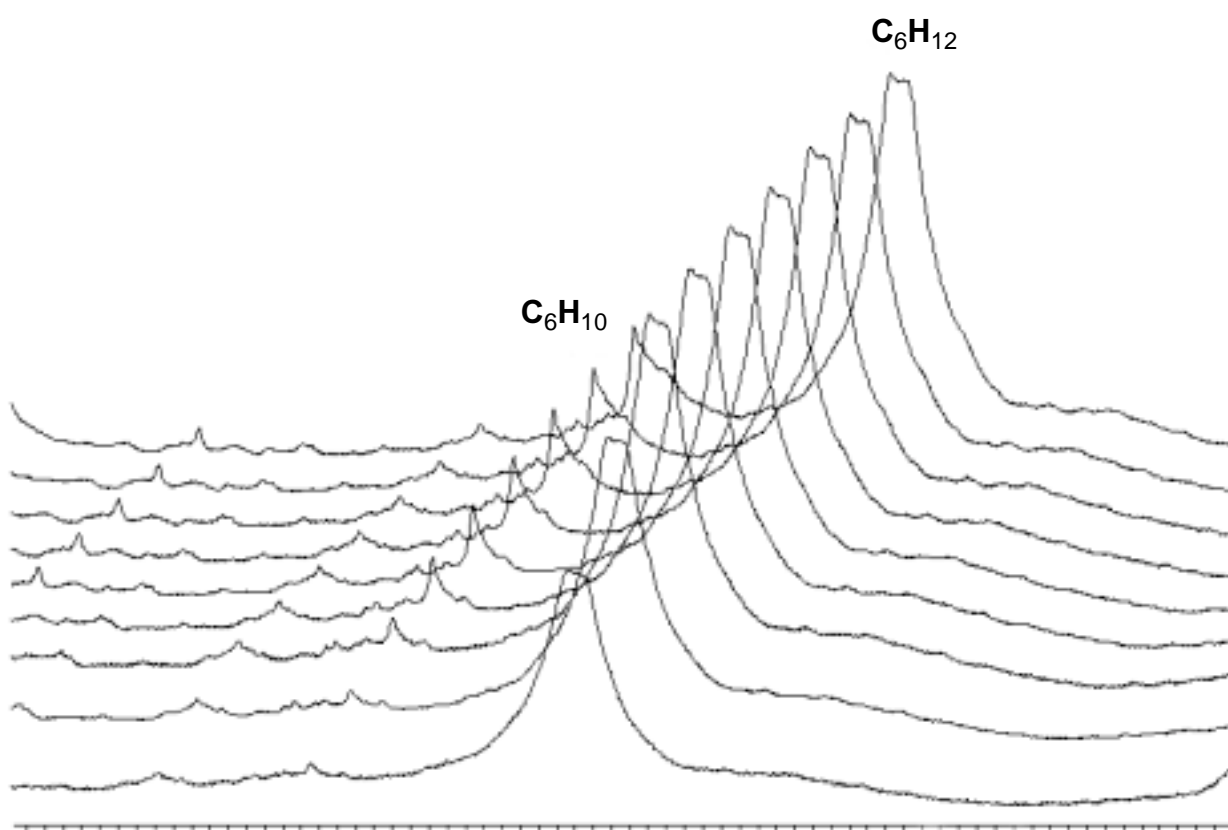
**Schéma 18:** Équilibre entre les complexes **1** et **2**

Une étude par RMN <sup>1</sup>H sous haute pression *in situ* a été possible pour l'hydrogénation du benzène catalysée par le complexe **2** (sous la forme de sel de tétrafluoroborate) dans le tétradeutérométhanol. Cette méthode permet l'observation de toutes les espèces détectables et présentes dans le milieu catalytique et ce durant tout le test catalytique. Néanmoins pour des questions de résolution, les tests se sont déroulés dans des conditions homogènes (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 186.6

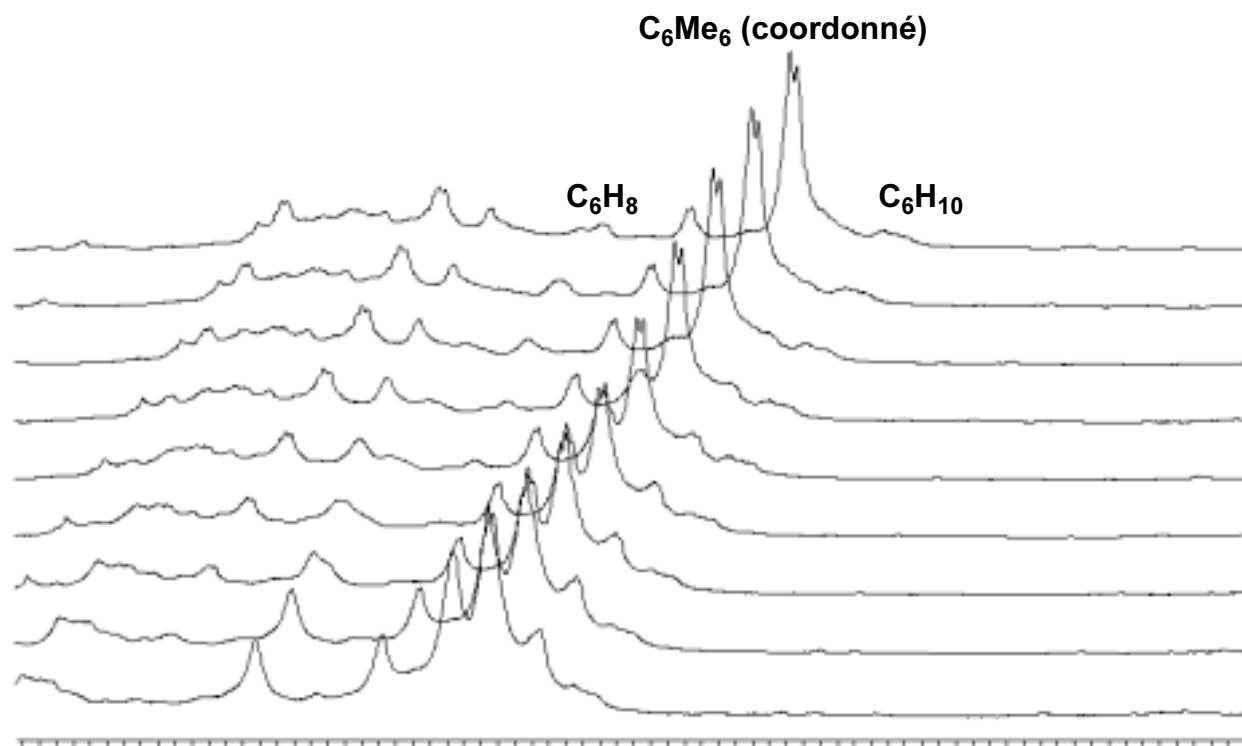
mg, CD<sub>3</sub>OD 329.4 mg, 2[BF<sub>4</sub>] 10.2 mg, H<sub>2</sub> 57 mg) et non en milieu biphasique. Il est à noter que le benzène est en excès par rapport à H<sub>2</sub> afin de détecter les intermédiaires.



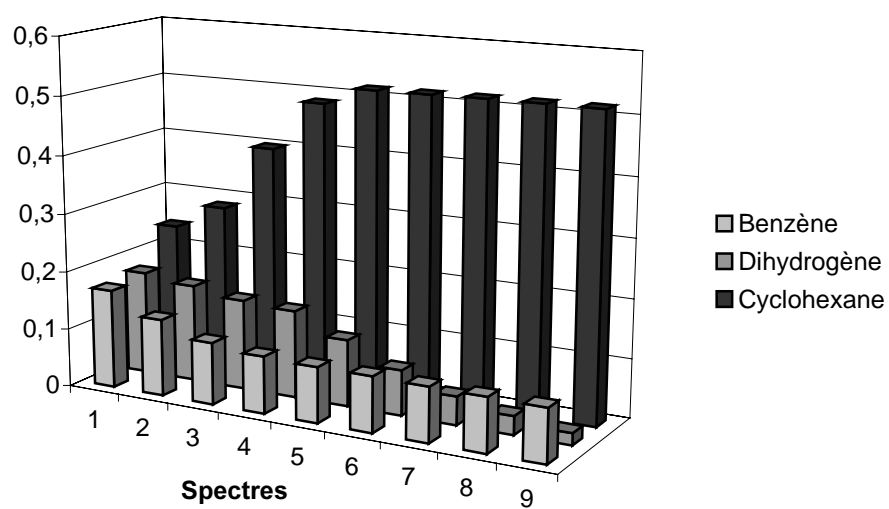
Un test catalytique durant une période de 48 heures a permis d'enregistrer 144 spectres (par période d'accumulation de 20 minutes) à une température de 26 °C et sous une pression de 100 bar correspondant à 57 mg de H<sub>2</sub>. Les spectres montrent le signal du benzène décroître ( $\delta = 7.31$  ppm) pendant que le signal de l'hydrogène ( $\delta = 4.59$  ppm) décroît rapidement pour enfin disparaître. Les signaux attribuables aux espèces intermédiaires C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> ( $\delta = 5.93, 2.35$  ppm) et C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> ( $\delta = 5.87$  ppm) apparaissent seulement sous la forme de pics de faible intensité.



**Spectre 8:** Evolution du signal du cyclohexane dans la région 1.85 – 1.00 ppm



**Spectre 9:** Evolution du signal des intermédiaires dans la région 2.20 – 1.60 ppm



**Schéma 19:** Evolution relative de l'intensité des signaux du benzène, de l'hydrogène et du cyclohexane au cours du test catalytique

Durant tout le test catalytique, les signaux hydrures sont observés dans les spectres RMN  $^1\text{H}$ . Au début de la série ( $t = 0$ ), le spectre montre un signal hydrure correspondant au complexe **2** à  $\delta = -13.68(\text{s})$  ppm puis après l'épuisement de la réserve d'hydrogène ( $t = 1$  heure), la résonance correspondant au complexe **1** à  $\delta = -19.48(\text{d})$  ppm et  $\delta = -19.99(\text{t})$  ppm est prédominante. Ceci est en accord avec l'équilibre entre les espèces **1** et **2** qui favorise la formation du complexe **1** en présence de méthanol. Durant la réaction catalytique, des signaux hydrures intermédiaires sont observés à  $\delta = -13.92(\text{s})$  ppm,  $\delta = -15.48(\text{t})$  ppm et  $\delta = -15.54(\text{t})$  ppm avant l'apparition des signaux correspondant à **1**, ce qui laisse entrevoir la présence d'espèces intermédiaires dans l'équilibre entre les complexes **1** et **2**.

#### 4.5 Stéréochimie du transfert d'hydrogène sur le substrat

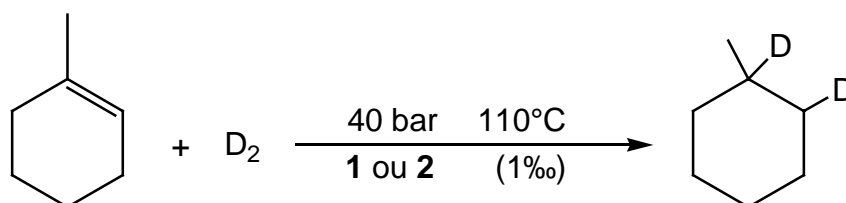
A côté de l'aspect mécanistique des réactions d'hydrogénation sur des oléfines, la stéréochimie du transfert de l'hydrogène du catalyseur au substrat a été étudiée avec le catalyseur de Wilkinson [169-171]. En effet, des expériences d'addition de  $\text{D}_2$  sur des oléfines ont apporté la preuve d'une *cis*-addition [172, 175, 176].

Pour les complexes catalytiques **1** et **2**, après la proposition de mécanisme pour l'hydrogénation des substrats aromatiques, l'aspect stéréochimique du transfert de l'hydrogène du catalyseur au substrat devenait important.

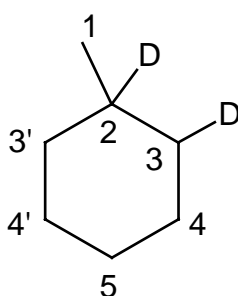
Il avait été observé que la réaction de deutération du cyclohexène en présence du complexe **2** (sel de tétrafluoroborate) dans des conditions biphasiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000,  $\text{D}_2$  40 bar,  $110^\circ\text{C}$ , 15 min) conduisait exclusivement aussi bien en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{D}_2\text{O}$ , à la formation 1,2-dideutéro-cyclohexane. Ces observations suggéraient que le

mécanisme d'hydrogénation consistait en un transfert des deux hydrures du cluster vers le substrat insaturé plutôt qu'un mécanisme reposant sur un premier transfert d'un hydrure du complexe **2** sur le substrat insaturé suivi d'une protonation avec l'eau comme source de proton.

Une série de réactions catalytiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000, D<sub>2</sub> 60 bar, 100°C, 1h) a consisté à étudier la deutération du 1-méthyl-1-cyclohexène en présence des complexes **1** ou **2** ainsi qu'en présence du catalyseur de Wilkinson servant ici de référence. Les produits obtenus furent analysés par RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H et RMN <sup>2</sup>D-<sup>1</sup>H.

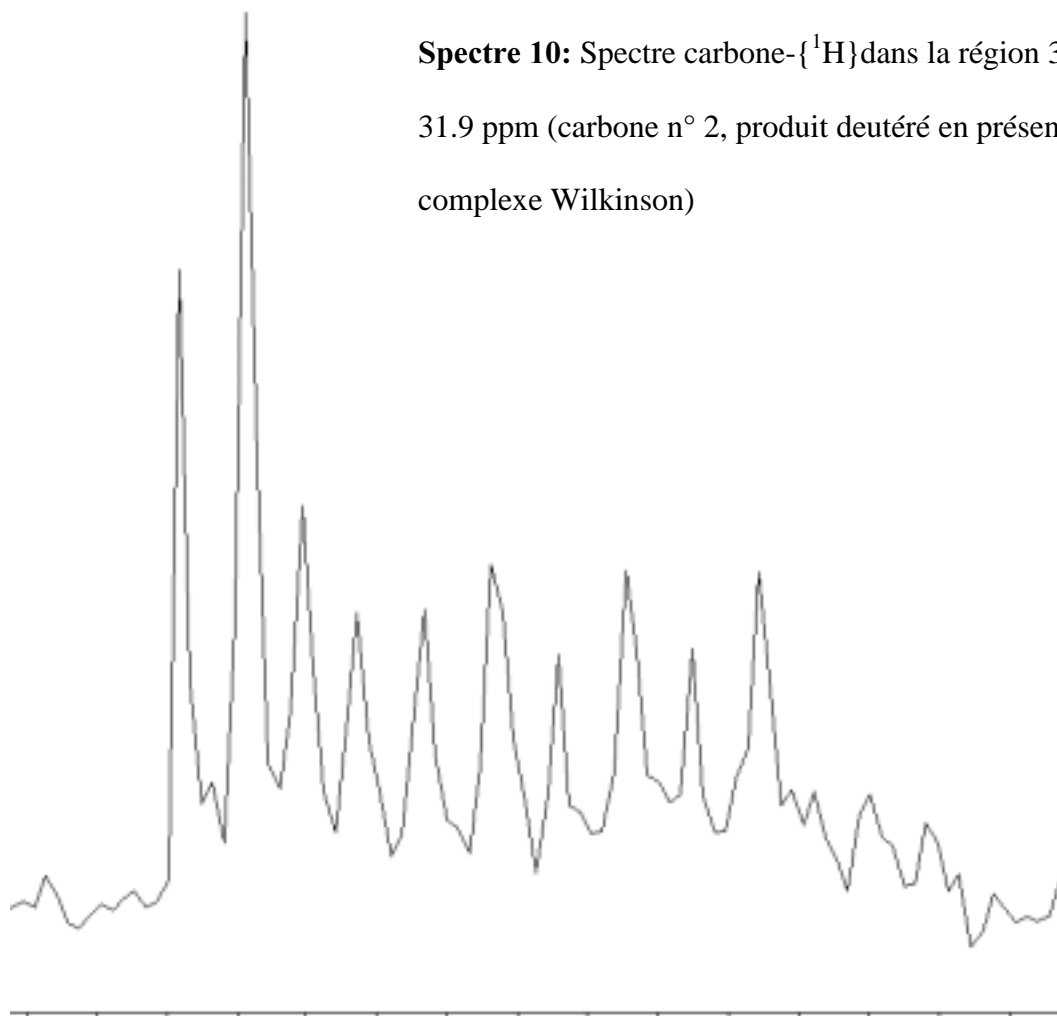


Une comparaison des différents spectres obtenus permet de souligner la ressemblance des différents spectres des produits de deutération obtenus en présence des complexes **1** et **2** avec les spectres des produits obtenus en présence du catalyseur de Wilkinson.

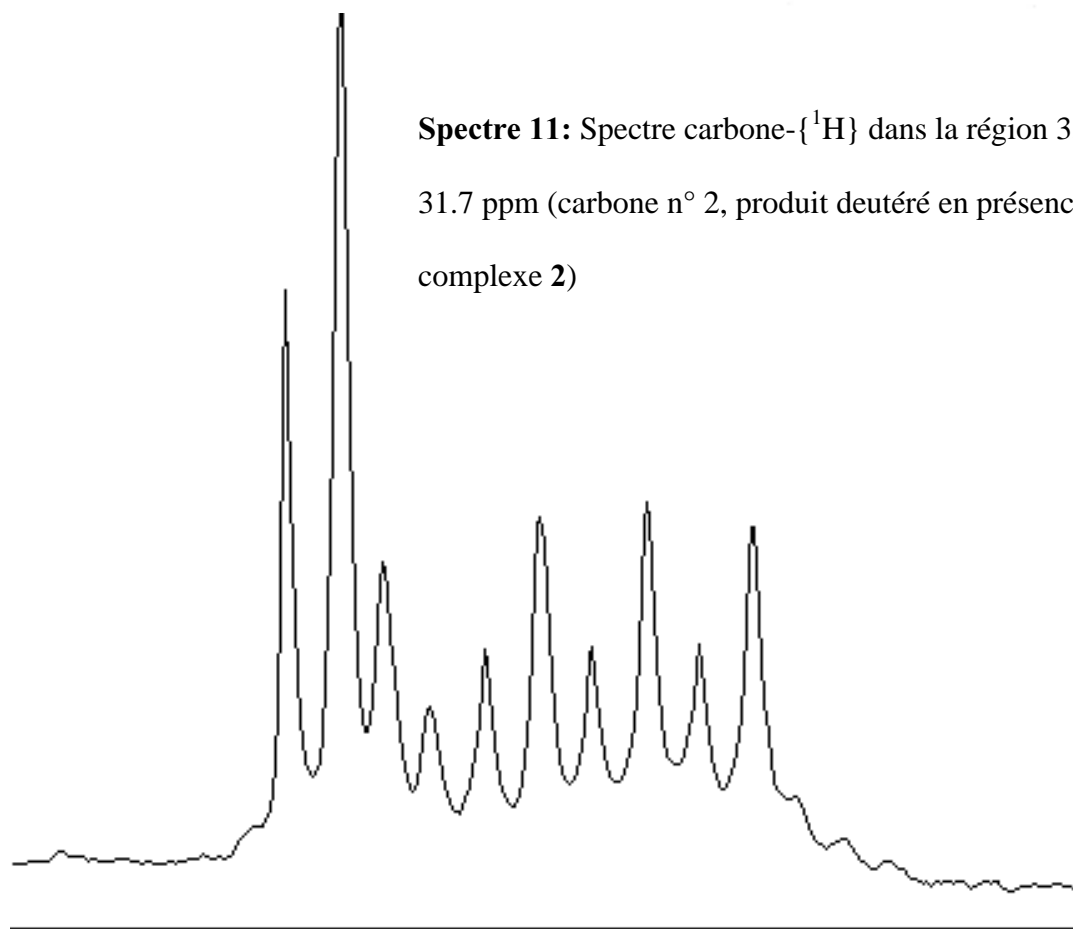


**Schéma 20:** Numérotation des atomes de carbone du produit théorique attendu

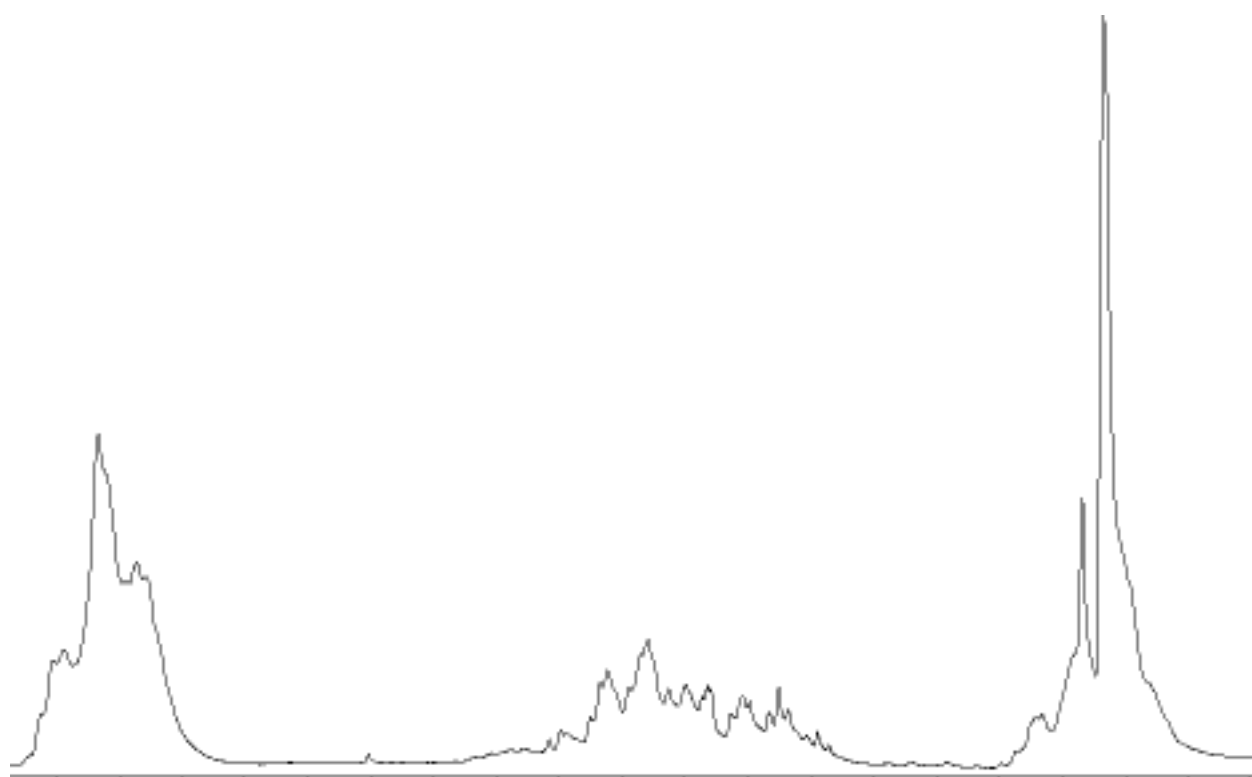
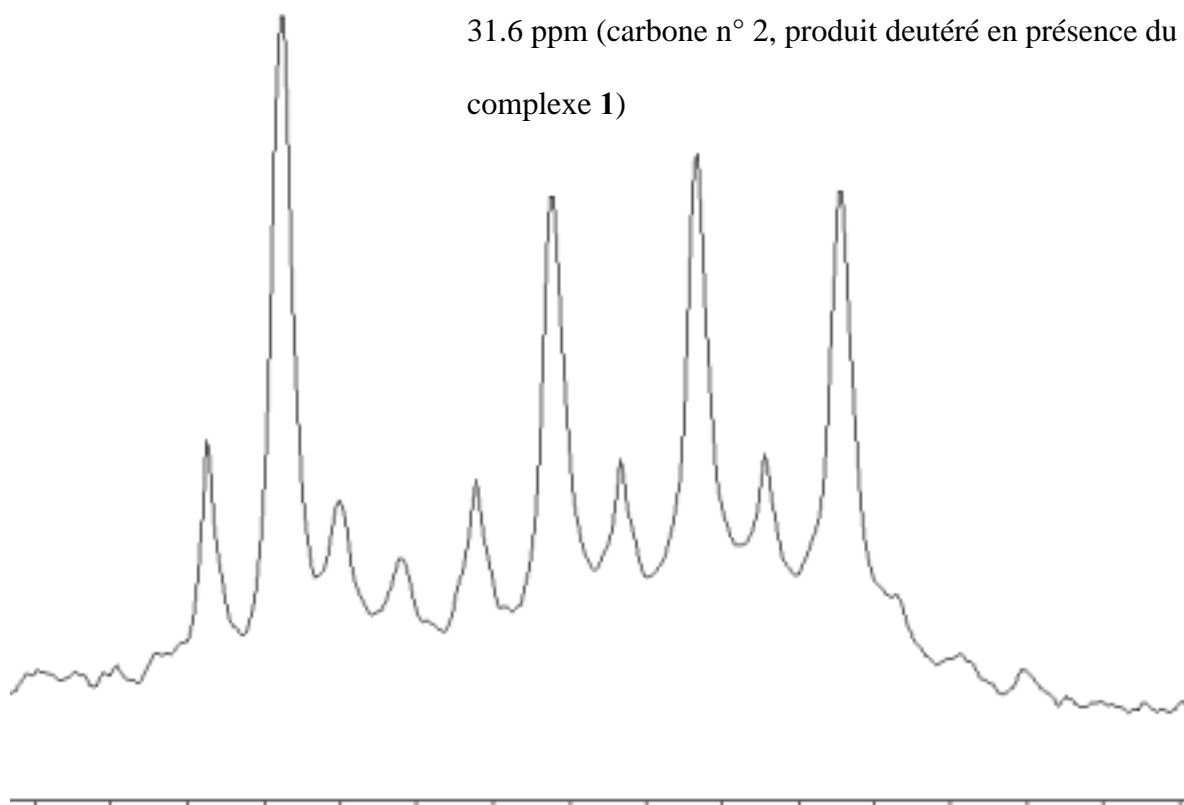
**Spectre 10:** Spectre carbone- $\{^1\text{H}\}$  dans la région 33.5 – 31.9 ppm (carbone n° 2, produit deutéré en présence du complexe Wilkinson)



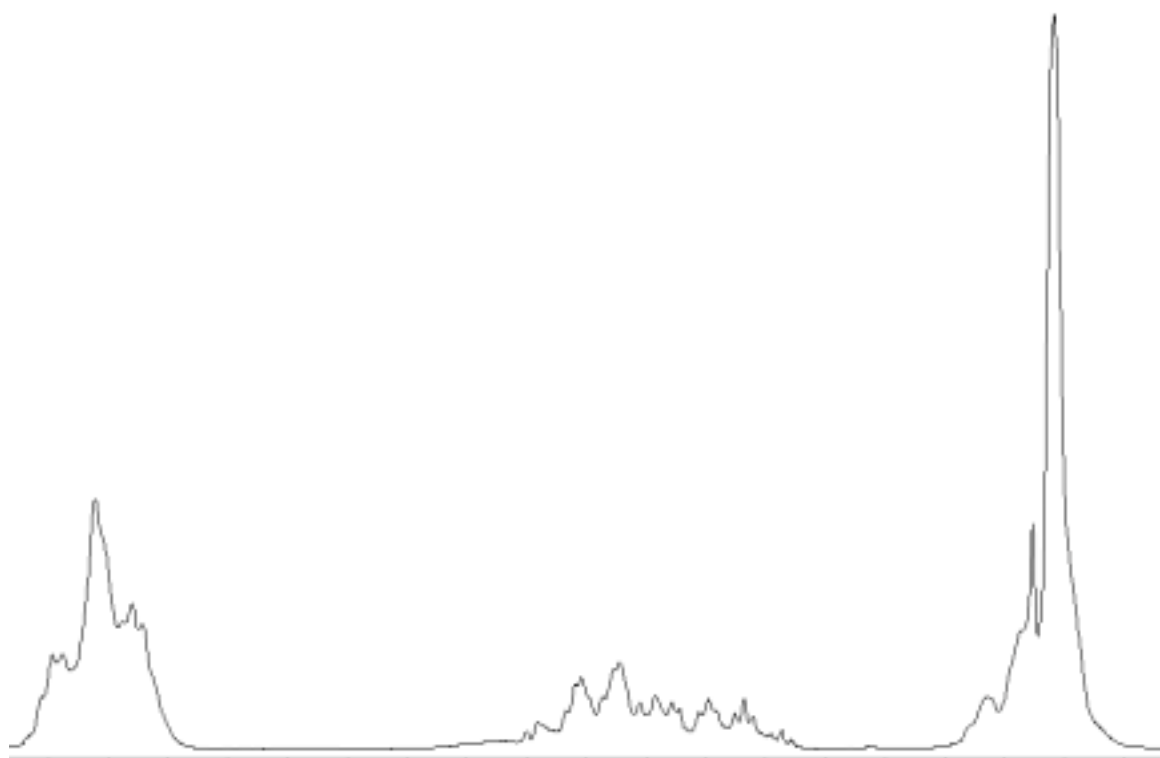
**Spectre 11:** Spectre carbone- $\{^1\text{H}\}$  dans la région 33.7 – 31.7 ppm (carbone n° 2, produit deutéré en présence du complexe 2)



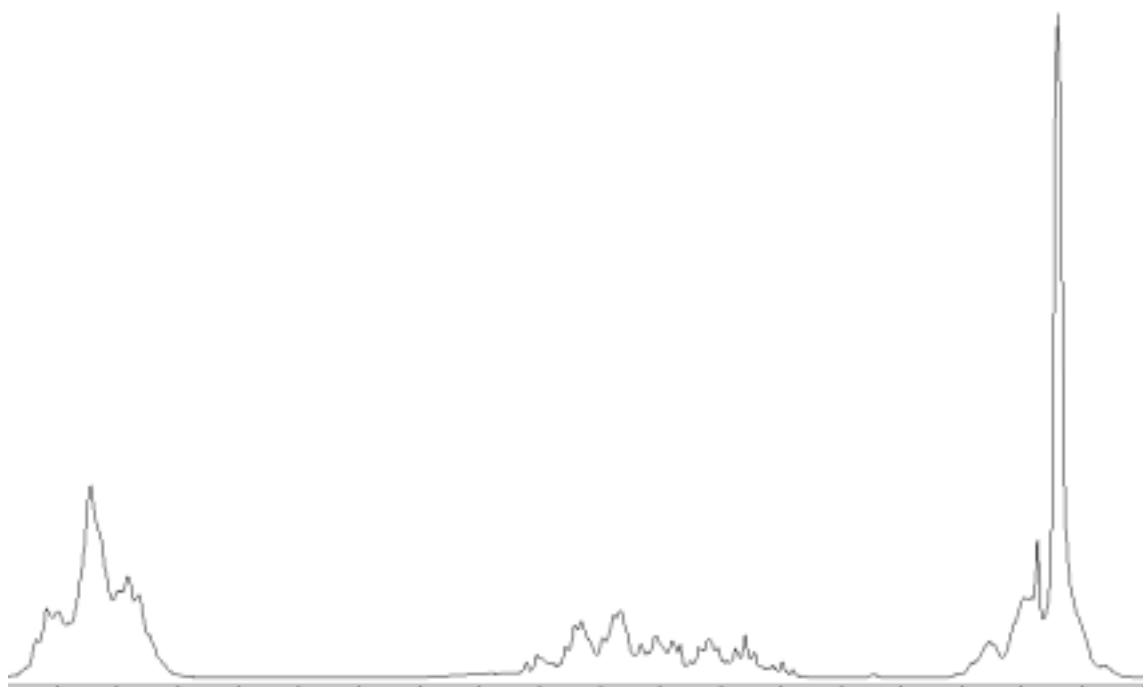
**Spectre 12:** Spectre carbone- $\{^1\text{H}\}$  dans la région 33.4 – 31.6 ppm (carbone n° 2, produit deutéré en présence du complexe 1)



**Spectre 13:** Spectre proton dans la région 1.8 – 0.8 ppm (produit deutéré en présence du complexe Wilkinson)

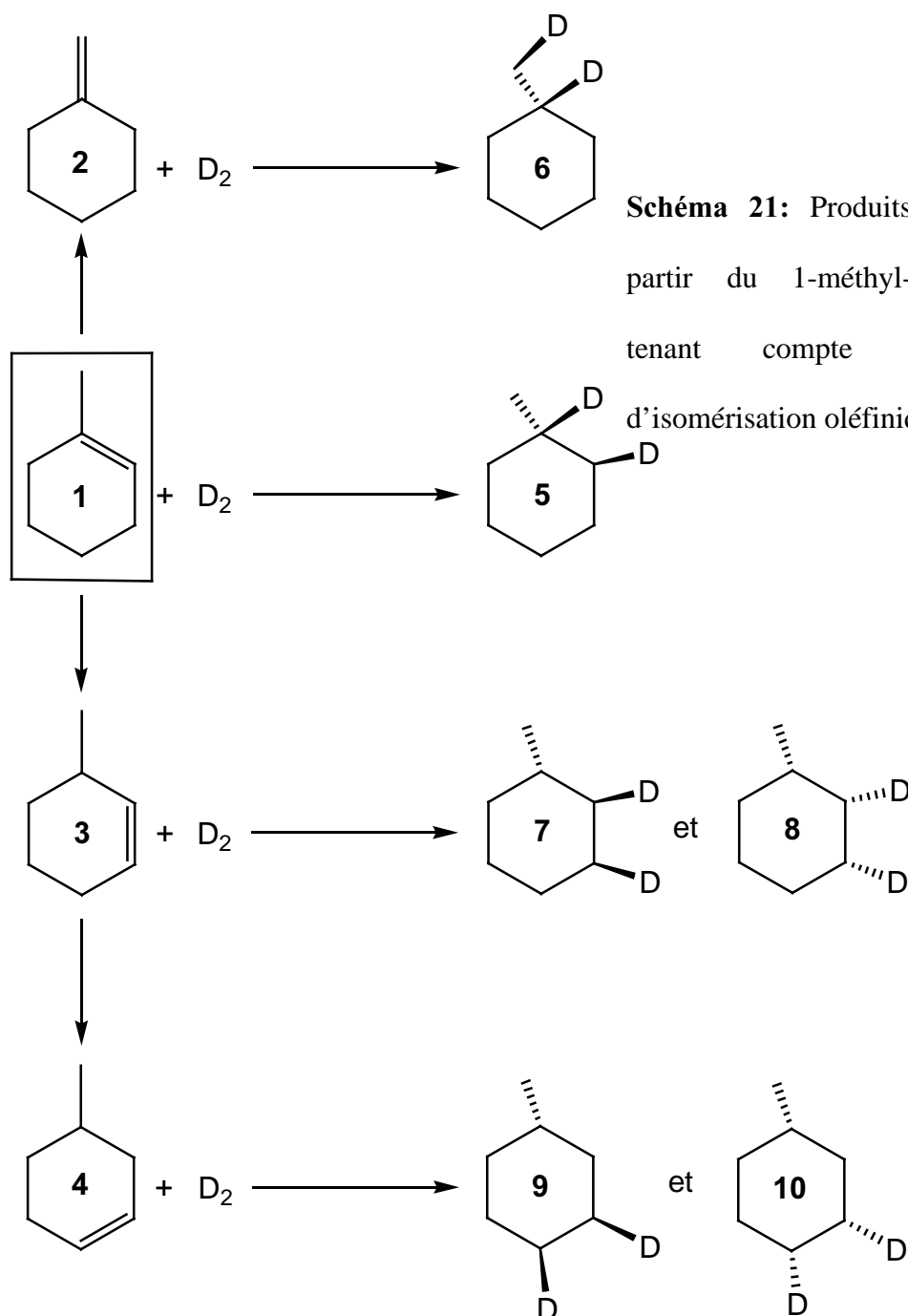


**Spectre 14:** Spectre proton dans la région 1.8 – 0.8 ppm (produit deutéré en présence du complexe 2)

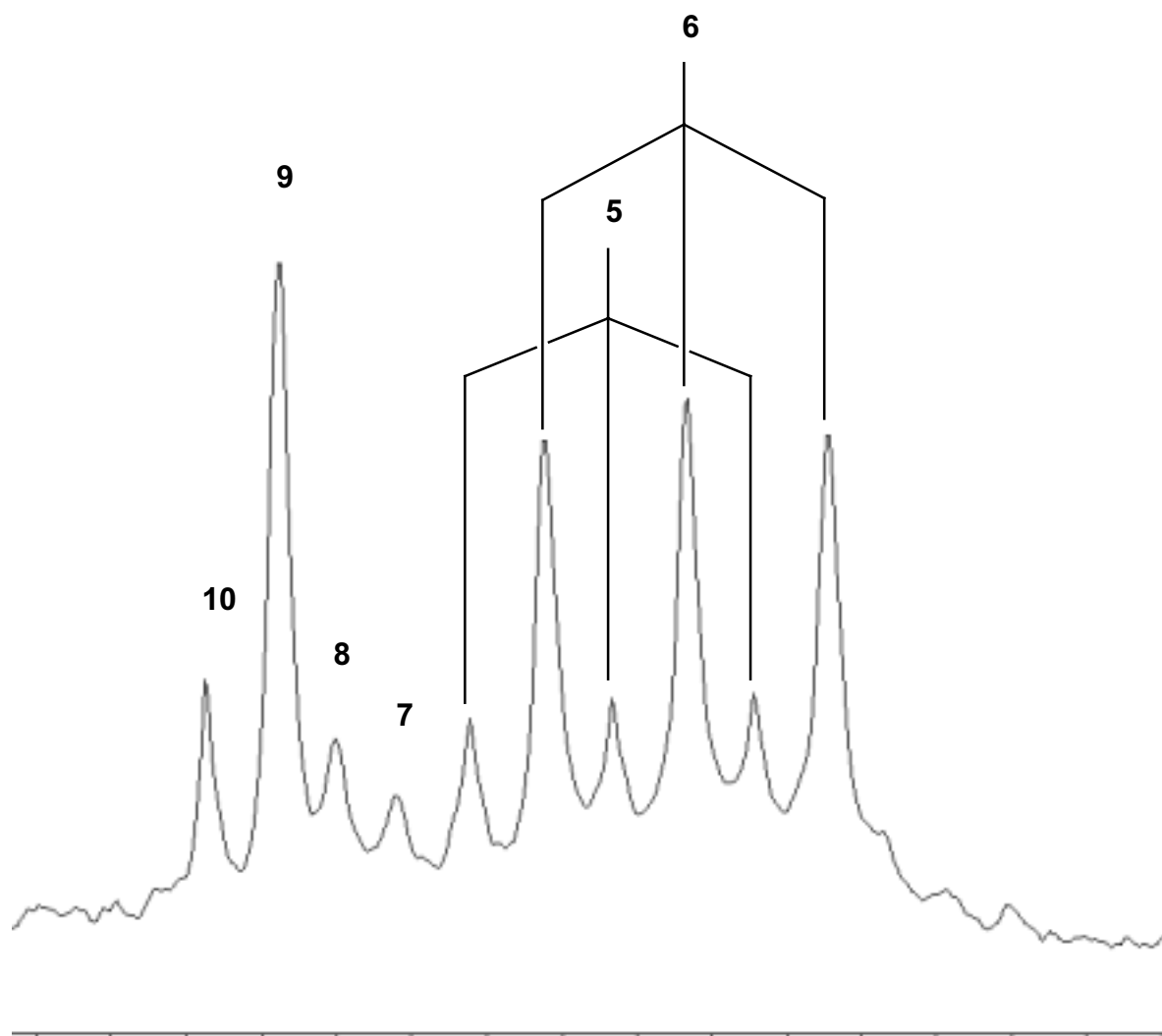


**Spectre 15:** Spectre proton dans la région 1.8 – 0.8 ppm (produit deutéré en présence du complexe 1)

La deutération du 1-méthyl-1-cyclohexène en présence du complexe de Wilkinson étant une *cis*-addition, il apparaîtrait que les produit de deutération en présence des complexes **1** ou **2**, résulteraient aussi d'un transfert de deutérium sur le substrat par une *cis*-addition. Ces observations sont en accord avec la réaction de deutération du cyclohexène en présence du complexe **2** (sel de tétrafluoroborate) qui conduisait exclusivement aussi bien en présence de H<sub>2</sub>O ou de D<sub>2</sub>O, à la formation 1,2-didéutéro-cyclohexane.



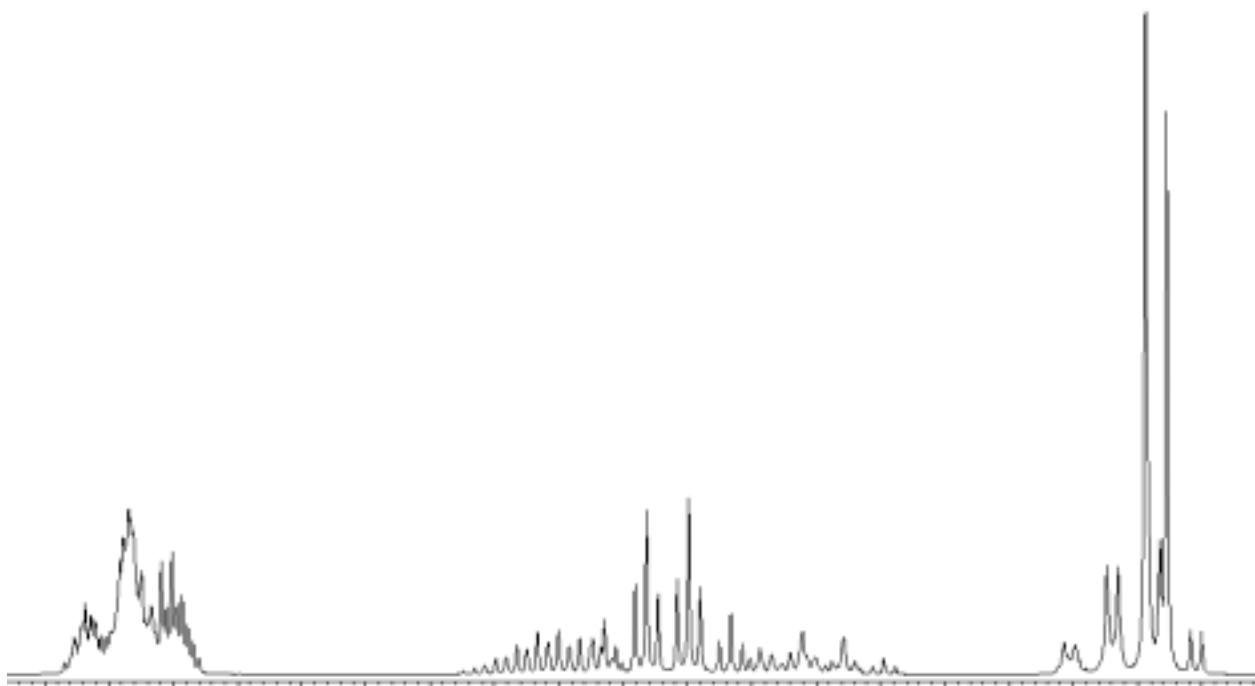
Les spectres RMN  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de l'atome de carbone n° 2 permettent de souligner la présence de plusieurs espèces deutérées en fin de réaction dans le milieu. L'explication de la multiplication des espèces au cours de la deutération peut trouver son origine dans l'isomérisation du 1-méthyl-1-cyclohexène en 3-méthyl-1-cyclohexène, 4-méthyl-1-cyclohexène et méthylèncyclohexane. Les trois nouvelles espèces ainsi générées peuvent alors subir une réaction de deutération avec statistiquement deux possibilités d'addition pour le 3-méthyl-1-cyclohexène ainsi que le 4-méthyl-1-cyclohexène et une possibilité d'addition pour le méthylèncyclohexane.



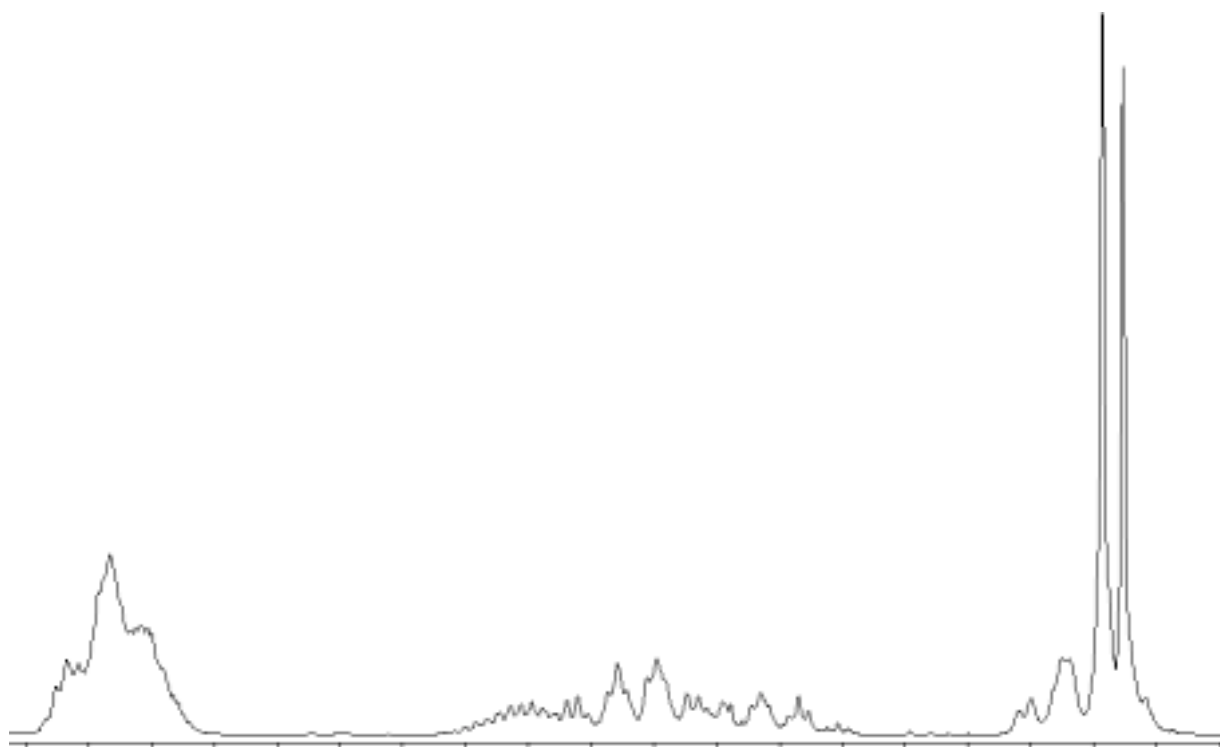
**Spectre 16:** Attribution des signaux dans le spectre carbone- $\{^1\text{H}\}$  dans la région 33.4 – 31.6 ppm (carbone n° 2, produit deutéré en présence du complexe **1**)

Tous les spectres RMN  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de l'atome de carbone n° 2 comportent d'une part quatre signaux singulets qui correspondent à la présence de deux protons sur ce carbone et d'autre part, deux signaux triplets qui sont le résultat de la présence d'un proton et d'un deutérium sur ce carbone. Les deux signaux singulets les plus forts peuvent être attribués aux produits **9** et **10** résultants de la deutération du 4-méthyl-1-cyclohexène qui présente le minimum d'encombrement stérique pour subir une *cis*-addition de  $\text{D}_2$ . Les deux signaux singulets de plus faible intensité sont attribuables aux produits **7** et **8** résultants de la deutération du 3-méthyl-1-cyclohexène et qui restent les deux seules espèces possibles pour la présence d'un proton et d'un deutérium sur le carbone n° 2. Le signal triplet de plus forte intensité correspond au produit **6** issu de la deutération du méthylencyclohexane. Enfin, le signal triplet de faible intensité est attribuable à l'espèce **5** résultant de la deutération du 1-méthyl-1-cyclohexène, substrat de départ. Les déplacements chimiques relatifs pour les espèces **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** ont été déterminés par modélisation des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  à l'aide d'une version complète de ChemDraw ChemOffice Ultra.

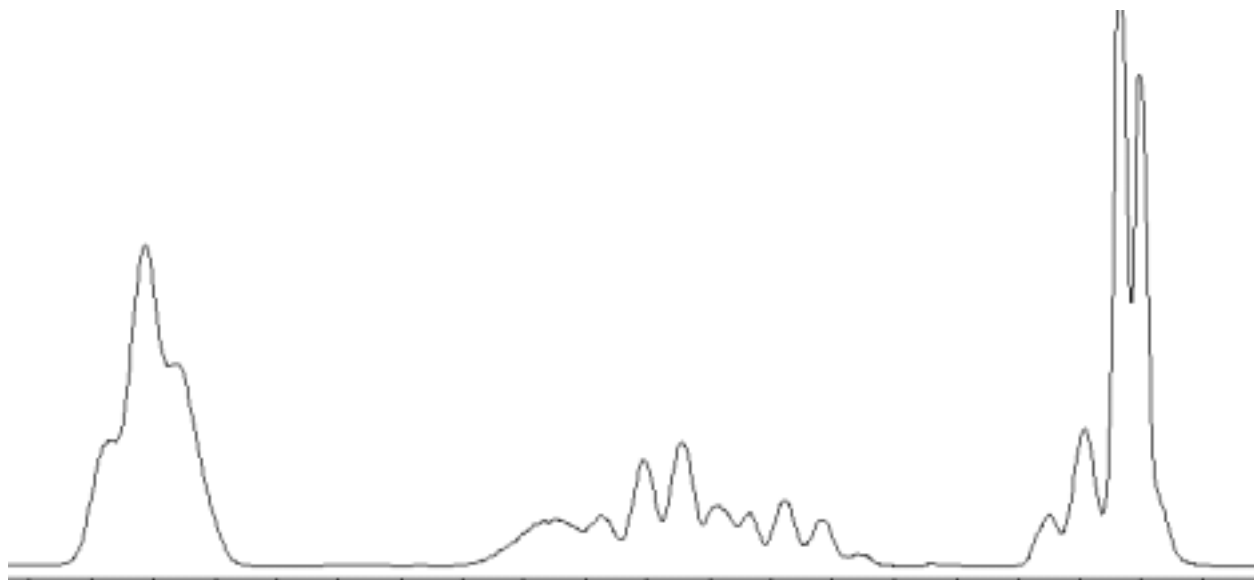
En parallèle avec les réactions de deutération, une série de réactions catalytiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000,  $\text{H}_2$  60 bar,  $100^\circ\text{C}$ , 1h) a consisté à étudier l'hydrogénation du 1-méthyl-1-cyclohexène en présence des complexes **1** ou **2** ainsi qu'en présence du catalyseur de Wilkinson. Les produits obtenus furent également analysés par RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  et RMN  $^2\text{D}\{-^1\text{H}\}$  pour établir des spectres de références. Ces spectres permirent par modélisation de retrouver les déplacements chimiques de chaque protons avec les différentes constantes de couplage qui existent dans le produit hydrogéné. Des exemples avec des constantes de couplage manquantes furent retrouvées dans la littérature [211].



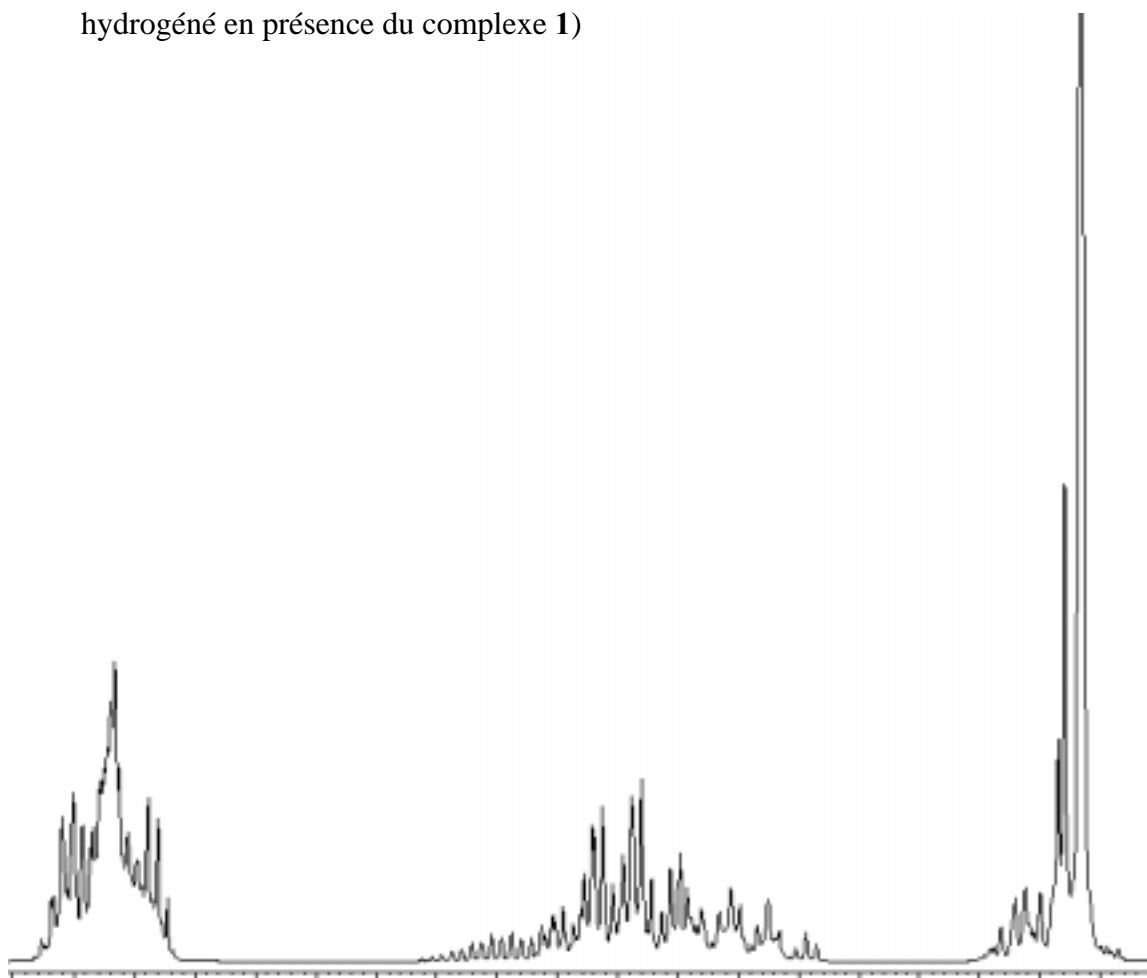
**Spectre 17:** Spectre proton du méthylcyclohexane dans la région 1.8 – 0.8 ppm  
modélisé par gNMR



**Spectre 18:** Spectre proton dans la région 1.8 – 0.8 ppm (1-méthyl-1-cyclohexène  
hydrogéné en présence du complexe **2**)



**Spectre 19:** Spectre proton dans la région 1.8 – 0.8 ppm (1-méthyl-1-cyclohexène hydrogéné en présence du complexe **1**)



**Spectre 20:** Modélisation du spectre proton dans la région 1.8 – 0.8 ppm en présence des produits **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** par gNMR

Une modélisation par le programme gNMR fut entreprise en présence des espèces **5**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** (de rapports stœchiométriques respectifs de 20.16%, 49.90%, 3.17%, 5.96%, 14.68%, 6.11%) pour approcher les spectres expérimentaux obtenus à l'issue des réactions de deutération sur le 1-méthyl-1-cyclohexène en présence des complexes **1** et **2**. La quantification des différentes espèces deutérées a été réalisée à l'aide du programme MATLAB à partir des signaux obtenus sur le carbone n° 2 dans les spectres RMN  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ .

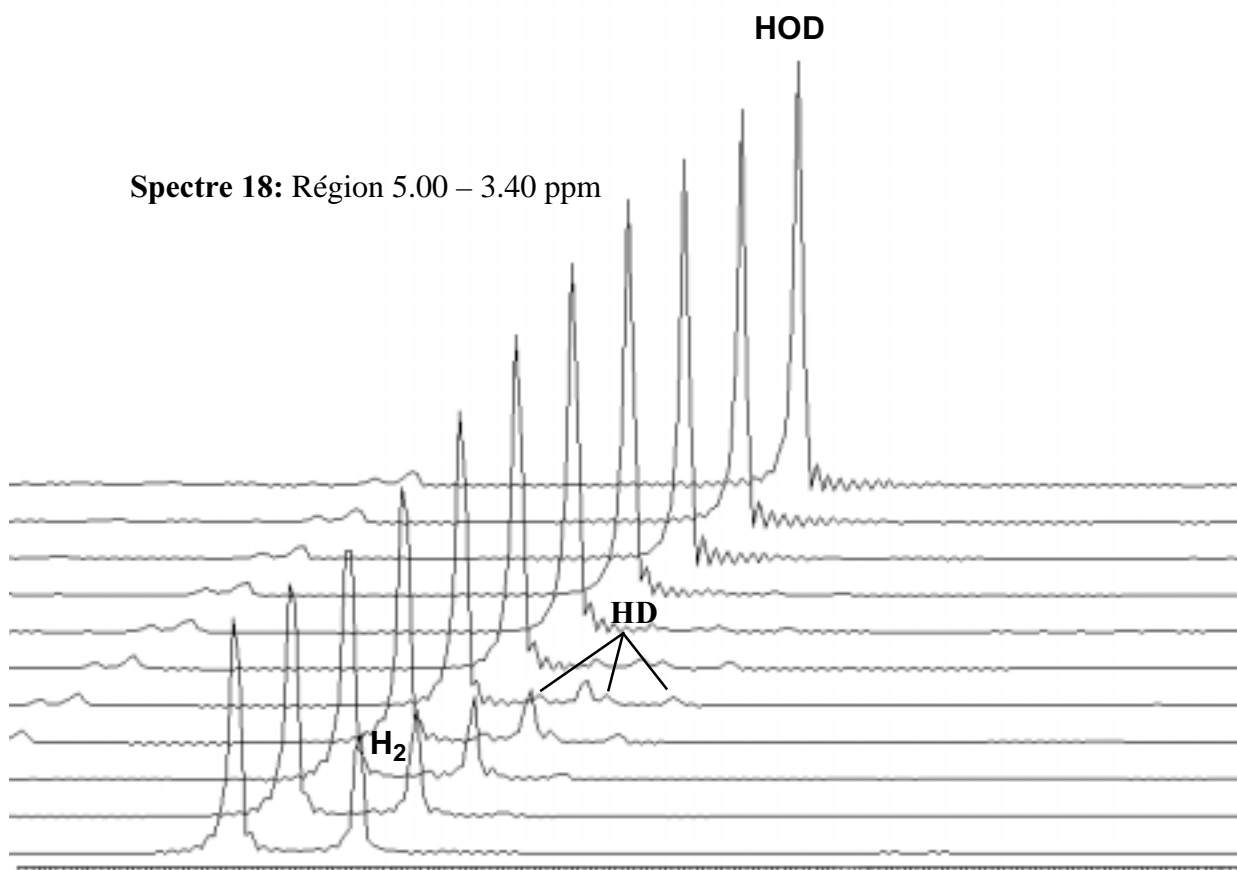
Au cours des réactions catalytiques, les deux cations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) ne furent pas en mesure d'hydrogéner ni de deutérer le 2-norbornène dans des conditions catalytiques (rapport catalyseur/substrat: 1/1000,  $\text{D}_2$  50 bar ou  $\text{H}_2$  60 bar,  $100^\circ\text{C}$ , 168h). L'utilisation de conditions plus poussées avec une température de  $130^\circ\text{C}$  ne laisse entrevoir une quelconque trace du produit de réduction, le norbornane. Ces observations renforcent l'hypothèse d'une reconnaissance moléculaire entre le catalyseur et le substrat telle que celle rencontrée dans la chimie enzymatique.

L'étude RMN de la deutération du 1-méthyl-1-cyclohexène a permis d'une part de démontrer que la réaction d'addition de l'hydrogène serait une *cis*-addition par comparaison des spectres du carbone et du proton obtenus en présence des complexes **1** ou **2** et ceux obtenus en présence du complexe de Wilkinson. En effet, dans le cas de deux mécanismes simultanés *cis* et *trans*, les spectres du carbone principalement contiendraient plus de signaux que les six résonances obtenues. Dans le cas d'un mécanisme *trans* uniquement, le spectre proton principalement serait plus compliqué que ceux obtenus dans les réactions de deutération. Enfin, la réaction d'isomérisation oléfinique du 1-méthyl-1-cyclohexène permet d'expliquer avec le

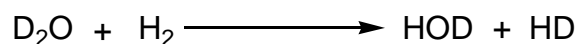
mécanisme d'hydrogénation par étapes proposé, la présence de produit *trans* lors de la réduction des substrats *o*-, *m*- et *p*-xylène.

#### 4.6 Etude de l'échange H/D entre H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>O

Durant les tests catalytiques, il a été observé une évolution du signal correspondant à l'espèce HOD. L'étude du rôle l'eau et une révision du niveau de sa partition dans l'hydrogénation catalytique s'est alors imposée. L'échange d'hydrogène entre l'hydrogène moléculaire et D<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O 559 mg, 2[BF<sub>4</sub>] 8.0 mg, H<sub>2</sub> 86 mg) entre présence de l'espèce la plus active qui est le complexe **2** a été étudié. L'étude par RMN <sup>1</sup>H *in situ* sous haute pression révèle que le solvant n'est pas un simple spectateur. En effet, il est clairement détecté les espèces HD ( $\delta = 4.56(t)$  ppm) et HOD ( $\delta = 4.89(s)$  ppm) qui se forment pendant que le signal de H<sub>2</sub> ( $\delta = 4.59(s)$  ppm) disparaît lentement en accord avec la littérature [212].



Néanmoins, l'échange H/D entre D<sub>2</sub>O et l'hydrogène moléculaire est lent comparé à l'hydrogénation du benzène, les deux réactions sont catalysées par le complexe **2**. La réduction du benzène est achevée en une heure par manque d'hydrogène, alors que la réaction d'échange H/D est achevée par épuisement de l'hydrogène moléculaire en sept heures dans les mêmes conditions (26 °C, 100 bar initialement).



Le nombre de cycles catalytiques se monte à 4445 en sept heures pour une activité catalytique de 635 h<sup>-1</sup> en comparaison avec une activité de 4598 h<sup>-1</sup> pour la réduction du benzène.

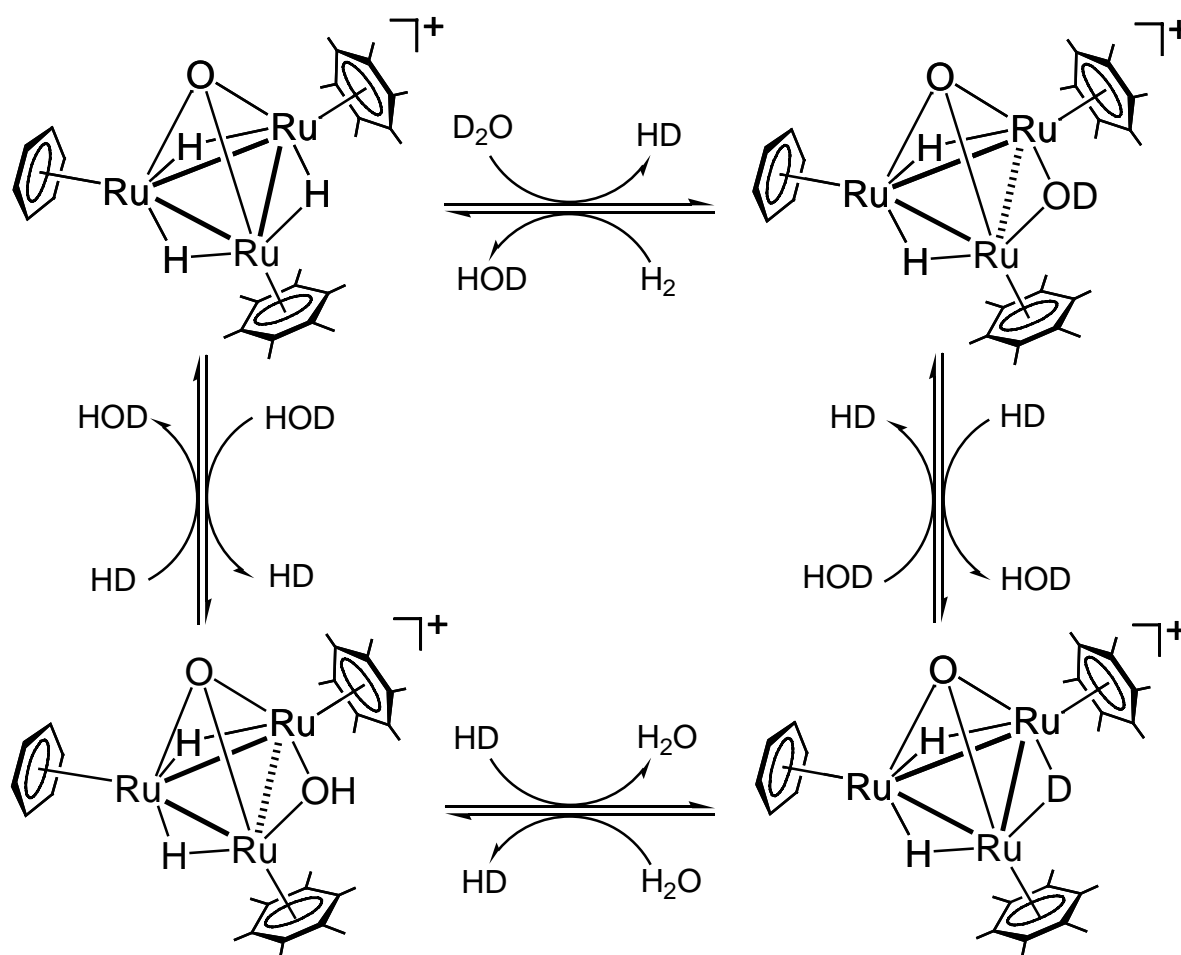


Schéma 22: Echange H/D catalysé par les complexes **1** et **2**

Ceci explique pourquoi l'hydrogénation du cyclohexène donne exclusivement du 1,2-didéutéro-cyclohexane (spectres  $^1\text{H}$  et  $^2\text{D}$ ) aussi bien dans  $\text{H}_2\text{O}$  que dans  $\text{D}_2\text{O}$  et ceci dans les mêmes conditions (rapport catalyseur/substrat: 1/1000,  $\text{D}_2$  40 bar,  $110^\circ\text{C}$ , 15 min). L'implication de l'eau dans l'hydrogénation du benzène en présence du complexe **2** sous conditions biphasiques peut alors être négligée pour des raisons cinétiques.

## 5 Conclusion

Longtemps, la chimie organométallique en milieu aqueux ne fut pas un domaine favorable à des développements. Les complexes organométalliques avaient un caractère hydrophobe marqué et étaient extrêmement sensibles à des réactions d'hydrolyse. Ce n'est que depuis vingt ans que la chimie organométallique en milieu aqueux a commencé à être explorée.

Dans le champ de la catalyse, *Meister* et *Süss-Fink* démontrèrent l'activité du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  pour l'hydrogénation des oléfines. Ces travaux furent poursuivis par *Plasseraud* et *Süss-Fink* avec l'utilisation du cation tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  pour l'hydrogénation de substrats aromatiques. Il a été observé que le complexe trinuéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})]^+$  formé à partir du précurseur  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  en solution aqueuse présente la meilleure activité catalytique mais en tant qu'intermédiaire instable, subit un réarrangement pour donner le cluster tétranucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  au cours de la réaction catalytique. Dès lors, l'utilisation de ligands plus stériquement encombrant pour bloquer les réactions de réarrangement devenait une voie intéressante: *Jancke* et *Süss-Fink* synthétisèrent le complexe stable  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ .

Nous avons montré que  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**), employé comme catalyseur pour l'hydrogénation des arènes en solution aqueuse, catalyse l'hydrogénation du benzène et de nombreux dérivés benzéniques pour donner les dérivés du cyclohexane correspondant. Le complexe **1** se transforme au cours de la réduction de l'éthylbenzène, dans les conditions catalytiques, en une espèce plus active  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) que nous avons isolé et caractérisé.

Sur la base d'une étude de modélisation moléculaire et de nombreuses réactions témoins, nous pouvons formuler un mécanisme catalytique qui implique des espèces "host-guest", sans que le substrat soit coordonné au centre métallique du catalyseur. Ce phénomène catalytique qui se trouve à l'interface de la catalyse homogène, de la catalyse hétérogène et de la catalyse enzymatique, a été baptisé "*catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques*".

Un projet prometteur pourrait poursuivre l'idée d'un assemblage par addition d'autres unités de métaux de transition au complexe **1**. Enfin il serait intéressant de moduler les caractéristiques de la poche hydrophobe, notamment d'employer des agrégats Ru<sub>3</sub> chiraux ayant trois ligands arènes différents, pour induire des propriétés chirales au cours de réactions de réductions de substrats insaturés. Des perspectives prometteuses peuvent être attendues de ces différents résultats présentés ici.

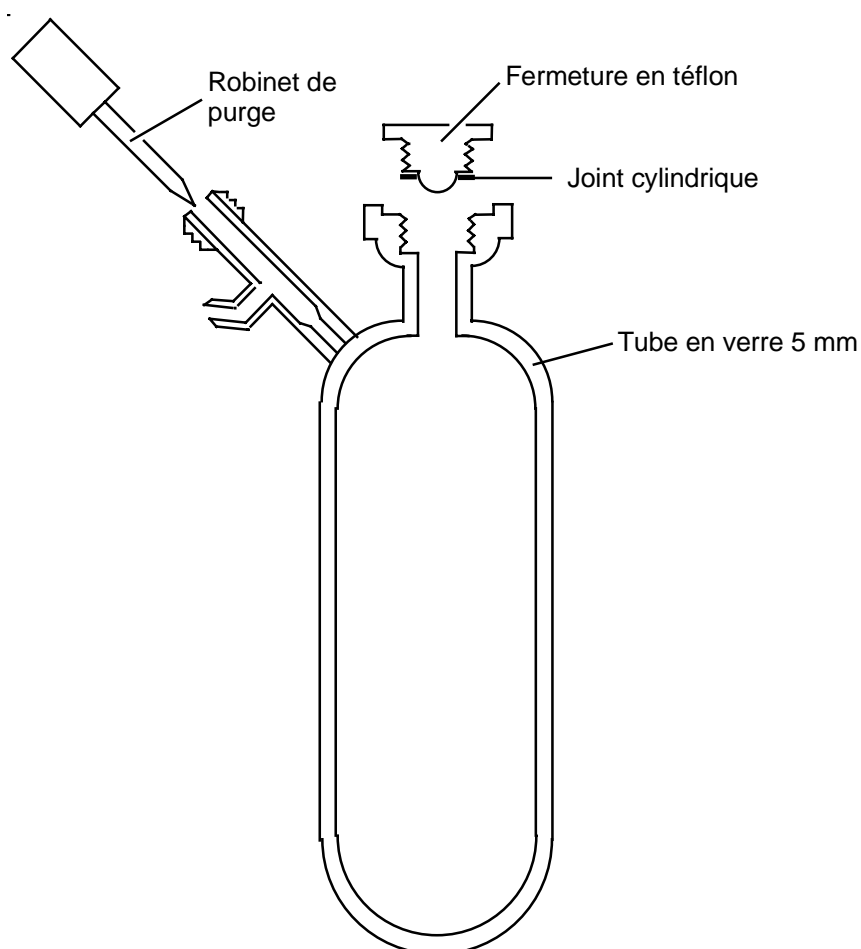
# PARTIE EXPERIMENTALE

<b>6</b>	<b>Partie expérimentale</b>	115
6.1	Appareillage	115
6.2	Solvants et gaz	116
6.3	Produits de départ	117
6.4	Analyses physico-chimiques	117
6.5	Synthèses	123
6.6	Réactions catalytiques	125

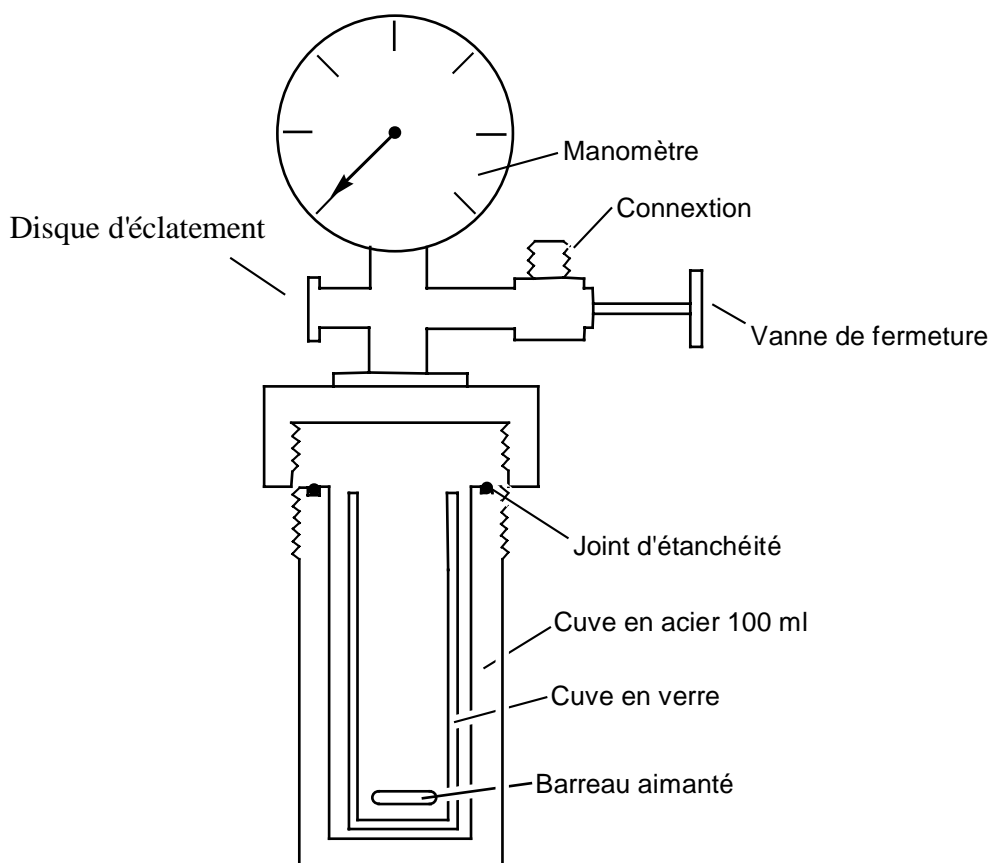
## 6 Partie expérimentale

### 6.1 Appareillage

Les réactions à température ambiante ont été effectuées sous une atmosphère d'azote dans des tubes de Schlenk à pression de 250 ml. Les réactions nécessitant un reflux ont été réalisées dans un tube de Schlenk de 250 ml muni d'un raccord mâle plongé dans un bain d'huile thermostaté à la température voulue par une plaque chauffante. Pour des réactions nécessitant de fortes pressions de gaz telles que les réactions d'hydrogénation, des autoclaves en acier de 100 ml, équipé de doublures internes en verre, ont été utilisés.



**Schéma 1:** Tube de Schlenk à pression



**Schéma 2:** Autoclave en acier de 100 ml

## 6.2 Solvants et gaz

Tous les solvants standard ont été purifiés et séchés suivant la méthode de D. Perrin [213]. Tous les solvants organiques ont été distillés sous une atmosphère d'azote et stockés sous atmosphère inerte. L'eau bidistillée utilisée pour les réactions de synthèse et les catalyses, a été préalablement dégazée et saturée de gaz inerte. Les gaz de laboratoire proviennent de Carbagaz (Air Liquide) et ont été utilisés directement à partir des cylindres, sans aucune purification.

### 6.3 Produits de départ

Les complexes dinucléaires neutres ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> [97] et ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ )<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> [214] ainsi que les cations [( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> [100] et [( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ )<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>( $\mu\text{-H}$ )<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [11] ont été synthétisés suivant les méthodes publiées dans la littérature. Tous les autres réactifs sont commerciaux et proviennent des entreprises Fluka (benzène, toluène, propylbenzène, isopropylbenzène, butylbenzène, cyclohexylbenzène, biphényle, anisole, *o*-xylène, *m*-xylène, *p*-xylène, styrène, phénylacétylène,  $\alpha$ -méthylstyrène, allylbenzène, phénol, acétophénone, méthylbenzoate, éthylbenzoate, aniline,  $\alpha$ -méthylbenzyl-amine, N,N-diméthylaniline), Aldrich (1,3,5-triméthylbenzène, 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, 1,3-cyclohexadiène, hexaméthylbenzène, norbornylène), Johnson-Matthey (RuCl<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O) et Cambridge Isotope Laboratories pour les solvants deutérés. Tous ces produits ont été utilisés directement sans autre purification.

### 6.4 Analyses physico-chimiques

#### 6.4.1 Spectroscopie infrarouge

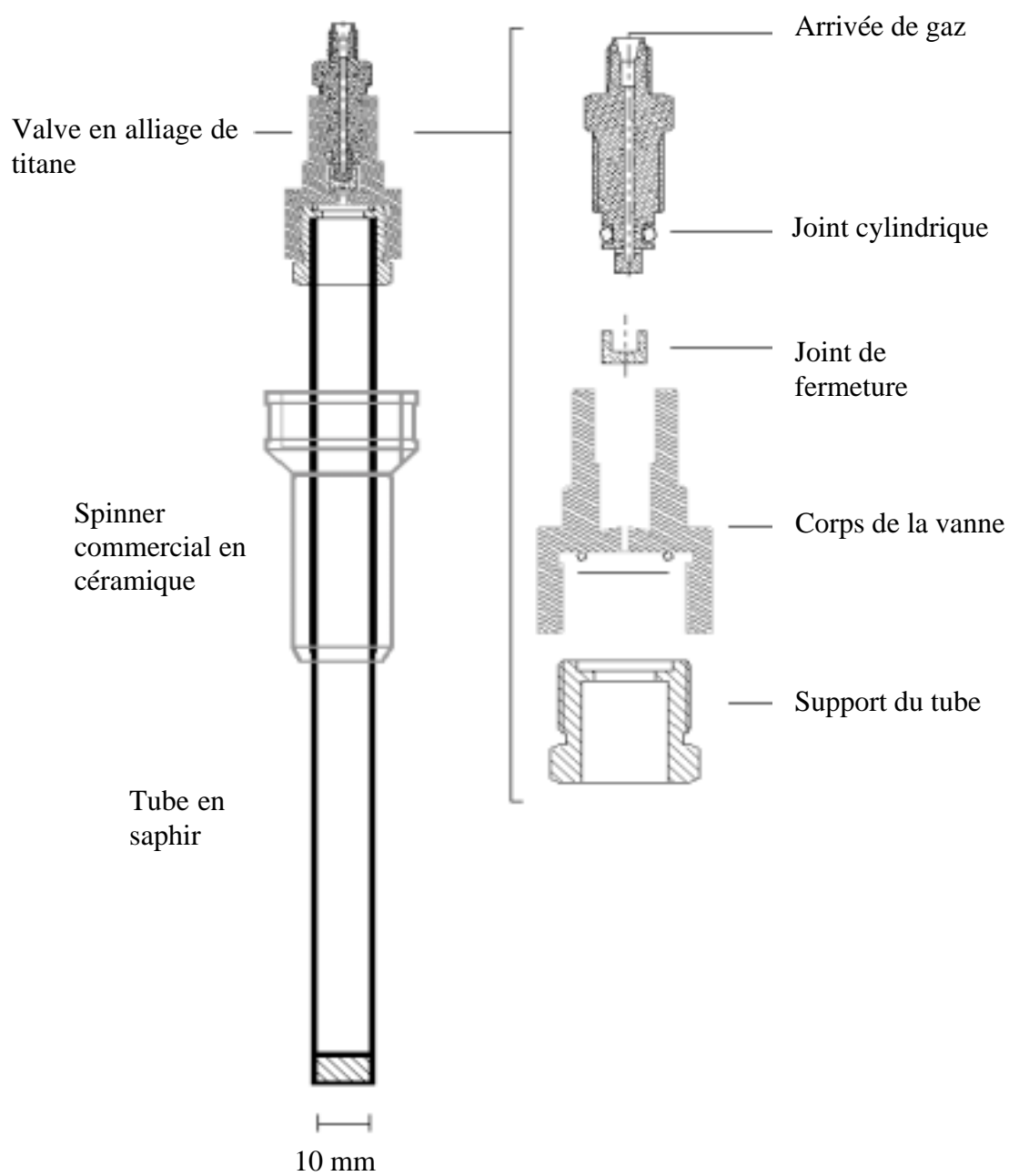
Les spectres infrarouge ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre FT-IR Perkin-Elmer 1720 X en mode de transmission, les fréquences sont données en nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>). Les spectres ont été mesurés à l'aide de pastilles de KBr. Les intensités sont décrites suivant les abréviations suivantes: vs = very strong (très intense), s = strong (intense), m = medium (moyenne), w = weak (faible).

#### 6.4.2 Spectroscopie RMN

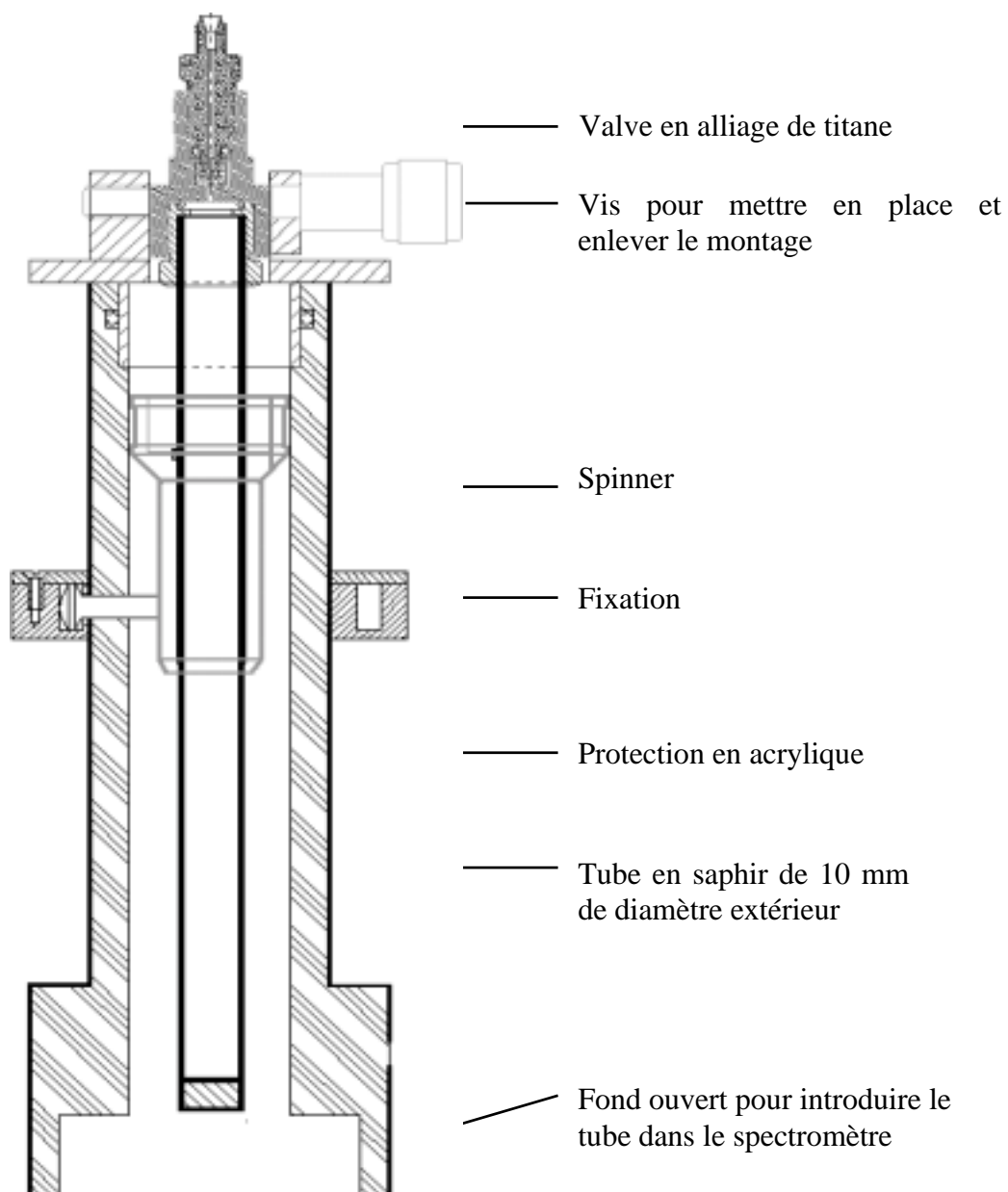
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été mesurés à l'aide de spectromètres Varian Gemini 200 BB et BRUKER AMX-400. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  sont calibrés sur le signal résiduel du solvant non deutéré. La multiplicité des signaux est donnée suivant les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet et t = triplet.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  sous pression ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre BRUKER AMX-400 à l'Université de Lausanne [215, 216]. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  sont calibrés sur le signal résiduel du solvant non deutéré et les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

### Assemblage du tube en saphir pour RMN sous pression



### Montage de sécurité pour manipuler le tube RMN sous pression



### 6.4.3 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés ont été effectuées au MIKROELEMENTARANALYTISCHES LABORATORIUM, Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule à Zurich (Suisse) ou au SERVICE DE MICROANALYSE du Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Organique Propédeutique à Genève (Suisse).

### 6.4.4 Spectres de masse

Les spectres de masse (ESI) ont été mesuré au service de masse de l'Université de Fribourg sur un spectromètre Bruker Daltonics APEX II 4.7 Tesla et au service de masse de l'Institut de Chimie de Neuchâtel à l'aide d'un spectromètre de masse Electrospray LCQ Finnigan.

Les conditions pour observer les adduits sur le spectromètre de masse Electrospray LCQ Finnigan sont les suivantes: 10 mg de complexe **1** ou **2** dans 10 ml d'une solution de benzène [ $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l] dans l'acétone.

Source voltage (kv):	4.01
Sheath Gas Flow Rate (l/min):	78.42
Aux Gas Flow Rate (l/min):	20.03
Capillary Voltage (V):	36.23
Capillary Temp (°C):	180.20
Tube lens offset	30V
Octapole 1 Offset (V):	-3.08
Octapole 2 Offset (V):	-5.56
Lens Voltage (V):	-19.70
Ion Gauge(Torr x10e5):	1.45
Trap DC Offset (V):	-9.96
Octapoles RF Amplitude:	440 (Vp-p)
Flow Rate (ul/min):	20.00

L'intégralité des paramètres expérimentaux relatifs à l'observation des adduits est répertoriée dans la partie annexe.

#### **6.4.5 Chromatographie en phase gazeuse**

Les spectres en chromatographie en phase gazeuse ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre GC DANI 86.10 équipé d'une colonne capillaire Chrompack (WCOT fused silica 25m x 0.32 mm) et d'un détecteur à ionisation de flamme DANI. Pour chaque produit, l'identification a été réalisée par co-injection du produit pur commercial (Fluka ou Aldrich).

#### **6.4.6 Analyses structurales aux rayons-X**

Les mesures des monocristaux ont été effectuées à l'aide d'un Stoe Imaging Plate Diffractometer System (IPDS, Stoe & Cie 1995) équipé d'une tête de goniomètre et d'un monochromateur au graphite utilisant un rayonnement Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) [217]. 200 images (3 minutes par expositions) ont été obtenues à une distance de 70 mm avec le cristal oscillant de 1° autour de l'axe  $\varphi$  ( $0 < \varphi < 200^\circ$ ). Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson en utilisant les programmes SHELXS-86 [218] et SHELXS-97 [219] et affinées par full matrix least squares on  $F^2$  avec SHELXL-93 [220] et SHELXL-97 [221]. Les cristaux permettant une détermination structurale des différents produits ont été obtenus comme indiqués dans les chapitres 2 et 3. Les mesures à base température ont été réalisées sous contrôle de la température par flux d'azote. Les structures moléculaires des complexes ont été représentées à l'aide de Ortep III [222] et POV-Ray [223]. Pour chaque composé caractérisé par diffraction aux rayons-X, une sélection des longueurs et angles de liaisons les plus importants ainsi que la représentation des complexes,

est présentée dans la partie générale. Les tableaux cristallographiques sont répertoriés dans la partie annexe. L'intégralité des données cristallographiques des structures publiées dans la littérature a été déposée au Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Deposition Number: **1** CCDC 118853, **2** CCDC 146719, **4** CCDC 169833).

## 6.5 Synthèses

### 6.5.1 Synthèse du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (**1**)

Le solide  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$  (70 mg, 0.140 mmol) est additionné à une solution aqueuse de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]^+$  (0.150 mmol, 40 ml H<sub>2</sub>O, pH 6-6.5). Le mélange est chauffé à 50 °C pendant 3 jours dans un tube de Schlenk à pression. La solution rouge résultante est filtrée et traitée avec une solution aqueuse de NaBF<sub>4</sub> (40 mg/ml, 2 ml, 0.73 mmol). Le précipité orange-rouge formé est centrifugé, lavé avec de l'eau de pH neutre (2 x 5 ml) et séché pour donner  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (**1**)[BF<sub>4</sub>]. IR (cm<sup>-1</sup>): 3605 (m), ν(O-H); 3020 (w), ν(C-H<sub>ar</sub>); 2920 (m), ν(C-H); 1435 (m), 1385 (m), ν(C=C); 1060 (vs), ν(BF<sub>4</sub>); 820 (m).



Rendement: 70 mg (0.084 mmol, 56%)

Trouvé: C, 43.32; H, 5.71

Calculé: C, 43.43; H, 5.71

### 6.5.2 Synthèse du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$ (**2**)

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (**1**)[ $\text{BF}_4$ ] (70 mg,  $1.93 \cdot 10^{-2}$  mmol) est dissout dans 10 ml d'eau bidistillée. A cette solution placé dans un autoclave en acier de 100 ml, 1.225 ml d'éthylbenzène est ajouté. Après quatre purges avec de l'hydrogène, l'autoclave est pressurisé avec de l'hydrogène (60 bar) et laissé à température ambiante sous agitation du mélange réactionnel. Après deux heures d'agitation, l'autoclave est purgé et le système biphasique est décanté. La solution jaune est évaporé à sec, le résidu dissout dans l'acétone et une cristallisation à froid donne  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (**2**)[ $\text{BF}_4$ ]. IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3413 (w),  $\nu(\text{O-H})$ ; 3011 (w),  $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ ; 2930 (s), 2853 (m),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1438 (m), 1385 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1084 (vs),  $\nu(\text{BF}_4)$ .



Rendement: 55 mg (0.0644 mmol, 75%)

Trouvé: C, 42.61; H, 5.60

Calculé: C, 42.86; H, 5.70

### 6.5.3 Synthèse du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$ (**4**)

Une solution aqueuse (30 ml) de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (cation **1**) (60 mg, 0.074 mmol) et du  $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (20 mg, 0.076 mmol) est chauffé sous atmosphère d'azote à 50°C pendant deux heures. La solution est alors refroidie à température ambiante puis agitée pendant trois jours. Après filtration de la solution rouge foncée, l'ajout d'une solution aqueuse de  $\text{NaBF}_4$  (81 mg, 0.74 mmol, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) provoque la précipitation de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2][\text{BF}_4]_2$  (**4**)[ $\text{BF}_4$ ]. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445 (w), 3282

(w),  $\nu(\text{O-H})$ ; 3077 (w),  $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ ; 2922 (s),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1439 (m), 1390 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1083 (vs),  $\nu(\text{BF}_4)$ .



Rendement: 30 mg (0.016 mmol, 43%)

Trouvé: C, 38.63%; H, 5.02%

Calculé: C, 38.08%; H, 4.58%

## 6.6 Réactions catalytiques

### 6.6.1 Essai catalytique pour l'hydrogénation d'arènes avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (1)

La procédure pour un essai catalytique classique consiste à introduire 0.01 mmol de complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  dans 10 ml d'eau bidistillée. A cette solution placée dans un autoclave en acier de 100 ml, 10 mmol de substrat organique sont ajoutées. L'autoclave est purgé quatre fois avec de l'hydrogène puis chargé à 60 bar d'hydrogène et chauffé à 110 °C par un bain d'huile sous agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Après les temps de réaction mentionnés dans les tableaux 4-6 (chapitre 2), l'autoclave est refroidi à température ambiante par un bain de glace. L'autoclave est déchargé et les deux phases sont filtrées puis séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse contenant le catalyseur est évaporée à sec. Le résidu est dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$  et analysé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . La phase organique contenant les produits et le substrat est analysée par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

### 6.6.2 Essai catalytique pour l'hydrogénation d'arènes avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$ (2)

La procédure pour un essai catalytique classique consiste à introduire 0.01 mmol de complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  dans 10 ml d'eau bidistillée. A cette solution placée dans un autoclave en acier de 100 ml, 10 mmol de substrat organique sont ajoutées. L'autoclave est purgé quatre fois avec de l'hydrogène puis chargé à 60 bar d'hydrogène et chauffé à 110 °C par un bain d'huile sous agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Après les temps de réaction mentionnés dans les tableaux 2-7 (chapitre 3), l'autoclave est refroidi à température ambiante par un bain de glace. L'autoclave est déchargé et les deux phases sont filtrées puis séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse contenant le catalyseur est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans D<sub>2</sub>O et analysé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. La phase organique contenant les produits et le substrat est analysée par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H.

### 6.6.3 Essai catalytique pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (1)

La procédure pour un essai catalytique classique consiste à introduire 0.02 mmol de complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  dans 10 ml de D<sub>2</sub>O ajustée au pH voulu. Cette solution est placée dans un autoclave en acier de 100 ml. Ce dernier est purgé trois fois avec de l'hydrogène puis chargé à la pression voulue avec un mélange de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> et chauffé à 100 °C par un bain d'huile sous agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Après les temps de réaction mentionnés dans le tableau 7 (chapitre 2), l'autoclave est refroidi à température ambiante par un bain de glace. L'autoclave est déchargé et la phase aqueuse est

analysée par RMN  $^1\text{H}$  avec comme référence interne 0.2 mmol d'acétate de sodium. Une partie de la phase aqueuse contenant le catalyseur est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$  et analysé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

#### 6.6.4 Essai catalytique pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$ (2)

La procédure pour un essai catalytique classique consiste à introduire 0.02 mmol de complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  dans 10 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  ajustée au pH voulu. Cette solution est placée dans un autoclave en acier de 100 ml. Ce dernier est purgé trois fois avec de l'hydrogène puis chargé à la pression voulue avec un mélange de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2$  et chauffé à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  par un bain d'huile sous agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Après les temps de réaction mentionnés dans le tableau 8 (chapitre 3), l'autoclave est refroidi à température ambiante par un bain de glace. L'autoclave est déchargé et la phase aqueuse est analysée par RMN  $^1\text{H}$  avec comme référence interne 0.2 mmol d'acétate de sodium. Une partie de la phase aqueuse contenant le catalyseur est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans  $\text{D}_2\text{O}$  et analysé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

#### 6.6.5 Hydrogénation du 1-méthylcyclohexène avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (1)

La procédure pour une hydrogénation classique consiste à introduire 0.02 mmol de complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  dans 10 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  ou de  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillée, les deux solvants étant saturés en azote. A cette solution placée dans un autoclave en acier de 100 ml, 20 mmol de substrat organique sont ajoutées. L'autoclave est purgé une

fois avec de l'hydrogène puis chargé à 60 bar d'hydrogène et chauffé à 110 °C par un bain d'huile sous agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Après une heure de réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante par un bain de glace. L'autoclave est déchargé et les deux phases sont filtrées puis séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse contenant le catalyseur est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans D<sub>2</sub>O et analysé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et par spectrométrie de masse. La phase organique contenant les produits et le substrat est analysée par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} et RMN <sup>2</sup>D-<sup>1</sup>H}.

#### 6.6.6 Hydrogénation du 1-méthylcyclohexène avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$ (2)

La procédure pour une hydrogénation classique consiste à introduire 0.02 mmol de complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  dans 10 ml de D<sub>2</sub>O ou de H<sub>2</sub>O bidistillée, saturées en azote. A cette solution placée dans un autoclave en acier de 100 ml, 20 mmol de substrat organique sont ajoutées. L'autoclave est purgé une fois avec de l'hydrogène puis chargé à 60 bar d'hydrogène et chauffé à 110 °C par un bain d'huile sous agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Après une heure de réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante par un bain de glace. L'autoclave est déchargé et les deux phases sont filtrées puis séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse contenant le catalyseur est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans D<sub>2</sub>O et analysé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et par spectrométrie de masse. La phase organique contenant les produits et le substrat est analysée par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H} et RMN <sup>2</sup>D-<sup>1</sup>H}.

## **ANNEXES**

<b>Annexe: Données cristallographiques</b>	129
<b>Annexe: Paramètres expérimentaux pour les spectres de masse</b>	134

## Annexe: Données cristallographiques

Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson en utilisant les programmes SHELXS-86 [218] et SHELXS-97 [224] et affinées par full matrix least squares on  $F^2$  avec SHELXL-93 [225] et SHELXL-97 [221]. Les calculs sont basés sur  $F^2$  et les facteurs  $R_1$ ,  $wR_2$  et  $S$  (goodness of Fit) sont définis de la manière suivante ( $n$  = nombre de réflexions,  $p$  = nombre de paramètres):

$$R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$$

$$wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma (wF_0^4)]^{1/2}$$

$$S = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)]^2 / (n-p)$$

D'une manière générale, tous les atomes de carbone et hétéro-atomes ont été affinés anisotropiquement. Sauf avis contraire, les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités comme "riding atoms" en utilisant les paramètres par défaut des programmes SHELXL-93 [225] et SHELXL-97 [221].

Les mesures des cristaux **1**, **2** et **4** ont été effectuées à l'aide d'un Stoe-Imaging Plate Diffractometer System (IPDS Stoe & Cie) équipé d'une tête goniométrique et d'un monochromateur au graphite [217].

Dans le cas du complexe **1**, l'anion  $BF_4^-$  est désordonné avec un facteur d'occupation de 0.5 pour tous les atomes de fluor. Les ligands hydrures ont toujours été localisés par "Fourier difference maps" et affinés isotropiquement. Pour le complexe **2**, l'unité asymétrique contient une demie molécule **2** avec une demie molécule d'eau et un demi anion

$\text{BF}_4^-$  extrêmement désordonné. Les distances B–F dans l'anion  $\text{BF}_4^-$  sont conformes à leurs valeurs théoriques [226]. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisées par "Fourier difference maps" et raffinées isotropiquement. Les positions des ligands hydrures et l'atome d'hydrogène du ligand hydroxo ont été localisés comme des pics de densité électronique. Les atomes F3, F3a, F4, F4a et F4b ont été affinés isotropiquement. Dans le cas du complexe **4**, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par "Fourier difference maps" et raffinés isotropiquement. Les figures ont été représentées à l'aide de Ortep III [222] et POV-Ray [223].

---

Cation 1	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$
Formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{B}_1\text{F}_4\text{O}_1\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Crystal colour	red-orange
Crystal shape	block
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.30 x 0.10
$M_r$ / g mol <sup>-1</sup>	829.70
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
$a$ / Å	10.848(9)
$b$ / Å	10.922(3)
$c$ / Å	14.041(4)
$\alpha$ / °	96.14(0)
$\beta$ / °	96.57(6)
$\gamma$ / °	104.57(5)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1583.7(3)
$Z$	2
$D_c$ / g cm <sup>-3</sup>	1.740
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	1.461
F(000)	832
$\theta$ Scan-range / °	2.27 - 25.85
T / K	293(2)
Reflections measured	12452
Independent reflections	5716
Reflections observed [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4413
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0365$ , $wR_2 = 0.0888$
R-Indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0497$ , $wR_2 = 0.0969$
Goodness of fit	0.940
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	0.001
Residual density: maximum, minimum $\Delta\rho$ / e Å <sup>-3</sup>	+0.848, -1.092

---

---

Cation 2	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$
Empirical Formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{B}_1\text{F}_4\text{O}_2\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Crystal colour	orange
Crystal shape	block
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.20 x 0.15
$M_r$ / g mol <sup>-1</sup>	845.70
Crystal system	tetragonal
Space group	I 4/m
$a$ / Å	18.2490(9)
$b$ / Å	18.2490(9)
$c$ / Å	20.2191(10)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	90
$\gamma$ / °	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	6733.6(6)
$Z$	8
$D_c$ / g cm <sup>-3</sup>	1.668
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	1.379
F(000)	3392
$\theta$ Scan-range / °	1.65 – 26.05
T / K	153(2)
Reflections measured	26603
Independent reflections	3355
Reflections observed [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2580
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0501$ , $wR_2 = 0.1467$
R-Indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0643$ , $wR_2 = 0.1551$
Goodness of fit	1.030
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	0.001
Residual density: maximum, minimum $\Delta\rho$ / e Å <sup>-3</sup>	+1.539, -2.789

---

---

Cation 4	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-O})_2][\text{BF}_4]$
Empirical Formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{B}_1\text{C}_1\text{F}_4\text{O}_5\text{Ru}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Crystal colour	red
Crystal shape	block
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.25 x 0.15
$M_r$ / g mol <sup>-1</sup>	1015.22
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/m
$a$ / Å	17.5513(13)
$b$ / Å	18.7755(14)
$c$ / Å	10.7074(8)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	94.404(9)
$\gamma$ / °	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	3518.0(5)
$Z$	4
$D_c$ / g cm <sup>-3</sup>	1.917
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	1.818
F(000)	2008
$\theta$ Scan-range / °	2.17 – 25.86
T / K	153(2)
Reflections measured	13794
Independent reflections	3486
Reflections observed [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2563
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0779$ , $wR_2 = 0.1973$
R-Indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0973$ , $wR_2 = 0.2081$
Goodness of fit	1.032
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	0.001
Residual density: maximum, minimum $\Delta\rho$ / e Å <sup>-3</sup>	+2.689, -2.265

---

## Annexe: Paramètres expérimentaux pour les spectres de masse

### API SOURCE

Source voltage (kv):	4.01
Source current ( $\mu$ A):	0.10
Vaporizer Thermocouple OK:	FALSE
Vaporiser Temp ( $^{\circ}$ C):	-0.00
Sheath Gas Flow Rate:	78.42
Aux Gas Flow Rate:	20.03
Capillary RTD OK:	TRUE
Capillary Voltage (V):	36.23
Capillary Temp ( $^{\circ}$ C):	180.20
8 kV supply at limit:	FALSE
Tube lens offset	30V

### VACUUM

Vacuum OK:	TRUE
Ion Gauge Pressure OK:	TRUE
Ion Gauge On:	TRUE
Ion Gauge (Torr x10e5):	1.45
Convectron Pressure OK:	TRUE
Convectron Gauge (Torr):	1.04

### TURBO PUMP

Status: Running	
Life (hours):	31451.00
Speed (rpm):	60000.00
Power (Watts):	51.45
Temperature ( $^{\circ}$ C):	45.00

### ION OPTICS

Octapole Frequency On:	TRUE
Octapole 1 Offset (V):	-3.08
Octapole 2 Offset (V):	-5.56
Lens Voltage (V):	-19.70
Trap DC Offset (V):	-9.96
Analyser Temperature ( $^{\circ}$ C):	27.15
Octapoles RF Amplitude:	440 (Vp-p)

### Main RF

Reference Sine Wave OK:	TRUE
Standing Wave Ratio Failed:	FALSE
Main RF DAC (steps):	-1.00
Main RF Deteced (V):	-0.01
RF Detector Temp ( $^{\circ}$ C):	37.65
Main RF Modulation (V):	0.03
Main RF Amplifier (Vp/p):	8.26
RF Generator Temp ( $^{\circ}$ C):	33.64

## ION DETECTION SYSTEM

Multiplier Actual (V): -976.63

## POWER SUPPLIES

+ 5V Supply Voltage (V): 5.10  
 - 15V Supply Voltage (V): -15.02  
 + 15V Supply Voltage (V): 15.10  
 + 24V Supply Voltage (V): 24.04  
 - 28V Supply Voltage (V): -28.11  
 + 28V Supply Voltage (V): 28.60  
 + 28V Supply Current (Amps): 0.79  
 + 35V Supply Voltage (V): 32.35  
 + 36V Supply Voltage (V): 36.03  
 - 150V Supply Voltage (V): -151.01  
 + 150V Supply Voltage (V): 157.10  
 - 205V Supply Voltage (V): -202.63  
 + 205V Supply Voltage (V): 202.63  
 Ambient Temp (°C): 28.47

## INSTRUMENT STATUS

Instrument: On  
 Analysis: Pending  
 Retention time (mins): 0.00

## AUTOSAMPLER

Status: Not Connected

## LC PUMP

Status: Not Connected

## ANALOG INPUTS

None Activated

## SYRINGE PUMP

Status: Running  
 Flow Rate (µl/min): 20.00  
 Infused Volume (µl/min): 8.00  
 Syringe Diameter (mm): 3.26

## DIGITAL INPUTS

READY IN is active: FALSE  
 START IN is active: FALSE  
 Divert/Inject valve: Load

## UV DETECTOR

Status: Not Connected

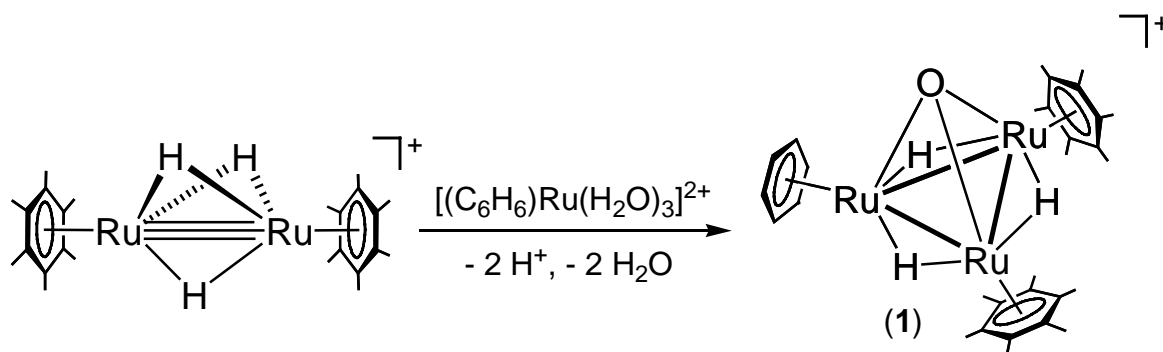
## **RESUMES**

<b>Résumé</b>	136
<b>Summary</b>	142

## Résumé

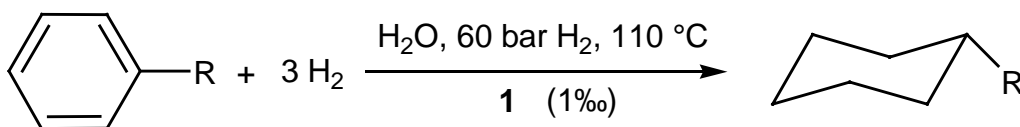
Le but de cette thèse était de sonder le potentiel catalytique d'agrégats trinucéaires dans des réactions d'hydrogénation avec le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  en solution aqueuse. Nous avons découvert, au cours de ces travaux, un nouveau phénomène catalytique que nous avons appelé "catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques" qui se trouve à l'interface de la catalyse homogène, de la catalyse hétérogène et de la catalyse enzymatique.

L'assemblage du cluster trinucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) est réalisée par l'addition de l'unité mononucléaire benzène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  avec le complexe dinucléaire hexaméthylbenzène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ .

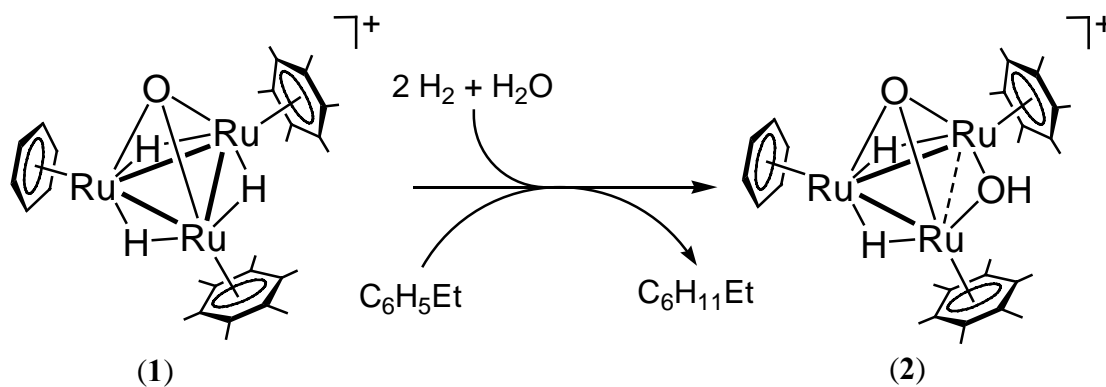


Dans le complexe **1**, le squelette métallique trinucéaire est coiffé par un ligand  $\mu_3$ -oxo provenant de l'eau. Chaque liaison métal-métal est pontée par un ligand hydrure. Dans ce complexe, deux états de protonation successifs sont observables par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  dans l'acetone- $\text{d}_6$ .

Le cation **1** catalyse l'hydrogénation en milieu aqueux du benzène et de dérivés du benzène pour donner les dérivés du cyclohexane correspondant avec des activités catalytique supérieures à 100 cycles par heure. Dans tous les cas, les substrats aromatiques sont hydrogénés avec de l'hydrogène moléculaire (60 bar) à une température de 110 °C sous agitation vigoureuse du système biphasique. L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  et par masse de la phase aqueuse révèle que le cation **1** sous la forme de sel de tétrafluoroborate est inchangé après une réaction catalytique.



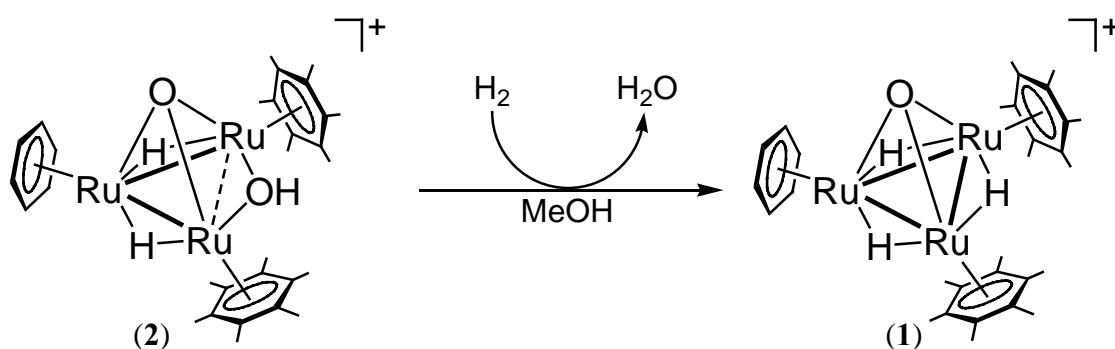
A notre surprise, il a été observé une activité catalytique élevée pour l'hydrogénation sous conditions biphasique (110 °C, 60 bar) de l'éthylbenzène en présence du complexe **1**: Un nombre de 850 cycles catalytiques est atteint en 15 minutes seulement, alors que plusieurs heures sont nécessaires en présence du cation **1** pour atteindre un nombre identique de cycles catalytique avec le benzène, le toluène, le *n*- et *i*-propylbenzène. Le cation **1** ne peut pas être retrouvé inchangé en fin de réaction catalytique seulement en présence d'éthylbenzène; il est converti en une espèce catalytique plus active (**2**).



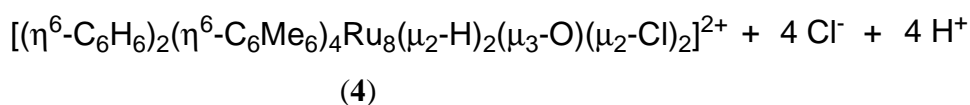
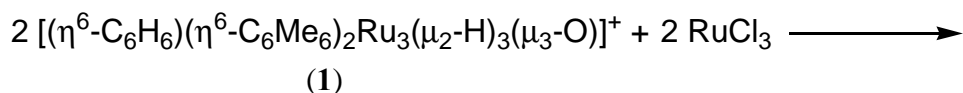
La réaction du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) dans des conditions catalytiques en présence d'éthylbenzène sous pression d'hydrogène en milieu aqueux abouti à la formation du cluster trinucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**). Ce complexe présente une structure métallique trinucéaire formant un triangle isocèle coiffée par un ligand  $\mu_3\text{-oxo}$ . Une des distances ruthénium-ruthénium est trop longue pour être considéré comme une liaison métal-métal mais ce côté du squelette métallique est ponté par un ligand  $\mu_2\text{-hydroxo}$ . Les deux liaisons métal-métal sont pontées par un ligand hydrure chacune.

L'hydrogénation catalytique en milieu aqueux de dérivés du benzène fût étudié en présence du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**). Sous nos conditions standard biphasiques (60 bar, 110 °C), le complexe **2** catalyse l'hydrogénation du benzène et de dérivés du benzène pour donner les dérivés du cyclohexane correspondant; pour le benzène une activité catalytique de 4650 cycles par heure fût constatée.

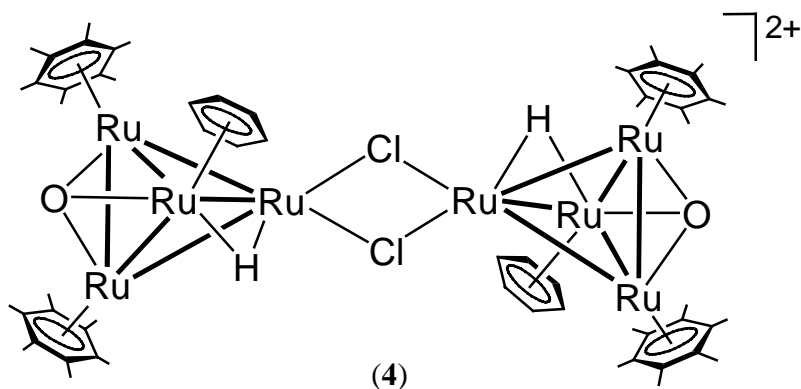
Il est possible de retrouver le complexe **1** à partir du complexe **2**: En effet, le processus est réversible en l'absence de substrat sous conditions hydrogénantes (60 bar  $\text{H}_2$ , 60 °C) dans le méthanol pour aboutir à l'espèce de départ  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**).



La réaction en milieu aqueux du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (1) avec du chlorure de ruthénium(III) aboutie à la formation d'un complexe octanucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (4).



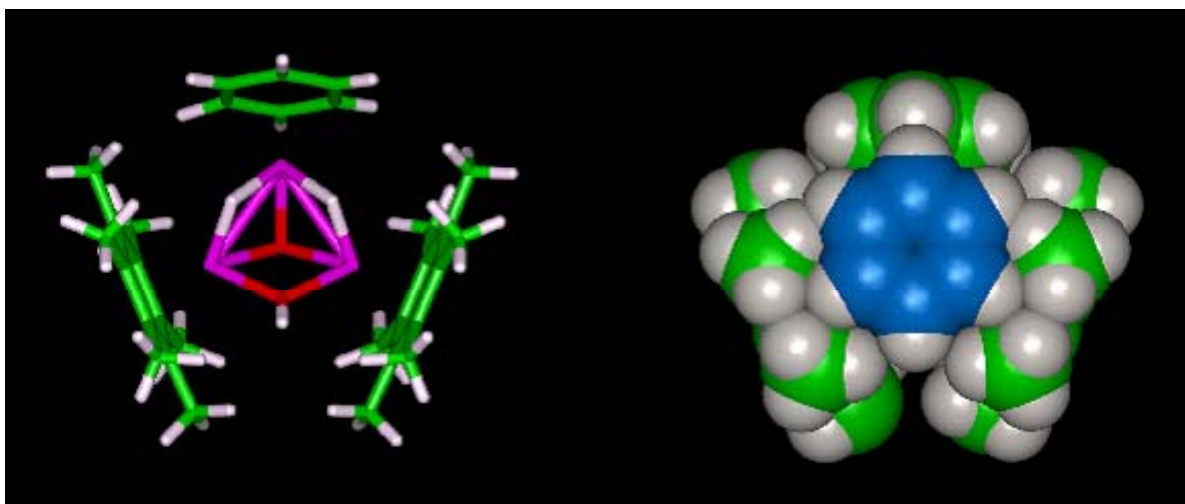
La structure du complexe 4 octanucléaire se présente sous la forme deux clusters  $\text{Ru}_4$  reliés entre eux par deux chlores en pont. Dans un des deux clusters  $\text{Ru}_4$ , les quatre atomes de ruthénium forment un tétraèdre fermé où une des faces est coiffée par un ligand  $\mu_3$ -oxo. L'atome de ruthénium opposé à la coiffe oxo est coordonné à deux ponts chlore pendant que les trois autres atomes de ruthénium du tétraèdre sont coordonnés chacun à une ligand arène. En raison de la nature différente des ligands, ces plans  $\text{Ru}_3$  forment des triangles isocèles.



L'implication des complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (1) et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (2) dans l'hydrogénation catalytique des substrats aromatiques fut étudiée. Sur la base d'études en RMN  $^1\text{H}$  et en masse, en aucun cas la

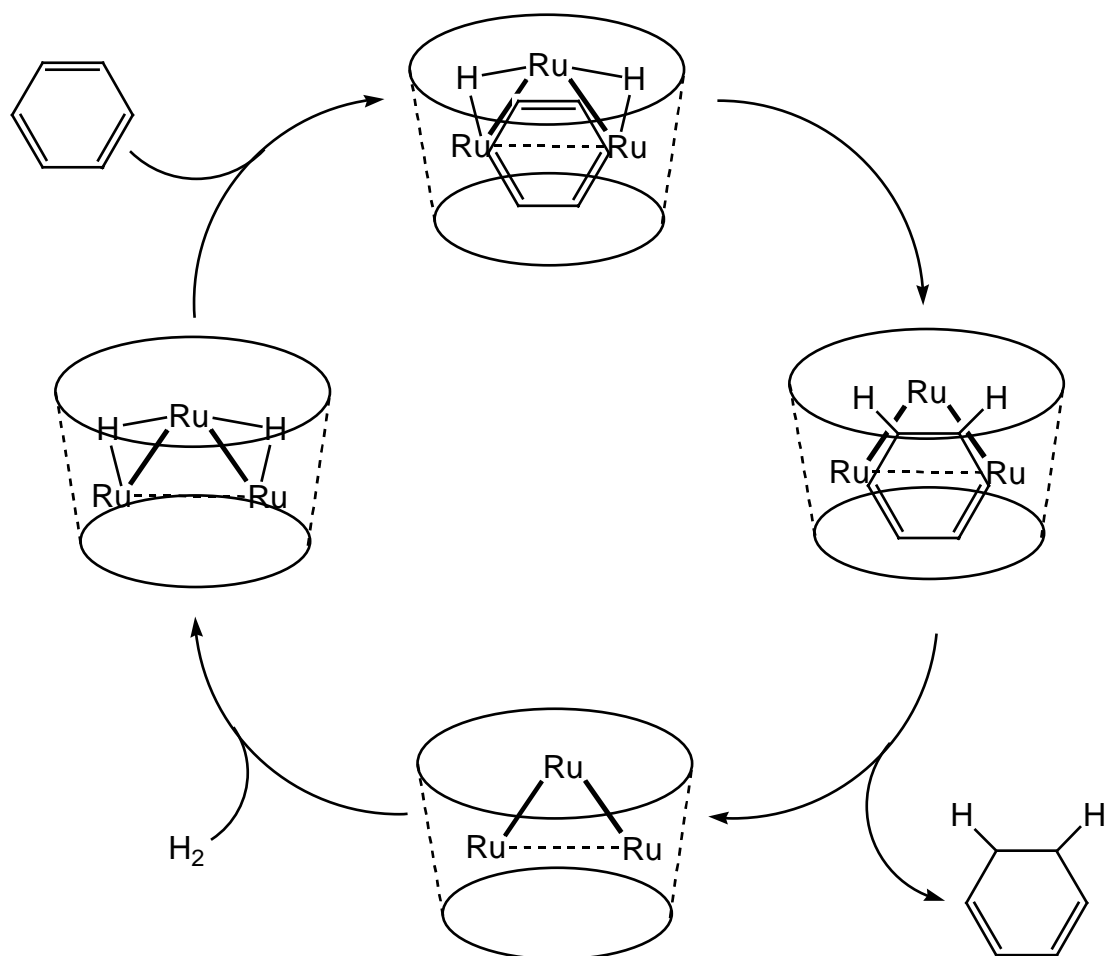
substitution du ligand benzène ou d'un ligand hexaméthylbenzène par un substrat aromatique ne fût observée. Par conséquent, le substrat aromatique pourrait ne pas être coordonné à un des atome de ruthénium durant le processus catalytique. Il semble que le substrat se positionne par de faibles interactions sur la face  $Ru_3$  ouverte du cluster à l'opposé du ligand oxo. Ce phénomène peut être expliqué par des interactions hydrophobes entre les ligands aromatiques du cluster et le substrat aromatique dans la solution aqueuse.

Une modélisation moléculaire a permis de cerner le comportement d'une molécule de benzène à proximité de la poche hydrophobe engendrée par les ligands aromatiques. En fixant d'une part la distance entre la face  $Ru_3$  et la molécule de benzène à une valeur de 3 Å et d'autre part en minimisant les répulsions stériques, aucune réorganisation moléculaire majeure est nécessaire au complexe **2** pour accueillir la molécule de benzène dans la poche hydrophobe alors qu'une relaxation dans la structure du complexe **1** moins catalytiquement actif est nécessaire pour obtenir le même résultat.



La réduction en milieu aqueux du cyclohexène avec  $D_2$  catalysée par le complexe **2** aboutit exclusivement au 1,2-didéutéro-cyclohexane suggérant un transfert de deux hydrures du catalyseur sur le substrat insaturé. L'étude de l'hydrogénation en milieu aqueux du benzène

avec les complexes **1** ou **2** donne lieu à l'observation de 1,3-cyclohexadiène et de cyclohexène détectables par chromatographie en phase gazeuse suggérant un mécanisme où le substrat, après le transfert de deux hydrures, quitte la poche hydrophobe pour permettre la régénération de l'espèce catalytique par addition oxydante de H<sub>2</sub>.

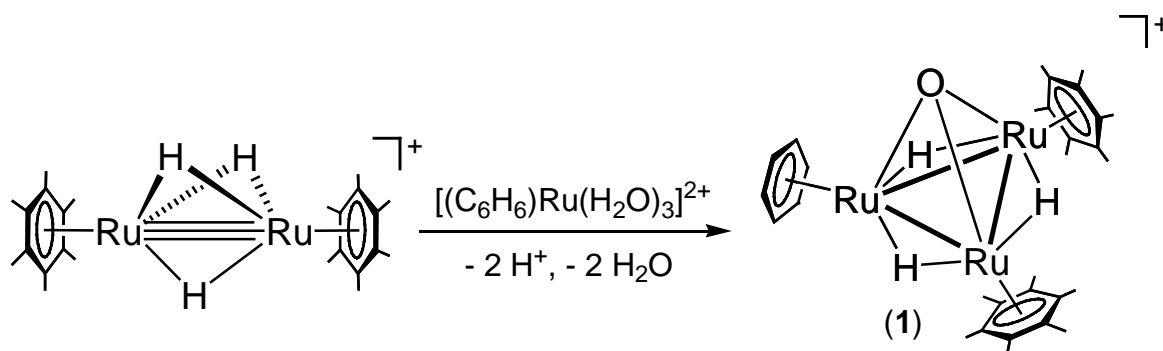


Des études en RMN <sup>1</sup>H de l'hydrogénation et de la deutération de 1-méthyl-1-cyclohexène avec les complexes **1** ou **2** et en présence du catalyseur de Wilkinson ont permis d'approfondir la connaissance du mécanisme de réduction des aromatiques et suggèrent que le transfert d'hydrogène sur le substrat insaturé se déroule sous la forme d'une *cis*-addition.

## Summary

The aim of this thesis was to exploit the catalytic potential of triruthenium clusters for hydrogenation reactions by using the trinuclear cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  in aqueous solution. We discovered, within the framework of this work, a new catalytic phenomenon which we call "supramolecular cluster catalysis" lying at the interface of the homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis and enzymatic catalysis.

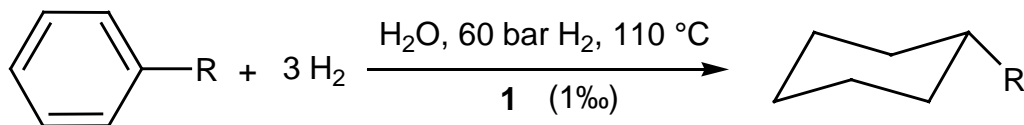
The build-up of the trinuclear cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) can be achieved by addition of the mononuclear benzene-ruthenium cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  to the dinuclear hexamethylbenzene-ruthenium complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ .



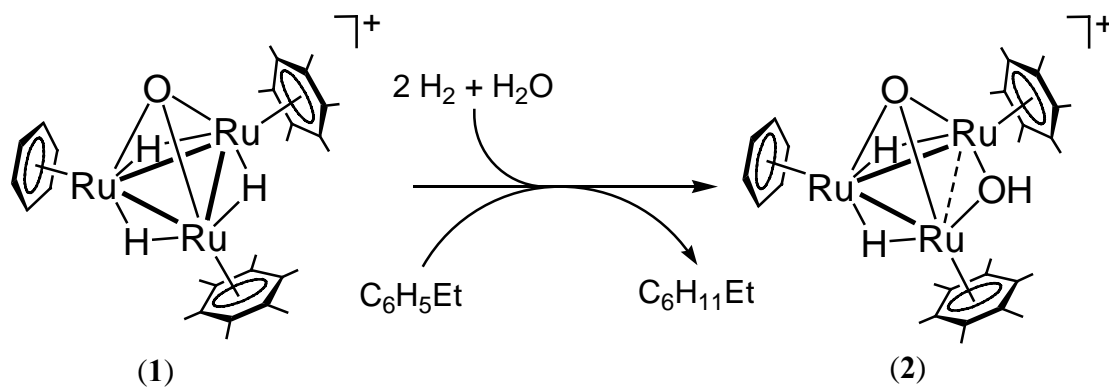
In **1**, the triruthenium framework is capped by a  $\mu_3$ -oxo ligand arising from the solvent water. Each metal-metal bond is bridged by a hydrido ligand. Two successive protonation steps of **1** can be observed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in acetone- $d_6$ .

The cluster cation **1** was found to catalyse the hydrogenation of benzene and various benzene derivatives in aqueous solution to give the corresponding cyclohexane derivatives with turnover rates of more 100 cycles per hour. In all cases, the aromatic substrates are hydrogenated with molecular hydrogen (60 bars) at  $110^\circ\text{C}$  with vigorous stirring of the

biphasic system.  $^1\text{H}$  NMR and mass analysis of the aqueous phase revealed the presence of the trinuclear cluster cation **1** unchanged as the tetrafluoroborate salt after a catalytic run.



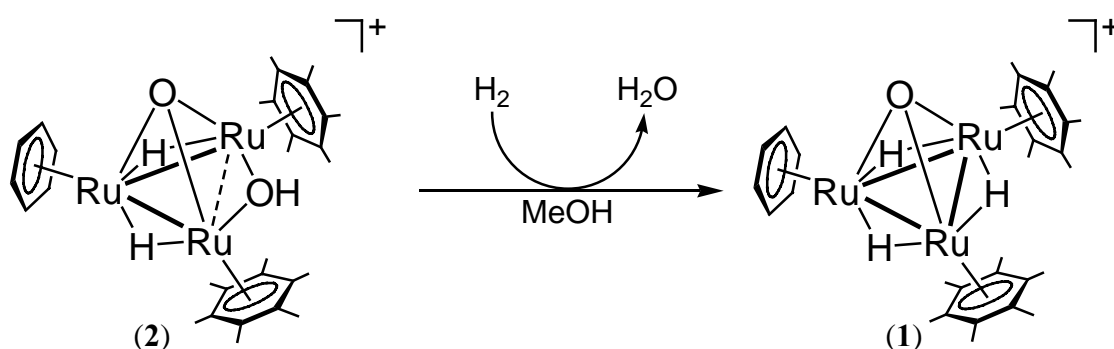
To our surprise, we observed an unusually high catalytic activity of **1** for the hydrogenation of ethylbenzene to give ethylcyclohexane under biphasic conditions (110 °C, 60 bar): A catalytic turnover of 850 cycles is achieved already after 15 min, while for a similar turnover number of benzene, toluene, *n*- and *i*-propylbenzene, several hours are required. Only in the case of ethylbenzene, the cluster cation **1** could not be recovered unchanged at the end of the catalytic reaction; it had converted into a more active species (**2**).



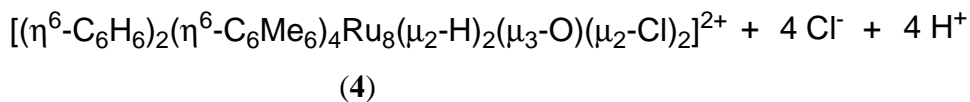
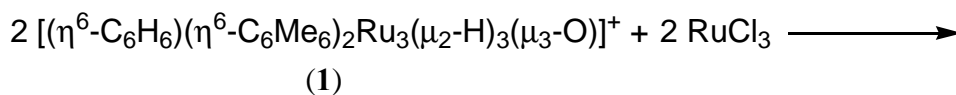
The reaction of  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) with ethylbenzene under hydrogen pressure in aqueous solution results in the formation of the trinuclear cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**). The cluster cation **2** consists of an isosceles triangle of three ruthenium atoms being capped by a  $\mu_3$ -oxo ligand. The third ruthenium-ruthenium distance is too long for a metal-metal bond, but this open edge is bridged by a  $\mu_2$ -hydroxo ligand. The two remaining Ru-Ru bonds are bridged by a hydrido ligand.

The catalytic hydrogenation of various benzene derivatives was studied using directly the cluster cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (**2**) in aqueous solution. Under our standard biphasic conditions (60 bar, 110 °C), complex **2** was found to catalyse the hydrogenation of benzene and various benzene derivatives in aqueous solution to give the corresponding cyclohexane derivatives; for the benzene a catalytic turnover frequency of 4650 cycle per hour was observed.

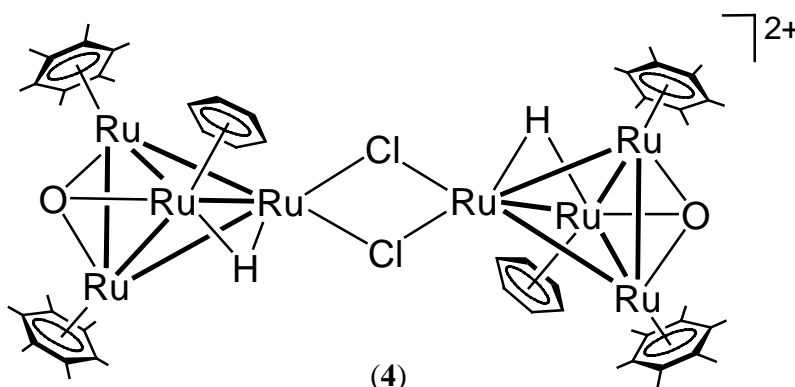
Under hydrogenation conditions (60 bar  $\text{H}_2$ , 60 °C) in methanol, cluster **2** is converted in the absence of a substrate into the starting cluster **1**.



The reaction of the cluster cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**1**) with ruthenium(III) chloride in aqueous solution, gives rise to an octanuclear cluster cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_4\text{Ru}_8(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_2]^{2+}$  (**4**). The X-ray structure analysis confirmed cluster **4** to have an octanuclear metal framework in which two  $\text{Ru}_4$  subclusters are held together by two chloro bridges.

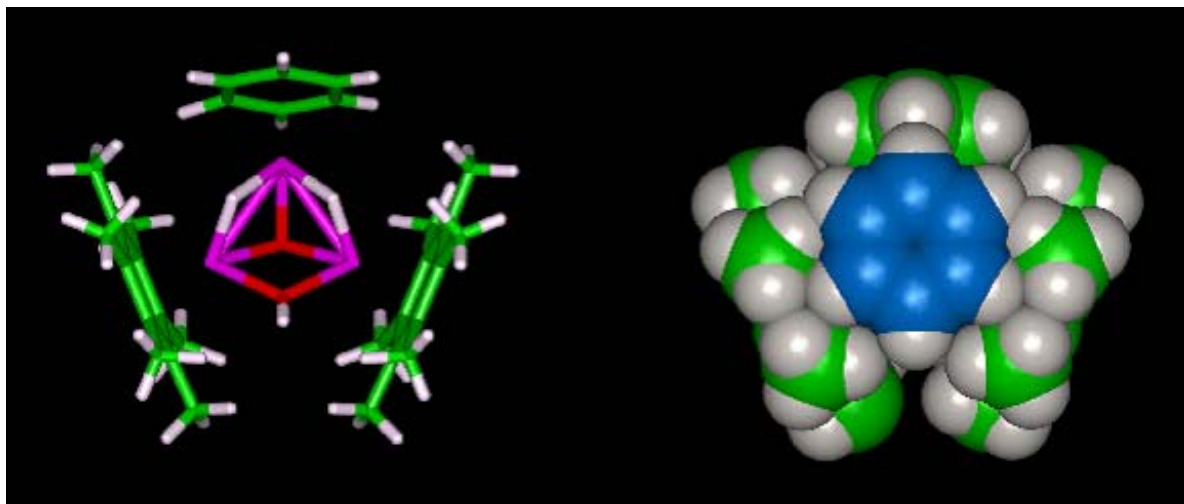


In the  $\text{Ru}_4$  subclusters, the four ruthenium atoms form a closed tetrahedron, one triangular face of which being capped by a  $\mu_3$ -oxo ligand. The ruthenium atom opposite to the oxo cap is coordinated to the two chloro bridges, whereas the other three ruthenium atoms in the triangular plane perpendicular to the symmetry plane are coordinated to arene ligands. Due to the different arene ligands, the  $\text{Ru}_3$  planes represent isosceles triangles.



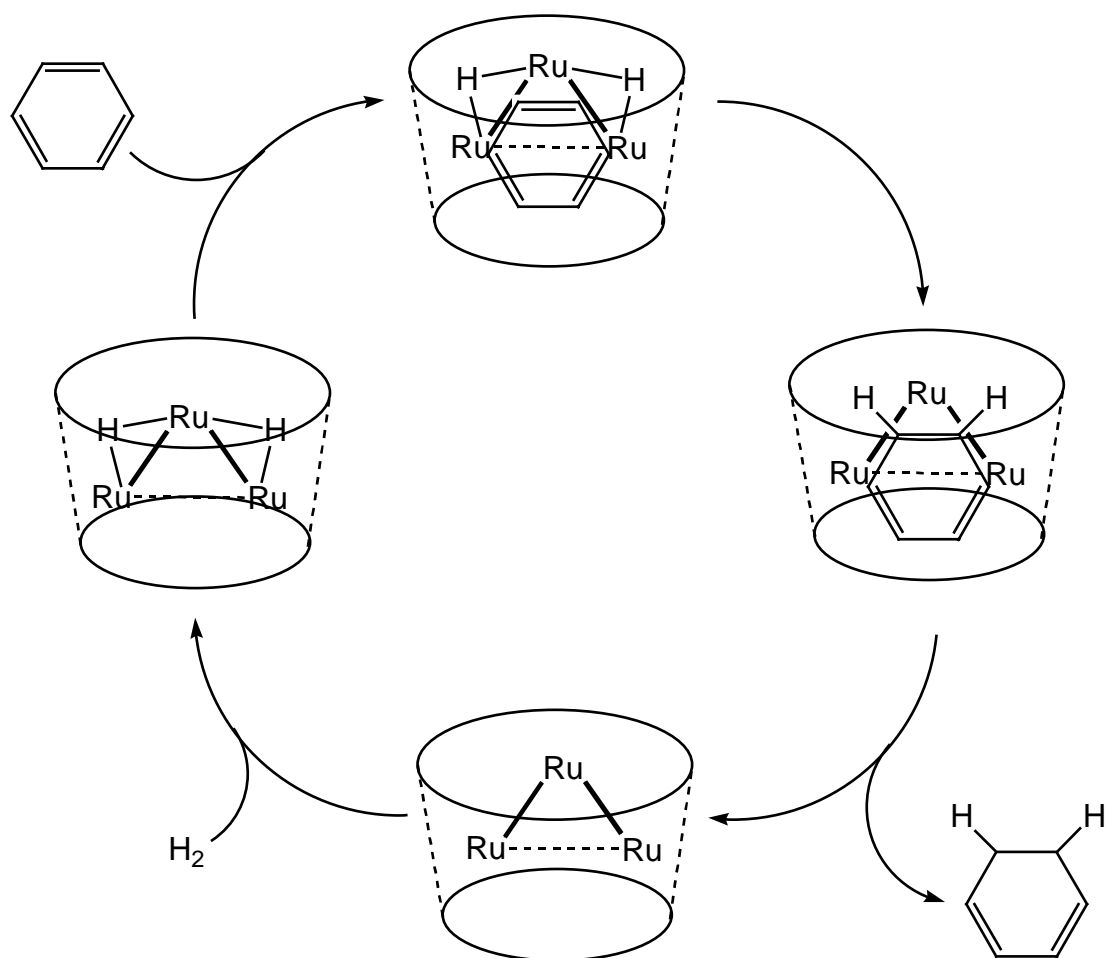
The implication of clusters cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (1) and  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-O})]^+$  (2) in the catalytic hydrogenation of aromatic substrates was studied. On the basis of  $^1\text{H}$  NMR and mass studies, in no case we observed substitution of the benzene ligand or of a hexamethylbenzene ligand by the aromatic substrate. This means that the aromatic substrate would not be coordinated by substitution to one of the ruthenium atoms during the catalytic process. It seems that the aromatic substrate is arranged in a loose contact over the open triangular face of the triruthenium cluster, opposite to

the oxo cap, a phenomenon which can be explained by hydrophobic interactions between the aromatic ligand of the cluster and the aromatic substrate in aqueous solution.



In a modeling study, a benzene molecule was approached to the hydrophobic pocket. Setting the distance between the Ru<sub>3</sub> face and the benzene molecule and minimizing the steric repulsion suggest that no major reorganization is necessary to accommodate a benzene host in the hydroxo-bridged cluster **2**, while the catalytically less active cluster **1** must relax.

The reaction of cyclohexene with D<sub>2</sub> catalysed by **2** in aqueous solution affords exclusively 1,2-dideuterocyclohexane suggesting a dihydride transfer from the cluster to the unsaturated substrate. In the hydrogenation of benzene with **1** or **2** in aqueous solution, small amounts of 1,3-cyclohexadiene and cyclohexene can be detected by GC analysis, suggesting a step-wise mechanism where the substrate after a dihydride transfer leaves the hydrophobic pocket, allowing the regeneration of the active catalyst by H<sub>2</sub> oxidative addition.



<sup>1</sup>H NMR studies of the hydrogenation and deuteration of 1-methyl-1-cyclohexene with **1** or **2** and the Wilkinson's catalyst are in line with a hydrogen transfer from the cluster to the substrate being a *cis*-addition process.

## Références

- [1] U. Koelle, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 135, 623
- [2] G. Süss-Fink, A. Meister, G. Meister, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 97
- [3] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4281
- [4] U. Thewalt, G. Schleußner, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 559
- [5] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Canad. J. Chem.*, **1972**, 50, 3063
- [6] M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1358
- [7] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 162, 121
- [8] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215
- [9] L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 539
- [10] E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1998**, 132, 5
- [11] (a) M. Jancke, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Université de Neuchâtel, **1998**;  
(b) M. Faure, M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2679
- [12] Chemische Verwertungsgesellschaft mbH, Oberhausen (H. Nienburg, H. J. Waldmann, E. Plauth et al.) DE 953.606 (**1656**)
- [13] Rhurchemie AG, GB 736.875 (**1952**)
- [14] Chemische Verwertungs GnbH, Oberhausen (H. Nienburg, H. J. Waldmann, E. Plauth et al.) DE 933.338 (**1655**)
- [15] Montecatini Edison SpA (G. Gregorio, A. Andreetta), DE 2.313.102 (**1973**)
- [16] DSM NV (O.E. Sielcken, N. F. Haasen), PCT-WO 94/14747, (**1994**)

- [17] Union Carbide Chem. Plast. Techn. Corp. (J. E. Babin, D. R. Bryant, A. M. Harrison, D. J. Miller), EP 0.552.797 (1992), EP 0.358.922 (1998)
- [18] N. Yoshimura, M. Tamura in *Successful Design of catalyst* (Ed.: T. Inui), Elsevier, Amsterdam, 1998, 307
- [19] T. G. Southern, *Polyhedron*, 1989, 8, 407
- [20] A. Lubineau, J. Augé, Y. Queneau, *Synthesis*, 1994, 8, 741
- [21] B. Cornils, E. Wiebus, *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1996, 115, 211
- [22] A. Lubineau, *Chem. & Ind.*, 1996, 4, 123
- [23] J. Manassen, in *Catalysis: Progress in Research* (Eds.: F. Basalo, R. L. Burwell), Plenum Press, London, 1973, 177, 183
- [24] (a) F. Joó, M. Beck, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1975, 275; (b) *Proc. Symp. Rhodium in Homogeneous catalysis*, Veszprém/Hungary, Sept. 1978, 51
- [25] Shell Oil Co. (W. Keim, R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, H. van zwet et al.), US 3.635.937, US 3.639.636, US 3.644.563, US 3.644.564, US 3.647.914, US 3.647.906, US 3.647.915, US 3.661.803, US 3.3.686.159 (all of 1972)
- [26] W. Keim, *Chem.-Ing.-Tech.*, 1984, 56, 850
- [27] (a) E. Wiebus, B. Cornils, *Chem.-Ing.-Tech.*, 1994, 66, 916; (b) CHEMTECH, 1995, 25, 33
- [28] B. Cornils et al., *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Symp. On Homogeneous Catalysis*, Leningrad 1984, 487; *Preprints Int. Symp. High-Pressure Chemical Engineering*, Erlangen 1984, 129; Abstract, *1<sup>st</sup> IUPAC Symp. Organic Chemistry, Jerusalem*, 1986, 295; DE 3.234.701, 3.235.029, 3.235.030, 3.412.335, 3.341.035, 3.431.643, 3.412.336, 3.443.474, 3.511.428, 3.546.123, 3.630.587, 3.640.614, 3.726.128 (filed between 1982 and 1994)
- [29] H. W. Bach, H. Bahrmann, W. Gick, W. Konkol, E. Wiebus, *Chem.-Ing.-Tech.*, 1987, 59, 882

- [30] W. A. Herrmann, C. W. Kolpaintner, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1524
- [31] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.*, **1992**, *34*, 219
- [32] E. Kuntz, CHEMTECH, **1987**, *17*, 570
- [33] F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, 103
- [34] W. A. Herrmann, C. W. Kolpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1992**, *73*, 191
- [35] Ruhrchemie AG (B. Cornils, H. Bahrmann, E. Wiebus et al.), DE 3.412.034 (**1984**), DE 3.616.057 (**1986**)
- [36] B. Cornils, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1709; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1575
- [37] T. Okano, Y. Moriyama, H. Konoshi, J. Kiji, *Chem. Lett.*, **1986**, 1463
- [38] O. Herd, K. P. Langhans, O. Steltzer, W. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1097; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1058
- [39] A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chem.*, **1978**, *2*, 137
- [40] F. Joó, Z. Tóth, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1980**, *8*, 369
- [41] R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1138
- [42] V. R. Parameswaran, S. Vancheesan, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **1991**, *103*, 1
- [43] I. Hablot, J. Jenk, G. Casamatta, H. Delmas, *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, *47*, 2689
- [44] C. Larpent, H. Patin, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1988**, *44*, 191
- [45] Ruhrchemie AG (R. Gärtner, B. Cornils et al.), DE 3.235.029 (**1982**), DE 3.235.030 (**1982**)
- [46] C. Larpent, F. Brisse-Le Menn, H. Patin, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 361
- [47] Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1984**, *24*, 231
- [48] Abstracts of the NATO Advanced Research Workshop, *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Debrecen, Hungary, Aug./Sept. **1994**

- [49] J. Haggin, *Chem. Eng. News*, **1994**, (Oct. 10), 28
- [50] B. Cornils, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1994**, 42, 1136
- [51] A. Kumar, G. Oehme, J. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2272; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2197
- [52] Takasago Int. Corp. (T. Ishizaki, H. Kubomayashi), EP 0.544.455, **1992**
- [53] Y Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, *Organometallics*, **1989**, 8, 542
- [54] *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, (I. Horváth, F. Joó, Eds.) Kluwer, Dordrecht/Boston/London
- [55] D. Sinou, M. Safi, C. Claver, A. Masdeu, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1991**, 68, L9
- [56] R. Benhamza, Y. Amrani, D. Sinou, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, C37
- [57] F. von Gyldenfeldt, D. Marton, G. Tagliavini, *Organometallics*, **1994**, 13, 906
- [58] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 496,197
- [59] P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino, P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2706
- [60] A. Nutton, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 313
- [61] R. J. Puddephatt, L. Manojilovic-Muir, K. W. Muir, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2767
- [62] W.-C. Chan, C.-P. Lau, L. Cheng, Y.-S. Leung, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 464, 103
- [63] Rhurchemie AG (B. Cornils, E. Wiebus et al.) DE 3.640.614 (**1986**)
- [64] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1995**, 104, 17
- [65] Rhône-Poulenc Ind. (E. Kuntz et al.), FR 2.230.654 (**1983**), FR 2.314.910 (**1975**), FR 2.338.253 (**1976**), FR 2.349.562 (**1976**), FR 2.366.237 (**1976**), FR 2.473.504 (**1979**), FR 2.478.078 (**1980**), FR 2.550.202 (**1983**), FR 2.561.650 (**1984**); DE 2.627.354 (**1976**)
- [66] B. Cornils, E. Kuntz, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 502, 177
- [67] G. Fremy, E. Montflier, J. F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1608; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1474

- [68] R. M. Deshpande, S. S. Divekar, B. M. Bhanage, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1992**, 75, L 19
- [69] P. Escaffre, A. Thorez, P. Kalck, *New J. Chem.*, **1987**, 11, 601
- [70] P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spirau, A. Thorez, *New J. Chem.*, **1988**, 12, 687
- [71] P. Escaffre, A. Thorez, P. Kalck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 146
- [72] Rhurchemie AG (B. Cornils, H. Bahrmann, E. Wiebus et al.) DE 3.412.335 (**1984**), DE 3.616.057 (**1986**)
- [73] Z. Wang, G. Yuan, Q. Zhou, *Shiyu Huagong*, **1987**, 16, 691
- [74] W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 85, 103
- [75] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 102, 408; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 391
- [76] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1992**, 73, 191
- [77] W. A. Herrmann, G. Albanese, R. Manetsberger, F. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 893; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 811
- [78] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1995**, 97, 65
- [79] Hoechst AG (W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann et al.), EP 0.477.747 (**1991**), EP 0.491.240 (**1991**), EP 0.571.819 (**1993**), EP 0.575.785 (**1993**), DE 3.840.600 (**1988**)
- [80] Hoechst AG (W. A. Herrmann et al.), DE appl. 40447.066 bis 40447.070 (**1994**)
- [81] W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Elison, Ch Köcher, G. A. J. Artus, *Angew. Chem.*, **1996**, 107, 2602; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2371
- [82] J. H. Toney, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 947
- [83] L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, M. Sabat, A. L. Tipton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9027

- [84] P. Köpf-Maier, W. Wagner, B. Hesse, H. Köpf, *Eur. J. Cancer*, **1981**, 17, 665
- [85] M. S. Eisen, A. Haskel, H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Organometallics*, **1995**, 14, 2806
- [86] G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7, 487
- [87] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 233
- [88] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 74
- [89] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, C. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics*, **1988**, 17, 330
- [90] P. Pectici, E. Pitzalis, F. Marchetti, C. Rosini, P. Salvadori, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, 221
- [91] M. Stebler-Röthlisberger, A. Ludi, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1217
- [92] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart) **1988**, S, 407
- [93] T. Arthur, D. R. Robertson, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 389
- [94] R. O. Gould, C. L. Jones, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 264, 365
- [95] R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 222
- [96] R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 226, 199
- [97] G. Süss-Fink, L. Plasseraud, A. Maise-François, H. Stoeckli-Evans, H. Berke, T. Fox, R. Gauthier, J. Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 609, 196
- [98] F. Chérioux, A. Maise-François, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2184

- [99] G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.*, **1997**, 1657
- [100] G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, H. Henry, G. Laurency, R. Roulet, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2817
- [101] J. R. Lockemeyer, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5733
- [102] G. L. Geoffroy, in *Metal Clusters in Catalysis*, B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, ed., Elsevier, Amsterdam, **1986**, 1
- [103] M. J. Chetcuti, P. A. M. Chetcuti, J. C. Jeffery, R. M. Mills, P. Mitprachachon, S. J. Pickering, F. G. A. Stone, D. Woodward, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, **1982**, 699
- [104] M. Jahncke, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Organometallics*, **1997**, 16, 1137
- [105] A. Nutton, P. M. Bailey, N. C. Braund, R. J. Goodfellow, R. S. Thompson, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, **1980**, 631
- [106] M. Faure, A. Tesouro Vallina, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 103
- [107] M. Faure, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**, 5, 9
- [108] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York, **1992**, 180
- [109] (a) S. Inoue, N. Yamazaki (Eds.), *Organic and bio-organic Chemistry of carbon Dioxide*, John Wiley, New York, **1982**; (b) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; (c) W. M. Ayers (Eds.), *Catalytic Activation of Carbon Dioxide* (ACS Symp. Seri. No. 363), American Chemical Society, Washington, DC, **1988**; (d) M. Aresta, J. V. Schloss (Eds.), *Enzymatic and Model*

- Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization* (NATO ASI Serie C, 314), Kluwer Academic Press, Dordrecht, **1990**; (e) B. P. Sullivan, K. Krist, H. W. Guard (Eds.), *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions Of Carbon Dioxide*, Elsevier, Amsterdam, **1993**; (f) M. M. Halmann, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide*, CRC Press, Boca Raton, **1993**; (g) J. Paul, C.-M. Pradier (Eds.), *Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues*, Royal Society Of Chemistry, London, **1994**
- [110] (a) Anon., *Greenhouse Gas Emissions from Power Stations*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, **1993**; (b) O. Hurtzinger (Eds.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 1, Part A, Springer, Berlin, **1980**; (c) E. T. Sundquist, *Science*, **1993**, 259, 934; (d) P. S. Zurer, *Chem. Eng. News*, **1991**, 13, 69, 7; J. J. Sarmiento, *Chem. Eng. News*, **1993**, 22, 77, 30
- [111] (a) A. Behr, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 681; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 661; (b) A. Behr, *Asp. Hom. Catal.*, **1988**, 6, 59; (c) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 747; (d) P. G. Jessop, T. Ikaria, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1995**, 19, 259; (e) D. J. Darensbourg, R. A. Kudarowski, *Adv. Organomet. Chem.*, **1983**, 22, 129; (f) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 79, 135; (g) P. G. Jessop, T. Ikaria, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 259; (h) W. Leitner, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2391; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2207
- [112] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann, 2, 1058
- [113] P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 365
- [114] (a) K. Kudo, H. Phala, N. Sugita, Y. Takezaki, *Chem. Lett.*, **1977**, 1945; (b) S. Schreiner, J.Y. Yu, L. Vaska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 602
- [115] Mitsubishi Co. (Y. Hashimoto, Y. Inoue), JP 138.614 (**1976**)
- [116] BP Ltd. (D.J. Drury, J.E. Hamlin), EP 95.321 (**1983**)
- [117] Y. Inoue, H. Izoumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 863

- [118] J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5117
- [119] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 257
- [120] R. Fornika, H. Görls, R. Seemann, W. Leitner, *J. Chem., Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1479
- [121] C. Y. Tsang, N. B. Streett, *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 36, 993
- [122] S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1099
- [123] S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 112, 4804
- [124] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science*, **1995**, 269, 1065
- [125] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature (London)*, **1994**, 368, 231
- [126] K. Kudo, N. Sugita, Y. Takezaki, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1977**, 302
- [127] C. J. Stadler, S. Chao, D. P. Summers, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6318
- [128] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1989**, 53, 305
- [129] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1465
- [130] E. Wiebus, B. Cornils, *Hydrocarb. Proc.*, Mars 1996, 63
- [131] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 27
- [132] F. Joóm, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 3
- [133] D. F. Jones, P. H. Dixneuf, A. Benoit, J.-Y. Le Marouille, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 29
- [134] A. J. Deeming, D. M. Speel, M. Stchedroff, *Organometallics*, **1997**, 16, 6004
- [135] M. G. Karpov, S. P. Tunik, V. R. Denisov, G. L. Starova, A. B. Nikol'skii, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 485, 219
- [136] D. W. Knoepfel, J.-H. Chung, S. G. Shore, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1995**, 51, 42
- [137] N. V. Podbereszkaya, V. A. Maksakov, L. K. Kedrova, E. D. Korniets, S. P. Gubin, *Koord. Khim.*, **1984**, 10, 919

- [138] L. P. Clarke, G. P. Shields, P. R. Raithby, J. E. Davies, *Private communication*, **1996**
- [139] A. J. Deeming, P. J. Manning, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2039
- [140] S. R. Hodge, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 931
- [141] N. K. Kiriakidou-Kazemifar, E. Kretzschmar, H. Carisson, M. Monari, S. Selva, E. Nordlander, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 191
- [142] V. A. Maksakov, V. P. Kirin, A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, P. P. Semyannikov, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 543, 57
- [143] F. Boutonnet, M. Zablocka, A. Igau, J. Jaud, J.-P. Majoral, J. Schamberger, G. Erker, S. Werner, C. Krugger, *Chem. Commun.*, **1995**, 823
- [144] E. L. Muetterties and F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4063
- [145] F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 237
- [146] (a) 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; (b) J. R. Bleeke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 556
- [147] M. J. Russel, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 13, 427
- [148] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 312
- [149] G. Meister, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453, 249
- [150] B. Kersting, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 3988
- [151] (a) M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 865; S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 74
- [152] A. Davidson, J. W. Fallet, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 845
- [153] L. Vancea, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 134, 219

- [154] H.W. Sternberg, I. Wender, M. Orchin, *Inorg. Synth.*, **1957**, 5, 192
- [155] W. Hieber, W. Hübel, *Z. Elektrochem.*, **1953**, 57, 235
- [156] R. B. King, *Organomet. Synth.* Vol. 1, Academic Press, New York, **1965**, 80
- [157] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3916
- [158] S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. C. Ibers, A. Davidson, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1928
- [159] J. A. Labinger, K. S. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 373
- [160] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4854
- [161] A. P. Ginsberg, C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2212
- [162] Zhenyang Lin, M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4262
- [163] L. Vaska, J. W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 84, 679
- [164] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 451
- [165] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 120
- [166] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 95
- [167] R. P. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 121, 155
- [168] J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Eds.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, **1985**, 41
- [169] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1965**, 131
- [170] D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature (London)*, **1965**, 208, 1203
- [171] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1966**, (A), 1711
- [172] B. R. James in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**
- [173] J. Halpern in *Organotransition Metal Chemistry* (Eds.: Y. Ishida, M. Tsutsui), Plenum Press, New York, **1975**, 109
- [174] J. Halpern, T. Okamoto, A. Zakhariev, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1977**, 2, 65
- [175] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 152

- [176] R. G. Pearson, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, **1978**, 14, 89
- [177] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**
- [178] J. Halpern, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, **1978**, 14, 59
- [179] A. E. Lamping, X.-Y. Guo, G. L. Rempel, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1994**, 87, 75
- [180] J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1056
- [181] M. P. Lausarot, G. A. Vaglio, M. Vallee, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 36, 213
- [182] J. A. Widegren, R. Finke, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1558
- [183] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 6, 618
- [184] M. H. Voges, R. M. Bullock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 759
- [185] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 40
- [186] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7562; A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2521; K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8738; K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 285; R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 97
- [187] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1466
- [188] C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1090
- [189] M. H. Voges, R. M. Bullock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 759
- [190] M. P. Gomez-sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1682
- [191] H. Wadehol, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1294; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1259

- [192] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1071
- [193] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. H. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 481
- [194] H. Wadepohl, L. Zhu, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 376, 115
- [195] D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, M. A. Gallop, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 53
- [196] B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A. H. Wright, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 364
- [197] D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1847
- [198] H. Wadepohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics*, **1991**, 10, 861
- [199] D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, C. E. Housecroft, J. Lewis, M. Martinelli, *Organometallics*, **1991**, 10, 1260
- [200] M. A. Gallop, M. P. Gomez-sal, C. E. Housecroft, B. F. G. Johnson, J. Lewis, S. M. Owen, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2502
- [201] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Keeler, J. Lewis, S. J. Heyes, C. M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2510
- [202] D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, E. Parisini, M. Martinelli, M. A. Gallop, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 807
- [203] D. Braga, F. Grepioni, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, *J. Cluster Sci.*, **1992**, 3, 297
- [204] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1697
- [205] J. F. Riehl, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics*, **1993**, 12, 4788
- [206] Akiko Inagaki, Yoshiaki Takaya, Toshifumi Takemori, Hiroharu Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 625

- [207] La procédure ESFF (Extensible Systematic Force Field) a été utilisée pour optimiser la géométrie des adduits  $[\text{C}_6\text{D}_6 \subset \mathbf{1}]^+$  et  $[\text{C}_6\text{D}_6 \subset \mathbf{2} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ . En conservant la structure du cluster inchangée, la molécule de benzène a été graduellement approchée de la face ouverte du cluster. L'énergie totale a été ainsi minimisée en modifiant l'orientation de la molécule de benzène vis à vis de la face  $\text{Ru}_3$ .
- S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7578
- [208] K. S. Weddle, J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5653
- [209] P. Foley, R. Di Cosimo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6713
- [210] R. M. Laine, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **1982**, 14, 137
- [211] (a) J. D. Remijnse, H. Van Bekkum, B. M. Wepster, *Rec. Chim. Lab., Pays-Bas*, **1970**, 89, 658; (b) E. L. Muertertities, M. C. Rakowski, F. J. Hirsekorn, W. D. Larson, V. J. Basus, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1266; (c) M. S. Eisen, Tobin. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10358
- [212] G. Kovács, L. Nádasdi, F. Joó, G. Laurenczy, *Chemistry*, **2000**, 3, 601
- [213] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> Edition, Pergamon, Oxford, **1988**
- [214] T. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208, 369
- [215] D. C. Roe, *J. Magn. Reson.*, **1985**, 63, 388
- [216] A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5265
- [217] Stoe & Cie, *IPDS Software*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2000**
- [218] G. M. Sheldrick; SHELXS 86, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 467
- [219] G. M. Sheldrick; SHELXS-97: *Program for Crystal Structure Determination*, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 467

- [220] G. M. Sheldrick; SHELXL 93: *Program for Crystal Structure refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1993**
- [221] G. M. Sheldrick; SHELXL-97: *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**
- [222] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565
- [223] D. K. Buck, A. A. Collins, Persistence of Vision™ Ray-Tracer, POV-Ray™ Version 3.1
- [224] G. M. Sheldrick; SHELXS-97: *Program for Crystal Structure Determination*, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 467
- [225] G. M. Sheldrick; SHELXL 93: *Program for Crystal Structure refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1993**
- [226] C, Kluwer; *International Tables for Crystallography*, Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1995**