
*Complexes dinucléaires arène-ruthénium à ligands
hydrure en pont fonctionnalisés :
synthèse, caractérisation et applications catalytiques*

THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES PAR

MATHIEU TSCHAN

CHIMISTE DIPLOME DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ès SCIENCES

Directeur de thèse : Prof Georg Süss-Fink

Membre du jury :

Prof. Georg Süss-Fink	Directeur de Thèse, Université de Neuchâtel
Prof. Robert Deschenaux	Rapporteur, Université de Neuchâtel
Prof. Antonio Togni	Rapporteur, ETH Zürich
Dr. Frédéric Chérioux	Rapporteur, Université de Besançon



INSTITUT DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NEUCHATEL

08 SEPTEMBRE 2006

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Complexes dinucléaires arène-ruthénium à ligands hydrure en ponts fonctionnalisés : synthèse, caractérisation et applications catalytiques

Mathieu TSCHAN

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

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),
R. Deschenaux, A. Togni (EPF Zürich)
et F. Cherioux (Besançon)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 30 octobre 2006

Le doyen

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat-décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
D. Derendinger

RESUME

Le but de ce travail de thèse a été d'étudier la réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers des nucléophiles, tels que les thiols et les phosphines dans l'optique de développer, d'une part des matériaux organométalliques π -conjugués et d'autre part, des catalyseurs d'hydrogénation moléculaires.

L'étude de la réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les dérivés du thiophénol a permis le développement de nouveaux polymères organométalliques en « zig-zag » π -conjugués par réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et des « connecteurs » dimercaptans tels que HS-C₆H₄-SH et HS-C₆H₄-S-C₆H₄-SH.

L'étude de la réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines a permis la synthèse d'une série de complexes du type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$. Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ s'est révélé être un catalyseur hautement sélectif pour l'hydrogénation des liaisons carbone-carbone multiples dans des molécules contenant d'autres fonctions réductibles tels que des fonctions carbonyles. Les études mécanistiques, l'isolement et la caractérisation par radiocristallographie d'un intermédiaire catalytique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CHCHPh})(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$, suggèrent un processus moléculaire.

MOTS CLES

Complexes arène-ruthénium, complexes π -conjugués, polymères organométalliques, clivage de liaison phosphore-carbone, catalyse moléculaire, hydrogénation, complexes chiraux.

KEYWORDS

Arene-ruthenium complexes, π -conjugated complexes, organometallic polymers, phosphorus-carbon bond cleavage, molecular catalysis, hydrogenation, chiral complexes

A ma Famille

A Solenne

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Moléculaire de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur Georg Süss-Fink.

Tout d'abord je tiens à remercier très sincèrement le Professeur Georg Süss-Fink de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir soutenu dans les moments très pénibles de mes débuts à Neuchâtel. Je le remercie encore de m'avoir également accordé sa confiance, une très grande liberté dans mes travaux ainsi que son aide précieuse tant sur le plan humain que scientifique.

J'aimerais aussi remercier les Professeurs Antonio Togni et Robert Deschenaux ainsi que le Docteur Frédéric Chérioux d'avoir accepté de juger ce manuscrit et de m'avoir fait part de leurs commentaires éclairés et judicieux.

Je remercie encore le Docteur Frédéric Chérioux pour son aide et ses appréciations pertinentes lors de la rédaction de mon manuscrit.

Je tiens également à remercier Yannick Tueller, apprenti laborant en Chimie, pour m'avoir permis d'avancer plus rapidement, même si il en doute, en produisant sans relâche du fameux « trihydrure ».

J'adresse mes remerciements à tous les membres du groupe « Süss-Fink » et les membres de l'Institut de m'avoir supporté pendant quatre longues années et pour la bonne ambiance. Un grand merci, en particulier à Ludo, Sabine, Frédéric, Bruno, Sylvain, Cyrille, Vladimir, Jérôme, Ludovic, Mathieu et Michael.

J'aimerais remercier le Docteur Bruno Therrien pour les analyses radiocristallographiques, Monsieur Heinz Bursian pour les analyses RMN 400 MHz, le Docteur Bernard Jean-Denis pour les analyses par spectrométrie de masse et le service de microanalyse de Genève.

Je remercie l'Université de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique d'avoir soutenu financièrement ce projet.

Pour finir, j'aimerais adresser mes plus sincères remerciements à ma mère, mon père et mes sœurs, ainsi qu'à mes amis pour leurs encouragements, leur soutien, leur aide depuis de longues années. Enfin, j'adresse une pensée toute particulière à Solenne pour son soutien et ses encouragements...

Table des matières

Chapitre I

Introduction

1 Les complexes arène-ruthénium

- 1.1 Historique et synthèse.....15
1.2 Réactivité dans l'eau..... 18

2 Complexes et agrégats tétranucléaires arène-ruthénium : exemples choisis

- 2.1 Synthèse et réactivité d'agrégats tétranucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$
et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ sous pression d'hydrogène.....20
2.2 Synthèse et réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-1,3,5-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ru}_4(\mu_2\text{-}$
 $\text{Cl})_6\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{N}_2]$26

3 Complexes et agrégats trinucéaires arène-ruthénium : exemples choisis

- 3.1 Synthèse et réactivité d'agrégats trinucéaires à coiffe oxo.....28
3.2 Synthèse et réactivité de métallamacrocycles
auto-assemblés trinucéaires.....33

4 Complexes dinucéaires arène-ruthénium : exemples choisis

4.1	Synthèse et réactivité de complexes dinucléaires contenant trois ponts chlorure.....	35
4.2	Synthèse et réactivité de complexes dinucléaires contenant un ou deux ponts hydrure.....	38
4.3	Synthèse et réactivité envers certains nucléophiles du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ contenant trois ponts hydrure.....	41
4.4	Synthèse du complexe analogue mixte $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ contenant trois ponts hydrure.....	47
5	But du travail.....	49

Chapitre II

Résultats et discussion

1	Réactivité des cations $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (arène = C_6Me_6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$) envers les dérivés du thiophénol	
1.1	Généralités.....	51
1.2	Synthèse et caractérisation de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_n(\mu_2\text{-H})_{3-n}]^+$	52
1.3	Formation de polymères π conjugués et études de leurs propriétés physico-chimiques.....	61
1.4	Conclusion.....	72
2	Réactivité du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines	

2.1	Généralités.....	73
2.2	Synthèse et caractérisation de complexes du type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$	77
2.3	Etude du potentiel catalytique de ces composés.....	88
2.4	Réactivité du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la triméthylphosphine PMe_3	108
2.5	Synthèse et caractérisation de complexes contenant des ligands phosphuro ou phosphine et thiolato.....	116
2.6	Conclusion.....	121
3	Formation de complexes dinucléaires chiraux contenant un atome de phosphore stéréogénique	
3.1	Généralités.....	123
3.2	Synthèse et caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{-}$ $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ sous forme d'un mélange racémique.....	125
3.3	Synthèse et caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$	127
3.4	Synthèse et caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-}$ $\text{Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ sous forme d'un mélange racémique.....	130
3.5	Formation de diastéréoisomères par l'introduction d'un centre stéréogénique sur « le bras » de la phosphine : synthèse et caractérisation.....	134
3.6	Conclusion.....	145

Chapitre III

Conclusion

1	Résumé et perspectives.....	147
2	Summary and perspectives.....	154

Chapitre IV

<i>Partie expérimentale.....</i>	<i>161</i>
----------------------------------	------------

Chapitre VIII

Annexes

1	Données radiocristallographiques.....	184
2	Liste des publications.....	200
3	Liste schématique des nouveaux composés.....	203
4	Références.....	208

Chapitre I

Introduction générale

1. Les complexes arène-ruthénium

1.1 Historique et synthèse

Durant les trente dernières années, les complexes arène-ruthénium ont fait l'objet de nombreuses études : l'étude de leurs structures et de leurs réactivités, mais aussi de leurs diverses applications catalytiques.¹

C'est en 1967 que Winkhaus et Singer synthétisèrent le premier complexe arène-ruthénium en faisant réagir le trichlorure de ruthénium (III) hydraté ($\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) et le 1,3-cyclohexadiène dans l'éthanol. Le complexe diamagnétique, neutre obtenu sous la forme d'un précipité brun, insoluble dans beaucoup de solvants usuels, fut défini comme un polymère de formule brute $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_n$ (Schéma 1).²

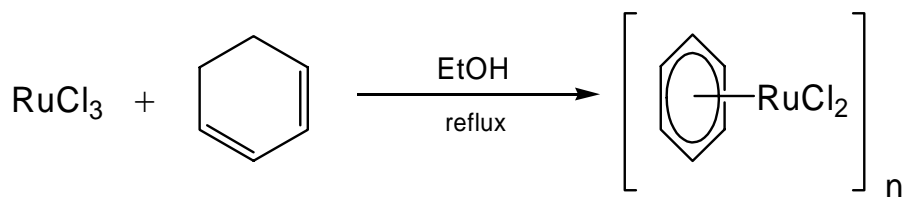


Schéma 1 : Synthèse du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ considéré comme polymère

Quelques années plus tard, Baird *et al.*³ puis Bennett *et al.*⁴ proposèrent une structure différente de celle postulée précédemment. Ce composé possède, en réalité, une structure dimérique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ où deux ligands chlorure pontent les deux

fragments $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$, les deux derniers ligands chlorure étant coordonnés de façon terminale à chaque atome de ruthénium (Figure 1).

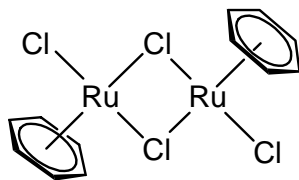


Figure 1 : Structure du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$

Par la suite, plusieurs nouveaux complexes analogues, contenant des ligands arène différents, par exemple $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ contenant le ligand *p*-cymène, furent synthétisés de la même manière.⁵ Par contre, la formation de ce type de complexe contenant des ligands arène électroniquement plus riches que le ligand *p*-cymène tels que l'hexaméthylbenzène (C_6Me_6) ou le 1,2,4,5 tétraméthylbenzène (durène) ne peut être effectuée que par une réaction d'échange de ligand à haute température (environ 200°C) entre le dimère $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et l'arène libre désiré pour former $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et $[(1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ⁶ respectivement (Schéma 2).

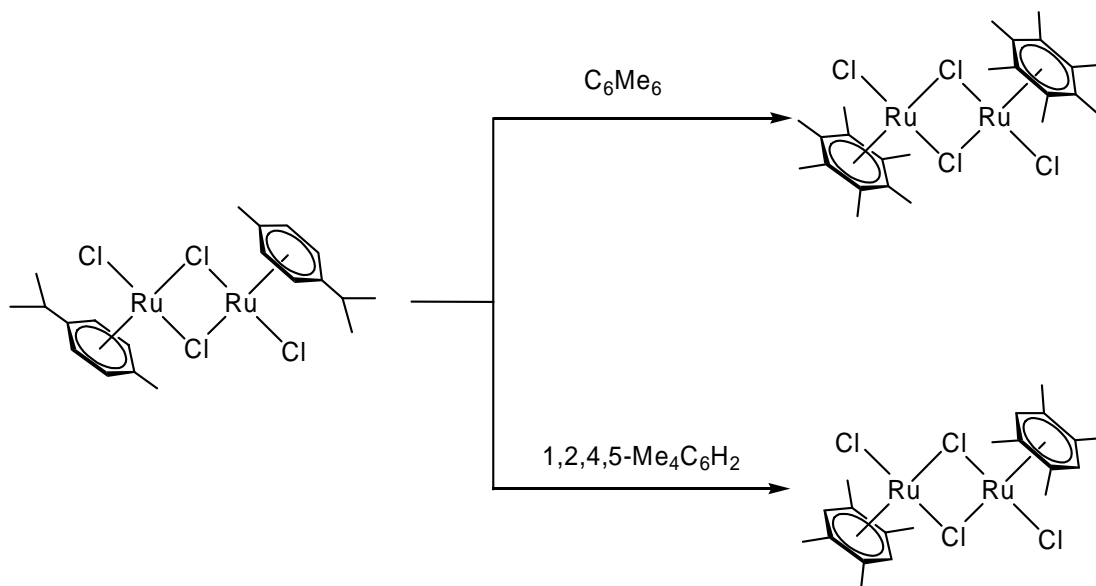


Schéma 2 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et $[(\eta^6\text{-}1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$

La synthèse de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$, possédant un arène fonctionnalisé, peut être effectuée directement à partir du cyclohexadiène fonctionnalisé correspondant et de $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, comme par exemple le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})_2\text{-Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ qui contient un ligand arène électroniquement appauvri, est obtenu par réaction de l'éthyl-1,4-cyclohexadiène-3-carboxylate et $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Schéma 3).⁷

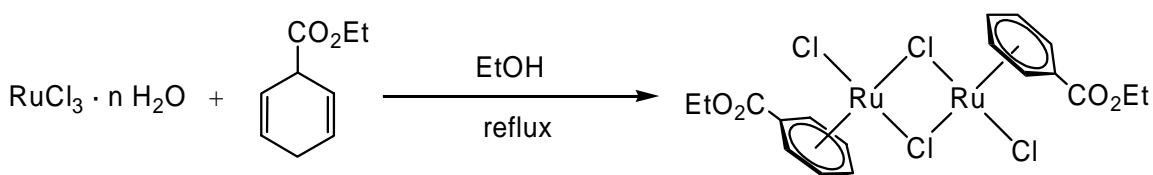
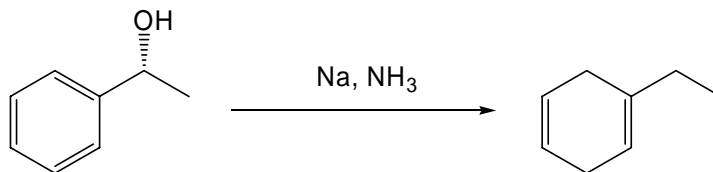


Schéma 3 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$

Cependant, les dimères du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ ne sont pas toujours accessibles par réaction directe entre le cyclohexadiène fonctionnalisé et $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. En effet, la méthode la plus courante de préparation des cyclohexadiènes fonctionnalisés est la réduction de Birch en présence de sodium métallique dans l'ammoniac liquide⁸ et de l'arène correspondant. Dans certains cas, la fonction sur le ligand arène ne supporte pas de telles conditions, comme par exemple pour la synthèse du (*R*)-1-hydroxyéthyl-cyclohexadiène. Dans ces conditions, la réduction de l'arène en cyclohexadiène a effectivement lieu, mais la fonction alcool est réduite également.⁹



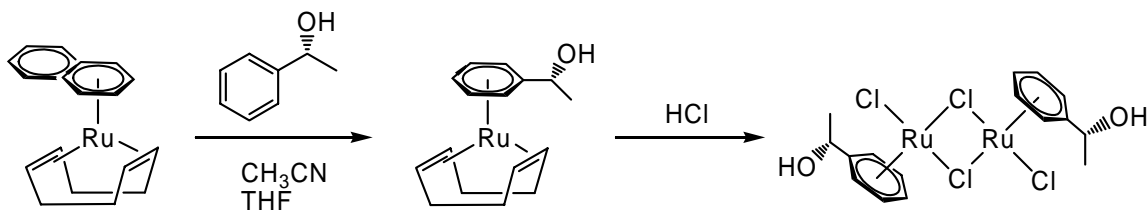


Schéma 4 : Synthèse du complexe $(R,R)-[(\eta^6-1\text{-phényléthanol})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$

Une autre méthode permettant d'accéder à ces dimères consiste en un échange de ligand entre le naphthalène du complexe $[\text{Ru}(\text{cod})(\eta^6\text{-naphtalène})]^{10}$ et l'arène désiré en présence d'acétonitrile. L'ajout d'acide chlorhydrique¹¹ permet de former le dimère chloré désiré, comme par exemple le dimère $(R,R)-[(\eta^6-1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ (Schéma 4).¹²

1.2 Réactivité dans l'eau

L'eau est encore souvent considérée comme un poison dans le domaine de la chimie organométallique en raison de l'instabilité de beaucoup de complexes organométalliques en milieu aqueux. C'est pourquoi les solvants organiques utilisés en chimie organométallique sont rigoureusement séchés. La stabilité de l'unité arène-ruthénium dans l'eau confère aux complexes arène-ruthénium un aspect très original et un vaste domaine d'étude.

L'émergence de la chimie organométallique en milieu aqueux débute dans les années 80, avec l'essor de la catalyse en milieu biphasique par des complexes hydrosolubles et de la synthèse de nouveaux ligands aqua-solubles.^{13,14}

Le premier aqua-complexe organométallique découvert et isolé en 1954 par Wilkinson et Birmingham sous forme de sel de bromure est le cation dinucléaire $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}]^{2+}$.¹⁵ La première formulation de Wilkinson et Birmingham : $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2(\text{OH})\text{Br}] \text{H}_2\text{O}$ fut écartée en 1978, lorsqu'une analyse du cation par radiocristallographie aux rayons X révéla sa vraie structure.¹⁶

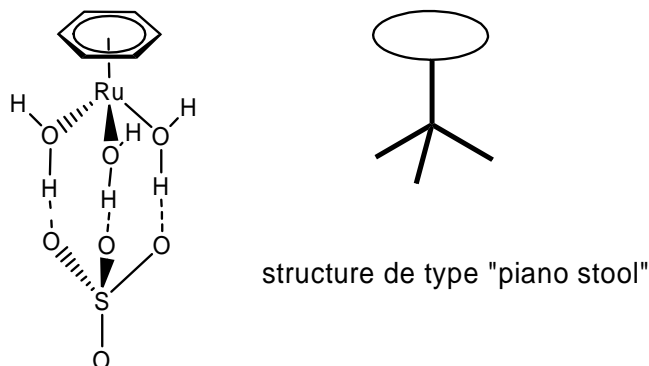


Figure 2 : Structure piano-stool du complexe arène-ruthénium tri-aqua

En 1972, Zelonka et Baird observèrent, par résonance magnétique nucléaire, la formation d'aqua-complexes de ruthénium au cours de la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et l'eau deutériée (D_2O).³ Plus tard, Merbach réussit à isoler les aqua-complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ sous forme de sel de tosylate. L'analyse par diffraction des rayons X du sel de sulfate du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ révéla une structure comparable à un « tabouret de piano (piano stool) », ce qui devint son nom (Figure 2).¹⁷

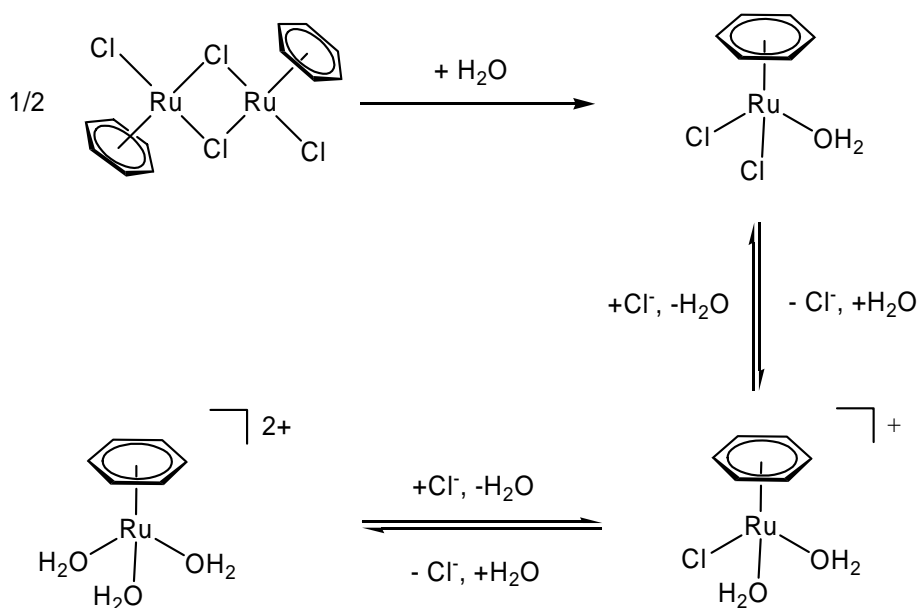


Schéma 5 : Réaction d'hydrolyse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$

Dans l'eau, le complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ subit une hydrolyse pour donner naissance à un mélange d'espèces mononucléaires arène-ruthénium du type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}(\text{Cl})_n]^{(2-n)+}$ ($0 \leq n \leq 2$) en équilibre (Schéma 5).¹⁸

2 Complexes et agrégats tétranucléaires : exemples choisis

2.1 Synthèse et réactivité d'agrégats tétranucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ sous pression d'hydrogène

Le comportement des aqua-complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}(\text{Cl})_n]^{(2-n)+}$ en solution aqueuse en présence d'hydrogène a été étudié par Süss-Fink *et al.*¹⁹ Le complexe dimérique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, qui est hydrolysé en solution aqueuse, réagit sous faible pression d'hydrogène (1,5 bar) en présence de NaBF_4 à température ambiante pour former un agrégat tétranucléaire dicationique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$, un analogue structural aux deux agrégats tétranucléaires $[(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ ²⁰ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ ²¹ découverts par Maitlis.

Par contre, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ réagit sous haute pression d'hydrogène dans l'eau à 55°C pour former un nouvel agrégat tétranucléaire dicationique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$. Cet agrégat tétranucléaire hexahydure s'oxyde en présence d'oxygène à température ambiante pour former l'agrégat tétrahydure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$, qui lui-même réagit avec l'hydrogène (60 bar) à 55°C pour former l'agrégat hexahydure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ (Schéma 6).

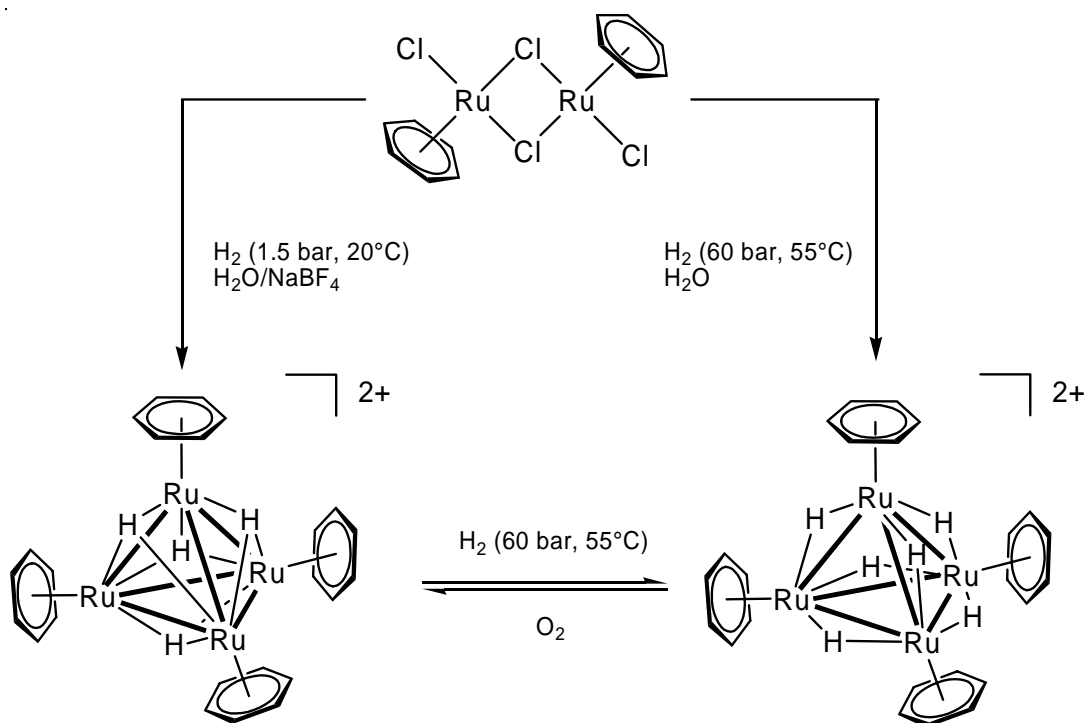


Schéma 6 : Synthèse des complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$

Süss-Fink *et al.* ont étudié le potentiel catalytique de l'agrégat tétranucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ pour l'hydrogénation catalytique de substrats aromatiques sous pression d'hydrogène en conditions biphasiques (le catalyseur étant dissous dans la phase aqueuse).²² Il a été montré que le précurseur tétranucléaire tétrahydride est actif pour l'hydrogénation du benzène et ses dérivés en cyclohexane et ses dérivés en milieu biphasique sous pression d'hydrogène (60bar) à 90°C (catalyseur/substrat 1/1000). Le précurseur $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ présente une productivité catalytique (Turn Over Number, TON) de 940, ainsi qu'une activité catalytique (Turn Over Frequency, TOF) de 376 h^{-1} pour l'hydrogénation du benzène (Schéma 7).

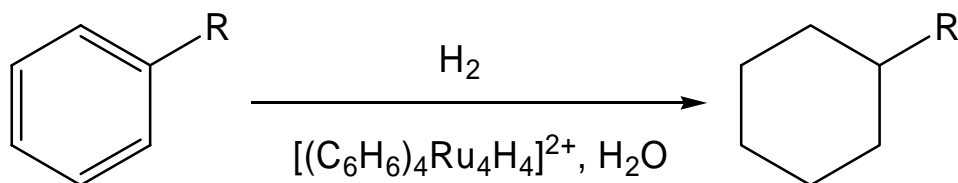


Schéma 7 : Hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane

En fin de la réaction catalytique, les deux complexes tétranucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ sont présents dans la solution, ce qui est prévisible car $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ réagit avec l'hydrogène pour donner $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ (voir Schéma 6). Il a été observé que lors de l'hydrogénation du *p*-xylène, ajouté en quantité suffisante pour que la réaction se poursuive pendant 40 heures, les quatre ligands benzène de chaque complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ sont successivement remplacés par des ligands *p*-xylène pour devenir $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_{(4-n)}(\eta^6\text{-}i>p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_{(4-n)}(\eta^6\text{-}i>p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$. De plus, lorsque tout le substrat a été hydrogéné, les catalyseurs se décomposent. Ces résultats, appuyés par des études cinétiques de la réaction catalytique, ont permis de postuler un mécanisme moléculaire par échange de ligands lors de l'hydrogénation catalytique de substrats aromatiques en présence du précurseur $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$. Ce mécanisme est détaillé dans le Schéma 8.

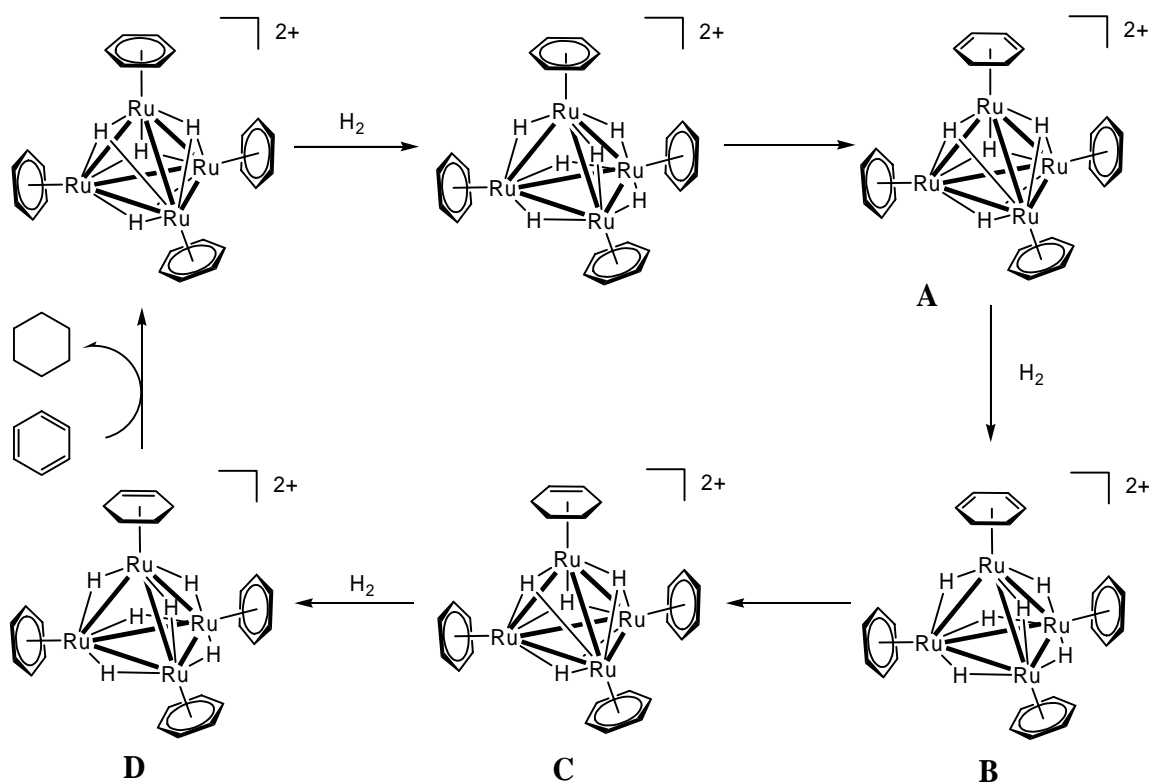


Schéma 8 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du benzène catalysé par $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$

Sous pression d'hydrogène, le précurseur catalytique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ est converti en $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$. Puis le transfert de deux atomes d'hydrogène du complexe hexahydrique sur un de ses ligands η^6 -benzène se produit pour former l'espèce intermédiaire A qui contient un ligand η^4 -cyclohexadiène. L'addition d'une nouvelle molécule de H_2 forme l'espèce hexahydrique B, puis le transfert de deux atomes d'hydrogène sur le cyclohexadiène forme l'espèce C, dotée d'un ligand η^2 -cyclohexène. Puis l'espèce D se forme par addition d'une molécule d'hydrogène sur le complexe C et le transfert de deux atomes d'hydrogène sur le ligand η^2 -cyclohexène libère le cyclohexane qui est remplacé par un ligand η^6 -benzène pour former $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$. La représentation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ pourrait être différente de celle schématisée précédemment (Schéma 6 et 8); en effet des études ont montré qu'il

pourrait s'agir d'un agrégat contenant quatre ligands hydrure et un ligand dihydrogène $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_3(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-H}_2)]^{2+}$.²³

Le dication tétranucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ a été utilisé dans le cadre de la réaction de désulfurisation de molécules aromatiques contenant une fonction thioéther. Cette réaction fait l'objet de nombreuses études car ces composés sont produits lors de la combustion des hydrocarbures et ils sont à l'origine de l'empoisonnement des catalyseurs contenus dans les pots catalytiques des voitures.²⁴ L'agrégat $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ réagit avec deux équivalents de thioéthers aromatiques (thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène) en conditions biphasiques (eau/toluène, 110°C, 4 jours) pour donner deux molécules organiques désulfurisées correspondantes ainsi que le dication $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ (Schéma 9).²⁵

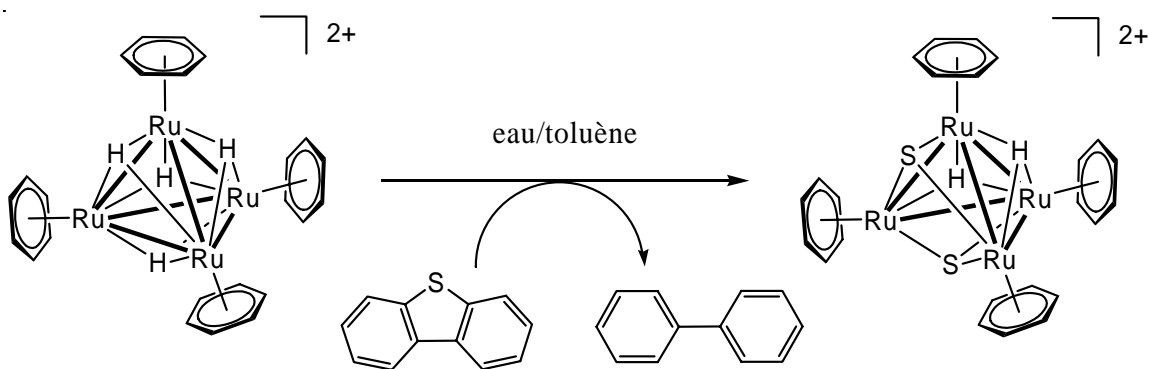


Schéma 9 : hydrodésulfurisation du dibenzothiophène par $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$

Bien que cette réaction ne soit pas catalytique, elle se distingue des autres réactions d'hydrodésulfurisation²⁶ par le fait qu'ici le complexe organométallique réagit avec deux équivalents d'organosulfure et non avec un seul. De plus, la structure du sel de chlorure de l'agrégat soufré obtenu a été déterminée par une analyse par diffraction des rayons X (Figure 3).

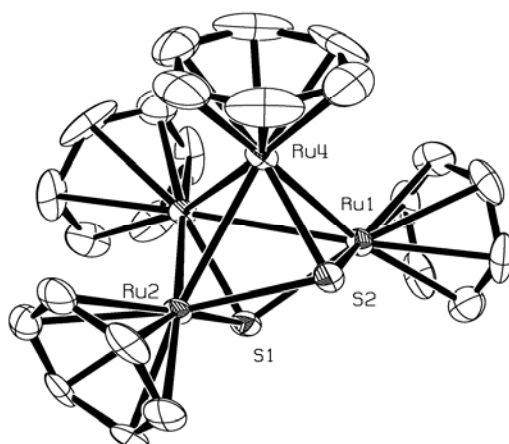


Figure 3 : Structure radiocristallographique du dication $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ (les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté)

Süss-Fink *et al.* ont montré que le dication tétranucléaire réagissait quantitativement avec N_3^- dans l'eau pour former l'agrégat tétranucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$ (Schéma 10).²⁷

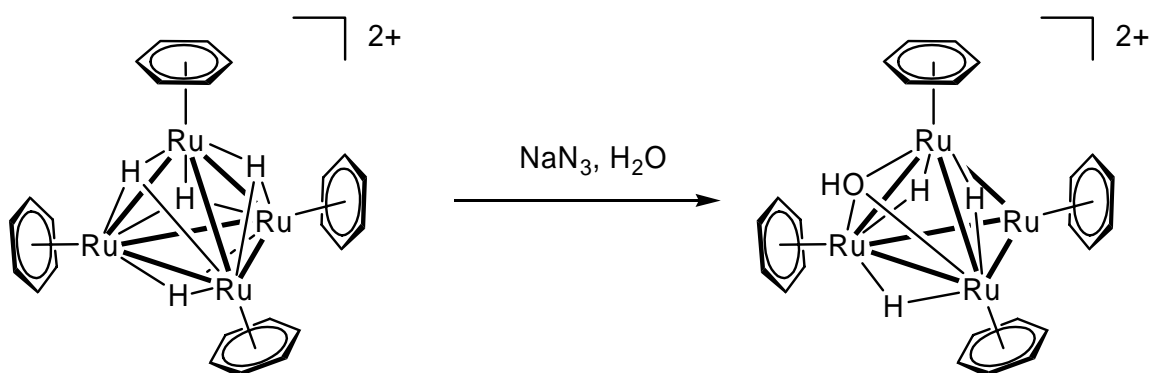


Schéma 10 : Synthèse du dication $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$

Par contre, aucune réaction n'a pu être observée entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ et l'hydroxyde de sodium. Apparemment l'azoture semble jouer un rôle crucial dans cette

réaction, mais son rôle exact n'a pu être déterminé à ce jour. La structure moléculaire du dication $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$ a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X de son sel de chlorure.²⁷

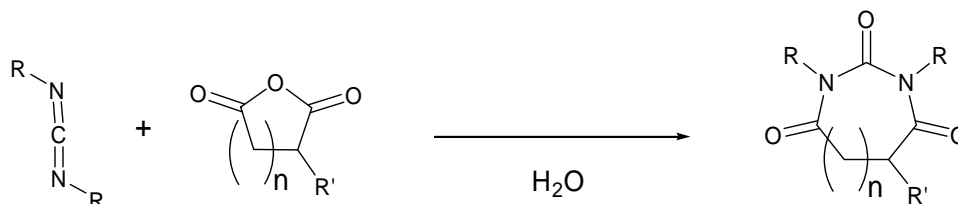


Schéma 11 : Synthèse d'analogues d'acide barbiturique catalysée par $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$

Cet agrégat $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$ catalyse la condensation des anhydrides d'acides carboxyliques sur les 1,3-carbodiimides (Schéma 11).²⁸ Cette réaction conduit à des analogues supérieurs de l'acide barbiturique. C'est une méthode originale pour l'allongement de la taille d'un cycle par condensation.

2.2 Synthèse et réactivité du complexe tétranucléaire $[(\eta^6\text{-1,3,5-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{Ru}_4(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{N}_2]$

Récemment, Severin *et al.* ont synthétisé un complexe tétranucléaire contenant deux fragments dinucléaires $[(\eta^6\text{-1,3,5-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}(\text{PCy}_3)]$ reliés entre eux par une molécule d'azote N_2 , en faisant réagir le dimère chloro-ponté $[(\eta^6\text{-1,3,5-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et la tricyclohexylphosphine PCy_3 sous atmosphère inerte d'azote N_2 (Schéma 12).²⁹

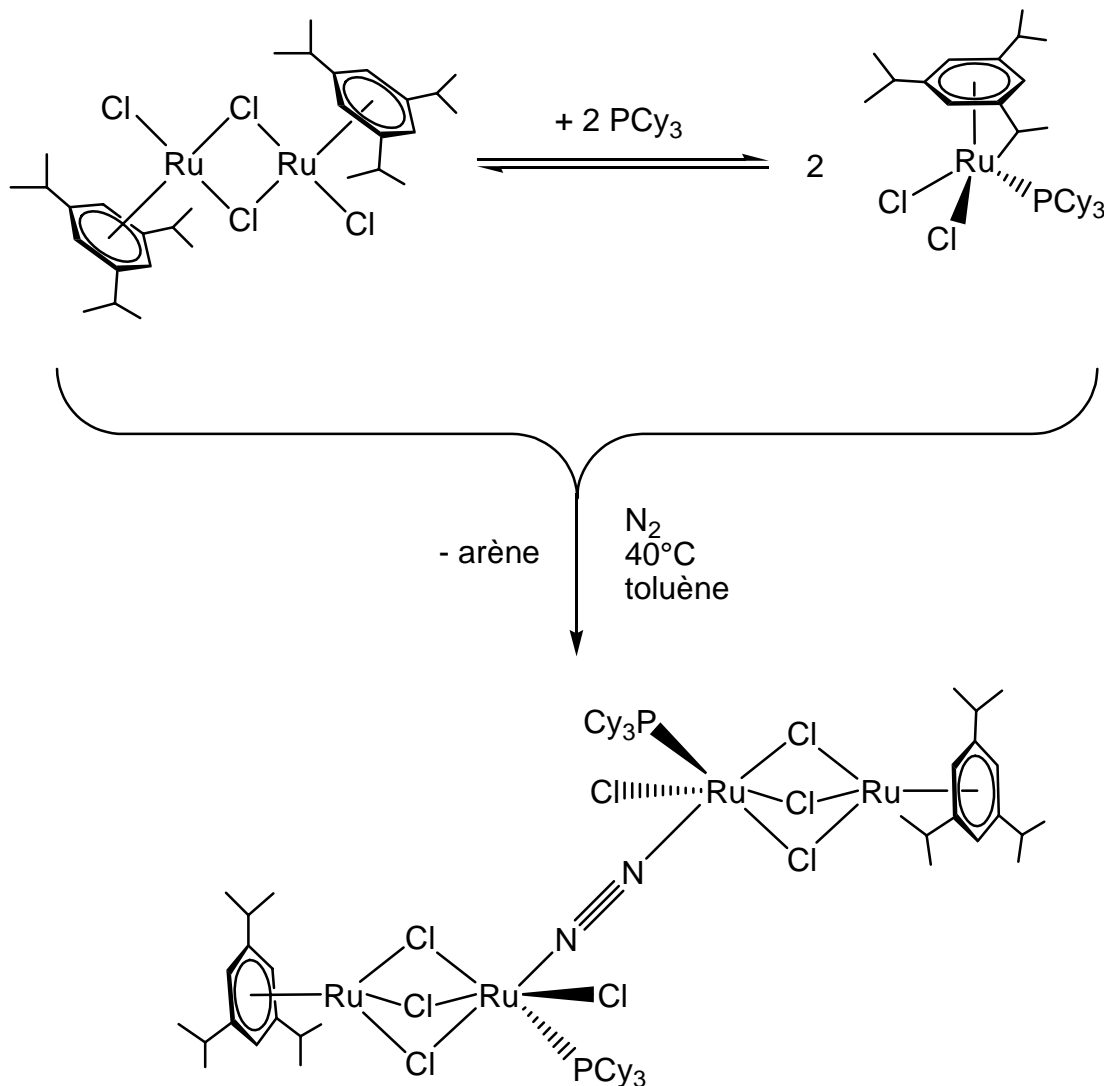


Schéma 12 : Réactivité du complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ en présence de PCy_3 sous atmosphère d'azote.

A température ambiante, un équilibre s'établit rapidement entre $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, PCy_3 et le complexe mononucléaire $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)]$, avec une proportion de 75% en faveur de l'espèce mononucléaire. Puis la libération du ligand arène se produit lentement, grâce à des répulsions stériques élevées entre la tricyclohexylphosphine et le ligand arène 1,3,5- $i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (le déplacement de l'arène procédant ici avec un temps de demi-vie $t_{1/2} = 5\text{h}$ à 40°C). Par contre, si le ligand arène se trouve être le p -cymène, générant un

encombrement stérique moindre que le ligand 1,3,5-*i*Pr₃C₆H₃, le déplacement de l'arène se produit avec un temps de demi-vie $t_{1/2} = 13\text{h}$ à 60°C, et l'équilibre entre les espèces dimère et monomère est entièrement déplacé en faveur du monomère $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)]$. Après 12 heures de chauffage, le complexe tétranucléaire $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{Ru}_4(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{N}_2]$ précipite dans la solution.²⁹

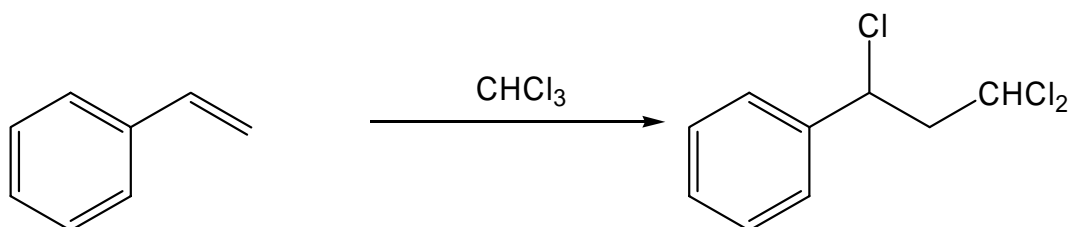


Schéma 13 : Addition radicalaire de CHCl_3 par transfert d'atomes sur le styrène catalysée par $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{Ru}_4(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{N}_2]$

Le complexe $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{Ru}_4(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{N}_2]$ est un catalyseur efficace pour la réaction de Kharasch (Schéma 13). Pour ce type d'addition radicalaire par transfert d'atome, l'addition de CHCl_3 sur des oléfines aromatiques pose souvent problème, soit par de faibles rendements ou des conditions drastiques, mais en utilisant $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{Ru}_4(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{N}_2]$, une conversion supérieure à 90% est obtenue pour l'addition de chloroforme sur le styrène en 48 heures ou pour l'addition de CCl_4 sur le styrène en 2 heures à une très faible température (40°C) (Schéma 13).

3. Complexes et agrégats trinuécléaires arène-ruthénium : exemples choisis

3.1 Synthèse et réactivité d'agrégats trinuécléaires à coiffe oxo

Le dimère $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ réagit dans l'eau avec le complexe dinucléaire cationique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ pour former un agrégat trinuéaire cationique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3((\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3)]^+$ (Schéma 14).³⁰

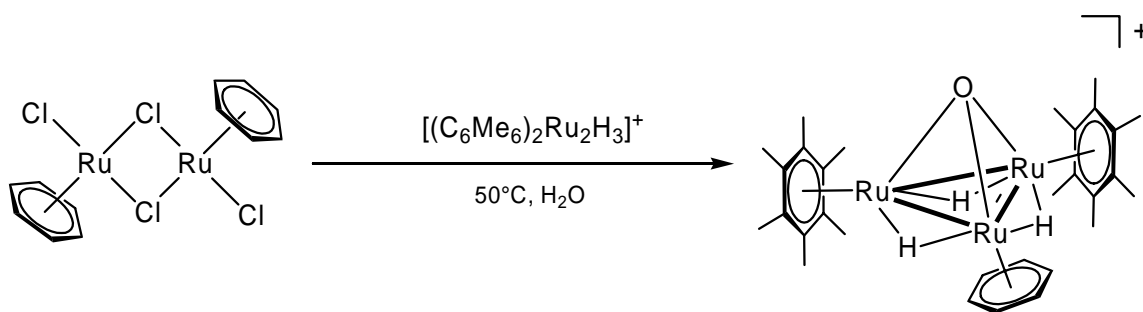


Schéma 14 : Synthèse de l'agrégat trinuéaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3((\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3)]^+$

Grâce à cette méthode, Süss-Fink *et al.* ont synthétisé une large variété d'agrégats trinuéaires de ce type, tels que $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3((\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3)]^+$ ($n = 2, 3$) à partir du dimère $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH})\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$,³¹ ou $[(\eta^6\text{-indanol})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3((\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3)]^+$ à partir du dimère $[(\eta^6\text{-indanol})\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.³²

L'architecture tétraédrique du squelette Ru_3O de ces agrégats trinuéaires, permet d'envisager la formation d'agrégats chiraux contenant chacun trois fragments arène-ruthénium différents, en faisant réagir par exemple, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, selon la même méthode (Schéma 15).

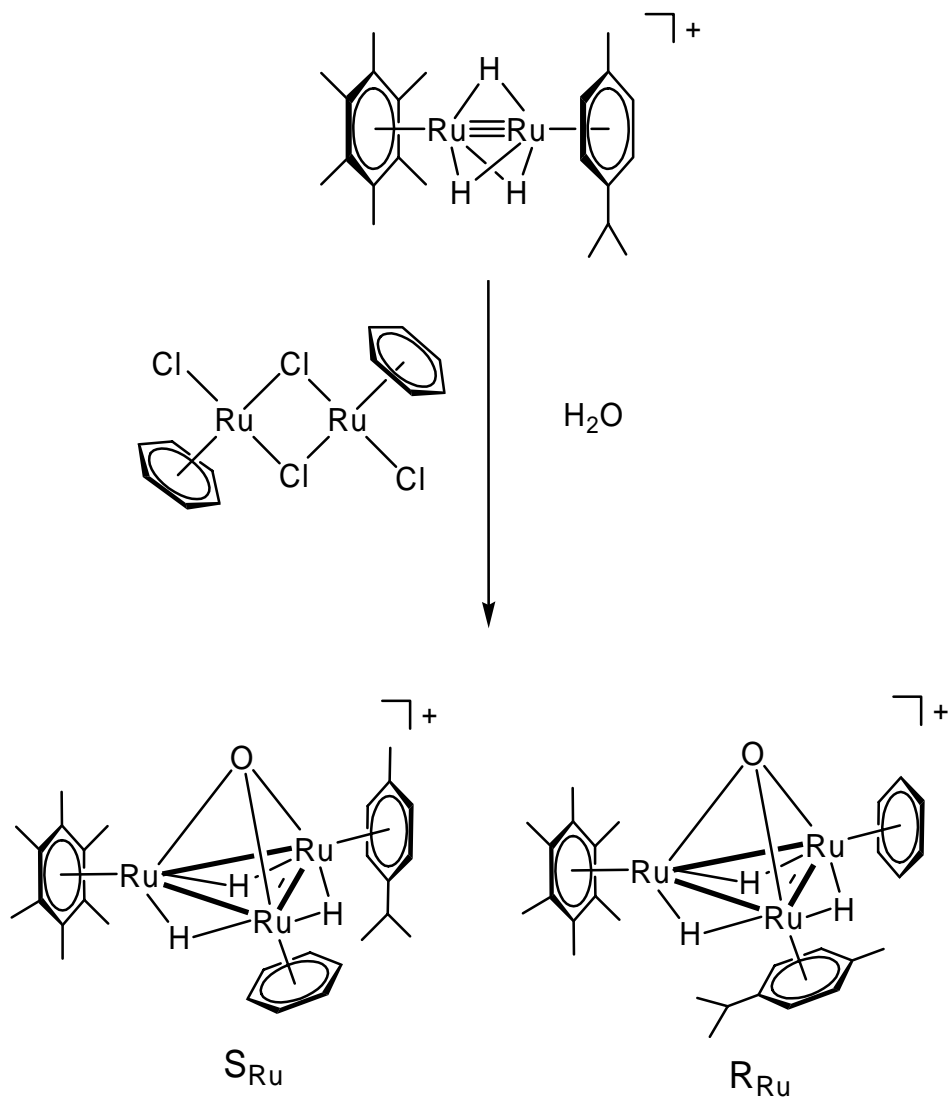


Schéma 15 : Formation d'un mélange racémique d'agrégats trinocléaires

Cette voie de synthèse n'est pas énantiosélective et ne permet pas de favoriser la formation d'un énantiomère par rapport à l'autre, en effet le fragment mononucléaire formé par l'hydrolyse du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (Schéma 5) peut approcher par l'un ou l'autre côté du complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ pour former l'agrégat trinocléaire S_{Ru} ou R_{Ru} .¹²

C'est pourquoi, Süß-Fink et *al.* ont envisagé la formation d'agrégats trinocléaires diastéréoisomères, par l'introduction d'un carbone asymétrique sur le ligand arène du complexe dinucléaire chloro-ponté, pour espérer la séparation du mélange par

chromatographie. Après plusieurs tentatives, Süß-Fink *et al.* ont donc synthétisé, isolé et séparé des agrégats à cœur Ru_3O intrinsèquement chiraux sous forme de diastéréoisomères tels que $(S_{\text{Ru}_3\text{O}}, S_C)-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCO}^i\text{Pr}))(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et $(R_{\text{Ru}_3\text{O}}, S_C)-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{-CH}_2\text{OCO}^i\text{Pr}))(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (Figure 4).¹²

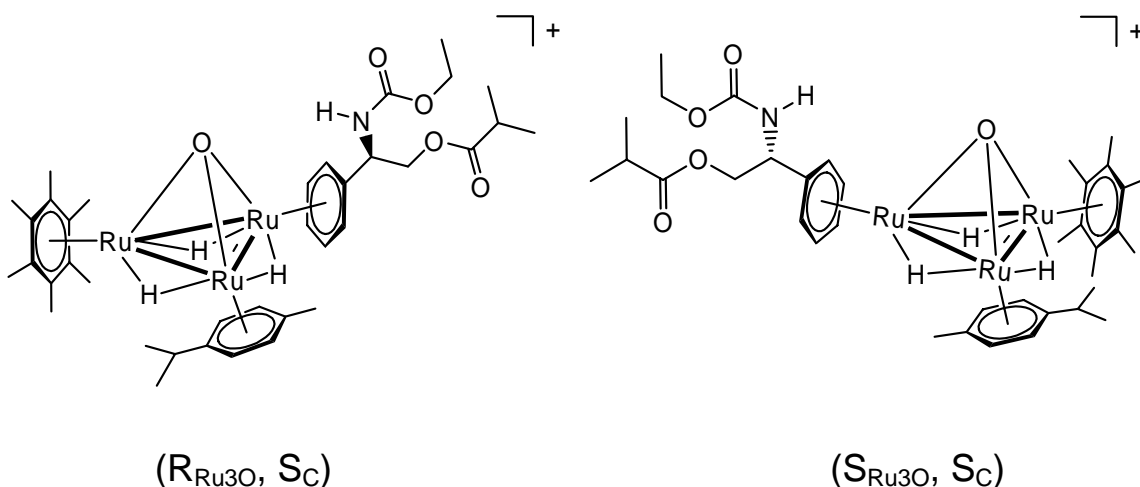


Figure 4 : Mélange d'agrégats trinucéaires diastéréoisomères ayant été séparés

La synthèse de ces complexes s'effectue en faisant réagir le dimère $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCO}^i\text{Pr})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2)]$ avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. La synthèse des deux complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ utilisés comme réactif pour la formation d'agrégats trinucéaires sera détaillée ultérieurement.

En 1999, Süß-Fink *et al.* ont observé que l'agrégat trinucéaire arène-ruthénium $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$ était un catalyseur efficace pour l'hydrogénation des substrats aromatiques en conditions biphasiques, montrant une activité catalytique de 296 h^{-1} sous 60 bars d'hydrogène à 110°C dans l'eau.^{30a}

D'après plusieurs résultats expérimentaux et théoriques, il avait été supposé que, durant le processus catalytique, la molécule de substrat était incorporée dans la poche

hydrophobe induite par les trois ligands arène de l'agrégat trinuéculaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$, suggérant ainsi que la réaction catalytique se déroule sans coordination du substrat aux centres métalliques, par l'intermédiaire d'un complexe « hôte-invité ». Seules des interactions de type hydrophobe et de van der Waals pouvant avoir lieu (Schéma 16).³³

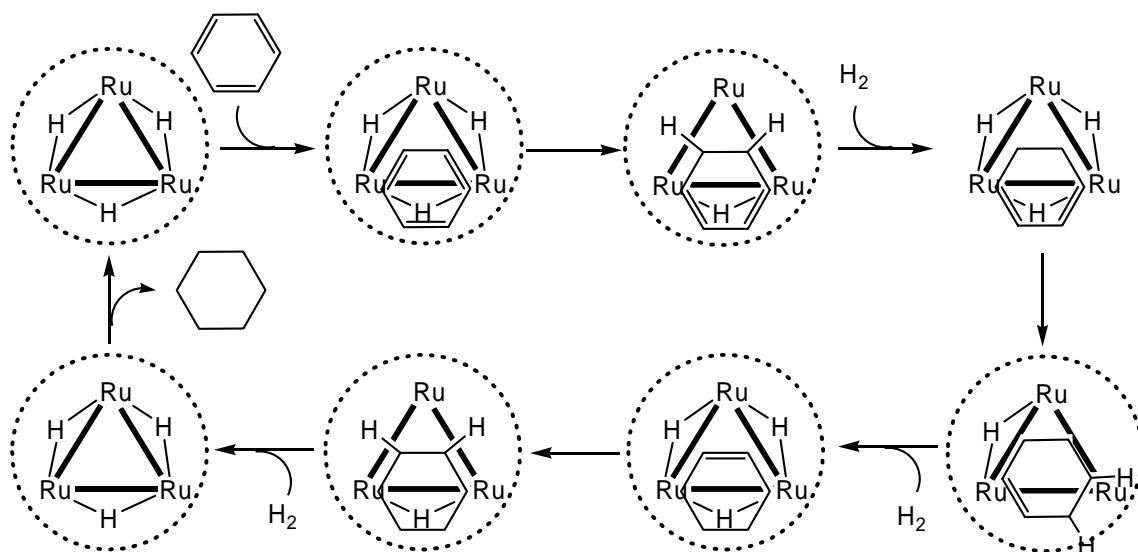


Schéma 16 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane par l'agrégat trinuéculaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$

Ce nouveau concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique a été contesté par Finke *et al.*, étant donné la possibilité d'une catalyse par espèces colloïdales métalliques de Ru(0) (ou nanoparticules) provenant d'une dégradation partielle du catalyseur dans les conditions catalytiques drastiques et fortement réductrices utilisées.³⁴

Afin de confirmer ou d'écarter l'hypothèse concernant la formation de nanoparticules catalytiquement actives par dégradation partielle du catalyseur hydrosoluble $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$, Süß-Fink *et al.*, en collaboration avec le groupe du Prof. Finke (Colorado State University, USA), ont

entrepris une réinvestigation rigoureuse, basée sur des études spectroscopiques (TEM, Microscopie Electronique par Transmission), cinétiques et d'empoisonnement du catalyseur.³⁵

Les résultats de cette étude ont effectivement démontré la formation et la présence de nanoparticules de ruthénium(0), catalytiquement actives, au cours de la réaction catalytique d'hydrogénation du benzène en cyclohexane (110°C, 60 bar de H₂). En fait l'agrégat trinuéaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$ n'agit pas en tant que catalyseur moléculaire mais en tant que précurseur de nanoparticules de Ru(0). D'une part, l'allure cinétique de l'hydrogénation du benzène en cyclohexane en présence de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$ présente une période d'induction, période pendant laquelle aucune activité catalytique n'est observée. C'est durant ce laps de temps que les nanoparticules sont formées par réduction du Ru(II) en Ru(0). D'autre part, les tests d'empoisonnement du catalyseur au Hg(0), ainsi qu'à la 1,10-phénantroline, ont montré que l'ajout de 900 équivalents de Hg(0) par rapport au catalyseur (ou 1.5 équivalents de 1,10-phénantroline) inhibait totalement l'activité catalytique, suggérant bien la présence de nanoparticules. L'explication et la mise en place de ces études mécanistiques seront détaillées dans le Chapitre II.2

3.2 Synthèse et réactivité de métallamacrocycles trinuéaires auto-assemblés

Le complexe dimère $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ a été utilisé par Severin *et al.* comme précurseur pour la synthèse de métallamacrocycles auto-assemblés.³⁶ La synthèse d'un macrocyle triangulaire peut être effectuée par réaction entre le dimère *p*-cymène et la 3-hydroxy-2-pyridone en présence d'une base telle que le carbonate de potassium ou de césium (Schéma 17).^{36b}

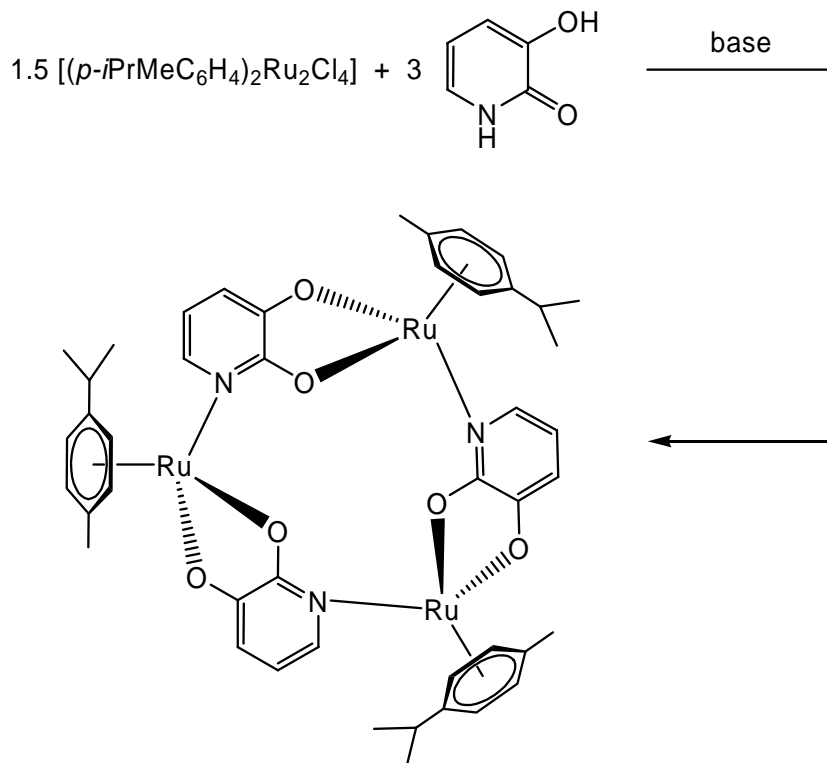


Schéma 17 : Synthèse de métallamacrocycle auto-assemblé

La formation de ce métallamacrocycle est quasi-quantitative et il est important de noter que le processus d'auto-assemblage est complètement diastéréosélectif : seul le mélange racémique $R_{\text{Ru}}, R_{\text{Ru}}, R_{\text{Ru}}$ et $S_{\text{Ru}}, S_{\text{Ru}}, S_{\text{Ru}}$ est obtenu. Le dianion de la 3-hydroxy-2-pyridone, qui agit comme un ligand pontant tridentate, est lui perpendiculaire au plan formé par les trois atomes de ruthénium.^{36b}

Les travaux pionniers de Pedersen, Lehn et Cram étaient focalisés sur des récepteurs tels que les « éther-couronnes », cryptants et les calixarènes.³⁷ Mais récemment les métallamacrocycles auto-assemblés se sont avérés très prometteurs pour ce type de réactivité, montrant une très grande variété de propriétés, due aux caractéristiques des complexes organométalliques employés.

Ce complexe trinucéaire $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}((\mu_3\text{-}(\text{O})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}))_3]$, analogue à l'ionophore « 12-crown-3 » organique montre une très grande affinité pour les cations

alcalins Li^+ et Na^+ et une sélectivité presque totale pour le Na^+ en présence de K^+ (Schéma 18).

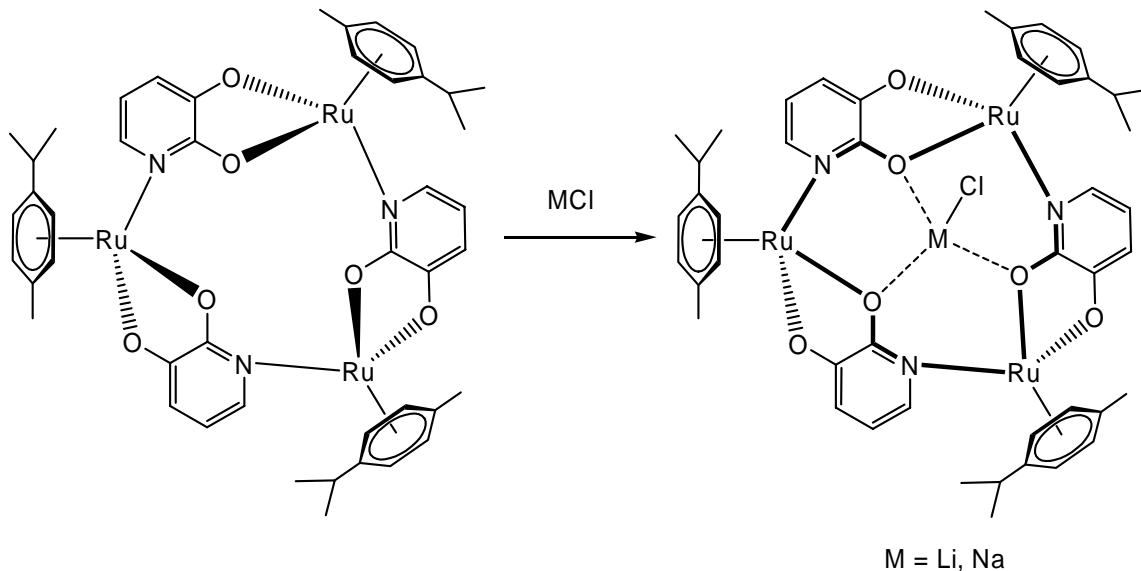


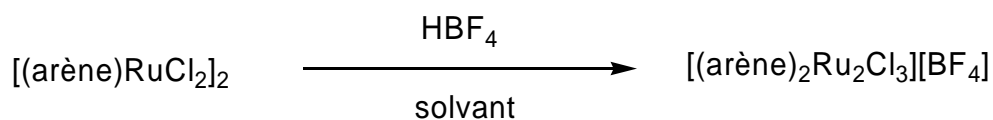
Schéma 18 : Réactivité du complexe trinuéaire envers NaCl et LiCl

La très grande stabilité des complexes lithiés ou sodés formés permet l'extraction de LiCl et NaCl de l'eau, et la formation de ces produits peut être déterminée par analyse électrochimique (les potentiels du réactif et des produits étant très différents). La très haute sélectivité Na^+/K^+ permet d'envisager la détection de Na^+ dans le fluide intracellulaire.³⁶

4 Complexes dinuéaires arène-ruthénium : exemples choisis

4.1 Synthèse et réactivité de complexes dinuéaires contenant trois ponts chlorure

Rubinskaya *et al.* ont décrit une voie de synthèse à haut rendement et facile à mettre en œuvre pour la synthèse de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})]^+$ (arène = benzène, mésitylène, hexaméthylbenzène) par réaction des complexes dimères chloro-pontés $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ respectifs avec certains acides (CF_3COOH , HBF_4).³⁸ Bien évidemment l'analogue hexaméthylbenzène peut être synthétisé par la même méthode. Cette méthode permet uniquement la synthèse de complexe symétrique, contenant les deux mêmes fragments arène-ruthénium (Schéma 19).



a) arène = C_6H_6 , solvant = MeOH

b) arène = 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$, C_6Me_6 , solvant = MeOH/MeNO₂

Schéma 19 : Synthèse de complexes dinucléaires contenant trois ponts chlorure par réaction entre le dimère chloré correspondant et HBF_4

Récemment, Severin *et al.* ont développé une méthode de synthèse combinatoire de complexes bimétalliques contenant aussi trois ponts chlorure.³⁹ Cette méthode permet, par exemple, de connecter un fragment $(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2$ et un fragment $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (Schéma 20), mais aussi de former des complexes hétérobimétalliques tels que $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)]$ ou $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$.

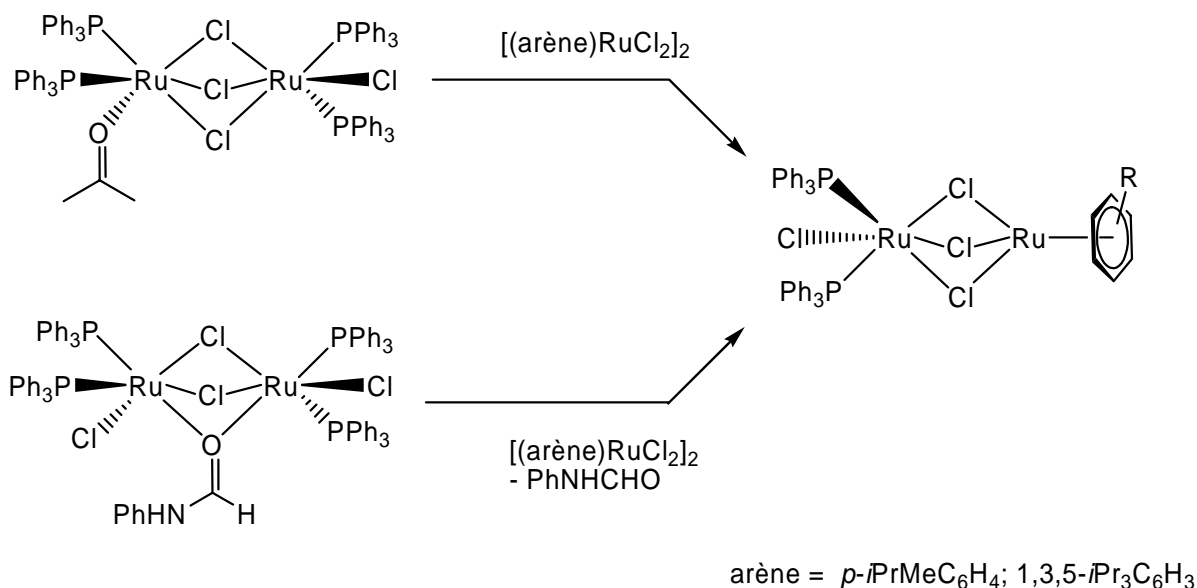
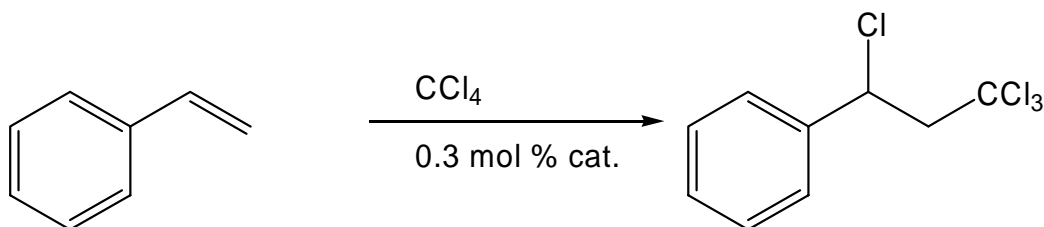


Schéma 20 : Différentes méthodes pour connecter $(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2$ et un fragment $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$

Severin *et al.* ont effectué une étude systématique de ce type de complexes dinucléaires pour l'addition radicalaire par transfert d'atomes.^{39,40}



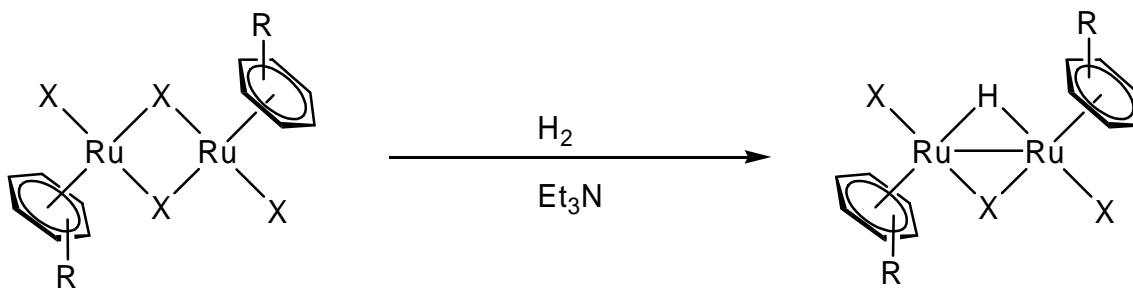
Les complexes dinucléaires arene-ruthénium ont montré une faible activité catalytique (conversion inférieure à 20%), alors que le complexe hétérobimétallique $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ montre une conversion presque totale pour cette réaction dans les mêmes conditions. Le complexe hétérobimétallique $[(\text{tpc})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{dcypb})]_2\text{N}_2$, analogue au complexe tétranucléaire du Schéma 12 (tpc = η^4 -tétraphénylcyclopentadiène, dcypd = bis-1,4-dicyclohexylphosphinobutane), est plus

de quatre fois plus actif que le complexe dinucléaire de $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}$, montrant une activité catalytique (TOF) de $= 1200 \text{ h}^{-1}$.⁴⁰

4.2 Synthèse et application de complexes dinucléaires contenant un ou deux ponts hydrure

La chimie des complexes $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, surtout celle du dimère hexaméthylbenzène, est similaire à celle des complexes isoélectroniques $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et $[(\eta^6\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, largement étudiés par Maitlis *et al.*⁴¹ Bennett *et al.* ont mis au point différentes méthodes pour synthétiser des complexes dinucléaires monohydrure neutres ou cationiques, contenant des ligands halogénure (Cl^- , Br^-) ou acétato CH_3COO^- .⁴²

Les dimères arène-ruthénium réagissent avec l'hydrogène (4 bar) en présence de triéthylamine pour former un nouveau complexe contenant un pont hydrure et une liaison métal-métal du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_2]$ (Schéma 21).



arène = C_6Me_6 , 1,2,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$, 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$, *p*-*i*Pr MeC_6H_4 , C_6H_6 ; X = Cl

arène = C_6Me_6 , 1,2,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$, 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$; X = Br

Schéma 21 : Formation de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_2]$

Des études d'électroconductivité ont montré que, dans des solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétone et le méthanol, l'espèce neutre $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_2]$ est en équilibre avec l'espèce ionique $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})_2][\text{Cl}^-]$

résultant de l'ionisation d'un ligand chlorure. On peut facilement imaginer le déplacement de cet équilibre en faveur de l'espèce ionique par précipitation sous forme de sel d'hexafluorophosphate (Schéma 22).⁴²

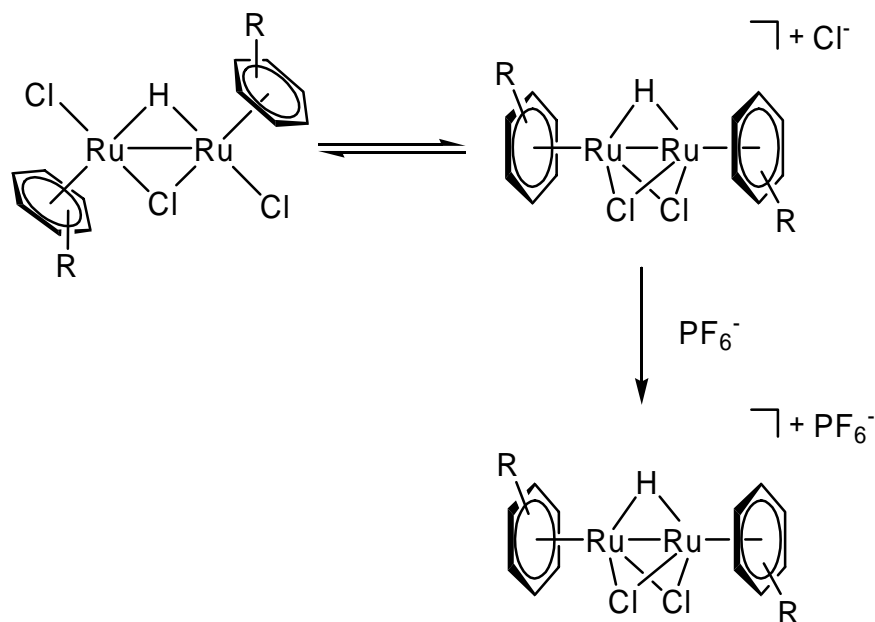
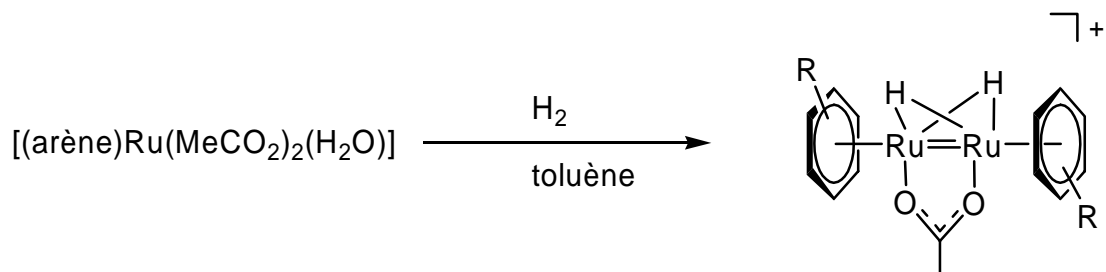


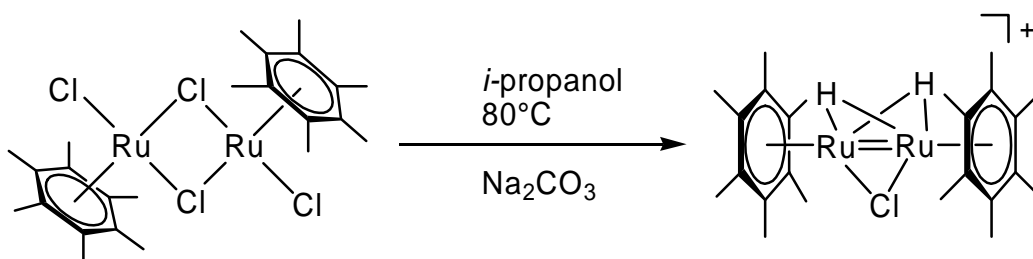
Schéma 22 : Synthèse de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})_2]^+$

Les complexes cationiques analogues $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-MeCO}_2)_2]^+$ sont obtenus par chauffage à 80°C de l'espèce $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ dans l'*i*-propanol. Les complexes contenant trois ponts différents du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-MeCO}_2)(\mu_2\text{-Cl})]^+$ sont obtenus de manière similaire, par chauffage dans l'*i*-propanol de $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}((\mu_2\text{-MeCO}_2)\text{Cl})]$.

Les complexes dinucléaires du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-MeCO}_2)]^+$ (arène = C_6Me_6 ; 1,2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) sont obtenus par chauffage d'une solution de $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ dans le benzène ou le toluène à 50°C sous atmosphère d'hydrogène (50 bar). Ces complexes peuvent être obtenus sous forme de sel d'hexafluorophosphate (Schéma 23).⁴³

Schéma 23 : Synthèse de complexes $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-MeCO}_2)]^+$

Des complexes dinucléaires dihydrures contenant un pont chlorure $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})]^+$ (arène = C_6Me_6 ; 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) ont été préparés avec des rendements de l'ordre de 80%, par chauffage à 80°C dans l'*i*-propanol en présence de Na_2CO_3 anhydre (Schéma 24). Lorsque l'arène coordonné au ruthénium est le *p*-cymène ou le *p*-xylène, le complexe dinucléaire contenant trois ponts hydrogène se forme rapidement pour donner un mélange inséparable de complexes.⁴⁴

Schéma 24 : Synthèse du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})]^+$

Ces différents complexes mono- et dihydrures se sont avérés plus ou moins actifs pour l'hydrogénation catalytique de substrats organiques insaturés comme les oléfines (cyclohexène, 1-hexène)⁴³ ou les dérivés aromatiques.⁴⁴ Bennett *et al.* ont découvert que le complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}(\mu_2\text{-MeCO}_2)_2]^+$ est très peu actif pour l'hydrogénation d'oléfines telles que le cyclohexène et le 1-hexène, à température ambiante sous atmosphère d'hydrogène (1 bar) dans l'*i*-propanol, comparé aux espèces précurseurs mononucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$.⁴³ Par contre, le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\text{Cl})]^+$ s'est révélé être un catalyseur très actif pour

l'hydrogénation de substrats aromatiques sous pression d'hydrogène (50 bar) à 50°C. Ce complexe montre une activité catalytique d'environ 240 h⁻¹ pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane.

4.3 Synthèse et réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ contenant trois ponts hydrure

La synthèse de ce complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ a été décrite pour la première fois par Bennett *et al.* en 1982,⁴⁵ par réaction entre le complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})_2]^+$ et NaBH₄, produisant les ligands hydrures, dans l'éthanol (Schéma 25). En 1992, Bennett *et al.* décrivent deux autres voies de synthèse pour ce complexe trihydrure (Schéma 25).⁴³

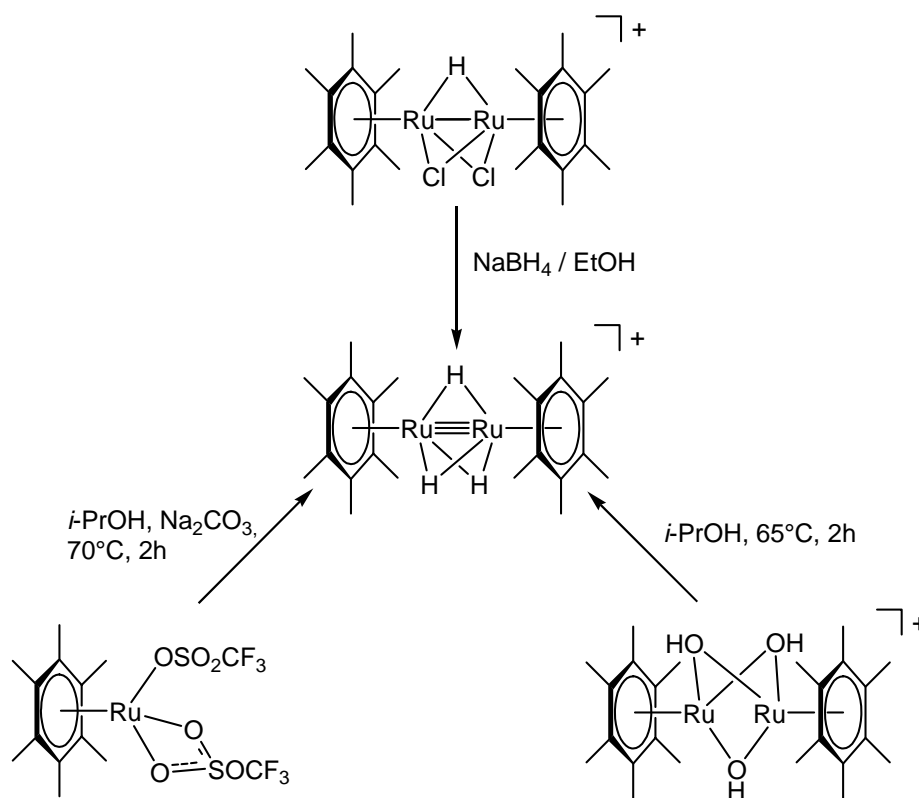


Schéma 25 : Synthèses du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ décrites par Bennett *et al.*

Une deuxième voie de synthèse possible de ce complexe trihydruure est de faire réagir le complexe mononucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$ avec le carbonate de sodium dans l'isopropanol, la dernière méthode de synthèse étant le chauffage d'une solution de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$ dans l'isopropanol à 65°C. Dans ces deux méthodes les ligands hydruure sont formés par déshydrogénation ou oxydation de l'alcool isopropylique en acétone. Le chloro-complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ permet d'obtenir tous les produits de départ nécessaires à ces synthèses. L'analogue durène, $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ a aussi été synthétisé.

Une nouvelle synthèse efficace pour ce complexe, en solution aqueuse, a été décrite par Süss-Fink *et al.* en 1997.⁴⁶ Cette synthèse a pu être développée en solution aqueuse par obtention du complexe mononucléaire tri-aqua $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, obtenu par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ et un sel d'argent dans l'eau, qui réagit avec un donneur d'hydruure tel que le borohydruure de sodium NaBH_4 (Schéma 26).

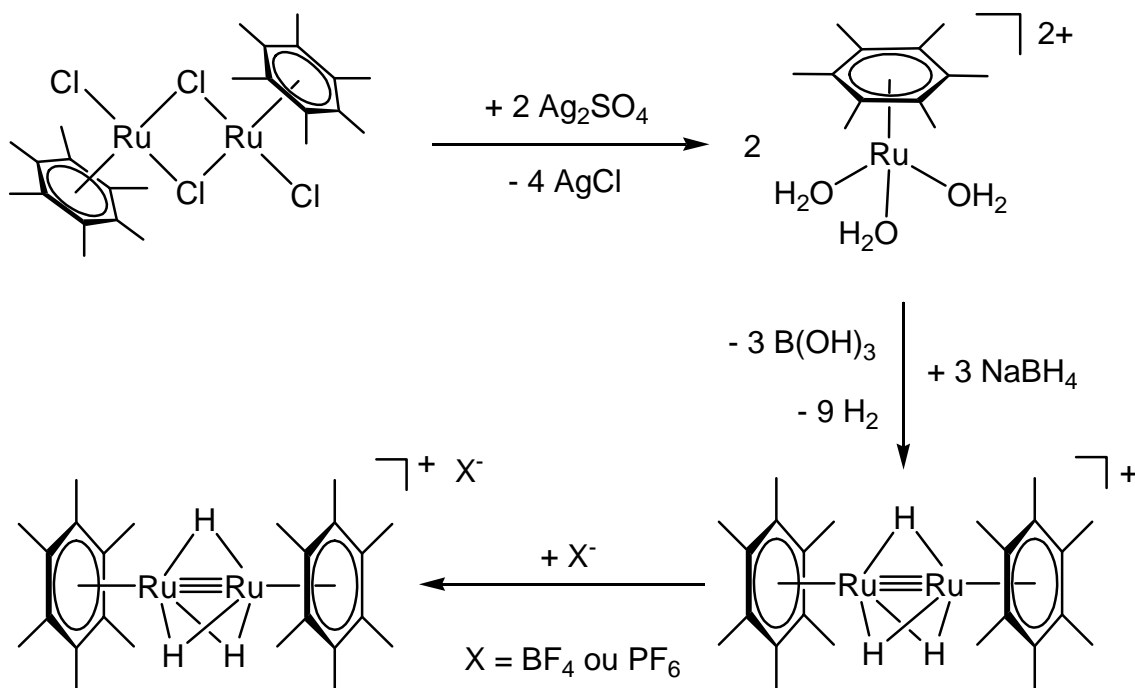


Schéma 26 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ dans l'eau, isolé sous forme de sel de hexafluorophosphate ou de tétrafluoroborate

Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ réagit dans l'eau en présence d'argent pour former le complexe mononucléaire tri-aqua dicationique sous forme de sel de sulfate SO_4^{2-} . Ce complexe réagit avec une solution aqueuse de NaBH_4 pour former le complexe dinucléaire trihydrure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ sous forme de sel de sulfate, soluble dans l'eau. Ce complexe peut être facilement isolé de la phase aqueuse par précipitation de cation sous forme de sel de hexafluorophosphate ou de tétrafluoroborate par ajout de hexafluorophosphate de potassium ou de tétrafluoroborate de sodium respectivement.⁴⁶ Ces sels peuvent être purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Un complexe isoélectronique contenant deux fragments $\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ru}$ et quatre ligands hydrure en ponts $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4]$ (Figure 5) a été synthétisé par Suzuki *et al.* en 1988, par réaction entre $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ⁴⁷ et LiAlH_4 dans l'éther suivi d'ajout d'éthanol.⁴⁸ Ce complexe $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4]$ a montré une très grande réactivité envers l'éthylène,^{49,50} les phosphines^{51,52} et les silanes^{53,54} entre autres, et même pour le clivage de liaisons C-C.⁵⁵

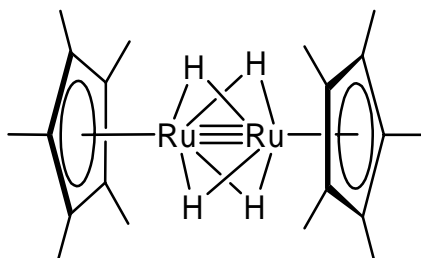


Figure 5 : Complexe dinucléaire tétrahydure $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4]$

La réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les hydrides de bore BH_4^- ou BH_2Me_2^- a été étudiée en détail par Süss-Fink *et al.* (Schéma 27).⁴⁶ Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ réagit avec le boronate de sodium pour former des complexes hydride neutres. L'addition de diméthylboronate de lithium à une solution de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ donne un intermédiaire mononucléaire tétrahydure qui par perte d'une molécule d'hydrogène, forme un complexe dinucléaire tétrahydure $[(\eta^6\text{-$

$C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_2H_2]^+$. L'ajout d'un large excès de boronate de sodium permet la formation de complexes du type $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_2(\mu_2-BR_2H_2)]$ (R = Me, H). Ce complexe neutre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_2(\mu_2-BR_2H_2)]$ est facilement transformé en $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_2H_2]^+$ par perte de « BR_2H ».

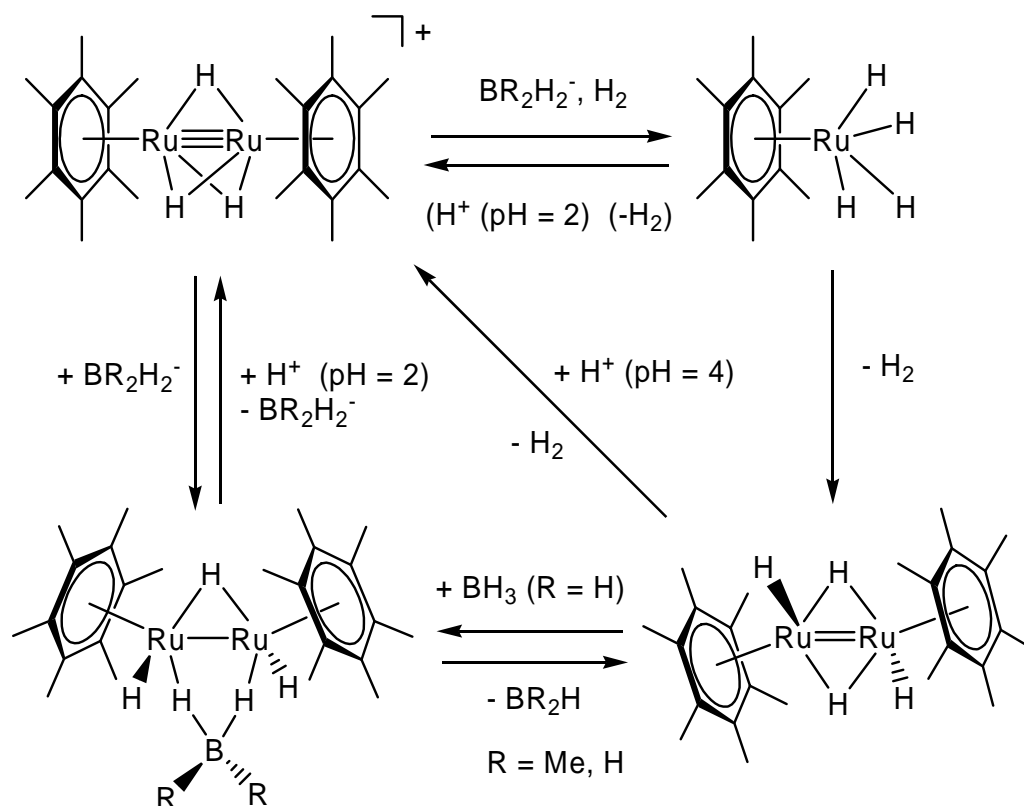


Schéma 27 : Réactivité de $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ envers BH_4^- ou $BH_2Me_2^-$

Par contre en présence d'acide de Brønsted, les complexes hydrure neutres reforment le complexe cationique $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et une molécule de dihydrogène.

Par la suite, Süß-Fink *et al.* ont étudié la réactivité de ce complexe envers l'hydrazine (H_2NNH_2) (Schéma 28),⁵⁶ et des hétérocycles azotés comme le pyrazole, le 4-méthylpyrazole, le 1,2,4-triazole et le 1,2,3-triazole (Schéma 29).⁵⁷ Dans le cas de l'hydrazine, la réaction à température ambiante permet la formation du complexe

dicationique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$, contenant une hydrazine coordonnée de façon $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ aux deux centres métalliques. Un ligand hydrure ayant été substitué par l'hydrazine. Si ce complexe est chauffé à 100°C en présence d'hydrazine en solution aqueuse, il se forme un nouveau complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-NH}_2)_2(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$ qui contient le ligand hydrazine coordonné de façon $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ comme dans le complexe précédent, mais contenant aussi un ligand amidure NH_2^- ayant substitué un ligand hydrure, coordonné aux deux centres métalliques de façon μ_2 , résultant sûrement de l'activation de la liaison N-N de l'hydrazine. Une étude mécanistique de cette transformation a montré que, dans un premier temps, la substitution d'un ligand hydrure par une hydrazine se produisait formant ainsi l'espèce $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-HNNH}_2)]^{2+}$, suivi du clivage de la liaison N-N formant ainsi le pont amidure et l'hydroxyamine (Schéma 28).⁵⁶

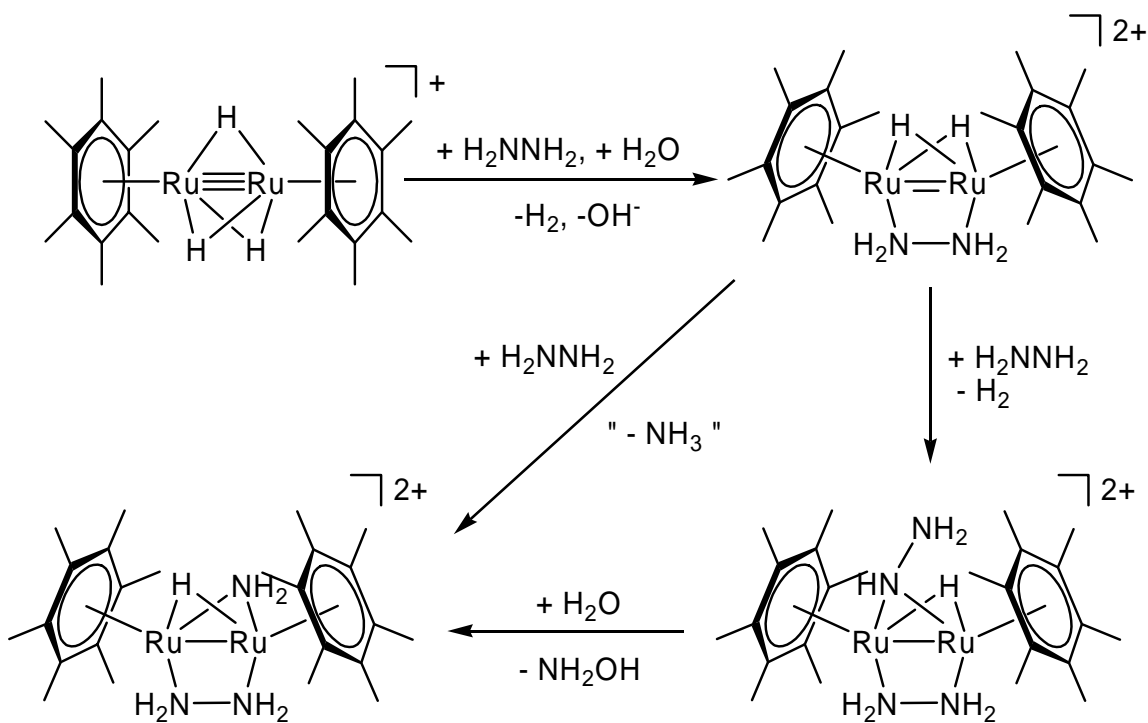


Schéma 28 : Réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers l'hydrazine en solution aqueuse

La réaction de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ avec des molécules hétérocycliques contenant au moins deux atomes d'azote voisins, conduit à la substitution de deux ligands hydrure par deux ligands hétérocycliques qui s'aromatisent et à la formation de deux molécules d'hydrogène (Schéma 29).

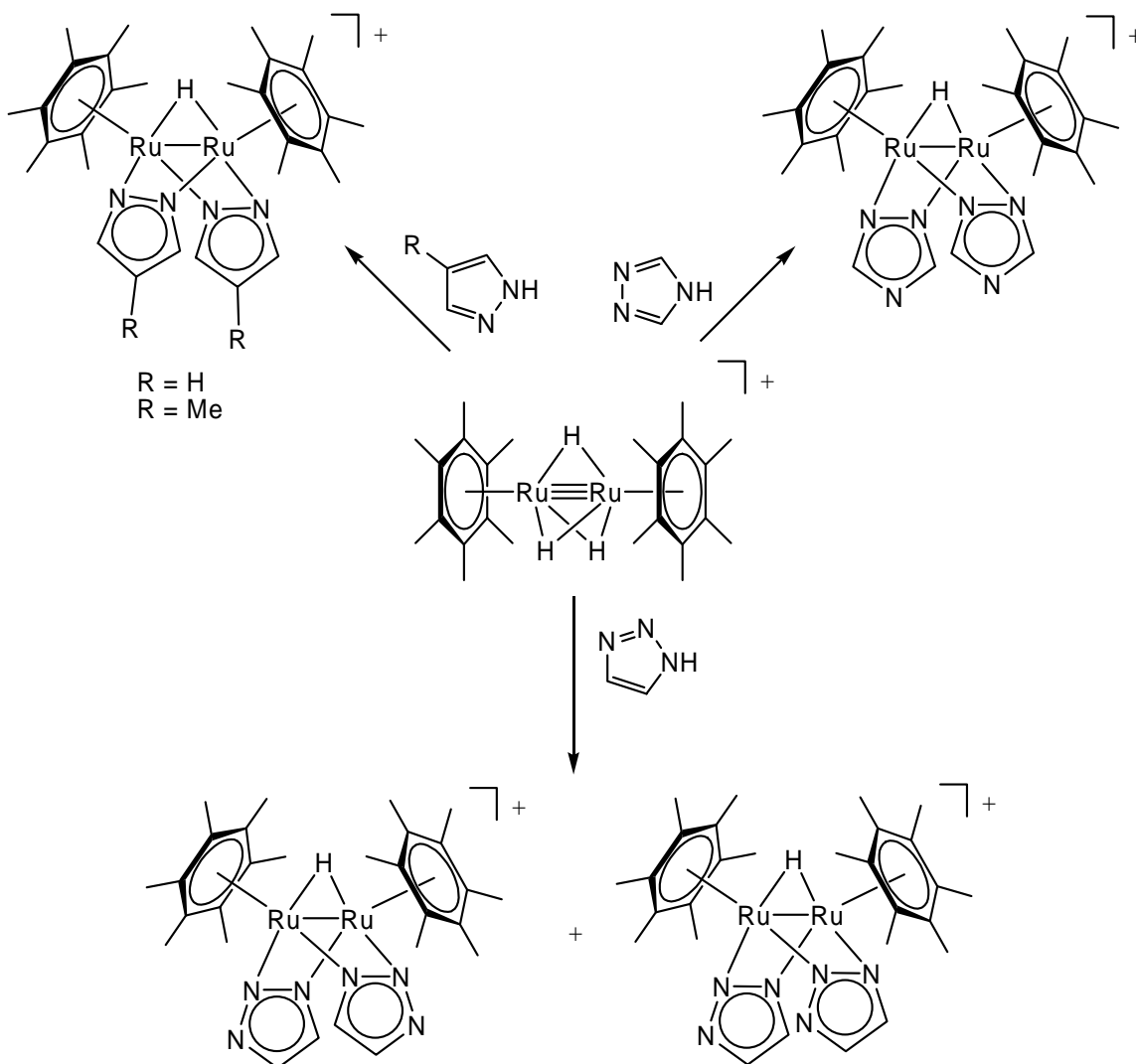


Schéma 29 : Réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers certains hétérocycles azotés

Lors de la réaction de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ avec le 1,2,3-triazole, la formation de deux isomères, contenant les ligands triazolato en orientation parallèle ou

antiparallèle, en proportion 1/1 a été observée. Si les dérivés le 3-méthylpyrazole et le 5-méthylpyrazole sont utilisés comme réactif, aucune réaction n'a pu être observée avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, ceci étant dû à l'encombrement stérique trop important des deux ligands hexaméthylbenzène, qui empêche l'approche de ces réactifs du centre métallique.

4.4 Synthèse du complexe dinucléaire trihydrure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ contenant trois ponts hydrure

Süss-Fink et *al.* ont élaboré et décrit la synthèse de ce complexe dinucléaire arène-ruthénium trihydrure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, contenant deux fragments arène-ruthénium différents, dont un fragment $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ et un fragment $(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}$ (Schéma 30). Cette synthèse est basée sur le même principe que la synthèse du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$.

Le traitement d'une solution aqueuse des complexes arène-ruthénium $[(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ avec le sulfate d'argent Ag_2SO_4 permet la formation d'un mélange de deux complexes tri-aqua mononucléaires $[(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Ces complexes tri-aqua réagissent *in situ* avec une solution aqueuse de borohydrure de sodium NaBH_4 pour former le complexe dinucléaire trihydrure mixte hydrosoluble $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, sous forme de sel de sulfate, ainsi que les complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et $[(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. Ce mélange de complexes peut être séparé de la phase aqueuse par précipitation des ces complexes sous forme de sels de tétrafluoroborate. Le sel $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ peut être isolé par chromatographie sur colonne de gel de silice, suivie d'une chromatographie sur plaque préparative de gel de silice. Ainsi le produit peut être obtenu avec un degré de pureté supérieure à 95%.¹²

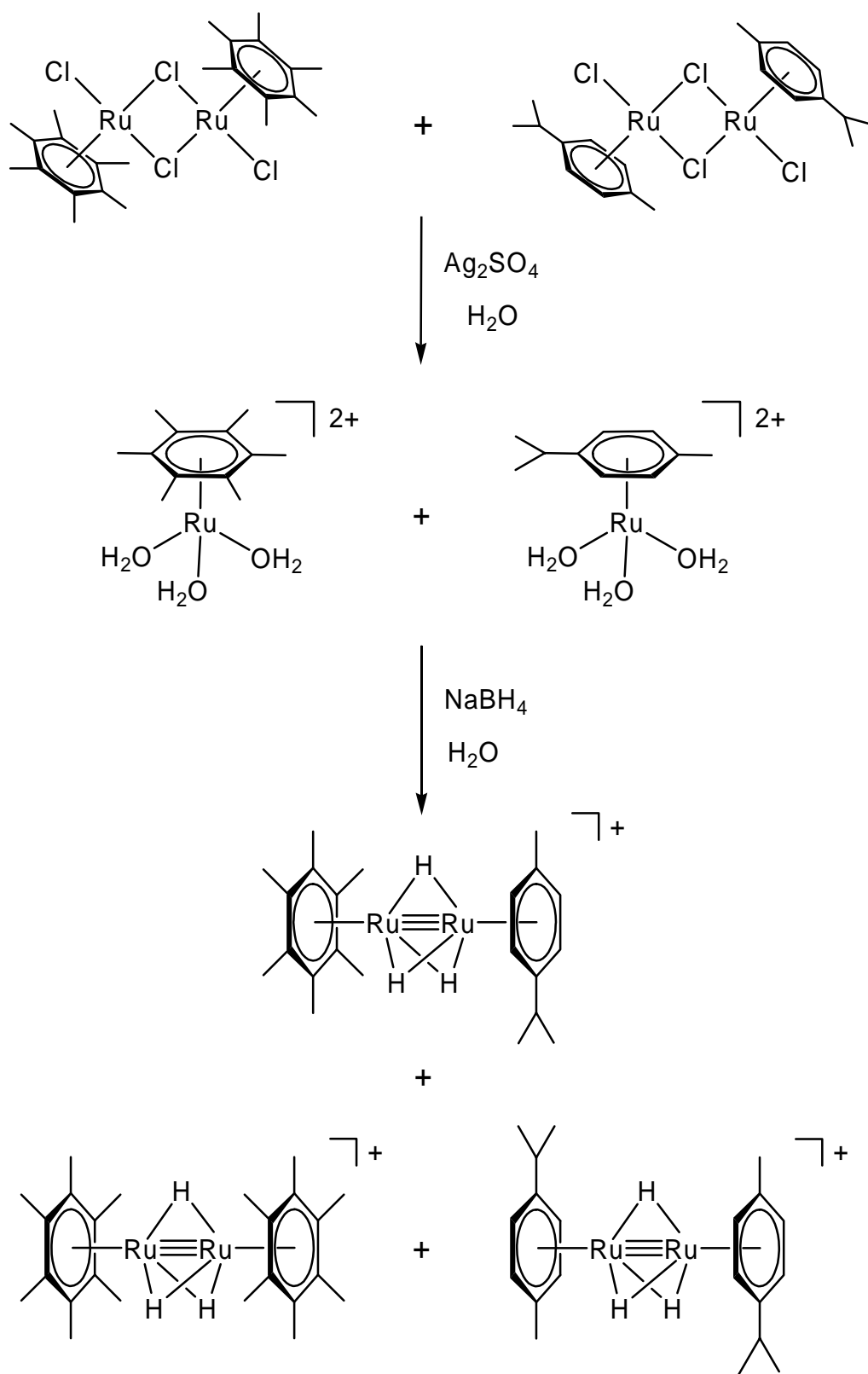


Schéma 30 : Synthèse du complexe "mixte" $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$

5 But du travail

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la chimie du complexe dinucléaire trihydruure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. Il a pour but d'étudier la réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers des nucléophiles, tels que thiols et les phosphines dans l'optique de développer, d'une part des matériaux organométalliques π -conjugués, et d'autre part, des catalyseurs d'hydrogénation moléculaires ainsi que l'étude du mécanisme mis en jeu au cours des réactions catalytiques.

En effet, l'affinité des complexes arène-ruthénium pour les dérivés *para*-substitués du thiophénol, permet d'imaginer la substitution successive des trois ponts hydruure ainsi que des trois liaisons métal-métal par des ponts thiolato. Ainsi la formation d'oligomères et de polymères organométalliques π -conjugués peut être envisagée par l'utilisation de dérivés dithiophénols ou par couplage carbone-carbone de type Suzuki, en utilisant le dérivé *p*-bromothiophénol.

La coordination de ligands phosphine sur l'un ou l'autre des atomes de ruthénium, ainsi que la présence de ligands hydruure en ponts dans le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ peut permettre la formation de complexes dinucléaires arène-ruthénium phosphine, potentiellement actif pour les réactions d'hydrogénation de substrats insaturés.

Chapitre II

Résultats et discussion

1 Réactivité des cations $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (arène = C_6Me_6 , $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$) envers les dérivés du thiophénol

1.1 Généralités

Le domaine de recherche des molécules et polymères π -conjugués contenant des centres métalliques a attiré une attention permanente depuis les vingt dernières années pour leurs propriétés électroniques, magnétiques ou catalytiques⁵⁸ et plus récemment pour le développement de capteurs.⁵⁹ Excepté les travaux récents de Kim *et al.* qui ont synthétisé un complexe dinucléaire organo-sulfuré de molybdène,⁶⁰ toutes les molécules décrites sont construites autour d'une brique mononucléaire qui est coordonnée de différentes façons à des ligands organiques. Il existe donc encore beaucoup de défis pour développer de nouvelles stratégies sélectives et générales dans le but de créer de nouveaux designs moléculaires et de nouveaux ligands pontants pour la formation d'oligomères et de polymères contenant des centres métalliques.

Des études récentes de Chérioux *et al.*,⁶¹ ont montré que les complexes dinucléaires chlorés $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ et $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ réagissent dans l'éthanol avec le *p*-bromothiophénol pour donner quantitativement les complexes $[(\eta^6\text{-arene})_2\text{Ru}_2\{\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S}\}_3]^+$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\{\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S}\}_3]^+$ respectivement, isolés sous forme de sel de chlorure. Chérioux *et al.* ont synthétisé les premiers oligomères π -conjugués étoilés construit autour de complexes organométalliques dinucléaires.⁶² En effet, la présence de fonctions bromure à la périphérie de $[(\eta^6\text{-arene})_2\text{Ru}_2\{\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S}\}_3]^+$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\{\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S}\}_3]^+$

$S\}_{3}]^{+}$ a été judicieusement exploitée pour insérer des dérivés du thiophène par réaction de couplage carbone-carbone de type Suzuki.⁶³ En revanche, malgré la synthèse réussie dans le cas des oligomères conjugués (*i. e.* couplé avec un monoacide boronique), il semble très difficile de caractériser les polymères correspondants, qui pourraient être obtenus avec un diacide boronique. En effet, le large degré de réticulation dû à la présence des trois atomes de brome du complexe de départ peut induire la formation d'un matériau insoluble. Le challenge consiste donc en la découverte de nouveaux complexes contenant uniquement un ou deux atomes de brome à leur périphérie, permettant ainsi un meilleur contrôle de la synthèse de polymères conjugués.

1.2 Synthèse et caractérisation de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_n(\mu_2\text{-H})_{3-n}]^{+}$

Dans le but de surmonter les problèmes de réticulation dus à la présence de trois atomes de brome à la périphérie des précurseurs dinucléaires, nous avons concentré notre attention sur deux stratégies pour synthétiser des complexes dinucléaires mono et difonctionnels (Schéma 31) : Par la voie A, différents thiophénols *para*-substitués sont mis en réaction avec le complexe chloro-ponté $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$, conduisant à la formation d'un mélange de tous les produits de substitution possibles, observés par analyse RMN (^1H et ^{13}C) et spectrométrie de masse. Par la voie B, un excès de complexe dinucléaire chloro-ponté est utilisé pour favoriser la formation de complexes mono et di- μ_2 -thiolato.⁶⁴

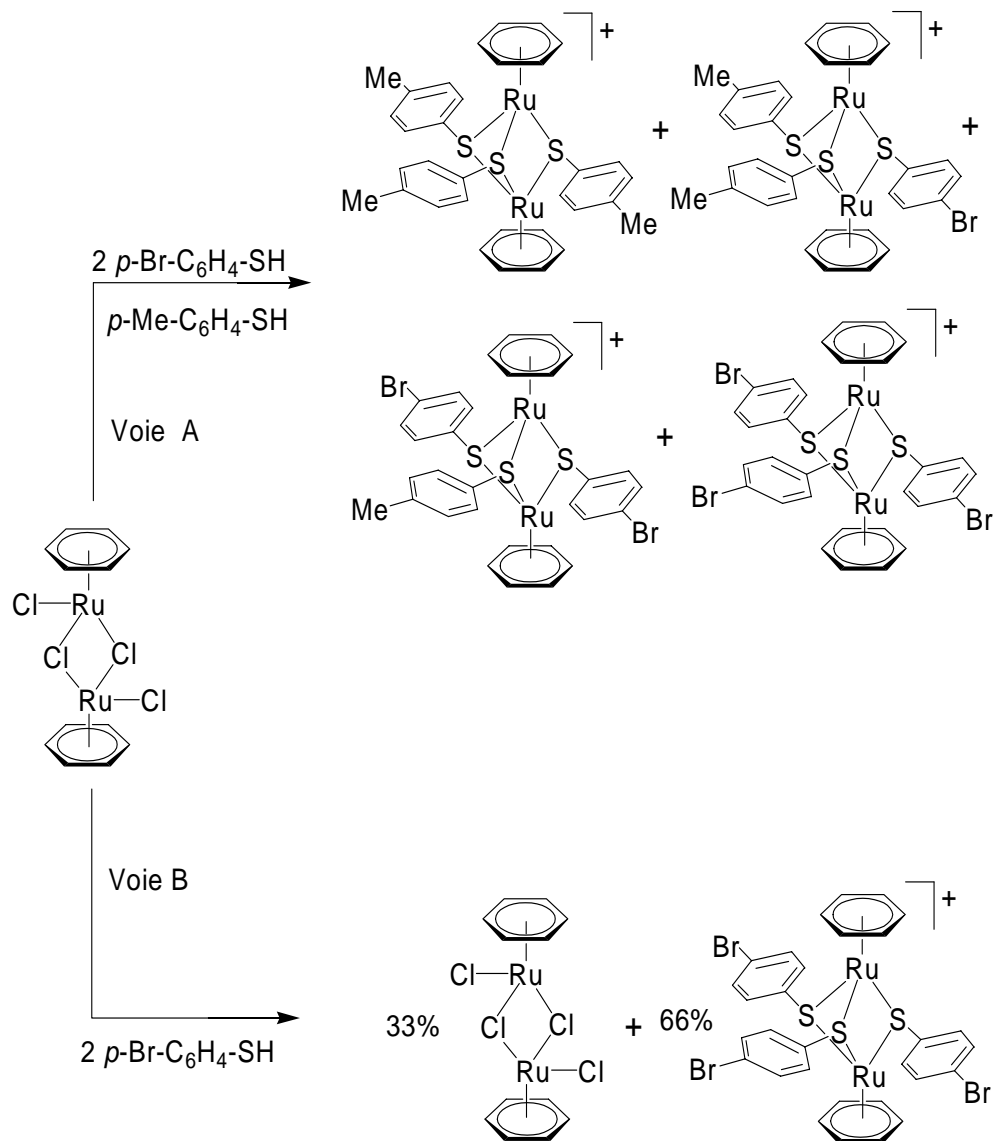


Schéma 31 : Stratégie de synthèse de complexe mono et difonctionnels

Malheureusement, le mélange des différents composés obtenus par la voie de synthèse A ne peut être séparé par les méthodes chromatographiques standard, alors que par la voie de synthèse B, seul le complexe tri- μ_2 -thiolato est formé.

Consécutivement à cela, nous avons pensé que la stratégie B semble être la plus prometteuse pour la synthèse de complexes dinucléaires difonctionnels, même si le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ est en revanche trop réactif pour former le dérivé

difonctionnel. Pour surmonter ce problème, le complexe dinucléaire trihydrure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ a été utilisé à la place des complexes chloro-pontés.

Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ réagit avec un équivalent de $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ (X = Me ou Br) dans l'éthanol pour former un mélange de complexes cationiques de type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2)]^+$ [**1a** (X = Br), **1b** (X = Me)] et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-H}))]^+$ [**2a** (X = Br), **2b** (X = Me)] dans un rapport 3/1, qui peuvent être isolés avec de bons rendements sous forme de sels de tétrafluoroborate. Dans le cas de l'analogue durène $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-MeC}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, la réaction dans l'éthanol avec un équivalent de $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ (X = Me ou Br) forme les complexes cationiques $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-MeC}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2)]^+$ [**1c** (X = Br), **1d** (X = Me)] et $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-MeC}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-H}))]^+$ [**2c** (X = Br), **2d** (X = Me)] dans un rapport 1/4 (Schéma 32).

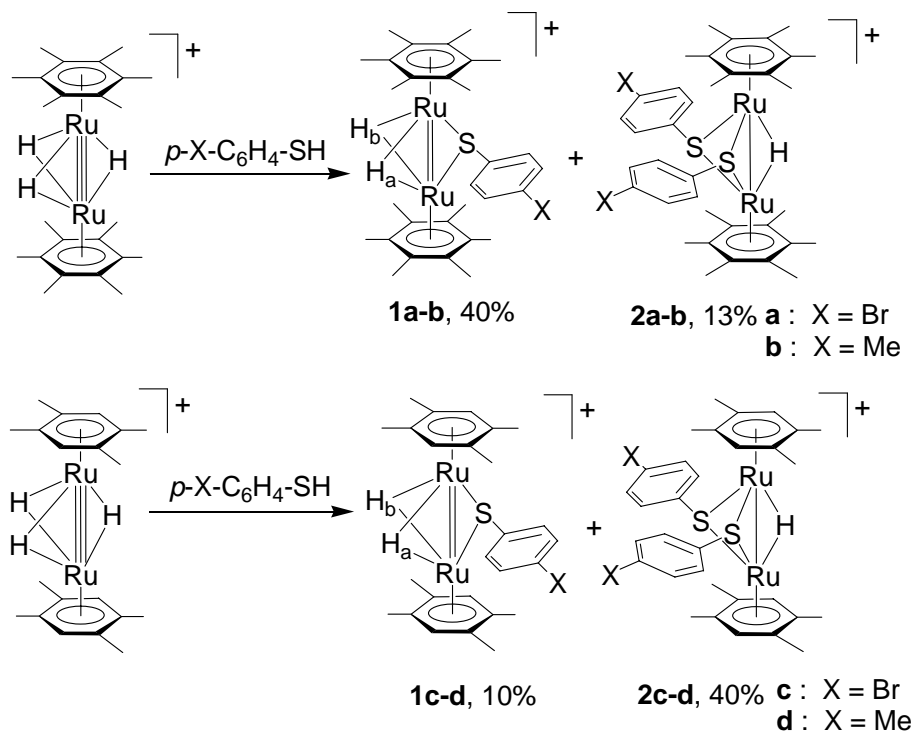


Schéma 32 : Réaction entre $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et un équivalent de $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$

structures moléculaires des cations **1a** et **2a** sont montrées en Figure 6, et celles de **2c** et **2d** en Figure 7.

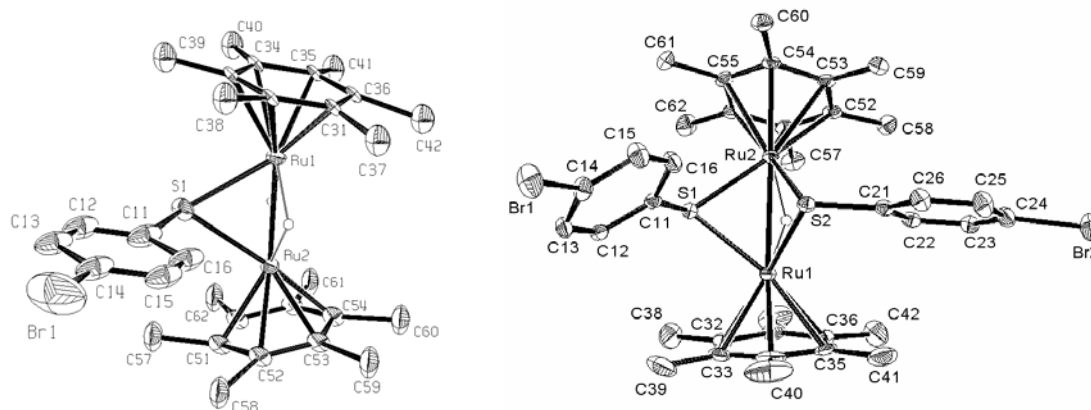


Figure 6 : Structure moléculaire de **1a** (gauche) et **2a** (droite), les atomes d'hydrogène (exceptés les hydrures) sont omis pour raison de clarté. Quelques longueurs et angles de liaison sont listés dans le Tableau 1

Le squelette métallique de **1a** et **2a** est formé de deux atomes de ruthénium, la distance Ru-Ru est en accord avec une double liaison métal-métal [**1a**; Ru-Ru = 2.624(2) Å] ou une simple liaison métal-métal [**2a**; Ru-Ru = 2.8112(6) Å], respectivement. La présence d'un ou deux ponts thiolato force les ligands hexaméthylbenzène à s'incliner. Ainsi, ils ne sont plus parallèles l'un par rapport à l'autre, les angles entre les deux plans contenant les deux ligands C₆Me₆ sont de 21.2° et 37.4°, respectivement.

L'analyse par diffraction des rayons X de [**1a**][BF₄] permet d'expliquer la forte différence des déplacements chimiques entre les deux ligands hydrure, -12.88 et -16.75 ppm, respectivement, observés dans le spectre RMN ¹H du complexe ainsi que dans les autres complexes dihydrure **1b-d**. L'angle défini par le ligand thiolato et les atomes de ruthénium est proche de 110°, conduisant à une structure « tordue », ceci étant due à l'hybridation sp³ du soufre dans ces complexes. De ce fait, les deux ligands hydrure ne sont pas équivalents, car l'un des deux, H_a (Schéma 32), est plus proche de l'entité *p*-X-

C₆H₄-S que l'autre (H_b). De plus, H_a se trouve positionné dans le plan de déblindage du groupement thiophényle (Schéma 32). Ce phénomène entraîne une grande différence dans les déplacements chimiques de H_a (-12.88 ppm) et de H_b (-16.75 ppm). Dans le cas des complexes **2**, le déplacement chimique des ligands hydrure est compris entre -11 et -12 ppm. Dans le cas des complexes **2a**, **2c** et **2d**, la structure moléculaire de ces cations (Figure 6 et Figure 7) révèle que le ligand hydrure de ces complexes se trouve aussi dans le plan de déblindage du groupement phényle, donnant ainsi un déplacement chimique proche du ligand hydrure le plus déblindé des complexes **1**.

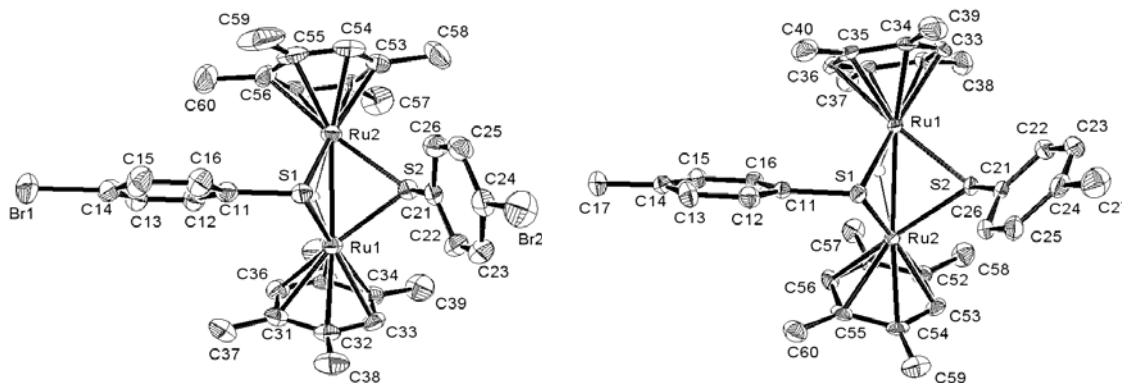


Figure 7 : Structure moléculaires de cations **2c** (gauche) et **2d** (droite), les atomes d'hydrogène, exceptés les hydrures, sont omis. Quelques longueurs (Å) et angles de liaison (°) sont listés dans le Tableau 1

La réactivité des complexes dinucléaires trihydrure $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ est complètement différente de celle des complexes $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$. Dans le cas des complexes chloro-pontés, seuls les produits trisubstitués sont formés, alors que les complexes trihydrure donnent exclusivement les complexes mono et disubstitués. Cette différence de réactivité est principalement due à la réactivité moindre des ligands hydrure pontants, comparée à celle des ligands chlorure pontants, qui implique une modification dans l'ordre de la liaison métal-métal pendant la substitution d'un ligand hydrure par un ligand thiolato pontant dans ces complexes.

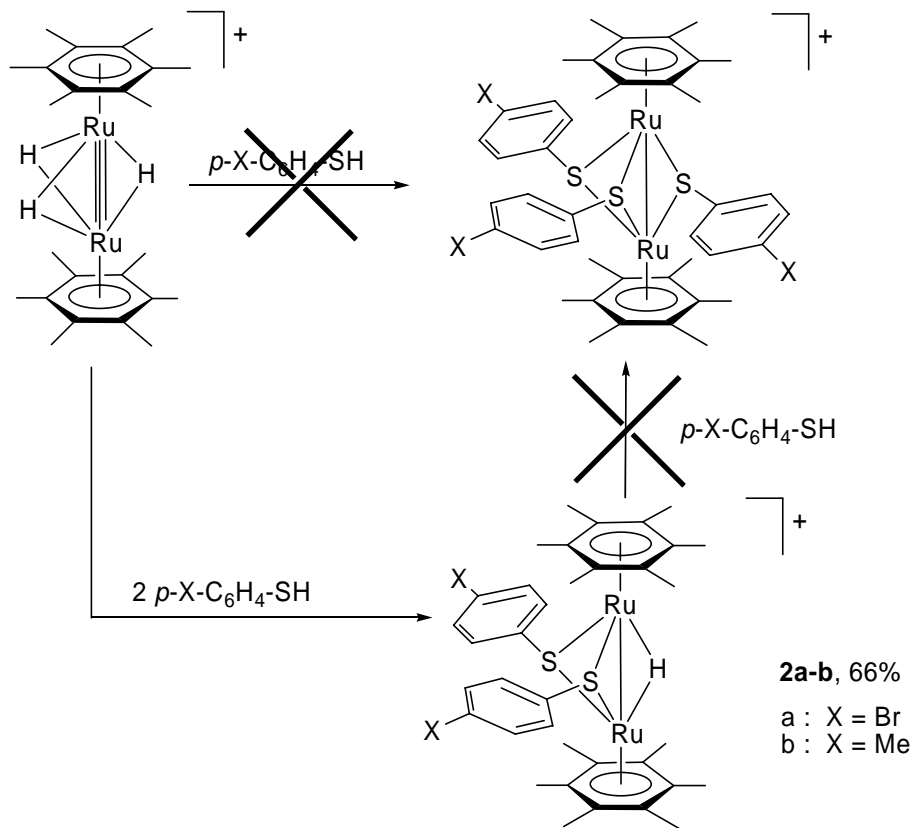


Schéma 34 : Réaction d'un excès de thiophénols avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$

Comme seuls les complexes disubstitués $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**2**) sont accessibles par réaction entre $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ou $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ avec un excès de $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$, la troisième insertion d'un groupement thiophényle semble donc impossible (Schéma 34). En effet, les structures moléculaires de **2a**, **2c** et **2d** montrent que l'accès d'un thiophényle au centre métallique dans ces complexes est empêché par l'inclinaison de ligands arène vers le ligand hydrure restant, provoquée par la répulsion stérique due à l'incorporation des deux premiers ligands thiophényles (Figure 6 et 7), empêchant ainsi la substitution du dernier ligand hydrure par un ligand thiophényle *para*-substitué. De plus, la gêne stérique générée par les ligands arène contrôle la réactivité entre $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et le thiophénol *para*-substitué. Le rapport des complexes **1** et **2** peut être inversé en fonction de la taille du ligand arène coordonné au ruthénium : 1/4 pour le ligand durène alors que

ce rapport est de 3/1 dans le cas du ligand C_6Me_6 . Aucun effet similaire n'a pu être observé avec les complexes dinucléaires chloro-pontés.^{61c,62} Il peut donc être statué que :

i) $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-Cl})Cl]_2^+$ donne uniquement les composés trisubstitués $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S)})_3]^+$, alors que le complexe $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ permet uniquement la formation des complexes mono- et disubstitués, $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})(\mu_2\text{-H}))_2]^+$ et $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S)})_2(\mu_2\text{-H})]^+$.

ii) Le rapport entre les complexes mono- et disubstitués peut être modifié par la gêne stérique du ligand arène porté par les atomes de ruthénium.

Afin de développer des polymères conjugués bien définis possédant des entités organométalliques, nous avons étudié la stabilité et la capacité du complexe **2a** (substitué par deux atomes de brome à sa périphérie) à réagir avec des acides boroniques par couplage carbone-carbone de type Suzuki, comme décrit dans le Schéma 35.

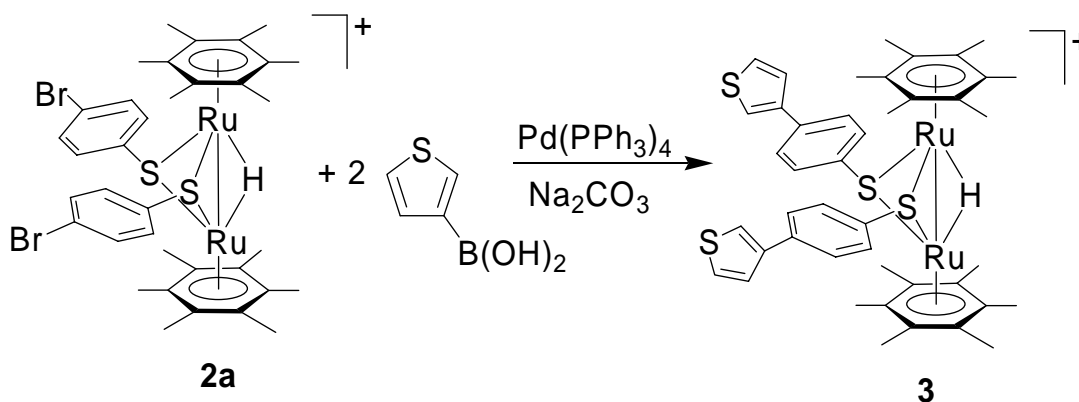


Schéma 35 : Réaction entre le complexe **2a** et l'acide thiophène boronique

Le cation **2a** réagit avec l'acide 3-thiophène boronique dans l'éthanol en présence de Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur pour former le complexe conjugué $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-}(p\text{-C}_4\text{H}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S)})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**3**) avec un rendement de l'ordre de 10-15%. Seule la formation du produit difonctionnalisé a été observée. Le cation **3** a été caractérisé par les méthodes standard.

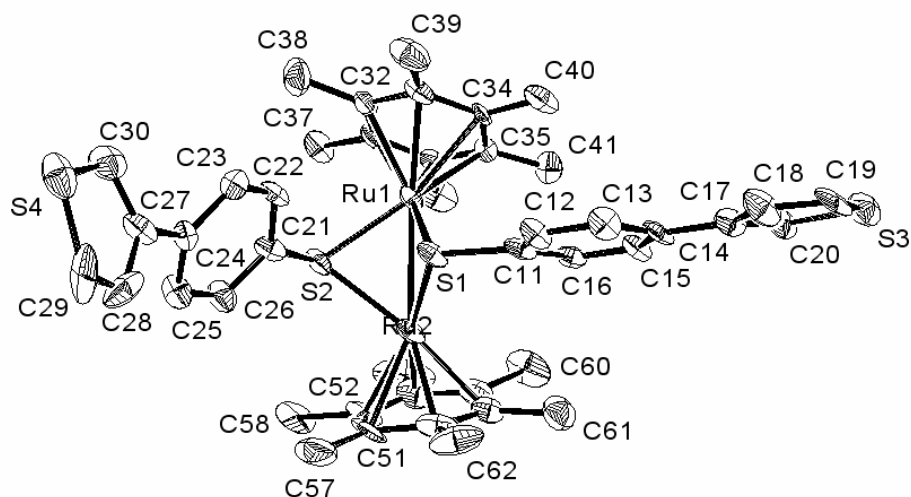


Figure 8 : Structure moléculaire du cation **3** (les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté). Quelques longueurs et angles de liaison sont résumés dans le Tableau 1

Ce complexe isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate est soluble dans les alcools, l'acétone et les solvants chlorés. La structure moléculaire de **3** a été confirmée par une analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal de son sel de BF_4 . Le cation conserve le squelette HRu_2S_2 de géométrie bipyramide trigonale de son précurseur (Figure 8).

Tableau 1. Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaison pour **1a**, **2a**, **2c**, **2d** et **3**

	[1a][BF₄]	[2a][BF₄]	[2c][BF₄]	[2d][BF₄]	[3][BF₄]
Longueurs de liaison					
Ru(1)-S(1)	2.420(9)	2.3642(10)	2.3740(11)	2.3635(8)	2.369(3)
Ru(1)-S(2)		2.3669(10)	2.3578(12)	2.3676(9)	2.340(3)
Ru(2)-S(1)	2.440(8)	2.3426(10)	2.3724(11)	2.3577(7)	2.374(3)
Ru(2)-S(2)		2.3744(10)	2.3594(11)	2.3548(7)	2.396(3)
Ru(1)-Ru(2)	2.624(2)	2.8112(6)	2.7845(5)	2.7963(5)	2.7884(12)
S(1)-C(11)	2.06(2)	1.787(4)	1.783(4)	1.794(3)	1.806(12)

S(2)-C(21)		1.779(4)	1.789(4)	1.789(3)	1.785(11)
C(14)-Br(1)	1.67(2)	1.894(4)	1.899(5)		
C(24)-Br(2)		1.904(4)	1.905(5)		
C(14)-C(17)				1.507(4)	1.441(15)
C(24)-C(27)				1.514(4)	1.516(15)
Angles de liaison					
Ru(1)-S(1)-Ru(2)	65.35(14)	73.35(3)	71.84(3)	72.64(2)	72.01(8)
Ru(1)-S(2)-Ru(2)		72.73(3)	72.35(3)	72.62(2)	72.13(9)
Ru(1)-S(1)-C(11)	110.9(7)	113.86(12)	112.33(15)	108.59(10)	111.5(3)
Ru(1)-S(2)-C(21)		108.17(13)	110.48(14)	108.12(10)	113.9(4)
Ru(2)-S(1)-C(11)	112.4(7)	116.34(12)	110.17(14)	109.87(9)	113.9(4)
Ru(2)-S(2)-C(21)		109.43(14)	111.67(14)	117.52(9)	117.0(4)

De nouveaux matériaux aux propriétés originales devraient être accessibles par cette méthode, car les réactifs organiques standard dibromés (par exemple le 2,5-dibromothiophène ; 2,7-dibromofluorène etc.) peuvent être remplacés par ces entités organométalliques. Par cette approche, il serait possible de développer des matériaux basés sur un arrangement en « zig-zag » grâce à une connexion disulfure du type de celle observée dans $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$.

1.3 Formation de polymères π conjugués et études de leurs propriétés physico-chimiques

La réactivité particulière du complexe $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les dérivés *para*-substitués du thiophénol peut être mise à profit dans la synthèse de nouveaux types de polymères organométalliques π -conjugués avec une structure en « zig-zag » parfaitement contrôlée et contenant des centres métalliques (Schéma 36). De plus, des couches minces formées par auto-assemblage électrostatique (ESA) de molécules ou de polymères chargés connaissent un intérêt grandissant.⁶⁵ Cette technique implique alternativement l'adsorption de composés en solution chargés négativement puis

positivement pour former des films de polymère mono- ou multicouches nanostructurés d'épaisseur contrôlée. Ces architectures peuvent permettre d'obtenir des propriétés physiques uniques mais modulables pour le développement de dispositifs.⁶⁶

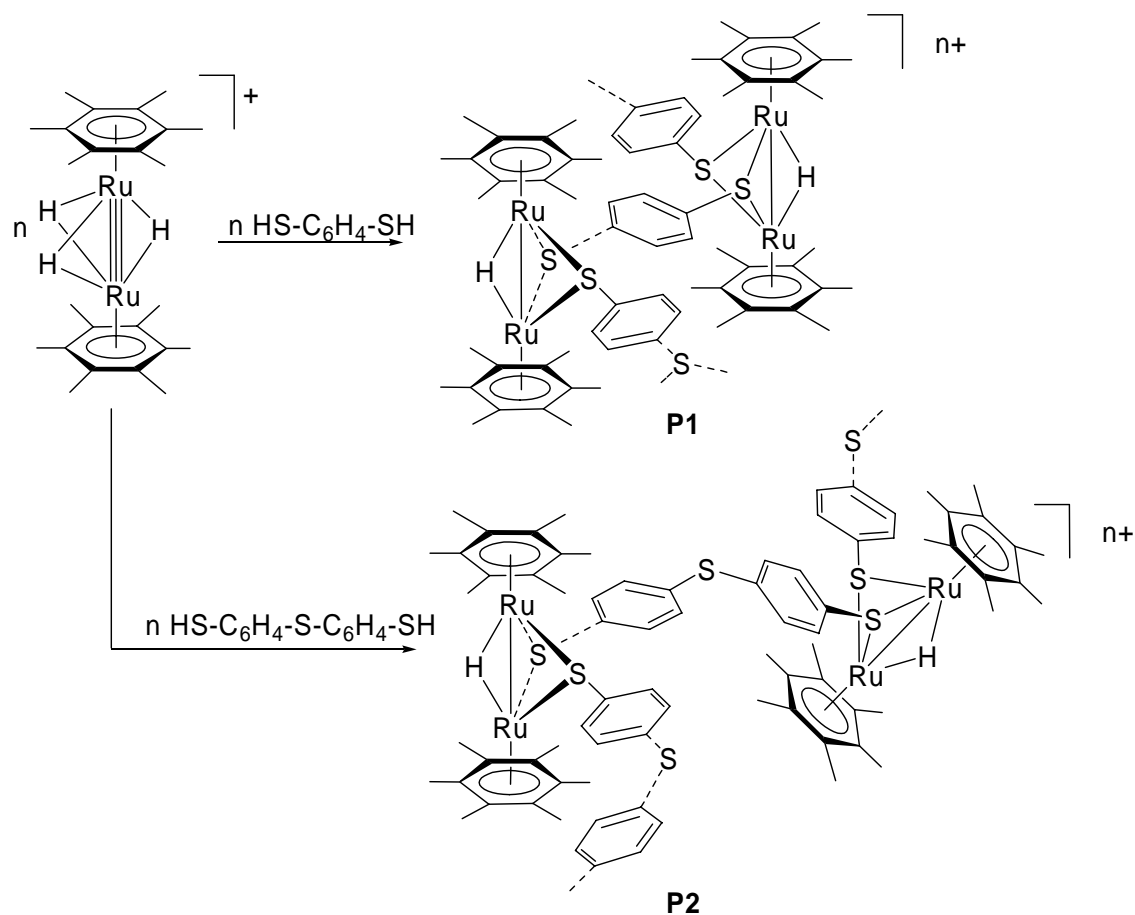


Schéma 36 : Synthèse de polymères contenant des motifs dinucléaires de type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})]^+$

Comme nous l'avons démontré précédemment, la réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et les thiophénols ne peut conduire qu'à la formation de complexes contenant deux ligands thiolato en ponts. Par conséquent, la réaction entre $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et des molécules terminées par deux fonctions thiophénol doit conduire à la formation de polymères.

Le 1,4-benzènedithiol et le 4,4'thiobisbenzènedithiol ont permis la synthèse de deux polymères **1 (P1)** et **2 (P2)**, respectivement, par réaction avec le complexe $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. Ces polymères sont de couleur rouge et partiellement solubles dans les solvants organiques usuels (acétone, dichlorométhane, alcools).

Les spectres UV-visible des complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**1b**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**2b**), montrent une forte bande d'absorption centrée à, respectivement, 518 nm ($\epsilon \cong 4800 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{l}$) et 484 nm ($\epsilon \cong 4200 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{l}$) (Figure 9, Tableau 2).

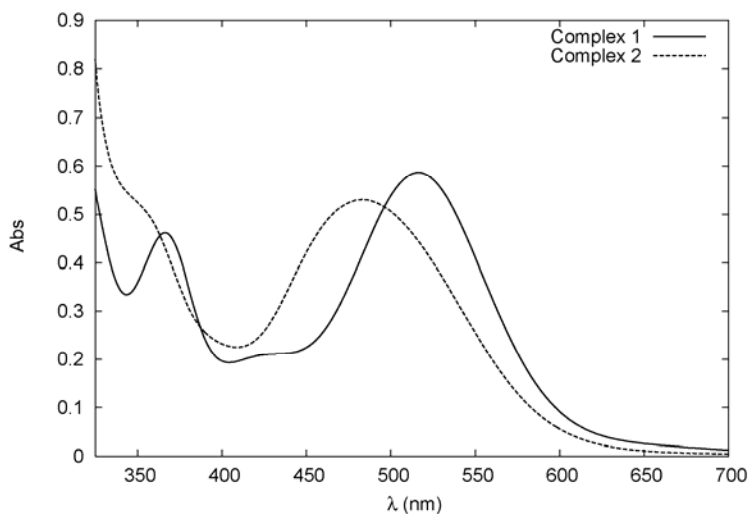


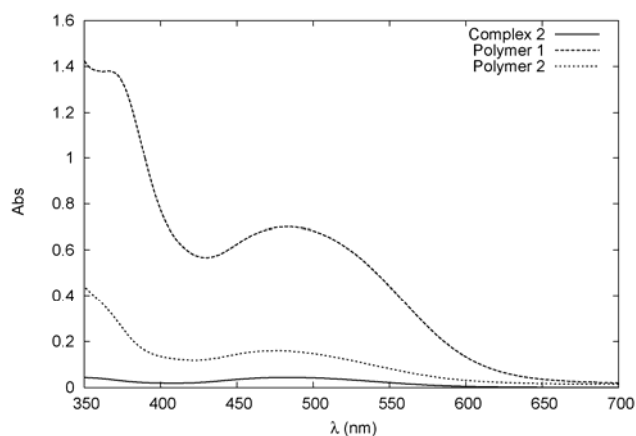
Figure 9 : Spectres d'absorption des complexes **1b** et **2b** dans l'acétone ($[1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}]$)

Ces bandes d'absorption peuvent être attribuées au transfert de charge métal-ligand (MLCT). Ce déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'ondes plus basses (34 nm) est probablement dû aux grandes répulsions stériques, qui obligent les ligands hexaméthylbenzène à s'incliner beaucoup plus dans le complexe **2b** que dans le complexe **1b** comme observé dans les structures moléculaires des cations analogues **1a** et **2a** (Figure 6).

Tableau 2 : Longueurs d'ondes d'absorption et coefficient d'extinction molaire des complexes **1b** et **2b** dans l'acétone ($[1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}]$)

Complexe	λ_1 (nm) / ϵ ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_2 / ϵ ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1b	367 / 3610	518 / 4800
2b		484 / 4200

Le complexe **1b** montre une deuxième bande d'absorption centrée à 367 nm qui peut être assignée aux transitions π - π^* du ligand organique. Par contre, cette bande correspondant aux transitions π - π^* est plus faible dans le complexe **2b** que dans **1b**. En revanche, les spectres UV-visible des cations du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_3]^+$, possèdent uniquement une bande de transition π - π^* centrée 315 nm, aucune bande de transfert de charge métal-ligand n'a pu être observée. Cette observation indique que le transfert de charge métal-ligand (MLCT) diminue avec l'augmentation du nombre de ligands thiolato.



Polymère	λ_1 / ϵ ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	481 / 71700
2	477 / 20500

Figure 10 : Spectre UV-visible, longueurs d'ondes d'absorption et coefficients d'extinction molaire des polymères **1** et **2** dans l'acétone

Les spectres UV-visible de chaque polymères et du complexe **2b** sont très proches (Figure 10). Ceci est dû à la structure de l'unité dinucléaire formant les polymères qui peut être assimilée à un complexe disubstitué comme le complexe **2b**. Par contre, les coefficients d'extinction molaire sont plus grands pour les deux polymères que pour le complexe **2b**. Cet effet hyperchromique peut s'expliquer par une structure mieux ordonnée dans le cas des polymères. Ceci est aussi à l'origine de l'effet hyperchromique observé entre le polymère **1** et le polymère **2** car le dithiol est plus court dans le polymère **1** (HS-C₆H₄-SH) que dans le polymère **2** (HS-C₆H₄-S-C₆H₄-SH).

Les propriétés électrochimiques des complexes **1b**, **2b**, **P1** et **P2** ont été étudiées du point de vue de l'oxydation ainsi que de la réduction en collaboration avec le groupe du Prof. Saïd Sadki (Université de Grenoble). Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'oxydation des complexes. Tous les complexes montrent une première oxydation, E_{pA1}, qui peut être assignée à l'oxydation irréversible du pont thiolato (Tableau 3).

Tableau 3 : Données de la voltamétrie cyclique pour l'oxydation des complexes **1b-2b** et des polymères **P1-P2** (conc. $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) dans l'acétonitrile^[a]

Composés	E _{pA1} (V)	E _{pA2} (V)	E _{pA3} (V)	E _{pC1} (V)
Complexe 1b	0.184	1.160		
Complexe 2b	0.300	0.742		- 0.268
Polymère P1	0.370	0.702		- 0.308
Polymère P2	0.312	0.630	0.990	

[a] Electrolyte support $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$, sur une électrode de platine (référence Fc⁺/Fc); vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour le complexe **1**, le pic irréversible E_{pA1} est visible à 0.184 V (avec un potentiel retour de 0.680 V) ainsi qu'un second pic irréversible à 1.160 V (avec un

potentiel retour de 2.280 V) qui peut être attribué au couple redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Ces potentiels sont proches de ceux observés pour les complexes chlorés arène-ruthénium⁶⁷

Le complexe **2b** montre un deuxième pic d'oxydation à 0.742 V qui peut aussi être assigné au couple redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Cette valeur est plus basse que la valeur observée pour le complexe **1b**, mais ceci peut être expliqué par la stabilisation par le ligand phényle et par la forme symétrique du complexe **2b** en comparaison avec le complexe **1b**.

Pour **P1**, deux vagues larges et irréversibles sont observées respectivement à 0.370 V et 0.702 V. Les caractéristiques électrochimiques du polymère **P1** sont très proches du complexe **2b**, ceci étant dû à la structure du cœur Ru_2S_2 , qui est similaire dans les deux cas (Figure 11).

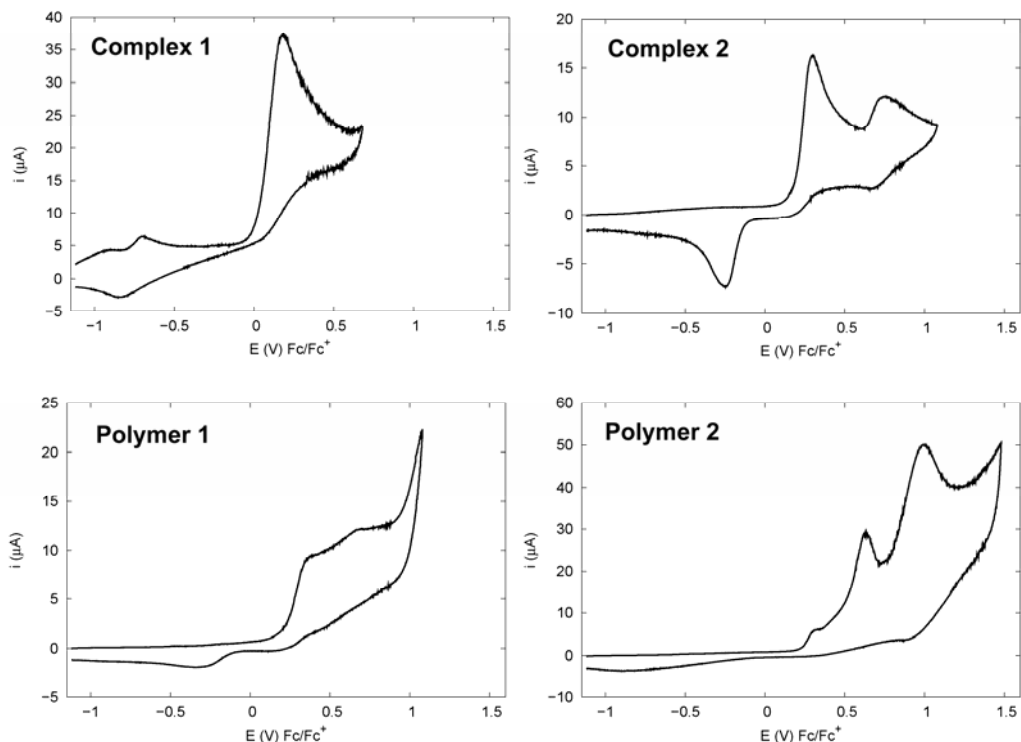


Figure 11 : Voltamogrammes cycliques des complexes **1b-2b** et des polymères **1-2** (conc. $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'acétonitrile. Electrolyte support $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$, effectués à l'aide d'une électrode à disque de platine (référence Fc^+/Fc); vitesse de balayage: 100 mV.s^{-1}

L'allure du voltamogramme cyclique pour le polymère **2** est différente en oxydation. Trois pics irréversibles sont visibles à 0.310 V, 0.630 V, et 0.990 V. Le premier pic est l'oxydation irréversible du pont sulfuro. Le deuxième pic est attribué à l'oxydation $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$. Le troisième pic irréversible correspond à l'oxydation de la fonction thioéther de l'espaceur S-Ph-S-Ph-S. En effet, les composés thioéthérés montrent un pic irréversible au-delà de 0.7V (vs Fc^+/Fc) comme cela a été observé par Jacob *et al.*⁶⁸

Les propriétés électrochimiques de ces composés ont aussi été étudiées du point de vue de la réduction (Figure 12 et Tableau 4). Les complexes **1b-2b** montrent un pic réversible à -1.98 V et -2.29 V respectivement, alors que le premier pic de réduction pour les polymères **1** et **2** est irréversible. Ces pics sont attribués à la réduction des ligands aromatiques hexaméthylbenzène.⁶⁹

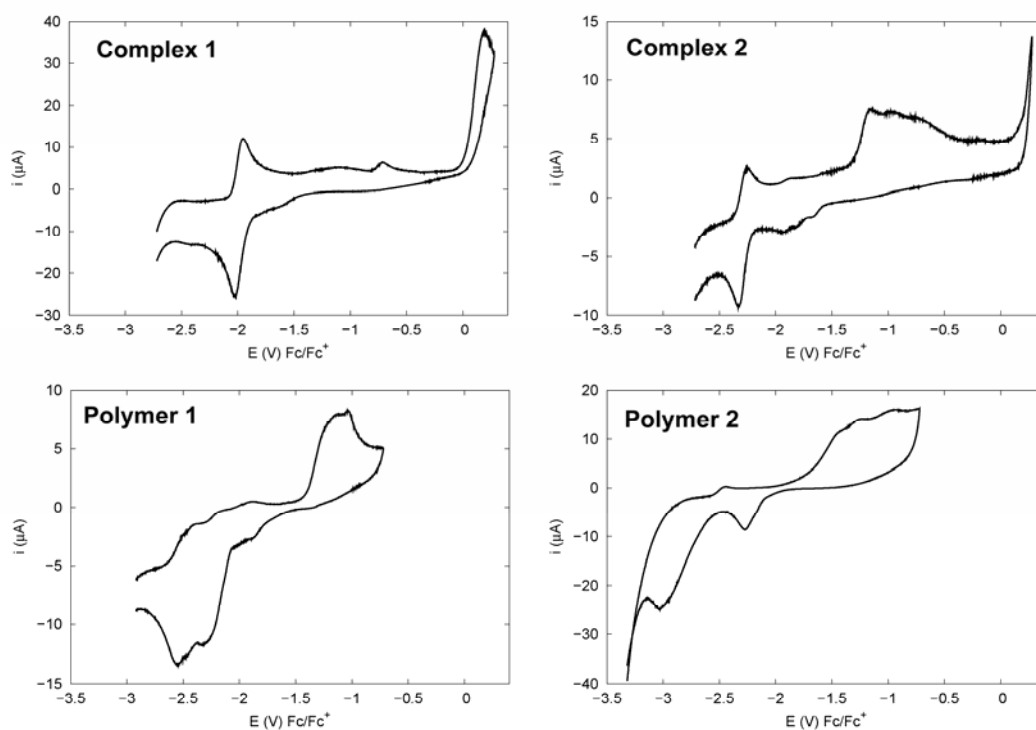


Figure 12 : Voltamogrammes cycliques de la réduction des complexes **1b-2b** et des polymères **1-2** (conc. $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) dans l'acétonitrile. Electrolyte support $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{NBu}_4\text{PF}_6$, effectués à l'aide d'une électrode à disque de platine (référence Fc^+/Fc); vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Le complexe **2b** et le polymère **2** montre un pic de réduction irréversible additionnel à -1.14 V qui peut être assigné à une deuxième réduction des ligands hexaméthylbenzène. Les polymères **1** et **2** montrent un second pic de réduction à -2.546 V et 3.020 V, respectivement. Dans le cas du polymère **2**, ce pic peut être attribué à la réduction de la fonction thioéther comme mentionné par Sawyer *et al.*⁷⁰ Par contre dans le cas de **P1**, le pic à -2.546 V peut être assigné à la réduction du phényle du ligand dithiolato.

Tableau 4 : Données voltamétriques pour la réduction des complexes **1b-2b** et des polymères **1-2** (conc. $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) dans l'acétonitrile^[a]

Composés	E_{pC1} (V)	E_{pC2} (V)	E_{pA1} (V)	E_{pA2} (V)
Complexe 1b	- 2.022		-1.946	
Complexe 2b	-2.334		-2.242	-1.142
Polymère 1	-2.274	-2.546		-1.144
Polymère 2	-2.274	-3.020		

[a] Electrolyte support $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$, réalisés à l'aide d'une électrode à disque de platine (référence Fc^+/Fc , vitesse de balayage: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

L'auto-assemblage électrostatique semble être un moyen judicieux de déposer un film fin de polymères **1** et **2**, qui sont ioniques, sur des plaques en quartz modifiées. La première étape consiste à former une couche de charges négatives sur la plaque de quartz grâce à une monocouche auto-assemblée (SAMs) adéquate. Cela peut s'effectuer par le greffage d'un organosilane terminé par une fonction thiol (*i. e.* diméthoxyméthyl-3-(mercaptopropyl)silane) sur la plaque en quartz, puis par oxydation du thiol en acide sulfonique (Schéma 37).⁷¹

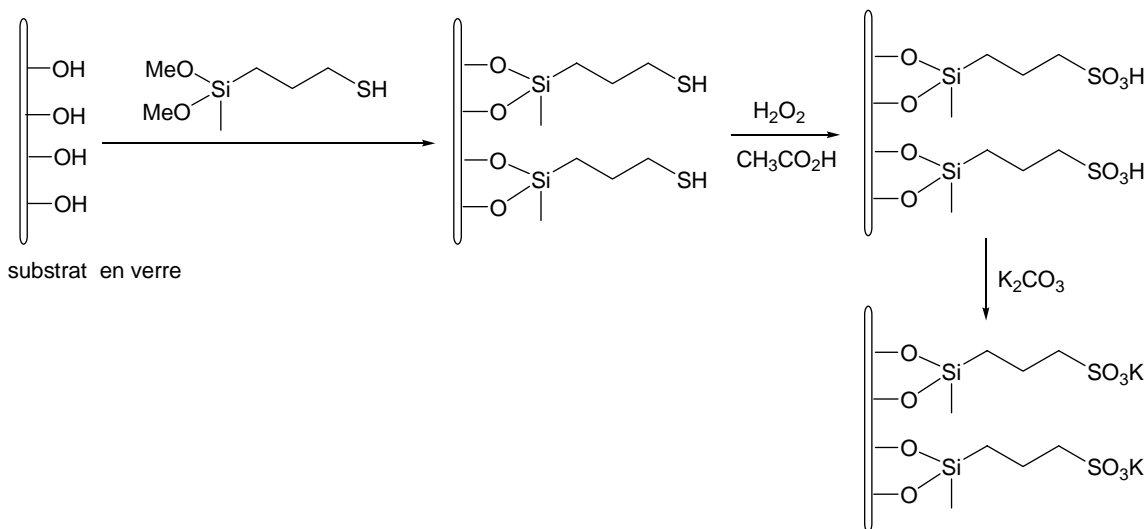


Schéma 37 : Greffage d'une SAMs avec une terminaison sulfonate sur le substrat de quartz

Les charges négatives sont obtenues par traitement de l'acide sulfonique par du carbonate de potassium en solution aqueuse. L'auto-assemblage électrostatique des polymères **1** et **2** et des complexes **1b** et **2b**, est effectué par immersion des plaques de quartz dans une solution de polymère ou de complexe (1mM) dans l'acétone pendant une heure. Les substrats sont ensuite rincés abondamment avec de l'acétone, puis séchés sous atmosphère inerte.

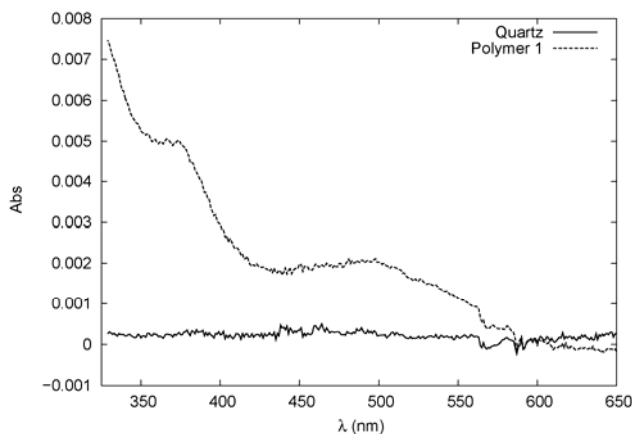


Figure 13 : Spectre UV-visible des SAMs obtenus

Les spectres UV-visible des films déposés ont été enregistrés (Figure 13). Les longueurs d'ondes d'absorption maximale des polymères en solution ou déposés en film fin sont identiques (i. e. λ_{\max} proche de 480 nm). Ces mesures ont été répétées tous les jours pendant deux semaines. Ces auto-assemblages électrostatiques de polymères semblent très stables car aucun changement n'a pu être observé dans le spectre UV-visible.

Par la suite, nous avons effectué des images AFM (Atomic Force Microscopy) qui ont été obtenues en mode « tapping » pour minimiser les interactions « pointe-surface » et éviter la destruction du film de polymère. La Figure 14 montre respectivement deux images AFM du complexe **2b** et du polymère **2** déposés sur un substrat en quartz par auto-assemblage électrostatique (ASE).

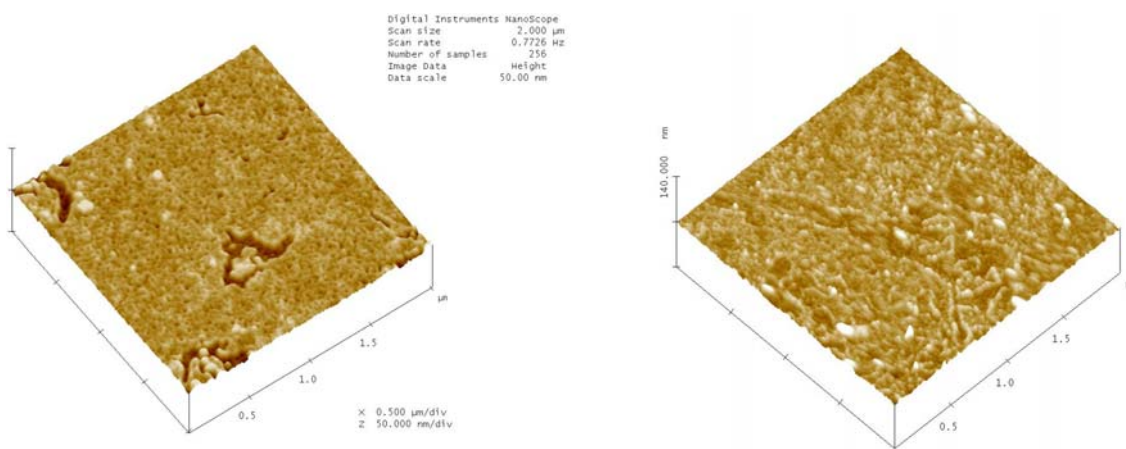


Figure 14 : Images AFM du complexe **2b** (gauche) et du polymère **2** (droite)

La rugosité moyenne de la surface a été calculée pour une aire de $4 \mu\text{m}^2$. Les valeurs sont proches de 1.4 nm pour les deux substrats. La surface fonctionnalisée avec le complexe **2b** apparaît comme un film quasi-complet avec un grand nombre de petits trous. La hauteur maximale de la couche est de 3 nm (Figure 15). Par contre, la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de 1.5 nm, est en accord avec la formation d'une monocouche de complexe **2b**.

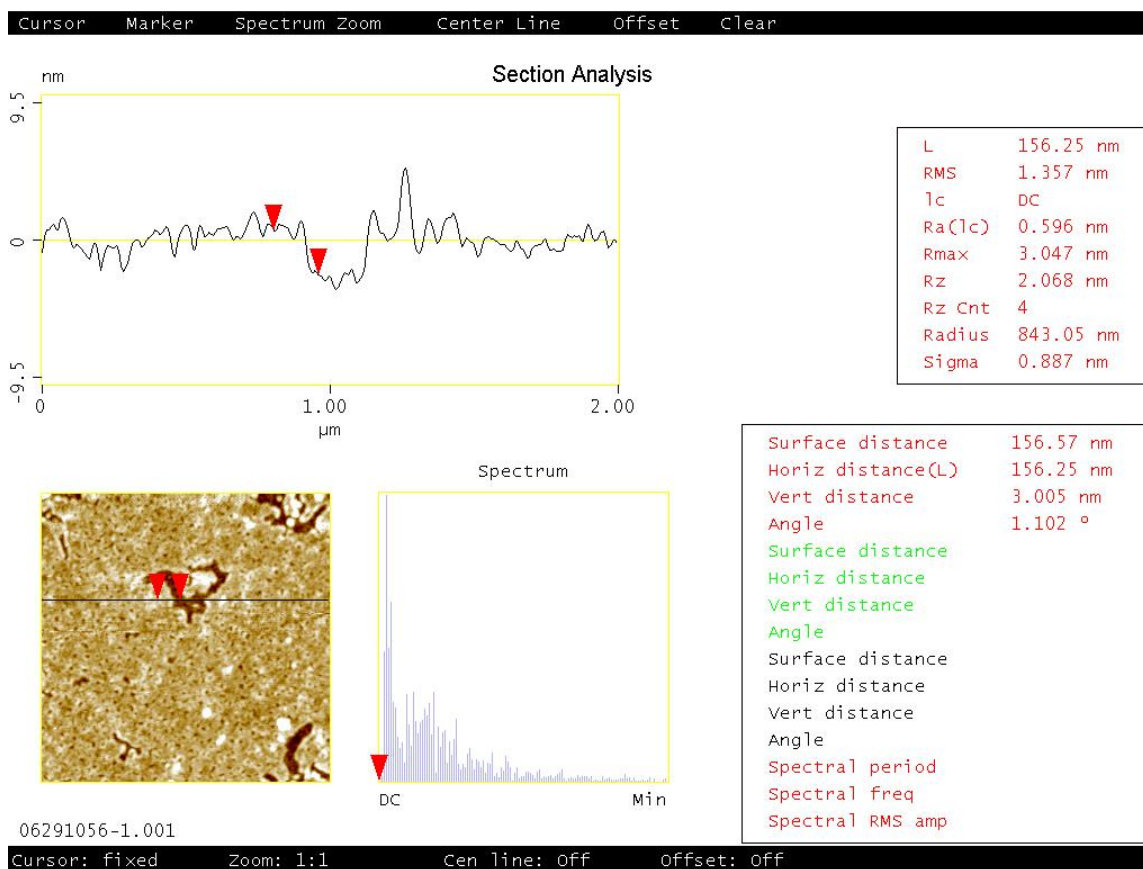


Figure 15 : Image AFM du complexe **2b** greffé sur une plaque de quartz

Dans le cas du polymère **2**, la surface obtenue est différente. La couche est formée de petits grains compacts. La taille des grains observés sur la surface est homogène avec un diamètre typique de 30 nm. Cette morphologie peut s'expliquer par la formation de nanoconglomérats de polymère pendant son dépôt par ESA. Le complexe **1b** et le polymère **1** ont montré des propriétés similaires au complexe **2b** et au polymère **2** respectivement.

1.4 Conclusion

Par réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et les dérivés *para*-substitués du thiophénol, nous avons montré qu'il est possible de former des entités dinucléaires organométalliques à cœur HM_2S_2 et $\text{H}_2\text{M}_2\text{S}$, les complexes de type M_2S_3 n'étant pas accessibles par cette voie de synthèse. Cette réactivité (l'insertion d'un ou deux ligands thiolato) peut être contrôlée par l'utilisation de différents complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. Le dérivé dibromé $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**2a**) réagit avec l'acide 3-thiophène boronique par couplage croisé de type Suzuki pour former le complexe π -conjugué $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-C}_4\text{H}_3\text{S-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**3**). Par ce type de réactivité, la formation de polymères en « zig-zag » π -conjugués originaux peut être envisagée grâce à l'emploi de diacides boroniques.

Le développement de nouveaux polymères organométalliques en « zig-zag » π -conjugués a été effectué par réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et des « connecteurs » dimercaptans tels que $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ et $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$. La voie de synthèse de ce type de polymères par couplage croisé de type Suzuki a été abandonnée à cause des faibles rendements observés. Les propriétés optiques et électrochimiques de ces polymères et des monomères ont été étudiées. Le dépôt en film mince de ces composés a aussi été réalisé avec succès par auto-assemblage électrostatique (ESA).

2 Réactivité du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines

2.1 Généralités

Les phosphines tertiaires sont, sans aucun doute, un des systèmes de ligand le plus utilisé dans le domaine de la chimie organométallique et de la catalyse moléculaire.⁷² Il est pratiquement impossible de citer toutes les applications des phosphines en chimie de coordination et en catalyse, en particulier pour les phosphines très utilisées telles que la triphénylphosphine PPh_3 ^{72d,f} et la tri-*n*-butylphosphine $\text{P}n\text{Bu}_3$.^{72e} Dans de nombreux cas, le clivage des liaisons carbone-phosphore a été observé par pyrolyse de complexes métaux-carbonyles contenant des phosphines aromatiques.⁷³ Dans la plupart des cas, un ligand triarylposphine PR_3 , coordonné à un centre métallique dans un agrégat di- ou polynucléaire, subit le clivage d'une liaison P-C pour former un pont phosphuro par la perte d'un de ses ligands arène et la perte d'un ligand sur un second centre métallique. Ce type de réaction est surtout connu dans le cas de phosphines aromatiques, mais reste souvent ambigu et rare dans le cas des trialkylphosphines PR_3 , à cause de la compétition entre l'activation P-C et l'activation C-H, souvent observée dans ces composés.⁷⁴ Le seul exemple de la littérature de clivage d'une liaison P-C_(alkyle) dans une phosphine de type PR_3 (R = alkyle), où le complexe résultant a été caractérisé, a été décrit par Shimizu *et al.* (Schéma 38).⁷⁵

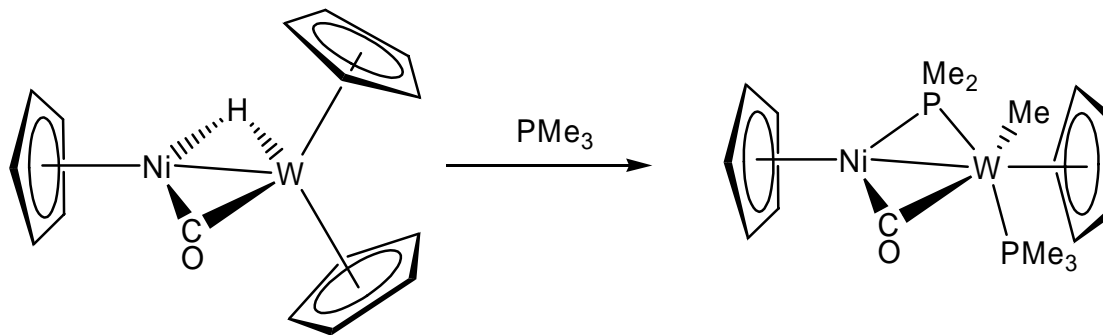


Schéma 38 : Clivage d'une liaison P-C_(alkyle) par un complexe hétérobimétallique Ni/W

Le complexe hétérobimétallique Ni/W réagit avec la triméthylphosphine à température ambiante dans le THF pour former le complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}((\mu_2\text{-PMe}_2)(\text{CO})\text{W}(\text{Me})\text{PMe}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))]$. Par contre, le clivage d'une liaison phosphore-carbone est connu dans le cas de diphosphines alkylées, telles que la bis(diméthylphosphino)méthane ou la bis(diphénylphosphino)méthane.⁷⁶ Dans le cas de la chimie du ruthénium, le clivage de liaison P-C a été exclusivement observé pour des phosphines aromatiques dans le cas d'agrégats carbonylés, conduisant à des agrégats de ruthénium contenant un ligand aromatique pontant.⁷⁷

Les complexes arène-ruthénium ont aussi été très utilisés pour leurs potentiels catalytiques tels que l'hydrogénation de substrats insaturés tels que les oléfines^{43,78} et les cétones.⁷⁹ Le catalyseur d'hydrogénation des oléfines le plus connu, le catalyseur de Wilkinson-Osborn, $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$, est un complexe de géométrie carré-plan à 16 électrons de Rh(I), qui a été très étudié d'un point de vue mécanistique. Ce mécanisme est d'ailleurs un des plus courants et le mieux connu (Schéma 39).⁸⁰

Ce mécanisme comprend trois étapes réversibles : tout d'abord l'addition oxydante de l'hydrogène se produit pour former un complexe octaédrique de Rh(III) à 18 électrons, puis la substitution du ligand PPh_3 en *trans* de l'hydrure, labilisé par effet *trans*, provoque l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-hydrure M-H. La dernière étape irréversible est l'élimination réductrice de l'alcane par transfert du ligand hydrure qui permet aussi de régénérer le complexe de Rh(I) de départ.

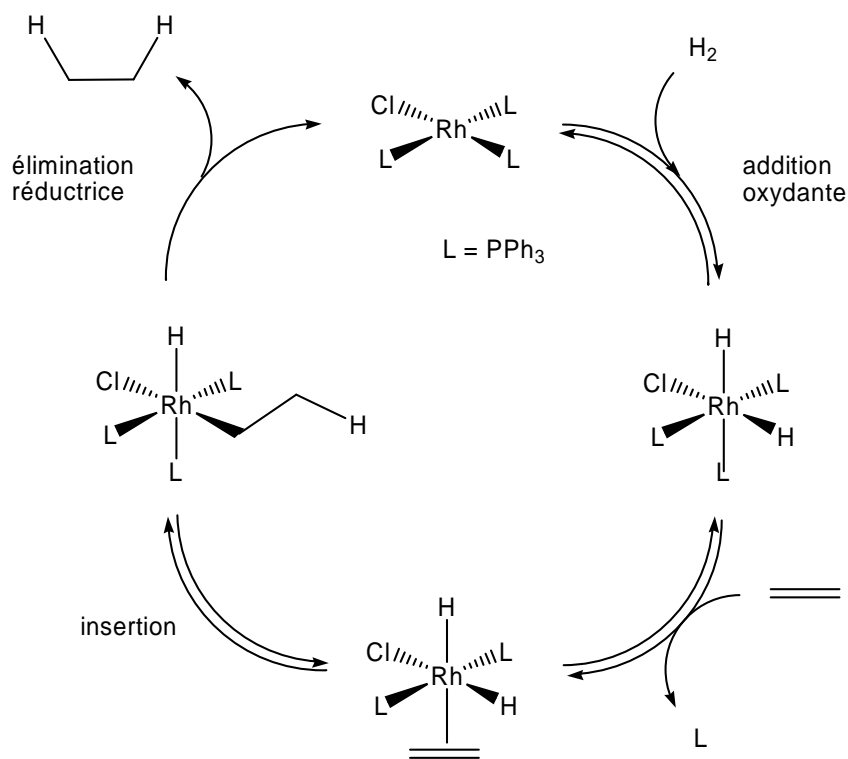


Schéma 39 : Cycle catalytique de l'hydrogénation d'oléfines par le catalyseur de Wilkinson

L'hydrogénation sélective de molécules organiques, par des méthodes hétérogènes⁸¹ ou homogènes⁸² joue un rôle important dans la synthèse de produits issus de la chimie fine et spécialement pour l'hydrogénation sélective de double liaison carbone-carbone dans les composés carbonylés insaturés.⁸³

L'hydrogénation catalytique des composés carbonylés insaturés a fait l'objet de nombreuses études,^{82,83} car dans le cas de composés carbonylés α,β -insaturés, la chimiosélectivité est souvent faible et le catalyseur ne tolère pas d'autres groupes fonctionnels. Par exemple, $[(PPh_3)_3RuCl_2]$, un catalyseur d'hydrogénation des oléfines très actif, se révèle complètement inactif pour l'hydrogénation d'aldehydes insaturés.⁸⁴ Le très célèbre catalyseur de Wilkinson, $[(PPh_3)_3RhCl]$, qui décarbonyle facilement les aldéhydes en hydrocarbures correspondants en conditions douces pour donner un complexe catalytiquement inactif $[(PPh_3)_2Rh(CO)Cl]$,⁸⁵ nécessite des concentrations de substrats très faibles, pour hydrogéner sélectivement les liaisons C=C d'aldehydes

insaturés. Mais même dans ces conditions, le catalyseur de Wilkinson montre une activité très basse ainsi qu'une sélectivité modeste, les produits de réaction étant souvent contaminés par des sous-produits tels que les alcools insaturés ou les hydrocarbures.⁸⁴ L'hydrogénation sélective de liaisons C=C dans les aldéhydes et les cétones α,β -insaturés a été reportée pour $[(PCy_3)_3Rh(H)Cl_2]$,⁸⁶ des nanocomposites de palladium,⁸⁷ et des sels d'ammonium organiques⁸⁸ utilisés comme catalyseur. Avec ce système catalytique ternaire $[(PPh_3)_3RuCl_2]/H_2NCH_2CH_2NH_2/KOH$ ⁸⁹ et $RuCl_3/P(m-C_6H_4SO_3Na)_3/H_2O$,⁹⁰ la sélectivité peut être inversée, la fonction C=O étant hydrogénée préférentiellement à la fonction C=C. Les résultats et avancements récents dans le domaine de l'hydrogénation catalytique sélective, incluant les réactions d'hydrogénation énantiosélective sont résumés dans une revue de H.-U. Blaser *et al.*⁹¹

Les complexes de métaux de transition sont très largement utilisés pour les réactions catalytiques d'hydrogénation. Par contre, la question de la vraie nature du catalyseur demeure toujours un point délicat, car la formation *in situ* de nanoparticules métalliques catalytiquement actives est fréquente dans les conditions réductrices souvent utilisées lors de l'hydrogénation.³⁴ De plus la distinction d'une catalyse homogène d'une catalyse hétérogène par des colloïdes métalliques solubles n'est pas aisée. Des méthodes pour identifier des systèmes catalytiques pseudo-homogènes par nanoparticules métalliques formées au cours de la catalyse ont été proposées, entre autres par R. G. Finke.⁹² Cette méthode inclut (1) des études de recyclage du catalyseur, (2) des analyses par microscopie électronique à transmission TEM, (3) des études cinétiques, ainsi que (4) les études d'empoisonnement du catalyseur.⁹² Cette méthode a déjà permis d'identifier la formation de nanoparticules catalytiquement actives dans des systèmes supposés homogènes comme par exemple, dans le cas de l'hydrogénation du benzène catalysée par $[(\eta^6-C_6H_6)(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_3(\mu_3-O)(\mu_2-H)_3][BF_4]$ en conditions biphasiques.³⁵

2.2 Synthèse et caractérisation de complexes du type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-PR}_2)]^+$

Nous avons étudié la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les diaryles et dialkylphosphines PR_2H ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$). Nous avons montré que le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ réagit avec PPh_2H et PtBu_2H pour former les complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PtBu}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**5**) respectivement, par clivage de la liaison P-H (Schéma 40).⁹³

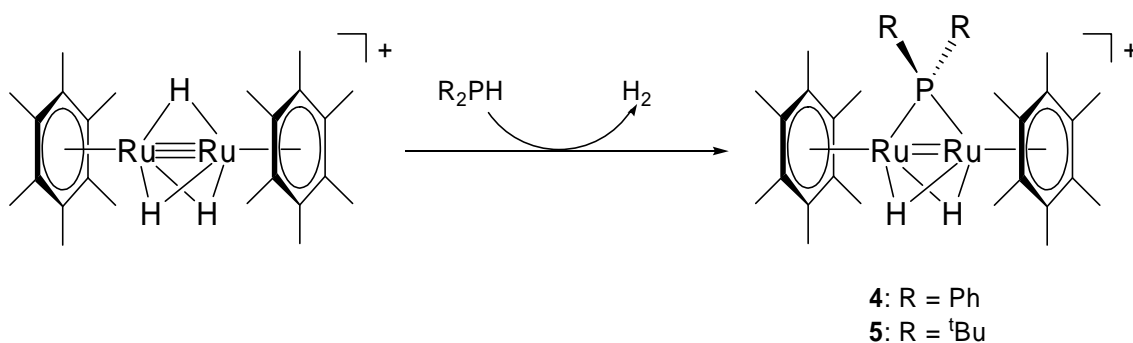


Schéma 40 : Synthèse de complexes du type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ par clivage de la liaison P-H dans PR_2H .

La réaction, effectuée dans le dichlorométhane à 50°C dans un tube de Schlenk à pression, est quantitative. Les complexes étant isolés sous forme de sels de tétrafluoroborate. La structure moléculaire des deux composés **[4]** $[\text{BF}_4]$ (Figure 16) et **[5]** $[\text{BF}_4]$ (Figure 17) a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X d'un monocrystal de **[4]** $[\text{BF}_4]$ et **[5]** $[\text{BF}_4]$ obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de **[4]** $[\text{BF}_4]$ et **[5]** $[\text{BF}_4]$ respectivement, dans l'acétone.

L'analyse par diffraction des rayons X du cation **4** révèle un squelette triangulaire Ru_2P ainsi que la coordination μ_2 du ligand phosphuro PPh_2 sur les deux atomes de ruthénium, ainsi que l'inclinaison des ligands $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ (Figure 16).

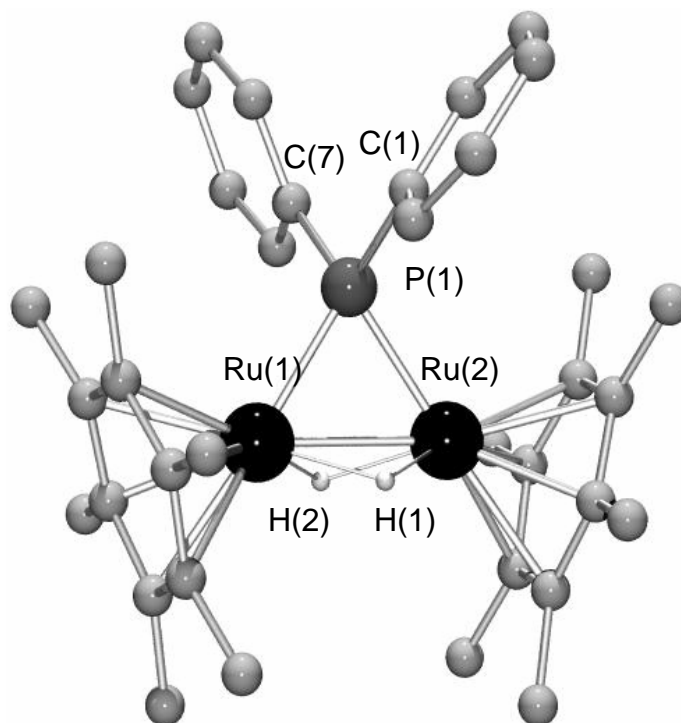


Figure 16 : Structure moléculaire du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) (les atomes d'hydrogène sont omis, exceptés les hydrures)

La distance Ru-Ru de 2.6425(4) (Å) est en accord avec une double liaison métal-métal. De façon à minimiser l'encombrement stérique généré par le pont phosphuro PPh₂ les ligands hexaméthylbenzène s'inclinent. L'angle entre les deux plans contenant les hexaméthylbenzènes est de 34.81°. En comparaison avec les complexes dithiolato (**2a-d**) où l'angle entre les deux plans contenant les ligands hexaméthylbenzène est de 37°, on peut déduire que l'encombrement stérique généré par un ligand PPh₂ est presque équivalent à celui généré par deux ligands thiolato. Cet angle important permet d'expliquer pourquoi nous n'observons pas la formation du produit contenant deux ponts phosphuro : l'approche du centre métallique par une deuxième molécule de diphénylphosphine est impossible. Certains angles de liaison et longueurs de liaison sont indiqués dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **4**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.6425(4)	P(1)-Ru(1)-Ru(2)	54.50(2)
Ru(1)-P(1)	2.2913(7)	P(1)-Ru(2)-Ru(1)	54.88(2)
Ru(2)-P(1)	2.2806(8)	Ru(1)-P(1)-Ru(2)	70.62(2)
Ru(1)-H(1)	1.75(4)	Ru(1)-H(1)-Ru(2)	100.27
Ru(2)-H(1)	1.69(4)	Ru(1)-H(2)-Ru(2)	95.67
Ru(1)-H(2)	1.80(4)	C(1)-P(1)-C(7)	106.08(13)
Ru(2)-H(2)	1.77(4)		
P(1)-C(1)	1.819(3)		
P(1)-C(7)	1.818(3)		

L'analyse par diffraction des rayons X du cation **5** révèle un squelette triangulaire Ru₂P ainsi que la coordination μ_2 du ligand phosphuro *PtBu*₂ sur les deux atomes de ruthénium, ainsi que l'inclinaison des ligands η^6 -C₆Me₆, comme dans le cas de **4** (Figure 17).

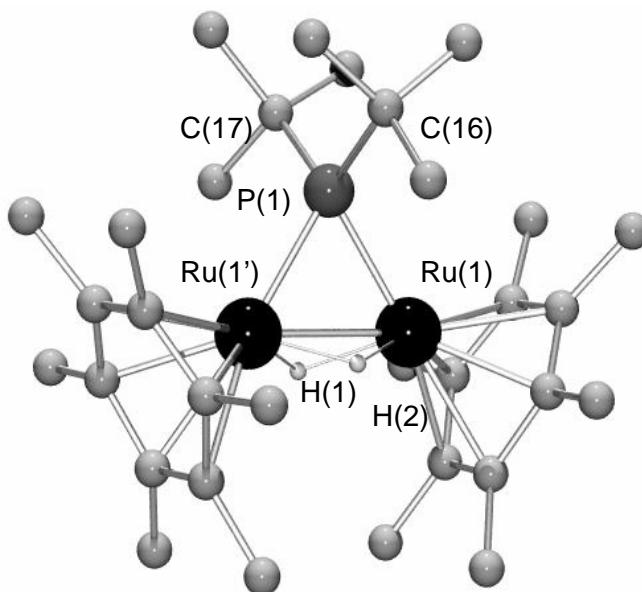


Figure 17 : Structure moléculaire du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PtBu}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**5**) (les atomes d'hydrogène sont omis, exceptés les hydrures)

Contrairement à **4**, le complexe **5** possède un plan miroir comprenant les atomes H(1), H(2), P(1), C(17). C(16). La distance Ru-Ru de 2.6425(4) (Å) est en accord avec une double liaison métal-métal. De façon à minimiser l'encombrement stérique généré par le pont phosphuro $PtBu_2$ les ligands hexaméthylbenzène s'inclinent et ici l'angle entre les deux plans contenant les hexaméthylbenzènes est de 50.80°. En comparaison avec le complexe **4** où cet angle est de 34.81°, on peut constater que l'encombrement stérique généré par un ligand $PtBu_2$ est beaucoup plus important que celui généré par le ligand PPh_2 . Certains angles de liaison et longueurs de liaison sont indiqués dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **5**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(1')	2.6400(8)	P(1)-Ru(1)-Ru(1')	55.34(3)
Ru(1)-P(1)	2.3210(18)	P(1)-Ru(1')-Ru(1)	55.34(3)
Ru(1')-P(1)	2.3210(18)	Ru(1)-P(1)-Ru(1')	69.32(6)
Ru(1)-H(1)	1.60(7)	Ru(1)-H(1)-Ru(1')	111.29
Ru(1')-H(1)	1.60(7)	Ru(1)-H(2)-Ru(1')	104.02
Ru(1)-H(2)	1.67(7)	C(13)-P(1)-C(16)	110.8(4)
Ru(1')-H(2)	1.67(7)		
P(1)-C(13)	1.901(9)		
P(1)-C(16)	1.894(9)		

Etonnement, le cation $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PPh_2)(\mu_2-H)_2]^+$ (**4**) est aussi accessible par réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et la triphénylphosphine PPh_3 par clivage d'une liaison P-C_(aryle) dans PPh_3 , à température ambiante. Le complexe $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ semble être un bon système pour le clivage de liaison P-C_(aryle), car cette réaction se produit à température ambiante et le complexe **4** est obtenu quasi-quantitativement. C'est pourquoi nous avons aussi étudié la réactivité de $[(\eta^6-(C_6Me_6)_2-$

$\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les trialkylphosphines telles que la tributylphosphine PnBu_3 et la trioctylphosphine PnOct_3 .

Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ clive les liaisons P-C_(alkyle) dans PnBu_3 et PnOct_3 , dans des conditions relativement douces (éthanol à reflux), pour donner les complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PnBu}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**6**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PnOct}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**7**) avec de bons rendements (Schéma 41).

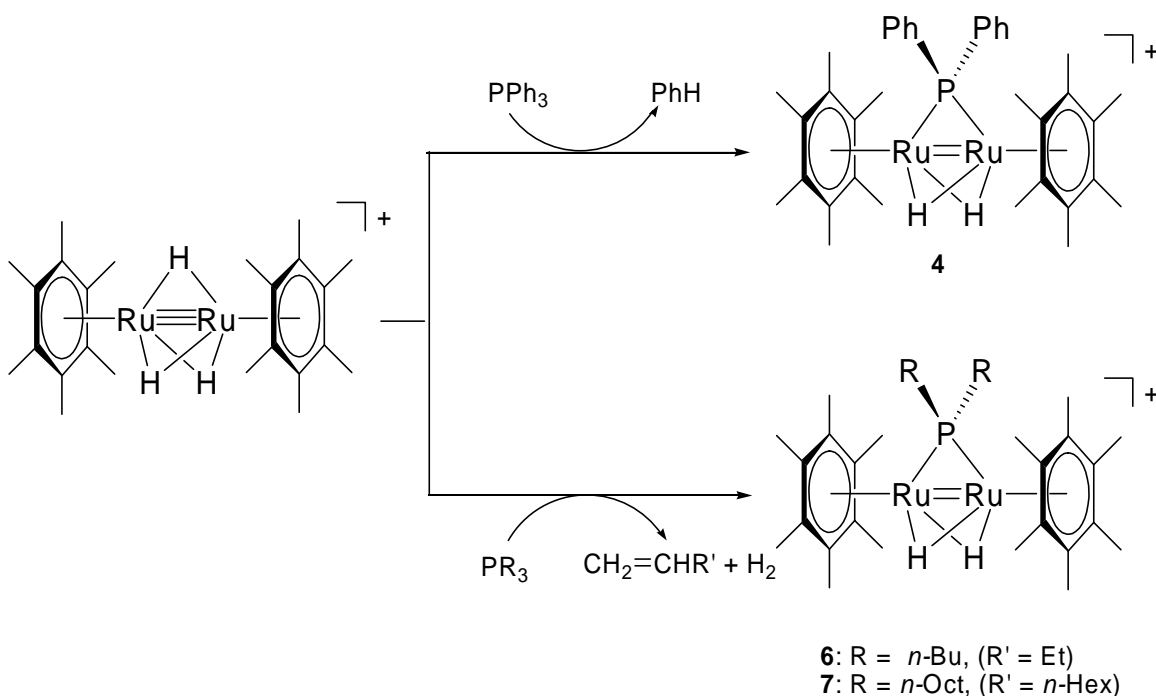


Schéma 41 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ par clivage de liaison P-C

Les complexes formés sont stables à l'air et solubles dans les solvants organiques polaires tels que le dichlorométhane, l'acétone et les alcools. Ces complexes montrent tous en RMN ^1H une constante de couplage d'environ 30 Hz entre les ligands hydrure et l'atome de phosphore, comparable à celle observée dans le complexe $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})]$.⁹⁴

Le processus d'activation de la liaison P-C dans les trialkylphosphines nécessite des températures plus élevées (éthanol à reflux) que dans le cas de triarylpshosphines mais

ne nécessite pas de pression d'hydrogène. De plus le facteur stérique joue un rôle important dans le cas des trialkylphosphines : aucune réaction n'est observée avec des phosphines encombrantes telles que $PtBu_3$ et PCy_3 . Pour comprendre le processus de l'activation P-C dans les trialkylphosphines, nous avons étudié la réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et $PnOct_3$, car dans ce cas, les sous-produits de la réaction sont liquides à température ambiante et donc plus facilement détectables que les sous produits de la réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et $PnBu_3$. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du mélange réactionnel a révélé la formation de *n*-octène comme sous-produit de la réaction de formation de **7** et non pas le *n*-octane, ce qui signifie que l'activation P-C dans les trialkylphosphines en présence du complexe $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ implique une β -H élimination sur le ligand alkyle (Schéma 41).

Pour comprendre le processus d'activation P-C dans les triarylphosphines, nous avons étudié en détail la réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et PPh_3 pour former **4**. Tout d'abord la formation de benzène au cours de la réaction a été prouvée par une analyse CPG du mélange réactionnel après réaction. De plus, le rendement de la réaction de formation de **4** peut être supérieur à 90% si la réaction est effectuée sous faible pression d'hydrogène (3 bar). Sans pression d'hydrogène, le rendement est de seulement 85%, et il est alors possible d'isoler un produit minoritaire en faible quantité, séparé de **4** par chromatographie sur gel de silice. Le complexe, isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate, se trouve être le cation $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PPh_2)(\mu_2-Ph)(\mu_2-H)]^+$ (**8**).

Des cristaux de **[8][BF₄]** utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de ce complexe dans le dichlorométhane (Figure 18). Dans le cation **8**, chaque atome de ruthénium est lié de façon η^6 à un ligand C_6Me_6 (un des ligands hexaméthylbenzène étant désordonné sur deux positions), à l'atome de phosphore pontant ainsi qu'au carbone pontant du ligand phényle. Le ligand phényle est coordonné de façon μ_2 aux deux atomes de ruthénium et le plan contenant le ligand phényle est perpendiculaire au vecteur Ru-Ru.

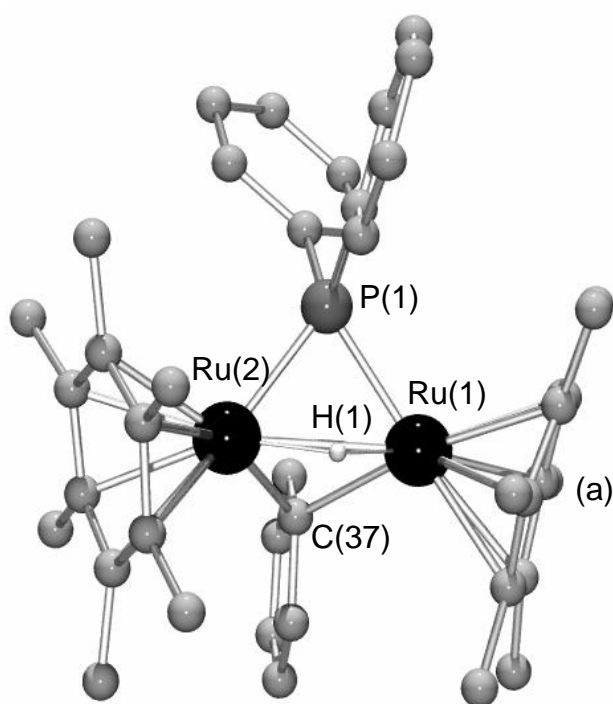


Figure 18 : Structure moléculaire du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Ph})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**8**) (les atomes d'hydrogène sont omis, excepté les hydrures ; un ligand hexaméthylbenzène est désordonné sur deux positions a et b, mais seule la position a est présentée)

La distance Ru-Ru de 2.7307(4) (Å), bien que plus longue que dans le complexe **4**, est en accord avec une double liaison métal-métal. Les ligands hexaméthylbenzène sont aussi inclinés et l'angle entre les deux plans contenant les ligands hexaméthylbenzène est compris entre 36.00° et 37.60°. Quelques longueurs et angles de liaison sont donnés dans le Tableau 7.

D'après la structure de ce complexe **8**, il est nécessaire de savoir si ce complexe est un sous-produit de la réaction ou un intermédiaire réactionnel lors la formation de **4**.

Tableau 7 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **8**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.7307(4)	P(1)-Ru(1)-Ru(2)	53.46(3)
Ru(1)-P(1)	2.2881(13)	P(1)-Ru(2)-Ru(1)	53.34(3)
Ru(2)-P(1)	2.2917(13)	Ru(1)-P(1)-Ru(2)	73.20(4)
Ru(1)-H(1)	1.47(6)	Ru(1)-H(1)-Ru(2)	126.35
Ru(2)-H(1)	1.59(6)	Ru(1)-C(37)-Ru(2)	74.71(14)

Nous avons tout d'abord effectué un suivi RMN ^1H de la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PPh_3 dans l'acétone $[\text{D}_6]$ (Figure 19). Au début de la réaction seul le signal hydrure (singulet) du complexe de départ $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ centré à -15.89 ppm est détecté.

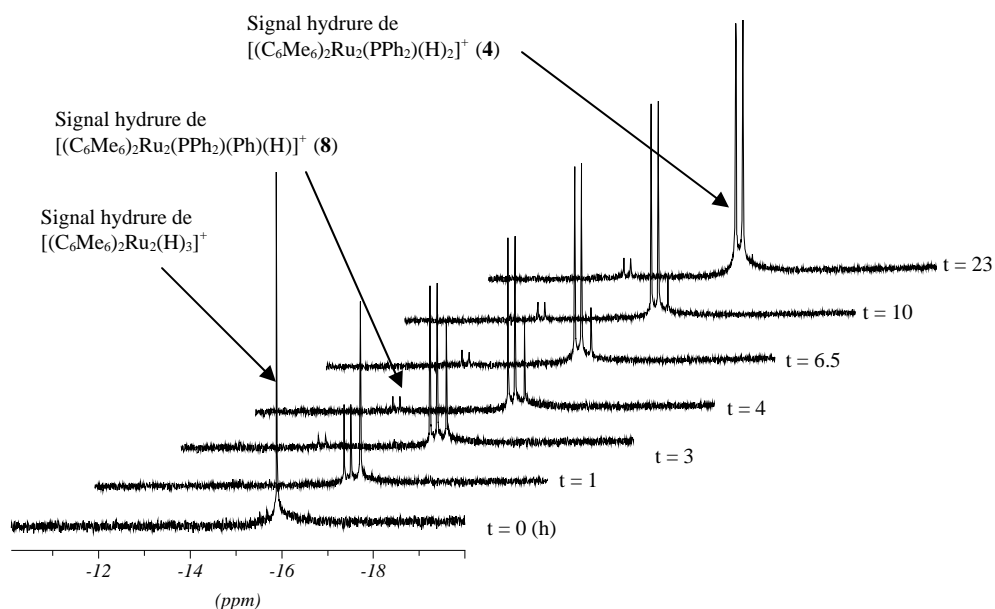


Figure 19 : Suivi RMN ^1H de la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et la triphénylphosphine dans la région des ligands hydrure dans l'acétone $[\text{D}_6]$

Après trois heures de réaction, ce singulet centré à -15.89 ppm a fortement diminué, pendant que deux doublets apparaissent à -13.12 et -16.60 ppm, qui peuvent être attribués aux signaux hydrure de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Ph})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**8**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})]^+$ (**4**), respectivement (Figure 19). Les signaux des ligands hexaméthylbenzène montrent la même tendance (Figure 20).

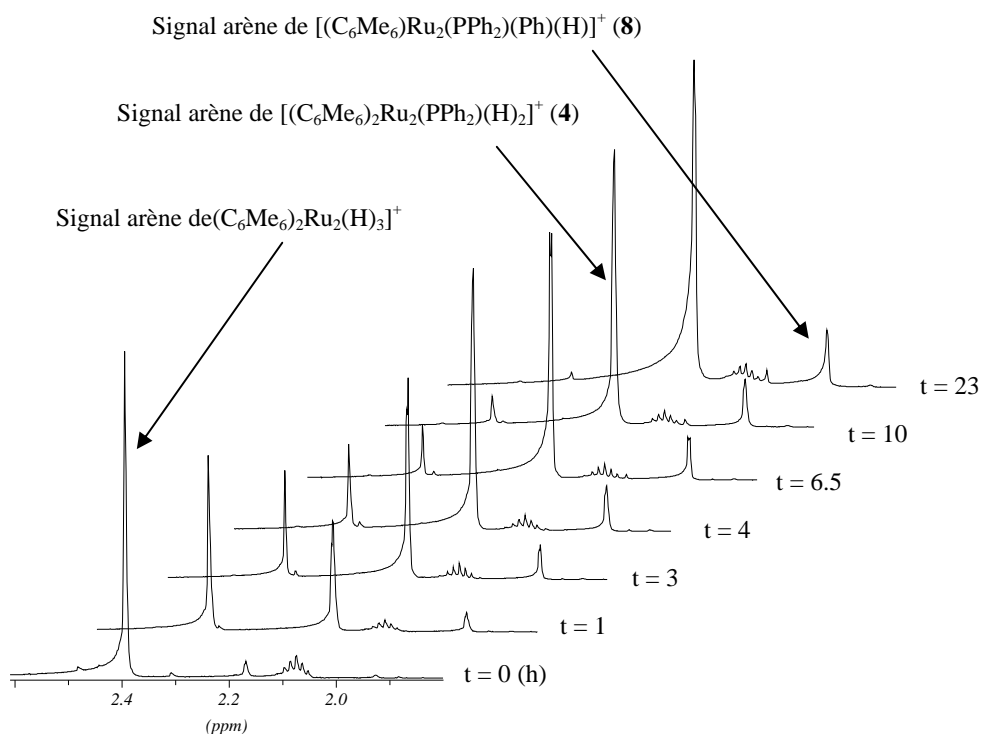


Figure 20 : Suivi RMN ^1H de la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et la triphénylphosphine dans la région des ligands hexaméthylbenzène dans l'acétone $[\text{D}_6]$

En comparant les intégrales des signaux des ligands hexaméthylbenzène des trois complexes durant la période de t = 3 h à t = 23 h, il est clair que la disparition du complexe de départ $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ est compensée par la formation des deux complexes **8** et **4**. Par contre, pendant que le signal des ligands hexaméthylbenzène de **4** augmente proportionnellement à la décroissance du signal hexaméthylbenzène du

complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, le signal hexaméthylbenzène du complexe **8** reste presque constant (Figure 20).

De plus, nous avons aussi étudié la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Ph})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**8**) et l'hydrogène H_2 : il s'est avéré que le complexe **8** réagit avec l'hydrogène, à température ambiante dans le dichlorométhane, pour donner quantitativement **4** après quatre jours. De plus, le complexe **8** n'est plus détecté lors de la réaction entre $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PPh_3 si la réaction est effectuée sous pression d'hydrogène (3 bar) pendant 5 jours. Ces résultats confirment fortement l'hypothèse que **8** est un intermédiaire réactionnel lors de la réaction entre $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PPh_3 .

Dans le cas de phosphines mixtes aryle/alkyle telle que la diméthylphénylphosphine PMe_2Ph , la liaison P-C du substituant aryle est clivée préférentiellement : donc, la diméthylphénylphosphine réagit avec $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ pour donner le dérivé diméthylphosphuro $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**9**). Cette observation est en accord avec les observations de Carty *et al.* qui ont mentionné que les clivages P-C suivent l'ordre $\text{P-C(sp)} > \text{P-C(sp}^2) > \text{P-C(sp}^3)$.⁹⁵ La réaction de formation de **9** nécessite aussi une pression d'hydrogène pour obtenir un rendement plus élevé (Schéma 42).

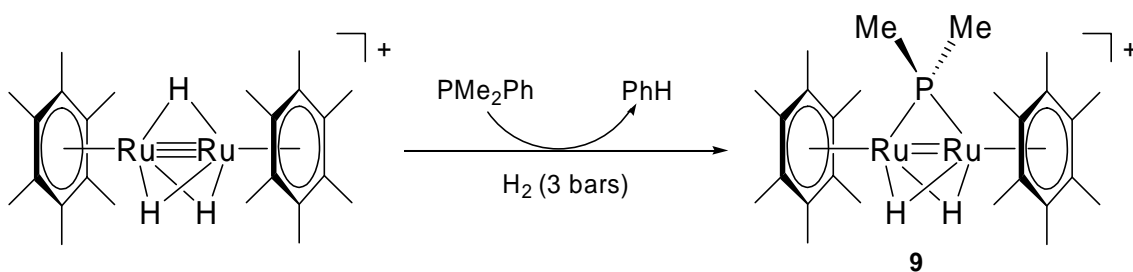


Schéma 42 : Réactivité de $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines tertiaires mixtes

Le rendement de la synthèse du complexe **9** est beaucoup plus faible que dans le cas de la formation de **4**, 30% et quantitatif respectivement, car dans ce cas, d'autres produits qui n'ont pas été isolés, sont formés, comme le complexe contenant deux ponts diméthylphosphuro $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PMe}_2)_2(\mu_2\text{-H})]^+$ détecté par analyse par

spectrométrie de masse du mélange réactionnel. Si la réaction de $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ avec PMe_2Ph est effectuée dans le dichlorométhane à $55^\circ C$ dans un tube de Schlenk à pression sans atmosphère d'hydrogène, le complexe intermédiaire attendu $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PMe_2)(\mu_2-Ph)(\mu_2-H)]^+$ (**10**) contenant un pont phényle, est aussi formé. Les complexes $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)(\mu_2-PMe_2)]^+$ (**9**) et $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)(\mu_2-PMe_2)(\mu_2-Ph)]^+$ (**10**) peuvent être séparés par chromatographie sur plaque préparative de gel de silice. Mais le complexe **10**, isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate est toujours contaminé par **9**][BF_4] ($\sim 20\%$).

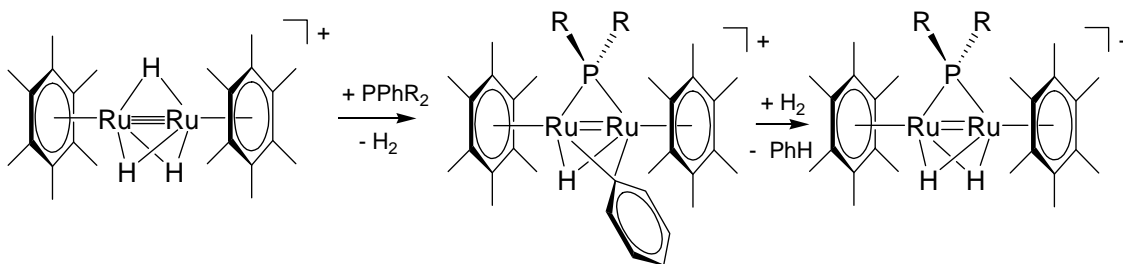


Schéma 43 : Hypothèse mécanistique de la réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et $PPhR_2$

Ce complexe **10** réagit avec l'hydrogène beaucoup plus vite que le complexe **8**, car si la réaction entre $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et la diméthylphénylphosphine est effectuée sous pression d'hydrogène, aucune trace de **10** n'est détectée après 20 heures de réaction, contre 5 jours dans le cas de la réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et PPh_3 . Cela confirme vraiment le fait que ces complexes contenant un ligand phényle en pont sont bien des intermédiaires réactionnels lors de la réaction entre $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ et PR_2Ph ($R = Ph$ ou Me) (Schéma 43).

2.3 Etudes du potentiel catalytique de ces composés

Les complexes du type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-PR}_2)][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **4** ; $\text{R} = t\text{Bu}$, **5** ; $\text{R} = n\text{Bu}$, **6** ; $\text{R} = \text{Me}$, **9**) ont été testés pour la réaction d'hydrogénation catalytique du cyclohexène en cyclohexane (Schéma 44) et ont tous montré une activité plus ou moins grande pour cette réaction catalytique.⁹⁶

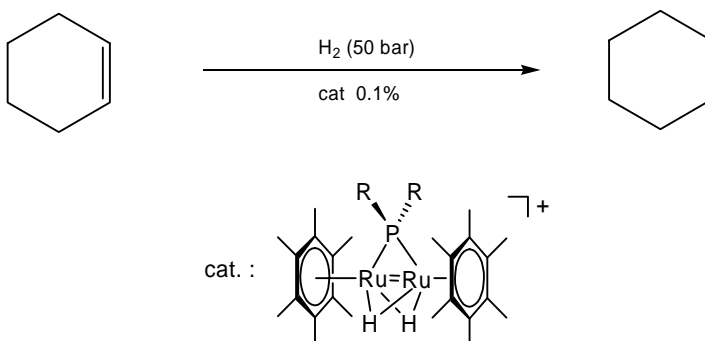


Schéma 44 : Hydrogénation catalytique du cyclohexène en cyclohexane

Pour cette réaction catalytique d'hydrogénation, nous avons utilisé un rapport substrat/catalyseur (S/C) de 1000/1 dans l'éthanol, sous une pression d'hydrogène de 50 bars. L'activité catalytique des composés **[4][BF₄]** ($\text{R} = \text{Ph}$), **[5][BF₄]** ($\text{R} = t\text{Bu}$), **[6][BF₄]** ($\text{R} = n\text{Bu}$) et **[9][BF₄]** ($\text{R} = \text{Me}$) est résumée dans le Tableau 8.

D'après les données du Tableau 8, le dérivé phényle est le plus actif des catalyseurs de la série. La faible activité du dérivé tertio-butyle peut être expliquée par l'encombrement stérique important généré par les substituants tertio-butyle du pont phosphore, qui force les arènes à s'incliner, gênant ainsi l'approche du substrat du cœur « Ru-H ». Mais ce n'est pas le seul facteur influençant l'activité des composés, car le dérivé méthyle **[9][BF₄]**, qui possède les substituants les moins encombrants sur l'atome de phosphore, montre la plus faible activité catalytique.

Tableau 8 : Activité catalytique pour l'hydrogénation du cyclohexène^[a]

Entrée	Catalyseur	Temps [h]	Rendement ^[d] [%]	TON ^[b]	TOF ^[c] [h ⁻¹]
1	[4][BF ₄]	24	95	950	40
2	[9][BF ₄]	24	2	20	0.8
3	[6][BF ₄]	24	45	450	19
4	[5][BF ₄]	24	5	50	2

[a] Conditions: catalyseur/cyclohexane 1:1000, 50 bar, 40°C. [b] TON (productivité catalytique) = mole (cyclohexane) par mole de catalyseur. [c] TOF (activité catalytique) = mole (cyclohexane) par mole de catalyseur par heure. [d] rendement déterminé par analyse CPG.

Dans tous les cas, le catalyseur est récupéré intact, d'après les analyses par spectrométrie de masse et par RMN ¹H, à plus de 90% après une réaction catalytique. Influencés par une des « règles de Halpern » : « Si on peut l'isoler, ce n'est sûrement pas le catalyseur », nous avons décidé d'étudier les aspects mécanistiques de la réaction catalytique d'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane dans ces conditions : 50 bar de H₂, 40°C, EtOH, catalysé par [4][BF₄] par la méthode de Finke.^{34,92} Nous avons donc étudié la reproductibilité et le recyclage du catalyseur, les analyses TEM de la solution catalytique, la cinétique de la réaction et les réactions d'empoisonnement du catalyseur avec du mercure Hg(0) ou des ligands fortement coordinants tels que la 1,10-phénantroline,³⁵ et la triphénylphosphine.⁹⁷

Études du recyclage du catalyseur et reproductibilité : [4][BF₄] pur est utilisé pour hydrogéner le cyclohexène à 50 bar d'hydrogène à 40°C dans l'éthanol. Le seul produit organométallique récupéré après le réaction catalytique est le complexe [4][BF₄] intact (à plus de 90%), par analyses RMN ¹H et spectrométrie de masse (MS). Aucun film

métallique ou particules métalliques ne peuvent être observés sur les parois de la cuve en verre, dans la solution ou sur l'agitateur magnétique. Il a été montré que l'activité catalytique de **[4][BF₄]** décroît légèrement d'une réaction catalytique à l'autre (Tableau 9). Après une réaction catalytique, le complexe est récupéré intact par analyses RMN ¹H et MS du complexe, mais après une deuxième réaction catalytique, une nouvelle espèce diruthénium peut être détectée en plus de **[4][BF₄]** par analyse MS de la solution catalytique (MS, ESI m/z = 749, **[4][BF₄]** montrant un pic à m/z = 715 [M+H]⁺). Après une troisième réaction catalytique, ce nouveau produit peut être détecté par spectroscopie RMN ¹H (200MHz, [D₆]acétone, 25°C) : δ = 7.70-7.50 (m, CH des phényles), 7.0-6.8 (m, CH des phényles), 2.19 (s, C₆(CH₃)₆), -12.10 (d, ²J_(H,P) = 39 Hz, hydrure). Ce complexe semble avoir les mêmes caractéristiques structurales que **4**, mais ce produit n'a pu être caractérisé.

Tableau 9 : Recyclage du catalyseur et tests de reproductibilité^[a]

Tour	Catalyseur	Substrat/catalyseur	TON ^[b]	TOF [h ⁻¹]
1	[4][BF₄]	2000/1	1400	58
2	Residu du tour 1		1240	51
3	Residu du tour 2		1140	47

[a] Conditions: 50 bar, 40°C, 24 h. [b] TON est déterminé par analyse CPG.

Etudes par microscopie électronique à transmission (TEM) : La microscopie électronique à transmission (TEM) représente un outil puissant pour la détection et l'étude de nanoparticules potentiellement formées lors d'un processus catalytique.^{92,98} Mais cette méthode n'est malheureusement pas adaptée à tous les systèmes, car il a été montré par Manners et *al.* que le bombardement électronique lui-même pouvait induire la formation de nanoparticules dans l'échantillon à analyser.⁹⁹ Il faut donc dans un premier

temps vérifier si l'échantillon à analyser supporte les conditions de l'analyse TEM, en bombardant une solution du complexe $[4][BF_4]$ fraîchement préparée. Un test préliminaire a été effectué par le Prof. R. G. Finke (Colorado State University) (Figure 21).

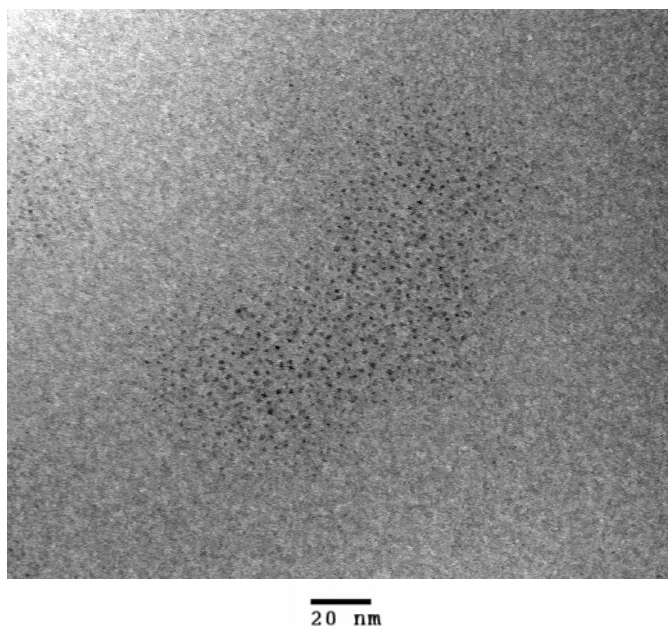


Figure 21 : Micrographe résultant du bombardement électronique (100 kV) sur une solution éthanolique de $[4][BF_4]$ fraîchement préparée

Cette expérience préliminaire montre que le bombardement électronique lui-même induit la formation de nanoparticules à partir de $[4][BF_4]$. Aucune conclusion ne pourra être obtenue par cette méthode quant à la vraie nature du catalyseur dans la réaction catalytique d'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane par $[4][BF_4]$.

Etudes cinétiques : La courbe cinétique (conversion du cyclohexène en fonction du temps) de l'hydrogénation catalytique du cyclohexène en cyclohexane avec $[4][BF_4]$ est représentée en Figure 22. Cette courbe a été effectuée en plusieurs réactions indépendantes et isolées (chaque point ayant été confirmé par au moins deux conversions identiques), conduites durant l'intervalle de temps désiré.

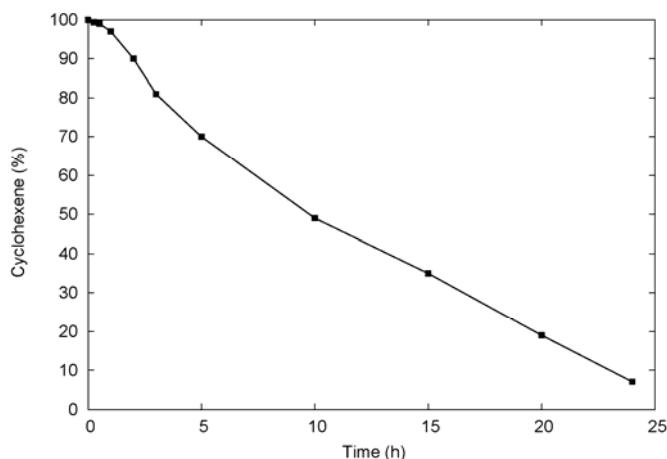


Figure 22: Courbe cinétique de l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane avec $[4][BF_4]^{[a]}$
[a] Conditions: catalyseur/substrat 1:1000, 50 bar, 40°C (préchauffé à 40°C pendant 2 heures avant pressurisation).
La réaction est arrêtée au temps désiré et le rendement est déterminé par analyse CPG.

Comme aucune période d'induction ne peut être observée sur la courbe cyclohexène (%) en fonction du temps (après 15 minutes de réaction, du cyclohexane peut être détecté par analyse CPG de la solution catalytique), cela implique que le catalyseur ne subit aucune transformation (notamment sa décomposition en nanoparticules) et est probablement le vrai catalyseur, au moins dans ces conditions. Ceci est vraiment différent du cas de l'hydrogénation du benzène par le précurseur trinuécléaire $[(\eta^6-C_6H_6)(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_3(\mu_3-O)(\mu_2-H)_3]^+$. Dans le cas du précurseur trinuécléaire, la courbe cinétique montrait une allure sigmoïdale avec une période d'induction de plus d'une heure, période pendant laquelle des nanoparticules de Ru(0) étaient formées dans les conditions réductrices utilisées.³⁵

La détermination de l'ordre du catalyseur dans la loi de vitesse de la réaction catalytique du cyclohexène en cyclohexane est aussi une expérience primordiale quant à la vraie nature du catalyseur. Il est communément admis que dans le cas d'une catalyse homogène moléculaire, l'ordre de la concentration du catalyseur est de 1 : si la concentration de catalyseur est doublée, la vitesse de conversion du substrat le sera aussi par rapport à la vitesse initiale. Pour déterminer l'ordre du catalyseur dans la loi de

vitesse de la réaction, nous avons réalisé trois courbes cinétiques différentes avec trois concentrations différentes de catalyseur comme l'avait fait Doi *et al.* pour déterminer la loi de vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysé par un agrégat tétranucléaire $[(CO)_{12}Ru_4(\mu_3-H)_4]$.¹⁰⁰ Les courbes obtenues sont représentées dans la Figure 23. Ici un large excès de cyclohexène (catalyseur/substrat = 1/10000) est utilisé et la conversion du cyclohexène est faible (moins de 15%) pour que la concentration de cyclohexène puisse être considérée comme constante au cours de la réaction.

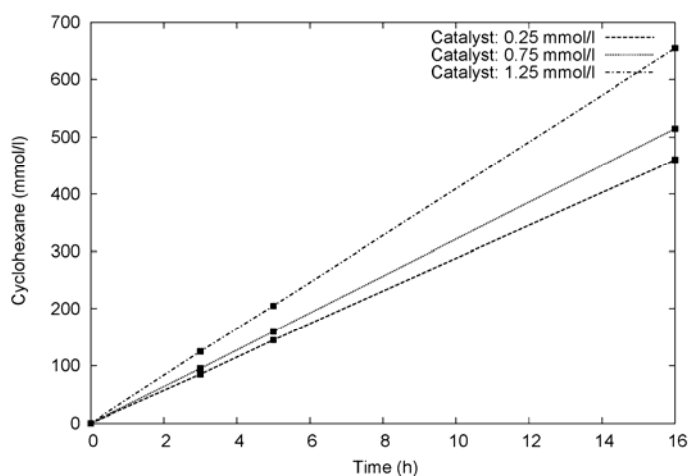


Figure 23 : Cinétique de l'hydrogénation du cyclohexène avec différentes concentrations de $[4][BF_4]$.^[a]

[a] Conditions: cyclohexène (0.1 mol, 10 mL), 50 bar, 40°C (préchauffée à 40°C pendant 2 heures). $[4][BF_4]$ (4 mg, 12 mg or 20 mg) est dissous dans l'éthanol (10 mL). La réaction est stoppée après le temps de réaction désiré et la conversion de cyclohexène est déterminée par analyse CPG.

Comme précédemment, chaque point a été déterminé par plusieurs réactions indépendantes et isolées (chaque point ayant été confirmé par au moins deux expériences), conduites durant l'intervalle de temps désiré. Comme précédemment, l'allure des courbes cinétiques peut être assimilée à des droites, la pente de chacune des droites étant alors la vitesse de formation du cyclohexane en $mol.L^{-1}.h^{-1}$. La courbe représentant la vitesse de formation du cyclohexane en fonction de la concentration du catalyseur, c'est-à-dire $V_{(formation\ du\ cyclohexane)} = f [catalyseur]$, est reporté dans la Figure 24.

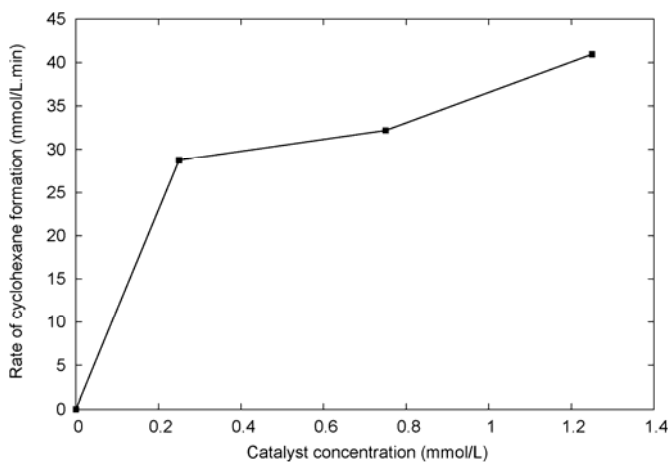


Figure 24 : Vitesse de formation du cyclohexane en fonction de la concentration du catalyseur [4][BF₄].

Etonnamment, l'allure de la courbe $V_{(\text{formation du cyclohexane})} = f[\text{catalyseur}]$ n'est pas une droite, ce qui signifie que l'hydrogénation du cyclohexène n'est pas du premier ordre vis-à-vis de la concentration du catalyseur, comme nous l'attendions.

Une explication possible pour l'observation de cette déviation par rapport à une cinétique de premier ordre peut être qu'il existe un phénomène qui limite la vitesse de réaction. Comme la solubilité de l'hydrogène dans l'éthanol est limitée (0.378 g/L à 18°C, 50 bar),¹⁰¹ le facteur limitant de la réaction peut être le transport de masse de l'hydrogène dans la solution catalytique. En accord avec cette hypothèse, nous avons observé une forte dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la vitesse d'agitation. En effet, dans les mêmes conditions standard (40°C, 50 bar, 16h), la conversion de cyclohexane de 10% obtenue avec une concentration de [4][BF₄] de 0.75 mmol/L et une vitesse d'agitation usuelle de 500 tr/min, peut être augmentée jusqu'à 13% avec une vitesse d'agitation de ~1000 tr/min, et diminuée à 3% pour 0 tr/min.

Nous avons alors effectué ces tests dans d'autres solvants tels que le tétrahydrofurane, le dichlorométhane, l'acétone, le méthanol, l'éthanol et l'*iso*-propanol, mais la même tendance a été observée. Par contre, les alcools se sont avérés meilleurs que les autres solvants pour cette réaction, les conversions augmentant un peu suivant l'ordre méthanol < éthanol < *iso*-propanol.

Tests d'empoisonnement catalytique : Pour exclure la catalyse par espèces métalliques telles que les nanoparticules de Ru(0) formées à partir du précurseur moléculaire dans les conditions catalytiques, nous avons étudié la réaction catalytique de [4][BF₄] en présence de mercure métallique ainsi que de 1,10-phénantroline et de triphénylphosphine. Le mercure métallique est connu pour désactiver le ruthénium métallique en l'amalgamant alors que les ligands fortement coordinants tels que la triphénylphosphine et la 1,10-phénantroline désactivent le ruthénium métallique par complexation.^{34,92}

Tableau 10 : Tests d'empoisonnement catalytique.^[a]

Catalyseur	Poison	Poison/catalyseur	Rendement ^[b] (%)	Perte d'activité ^[c] (%)
[4][BF ₄]	Mercure(0)	400/1	30	65
[4][BF ₄]	Triphénylphosphine	2/1	63	32
[4][BF ₄]	1,10-Phénantroline	2/1	78	17

[a] Conditions: catalyseur/cyclohexène 1:1000, 50 bar, 40°C, 24h. [b] le rendement est déterminé par analyse CPG. [c] Comparé à l'activité de [4][BF₄] dans le Tableau 1 (entrée 1).

Les expériences d'empoisonnement au mercure (0) ont été effectuées en ajoutant, au début de la réaction, approximativement 400 équivalents de mercure (par rapport au catalyseur) à la solution contenant le catalyseur et le substrat, puis la réaction catalytique est effectuée dans les conditions usuelles, le mercure étant présent tout au long de la

réaction ; le taux de cyclohexane formé est déterminé après 24 heures de réaction. La même procédure est utilisée pour effectuer les tests d'empoisonnement avec des ligands fortement coordinants, mais dans ce cas seulement deux équivalents de triphénylphosphine ou de 1,10-phénantroline sont ajoutés à la solution. Les résultats sont résumés dans le Tableau 10. De plus, une étude cinétique de la réaction catalytique en présence de Hg (0) pendant les trois premières heures de réaction a été effectuée pour comparer les taux de conversion du cyclohexène en présence ou en absence de mercure (0) (Figure 25).

Dans le cas de l'empoisonnement par les ligands fortement coordinants, si un ajout de moins d'un équivalent (par rapport au nombre d'atomes métalliques du catalyseur) inhibe totalement l'activité catalytique d'un complexe, un mécanisme hétérogène est fort probable. En effet, si l'on assimile une nanoparticule à une sphère, seulement une fraction des atomes métalliques constituant cette sphère se trouve à la surface, comme par exemple, dans le cas d'une nanoparticule d'iridium (0) de 2 nm de diamètre qui porte environ 50% des atomes d'iridium sur sa surface.^{92,102} C'est pourquoi, sachant qu'une faible proportion du catalyseur se décompose pour former des nanoparticules, un défaut de ligand suffit pour neutraliser tous les sites actifs sur la surface de la nanoparticule. Dans le cas de **4**, l'addition d'un équivalent de triphénylphosphine ou de 1,10-phénantroline par atome de ruthénium (2 équivalents par rapport au complexe **4**) n'affecte pas significativement l'activité catalytique de **4**, car la perte d'activité est de 32% dans le cas de la triphénylphosphine et 17% dans le cas de la 1,10-phénantroline (Tableau 10). Cette perte d'activité peut être expliquée par la compétition entre une molécule de poison et de substrat dans les interactions avec le complexe **4**.

Dans le cas de l'empoisonnement catalytique au mercure (0), l'addition de 200 équivalents de Hg (0) par atome de ruthénium n'inhibe pas totalement l'activité catalytique du complexe **4**. La perte d'activité de 65% peut être due en partie à l'adsorption du cation **4** à la surface du mercure.

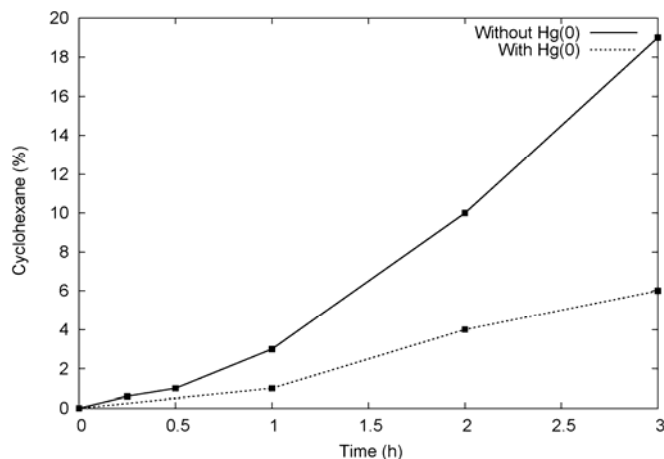


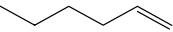
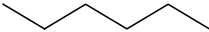
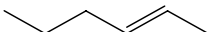
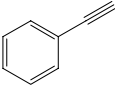
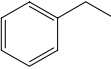
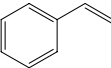
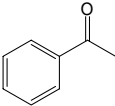
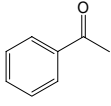


Figure 25 : Courbe cinétique en présence ou absence de Hg(0).

Les courbes cinétiques en présence ou en absence de Hg (0) (200 équivalents) montrent que la vitesse de la réaction ne diminue pas immédiatement par addition de mercure mais diminue doucement au fil du temps (Figure 25).

Potentiel de [4][BF₄] pour l'hydrogénation catalytique : Le cation **4**, stable en présence d'eau, a été utilisé comme catalyseur pour l'hydrogénation catalytique de substrats insaturés (oléfines, alcynes, cétones, arènes), dans l'éthanol à 40°C ou 60°C sous atmosphère d'hydrogène (50 bar). Les résultats, résumés dans le Tableau 11, montrent que les fonctions C=C sont facilement hydrogénées, alors que des conditions plus dures sont nécessaires pour hydrogéner les fonctions C≡C. Par contre, les fonctions C=O et les systèmes aromatiques ne sont pas convertis.

Tableau 11 : Hydrogénation catalytique de différentes fonctions par **[4]**[BF₄]

Substrat	Temps [h]	T [°C]	Substrat/catalyseur	Produits	TON	TOF [h ⁻¹]
	24	40	1000/1		950 ^[a]	40
	24	40	2000/1	 	1660 ^[b] 340 ^[b]	69 14
	24	60	1000/1	 	100 ^[a] 240 ^[a]	4 10
	24	60	1000/1		0 ^[a]	0

[a] TON déterminé par analyse CPG, [b] TON déterminé par analyse RMN ¹H.

Le catalyseur montre une activité modeste pour l'hydrogénation catalytique des oléfines, comparé à des catalyseurs très efficaces comme Ru(PPh₃)₃Cl₂⁸⁴ ou Rh(PPh₃)₃Cl (Catalyseur de Wilkinson).^{Error! Bookmark not defined.} En règle générale, l'activité catalytique de catalyseurs homogènes diminue selon la série RHC=CH₂ > cyclohexène > R₂C=CH₂ > RHC=CHR > R₂C=CHR > R₂C=CR₂ avec l'augmentation des substituants sur la double liaison.¹⁰³ Pour cette raison, **4** est légèrement plus actif pour l'hydrogénation de l'hex-1-ène (TOF = 69 h⁻¹) que pour le cyclohexène (TOF = 58 h⁻¹, Tableau 11) dans les mêmes conditions expérimentales. Dans les cas de l'hydrogénation de l'hex-1-ène, l'hex-2-ène est aussi formé en faible quantité ; par contre le rapport *E/Z* n'a pas été déterminé.

Le cation **4** est moins actif pour l'hydrogénation des liaisons triples : plus de 60% du phénylacétylène est récupéré inchangé, même si la réaction catalytique est effectuée à 60°C au lieu de 40°C. De plus, la sélectivité de **4** est modeste car de l'éthylbenzène (10%) est aussi formé en plus du styrène, qui est le produit d'hydrogénation majeur (24%).

Lors de l'hydrogénation catalytique du phénylacétylène, $[4][BF_4]$ n'est pas récupéré intact, comme c'était le cas lors de l'hydrogénation des substrats oléfiniques. Une analyse par spectrométrie de masse de la solution catalytique nous a montré que le catalyseur de départ **4** ($m/z = 713$) n'est plus présent dans la solution, mais qu'un nouveau complexe ($m/z = 816$, $[4 + PhC\equiv CH]^+$) montrant les signaux isotopiques caractéristiques d'un complexe dinucléaire de ruthénium a été formé, parmi d'autres produits organométalliques. Ce nouveau complexe peut être un intermédiaire dans cette réaction catalytique.

Réaction entre $[4][BF_4]$ et le phénylacétylène : Pour isoler ce complexe avec un rendement raisonnable, nous avons effectué la réaction entre $[4][BF_4]$ et le phénylacétylène dans l'éthanol à 60°C sans pression d'hydrogène. Après purification par chromatographie sur couche mince de gel de silice, un nouveau produit brun-vert pur $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PPh_2)(\mu_2-\eta^1:\eta^2-CHCHPh)(\mu_2-H)]^+$ (**11**) a été isolé avec un rendement de 30% et caractérisé (Schéma 45).

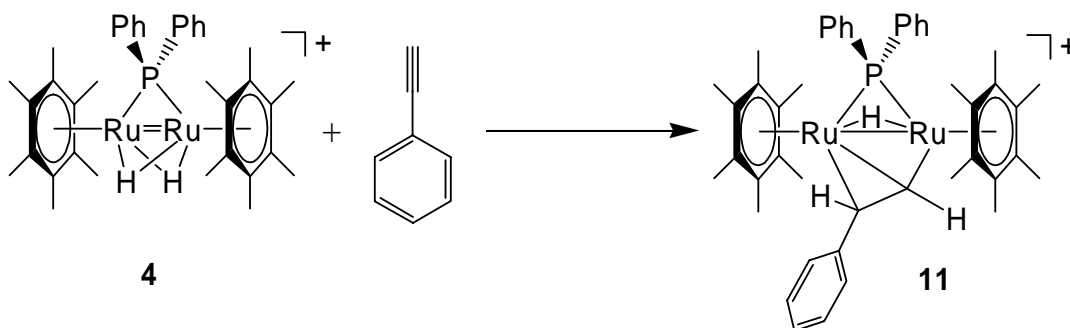


Schéma 45 : Synthèse du complexe $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PPh_2)(\mu_2-\eta^1:\eta^2-CHCHPh)(\mu_2-H)]^+$ (**11**)

La formation du ligand styrényle peut s'expliquer par l'insertion de la liaison $C\equiv C$ du phénylacétylène dans une des deux unités Ru-H-Ru. Le complexe **11** peut être représenté des deux manières suivantes (Figure 26).

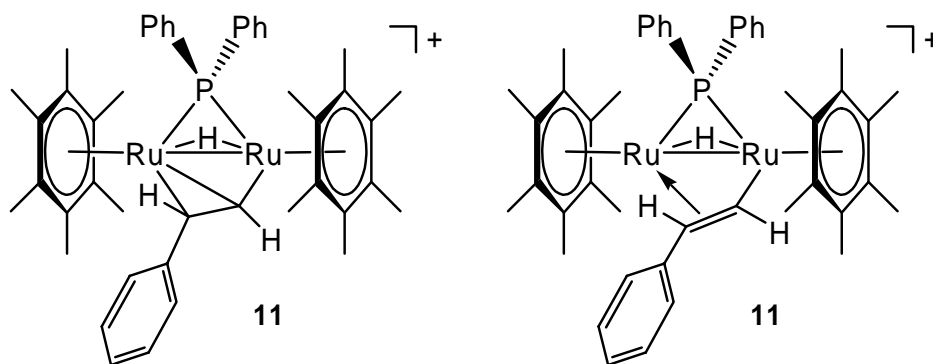


Figure 26 : Représentations possibles du complexe **11**.

Des cristaux bruns de $[11][BF_4]$, utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de $[11][BF_4]$ dans l'acétone. Cette analyse nous a montré la formation d'un ligand styrényle en pont coordonné aux deux atomes de ruthénium de façon $\mu_2-\eta^1:\eta^2$, chaque atome de ruthénium étant coordonné de manière η^6 à un ligand hexaméthylbenzène. La structure moléculaire de **11** est montrée Figure 27.

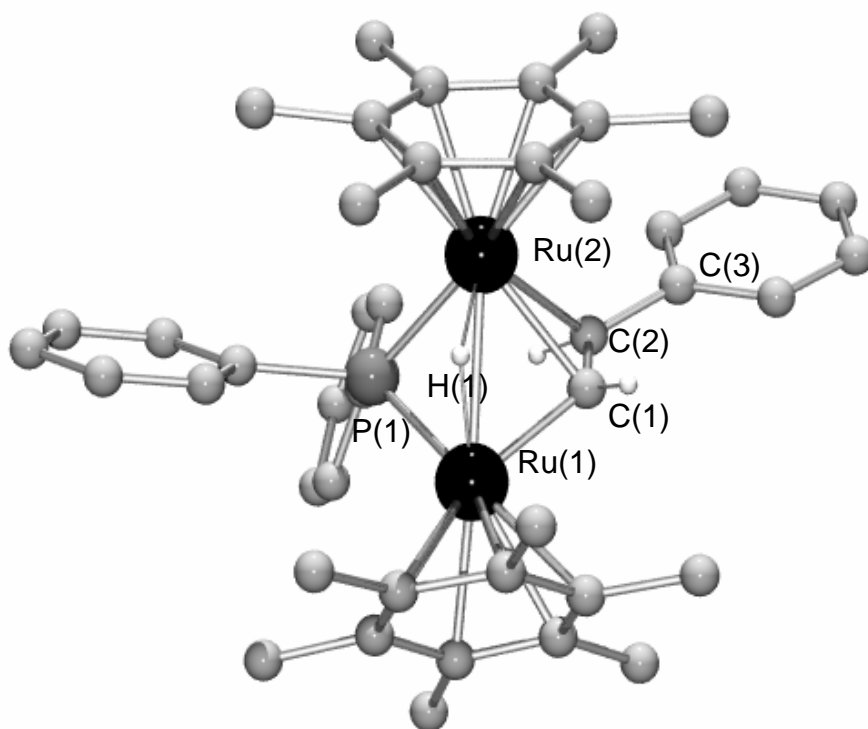


Figure 27 : Structure moléculaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-CHCHPh})(\mu_2\text{-H})]^+$ (II), les atomes d'hydrogène des arènes sont omis pour la clareté

La distance Ru-Ru [2.7923(6) Å] est de l'ordre d'une liaison simple. Par contre elle est légèrement plus courte que celles observées dans les complexes analogues $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CHCHPh})(\text{dppm})_2][\text{BF}_4]^{104}$ et $[\{(\text{C}_5\text{H}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2\}\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\text{CHCHPh})][\text{BF}_4]^{105}$. La présence des ligands PPh_2 et styrényle en pont oblige les ligands hexaméthylbenzène à s'incliner. Les deux ligands C_6Me_6 ne sont pas parallèles, l'angle entre les deux plans contenant les ligands C_6Me_6 est de $48.00(14)^\circ$. Les atomes d'hydrogène de la double liaison C=C du ligand styrényle sont en configuration *trans* l'un par rapport à l'autre. Quelques longueurs de liaison et angles de liaisons sont résumés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Longueurs de liaisons (Å) et angles de liaisons (°) choisis de **11**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.7923(6)	Ru(1)-P(1)-Ru(2)	74.61(3)
Ru(1)-P(1)	2.2900(9)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	82.97(16)
Ru(2)-P(1)	2.3171(11)	Ru(1)-C(1)-C(2)	128.7(3)
Ru(1)-C(1)	2.032(4)	C(1)-C(2)-C(3)	126.1(3)
Ru(2)-C(1)	2.180(4)		
Ru(2)-C(2)	2.387(4)		
C(1)-C(2)	1.374(6)		

Hypothèse mécanistique : Pour prouver que le complexe **11**, formé au cours du processus catalytique d'hydrogénation du phénylacétylène catalysé par le complexe **4**, est réellement un intermédiaire catalytique, nous avons fait réagir le complexe isolé **[11][BF₄]** avec de l'hydrogène dans les conditions catalytiques (50 bar, 60°C, 24h) (Schéma 46). Après 24 heures de réaction, la formation de styrène et de phénylacétylène a pu être détecté par analyse CPG de la solution ainsi que la formation du complexe **[4][BF₄]** par analyse RMN ¹H avec un rendement de 10%, le produit majoritaire demeurant **[11][BF₄]**. D'autres espèces organométalliques sont aussi formées mais elles n'ont pas été identifiées.

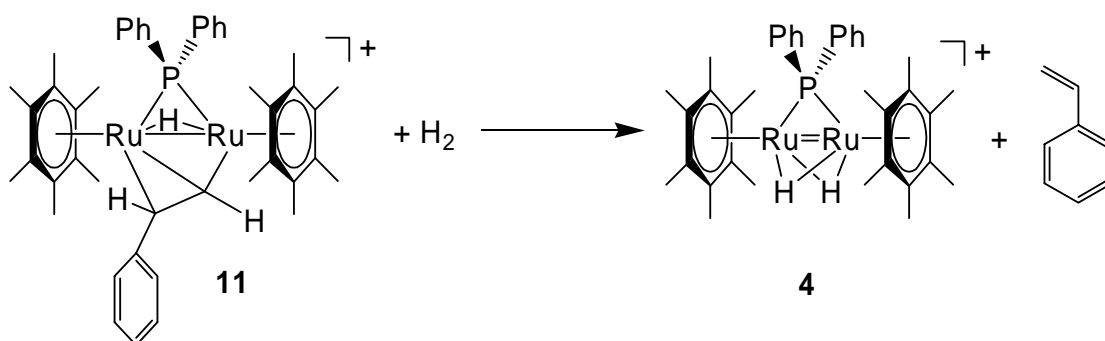


Schéma 46 : Réaction entre **[11]**[BF₄] et l'hydrogène.

Un des produits non identifiés formé au cours de la réaction de **[11]**[BF₄] avec l'hydrogène montre une résonance hydrure à $\delta = -13.97$ ppm (d, $^2J_{(H,P)} = 37$ Hz) dans le spectre RMN ¹H du mélange réactionnel. Ce produit est aussi présent en faible quantité dans la solution catalytique résultante de l'hydrogénation catalytique du phénylacétylène catalysé par **[4]**[BF₄]. En effet, une analyse RMN ¹H de la solution catalytique montre le même signal hydrure centré à $\delta = -13.97$ ppm ainsi que le signal de **[11]**[BF₄] centré à -18.91 (dd, $^2J_{(H,P)} = 20$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 5.6$ Hz). Ce complexe, étant certainement une dégradation de **4** ou de **11** dans les conditions drastiques de l'hydrogénation du phénylacétylène, n'a pu être identifié ou caractérisé.

Basé sur l'isolement de **[11]**[BF₄] et sa reconversion en **[4]**[BF₄] sous pression d'hydrogène, un cycle catalytique hypothétique pour l'hydrogénation du phénylacétylène en présence de **[4]**[BF₄] est proposé Schéma 47.

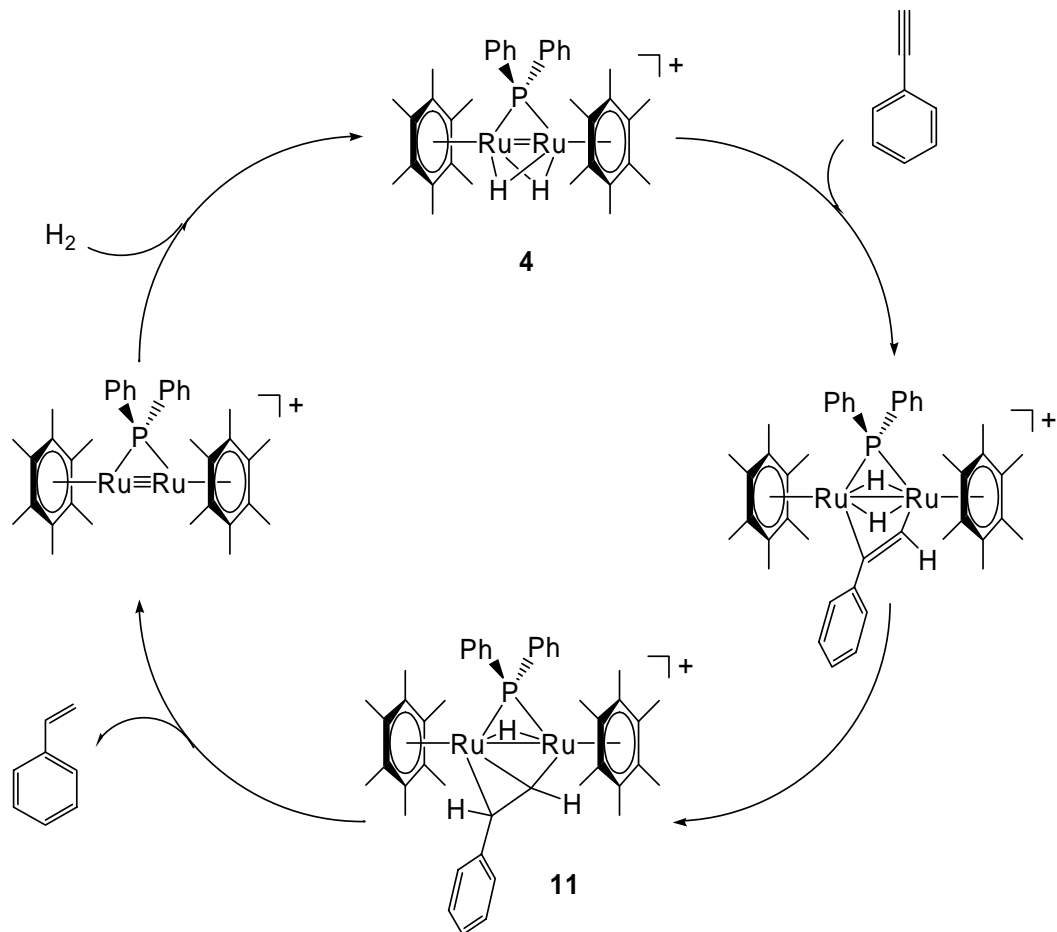


Schéma 47 : Proposition de cycle catalytique pour l'hydrogénation du phénylacétylène en présence de $[4][BF_4]$

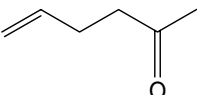
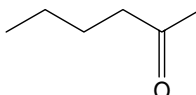
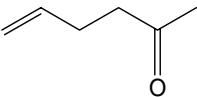
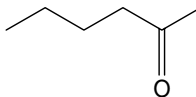
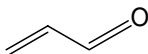
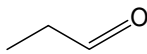
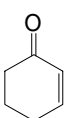
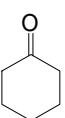
Dans cette hypothèse mécanistique, il est supposé que le phénylacétylène se coordonne à **4** de façon $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ par le système π de la triple liaison carbone-carbone. L'hydruire le plus proche du carbone benzylique est transféré sur ce carbone pour former **11**, isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate. Le transfert du deuxième ligand hydruire sur le carbone terminal du ligand styrényle libère le produit de la catalyse, le styrène et forme une espèce dinucléaire de ruthénium insaturé possédant une triple liaison métal-métal, qui en présence d'hydrogène peut reformer le catalyseur **4**.

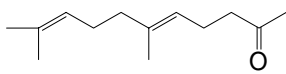
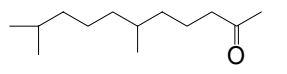
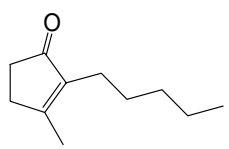
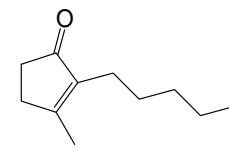
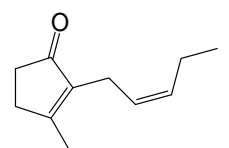
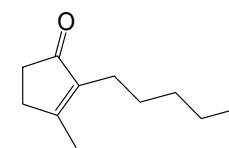
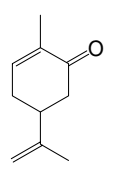
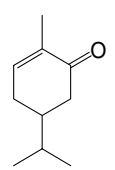
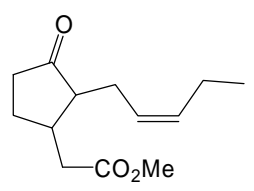
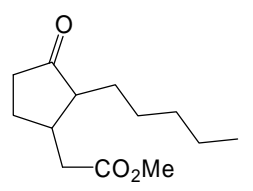
Un mécanisme similaire pour l'hydrogénation du diphénylacétylène catalysé par un complexe dinucléaire d'iridium, a été proposé par L. A. Oro, la différence étant la coordination du substrat sur un seul centre métallique et la coopération des deux iridiums

servant uniquement à activer la molécule de dihydrogène,¹⁰⁶ car dans **4**, la coopération des ruthéniums permet l'activation de l'hydrogène ainsi que l'activation du substrat.

Hydrogénation sélective de composés carbonylés insaturés : Les complexes de ruthénium, généralement moins actif pour l'hydrogénation que les complexes de rhodium et d'iridium, sont souvent utilisés pour des réactions d'hydrogénation chimiosélective.¹⁰³ Comme nous avons observé que les fonctions cétones ne sont pas réduites par [4][BF₄] sous pression d'hydrogène, nous avons étudié la sélectivité de ce complexe pour l'hydrogénation envers des substrats organiques contenant à la fois une double liaison C=C ainsi qu'une fonction carbonyle C=O tels que la carvone, la *cis*-jasmone, le méthyljasmonate ou le géranylacétone (Tableau 13).

Tableau 13 : Hydrogénation catalytique d'oléfines dans différents composés carbonylés insaturés.^[a]

Substrat	Temps [h]	T [°C]	S/C ^[d]	Produits	Rendement [%]	TON
	144	40	1000/1		63%	630 ^[b]
	24	60	100/1		85%	85 ^[b]
 acroléine	24	60	100/1		30%	30 ^[b]
	24	60	100/1		20%	20 ^[b]

	24	60	100/1		85%	85 ^[c]
géranylacétone						
	24	60	100/1		0%	0 ^[c]
dihydrojasmonone		ou				
		80				
	24	60	100/1		47%	47 ^[c]
<i>cis</i> -jasmone						
	24	60	100/1		34%	34 ^[c]
(<i>R</i>)-(-)-carvone						
	24	60	100/1		90%	90 ^[c]
méthyljasmonate						

[a] Conditions: 50 bar, EtOH (3 mL) [b] TON déterminé par analyse CPG [c] TON déterminé par ¹H et ¹³C NMR [d] rapport substrat/catalyseur.

Le premier résultat observé est la très haute sélectivité de la réduction catalytique des doubles liaisons carbone-carbone dans les molécules difonctionnelles. Dans tous les cas étudiés, seule la cétone aliphatique correspondante a été détectée par analyse CPG ou RMN ¹H et ¹³C. Aucune trace de l'alcool ou de l'hydrocarbure saturé n'a été détectée par

GC ou RMN ^1H et ^{13}C . $[\mathbf{4}][\text{BF}_4]$ est donc un catalyseur hautement sélectif pour l'hydrogénation de double liaison C=C dans les composés carbonylés insaturés. Par contre, l'introduction d'une fonction carbonyle décroît fortement l'activité catalytique du complexe. Par exemple, l'activité catalytique (TOF) pour l'hydrogénation de la hex-5-èn-2-one est de 4.5 h^{-1} alors qu'elle est proche de 69 h^{-1} dans le cas de l'hex-1-ène à 40°C . Pour augmenter la vitesse d'hydrogénation, la température des expériences est élevée à 60°C et le rapport substrat/catalyseur est réduit à 100/1. Même dans ces conditions expérimentales, aucun alcool ou hydrocarbure n'est détecté. Dans le cas d'aldéhydes α,β -insaturés, tel que l'acroléine ou la cyclohex-2-ènone, qui sont plus difficiles à réduire, seule la liaison C=C est catalytiquement hydrogénée par le cation $\mathbf{4}$ avec un TON de 30 et de 20 respectivement, en 24h à 60°C . Le complexe $\mathbf{4}$ est moins actif que $[(\text{PCy}_3)_2\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2]$, qui montre un TON de 81 en 22h à 25°C pour l'hydrogénation du (*E*)-2-butenal, qui est plus difficile à réduire que l'acroléine, et un TON de 192 en 11h à 25°C pour l'hydrogénation de la cyclohex-2-ènone.⁸⁶ De plus, si le substrat possède plus d'une double liaison C=C, toutes les liaisons C=C sont hydrogénées sélectivement par le complexe $\mathbf{4}$, comme dans le cas du géranylacétone hydrogéné en tétrahydrogéranylacétone avec un rendement de 85%. Le catalyseur $\mathbf{4}$ s'est montré inactif pour l'hydrogénation de liaisons C=C tétrasubstituées d'aldéhydes α,β -insaturés, tels que la dihydrojasmone, c'est pourquoi le cation $\mathbf{4}$ est capable de réduire spécifiquement la *cis*-jasmone en dihydrojasmone avec un rendement de 47%. Le cation $\mathbf{4}$ peut aussi réduire sélectivement la liaison C=C exocyclique de la (*R*)-(-)-carvone avec un rendement de 34%. Mais dans ce cas, la méthode d'analyse par RMN ne nous permet pas d'exclure la formation d'une faible proportion de tétrahydrocarvone. De plus, $[\mathbf{4}][\text{BF}_4]$ est spécifique pour l'hydrogénation de liaisons C=C, en présence d'autres groupes fonctionnels autres que les fonctions carbonyles telle que la fonction ester. Dans le cas du méthyljasmonate, seule la liaison C=C est réduite en présence de $[\mathbf{4}][\text{BF}_4]$ pour donner le dihydrométhyljasmonate avec un rendement de 90%, qui est maintenant un produit chimique important et utilisé en grande quantité dans la parfumerie.¹⁰⁷

2.4 Réactivité du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la triméthylphosphine PMe_3

Nous avons ensuite étudié la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la triméthylphosphine. En effet, si le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ est assez réactif pour réagir de manière analogue aux trialkylphosphines avec la triméthylphosphine, on peut imaginer que la réaction n'évoluera pas jusqu'au produit final attendu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**9**) (préparé précédemment par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et la diméthylphénylphosphine PMe_2Ph) mais qu'elle sera stoppée à la formation de l'intermédiaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-Me})(\mu_2\text{-H})]^+$ car dans ce cas, la $\beta\text{-H}$ élimination sur le ligand alkyle conduisant au produit final ne peut avoir lieu. C'est pourquoi nous avons fait réagir la triméthylphosphine et le complexe trihydruure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ dans l'éthanol à 80°C dans un tube de Schlenk à pression pendant 18 heures.

La solution vert-foncé de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ vire rapidement au rouge-orange, indiquant qu'une réaction se produit. Le produit orange isolé en faible quantité à la fin de la réaction s'est avéré être $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**), stable en présence d'eau et d'air, où l'un des ligands $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ a été substitué par trois ligands triméthylphosphine (Schéma 48).

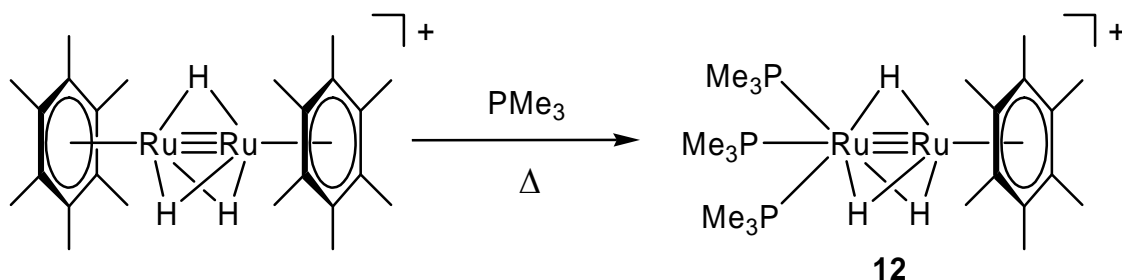


Schéma 48 : Réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PMe_3 à 80°C

Cette réactivité d'un fragment $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ est surprenante et n'a jamais été observée pour le ligand hexaméthylbenzène, très fortement coordonné au ruthénium. Par contre, un phénomène similaire a été observé par Okazaki *et al.* dans le complexe $(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_5)\text{Ru}(\text{xantsil})(\text{CO})$, où le ligand $\eta^6\text{-toluène}$ est substitué par trois ligands triméthylphosphine à température ambiante pour former $(\text{PMe}_3)_3\text{Ru}(\text{xantsil})(\text{CO})$,¹⁰⁸ par Hidaï *et al.* dans le cas d'un fragment $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$, où le ligand benzène est substitué par trois ligands triméthylphosphine par chauffage à 80°C pendant deux jours¹⁰⁹ et par Nelson *et al.* dans le cas d'un fragment $(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}$, où le ligand *p*-cymène est substitué par trois ligands phosphole par chauffage à 84°C pendant une semaine.¹¹⁰

Des cristaux de **[12][BF₄]** utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de **[12][BF₄]** dans l'acétone. Cette analyse a révélé la présence de trois ligands hydrure pontants coordonnés aux deux atomes de ruthénium, un atome de ruthénium étant coordonné à un ligand $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ et l'autre à trois ligands PMe_3 . La structure moléculaire de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) est présentée Figure 28.

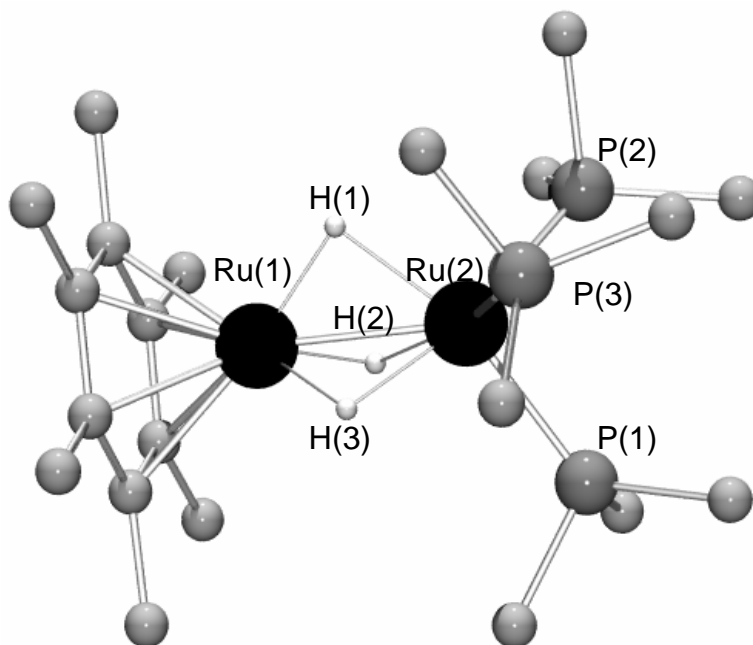


Figure 28 : Structure moléculaire du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) (les atomes d'hydrogène exceptés les hydrures ont été omis)

La distance Ru-Ru [2.4934(6) Å] est en accord avec une triple liaison ruthénium-ruthénium. La substitution d'un ligand hexaméthylbenzène par trois ligands PMe_3 n'affecte pas significativement les paramètres géométriques du fragment $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3$ comparé au complexe $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$.⁴⁶ Quelques longueurs et angles de liaison sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **12**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.4934(6)	P(1)-Ru(2)-P(2)	97.27(5)
Ru(2)-P(1)	2.2547(13)	P(1)-Ru(2)-P(3)	96.01(5)
Ru(2)-P(2)	2.2431(12)	P(2)-Ru(2)-P(3)	96.54(5)
Ru(2)-P(3)	2.2580(12)	P(1)-Ru(2)-Ru(1)	118.80(4)
Ru(1)-H(1)	1.69(3)	P(2)-Ru(2)-Ru(1)	120.29(3)
Ru(1)-H(2)	1.68(3)	P(3)-Ru(2)-Ru(1)	122.21(4)
Ru(1)-H(3)	1.57(3)		
Ru(2)-H(1)	1.73(3)		
Ru(2)-H(2)	1.84(3)		
Ru(2)-H(3)	1.79(3)		

Dans le but d'isoler le complexe en plus grande quantité et d'optimiser les conditions réactionnelles, nous avons fait réagir le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ avec plus de trois équivalents de triméthylphosphine dans les mêmes conditions (EtOH, 80°C), mais le complexe attendu n'a pu être isolé, d'autres produits sensibles à l'air sont formés, qui n'ont pu être identifiés. Nous avons donc décidé de faire la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et la triméthylphosphine à température ambiante, mais le

produit majoritaire isolé dans ce cas s'est avéré être un nouveau produit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) (Schéma 49).

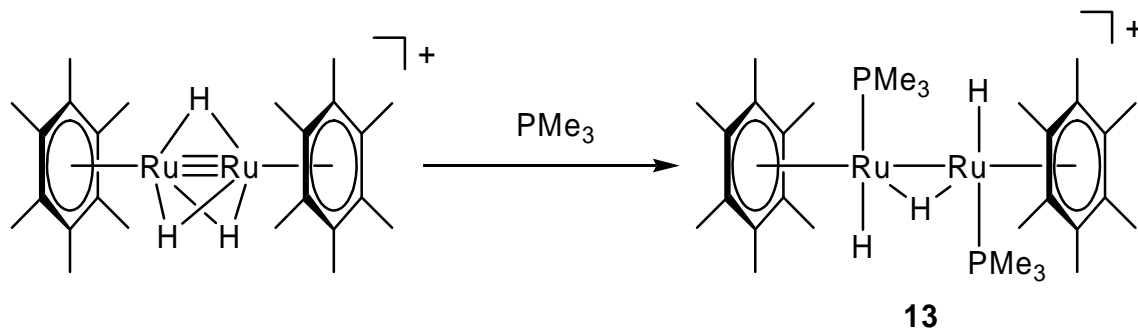


Schéma 49 : Réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PMe_3 à température ambiante.

Des cristaux de **[13][BF₄]**, utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution de **[13][BF₄]** dans l'acétone. La structure moléculaire du cation **13** est présentée Figure 29.

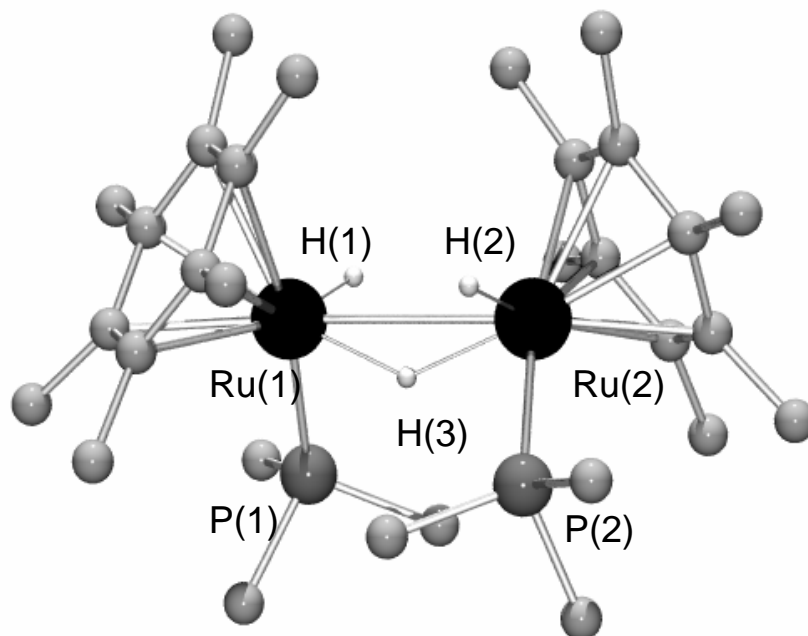


Figure 29 : Structure moléculaire du complexe $(R,R)\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) (les atomes d'hydrogène, exceptés les hydrures, ont été omis).

L'analyse radiocristallographique de **[13][BF₄]** a révélé pour le cation dinucléaire, la présence d'un seul pont hydruure, chaque atome de ruthénium étant coordonné à un ligand hydruure terminal, un ligand triméthylphosphine et un ligand η^6 -C₆Me₆. La présence d'un ligand PMe₃ sur chaque atome de ruthénium provoque l'inclinaison des ligands arène. L'angle entre les plans contenant les ligands est de 56.6(2)°. Pour minimiser l'encombrement stérique, les ligands PMe₃ adoptent une configuration décalée, l'angle de torsion P(1)-Ru(1)-Ru(2)-P(2) étant de 67.79(5)° (Figure 29).

Tableau 15 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **13**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	3.2230(8)	P(2)-Ru(2)-Ru(1)-P(1)	67.79(5)
Ru(1)-P(1)	2.2717(13)		
Ru(2)-P(2)	2.2730(13)		
Ru(1)-H(1)	1.5097		
Ru(2)-H(2)	1.4906		
Ru(1)-H(3)	1.7857		
Ru(2)-H(3)	1.7146		

Etonnamment, la distance Ru-Ru [3.2230(8) Å] est très longue. Comme le décompte électronique de 34 e pour le complexe **13** suggère la présence d'une liaison métal-métal formelle, elle serait la liaison Ru-Ru la plus longue jamais observée. En l'absence de calcul théorique la question de l'interaction liante entre les atomes de ruthénium de ce complexe reste sans réponse. Nous avons donc choisi de la représenter malgré tout.

Dans le complexe **13**, les deux atomes de ruthénium sont chiraux, mais l'analyse aux rayons X a montré que **13** est obtenu uniquement sous la forme d'un mélange racémique des énantiomères *R,R* et *S,S*. L'isomère (*R,S*) étant absent. Ceci tend à montrer

que l'addition des ligands triméthylphosphine sur le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ est diastéréospécifique. Un mécanisme réactionnel est proposé dans le Schéma 50.

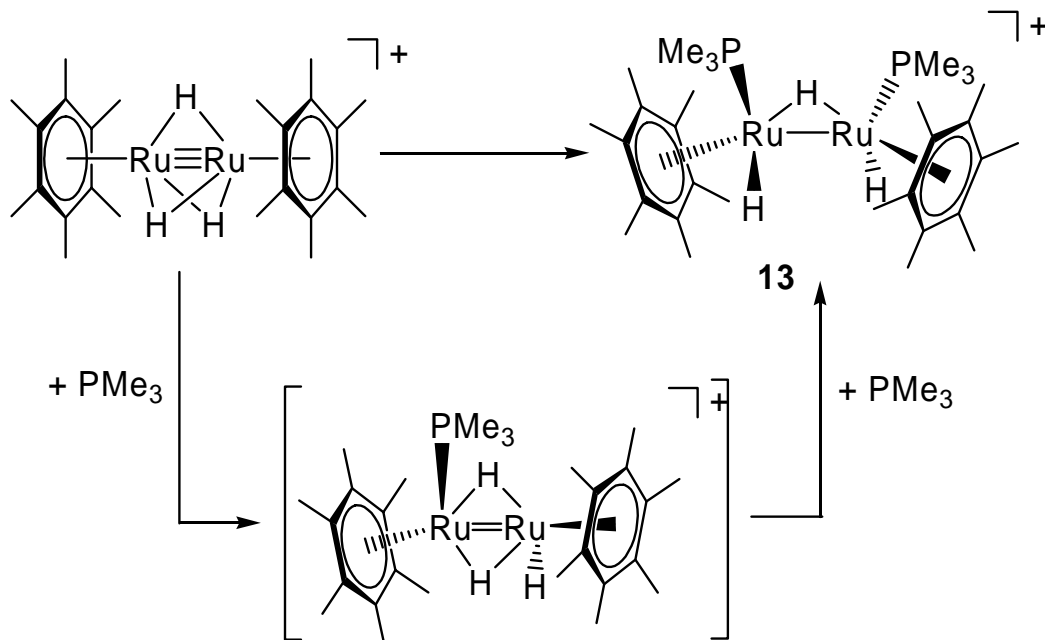


Schéma 50 : Mécanisme de l'addition diastéréosélective de deux molécules de PMe_3

Dans la première étape, une molécule de triméthylphosphine se coordonne sur l'un des deux atomes de ruthénium, obligeant alors les deux ligands hexaméthylbenzène à s'incliner et à adopter une configuration *trans* l'un par rapport à l'autre, provoquant aussi la formation d'un ligand hydruure terminal en *anti* de la phosphine sur le deuxième atome de ruthénium. Dans la deuxième étape, la seconde molécule de triméthylphosphine se coordonne sur le deuxième atome de ruthénium, en configuration *trans* de la première phosphine à cause de la gêne stérique créée par le ligand arène porté par le même atome de ruthénium, provoquant la formation d'un ligand hydruure terminal en *anti* de la deuxième phosphine sur le premier atome de ruthénium. Comme l'addition de la première phosphine ne favorise pas la formation de l'énantiomère *R* ou *S*, le mélange racémique est obtenu.

Dans le spectre RMN ^1H du complexe **13**, à température ambiante dans l'acétone $[\text{D}_6]$, aucun signal hydrure ne peut être observé, suggérant ainsi que les hydrures, en solution, sont fluxionnels, c'est-à-dire qu'ils s'échangent entre eux et que leurs modes de coordination, soit terminal soit pontant, s'inverse rapidement par rapport à l'échelle de temps de l'analyse RMN, les rendant ainsi indétectables. Il est aussi possible que dans ce cas les deux ligands triméthylphosphine migrent parallèlement d'un ruthénium à l'autre comme observé par Suzuki *et al.* lors de la réaction entre le complexe isoélectronique $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4]$ et des trialkylphosphines telle que PMe_3 , pour former le complexe $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2\text{PMe}_3(\mu_2\text{-H})_2]$. Grâce à des études RMN ^1H et d'échanges de ligands, la migration intramoléculaire du ligand PMe_3 d'un ruthénium à l'autre a été mise en évidence.⁵²

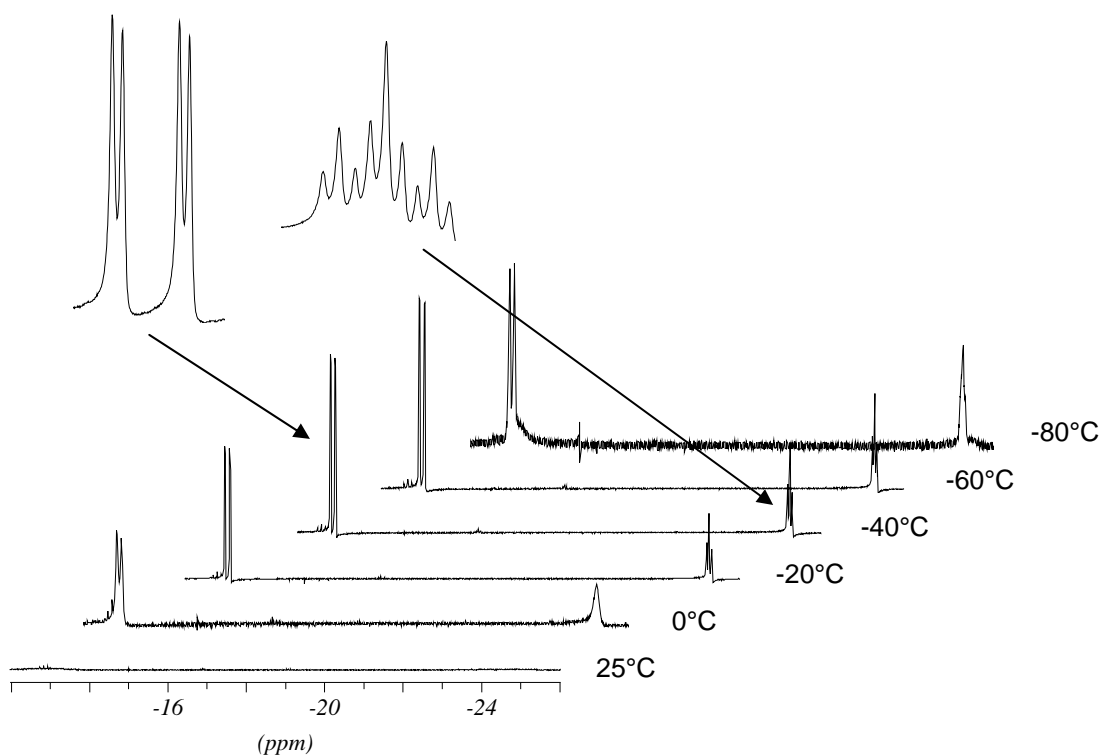


Figure 30 : Étude RMN ^1H à température variable du complexe **13** dans la région des hydrures dans l'acétone $[\text{D}_6]$.

C'est pourquoi nous avons effectué une analyse RMN à température variable (Figure 30). Dans le cas de l'analyse RMN ^1H , à température ambiante, on n'observe aucun signal dans la région des hydrures, mais à 0°C deux signaux apparaissent, un doublet mal défini centré à -13.00 ppm correspondant au signal des ligands hydruure terminaux, ainsi qu'un singulet à -25.25 ppm correspondant au signal de l'hydruure pontant. A -20°C , le signal centré à -13.05 ppm devient un doublet dédoublé (dd) et le signal centré à -25.24 ppm devient un triplet détriplé (tt). C'est à -40°C que la résolution des signaux est la meilleure, et on observe les signaux suivants : -13.10 (dd, $^2J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 51.8$ Hz, 2H) pour les hydruures terminaux et -25.24 (tt, $^2J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 23.4$ Hz, 1H) pour l'hydruure pontant. Si l'on abaisse encore la température, les signaux redeviennent moins bien définis (Figure 30). Par contre, que ce soit dans la région des ligands $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ en RMN ^1H et des ligands PMe_3 en RMN ^1H et ^{31}P , aucun effet, tel que l'apparition de nouveaux signaux ou l'élargissement de certains signaux existants ne peut être observé. Cela montre que les ligands PMe_3 ne sont pas mobiles contrairement aux effets observés par Suzuki *et al.* dans le complexe $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ru}_2\text{PMe}_3(\mu_2\text{-H})_2]$.⁵²

La formation et la caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) nous a permis de rationaliser la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers PMe_3 et d'optimiser les rendements obtenus pour la formation des complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**). En effet, il est maintenant clair que l'ajout de trois équivalents de triméthylphosphine va conduire à la formation d'espèces mononucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_n\text{H}_{(3-n)}]^{(n-1)+}$; la formation, entre autres, de l'espèce mononucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+$ ¹¹¹ a été observé par analyse par RMN ^1H et spectrométrie de masse (ESI, $m/z = 417$ $[\text{M}+\text{H}]^+$) du mélange réactionnel obtenu par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et 3.2 équivalents de PMe_3 . Le complexe mononucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)\text{H}_2]^+$ ¹¹² semble aussi être formé d'après l'analyse RMN ^1H . C'est pourquoi le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) est obtenu avec un faible rendement (proche de 30%) par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et seulement 2.5 équivalents de triméthylphosphine à 80°C car la réaction de fragmentation et la réaction

d'échange de ligand se produisent simultanément. Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) est obtenu quantitativement par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et 2 équivalents de triméthylphosphine.

Comme le complexe **13** est obtenu par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et la triméthylphosphine à température ambiante et le complexe **12** est obtenu par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et la triméthylphosphine à 80°C, il se pose la question de la nature de **13** au cours de la formation du complexe **12** par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PMe_3 (Schéma 51).

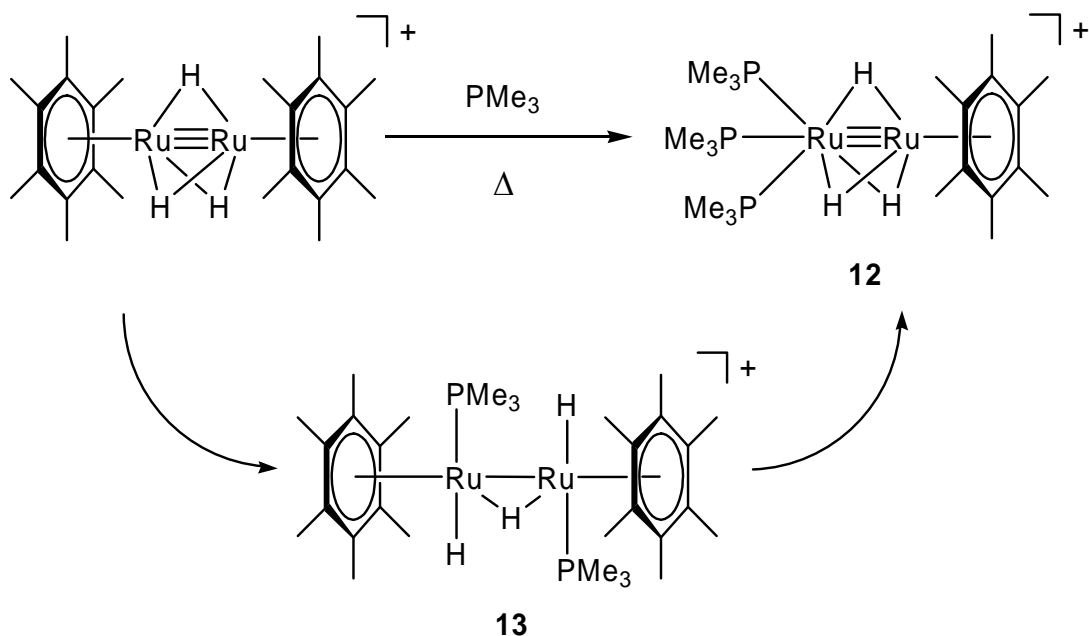


Schéma 51 : Hypothèse mécanistique pour la synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**)

Pour répondre à cette question, nous avons tout d'abord effectué la synthèse du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et un léger excès de PMe_3 (2.1 équivalents) à température ambiante dans l'éthanol, puis sans autre purification, la solution a été chauffée à 80°C pendant onze heures et le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) a pu être isolé avec un rendement proche de 20%, signifiant donc que le complexe **13** est bien un intermédiaire

réactionnel au cours de la formation de **12** par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et PMe_3 à 80°C dans l'éthanol (Schéma .51). Par contre, si le complexe **13** est purifié avant d'être dissous dans l'éthanol et chauffé à 80°C pendant onze heures, le complexe **12** est formé en faible quantité et n'a pu être purifié.

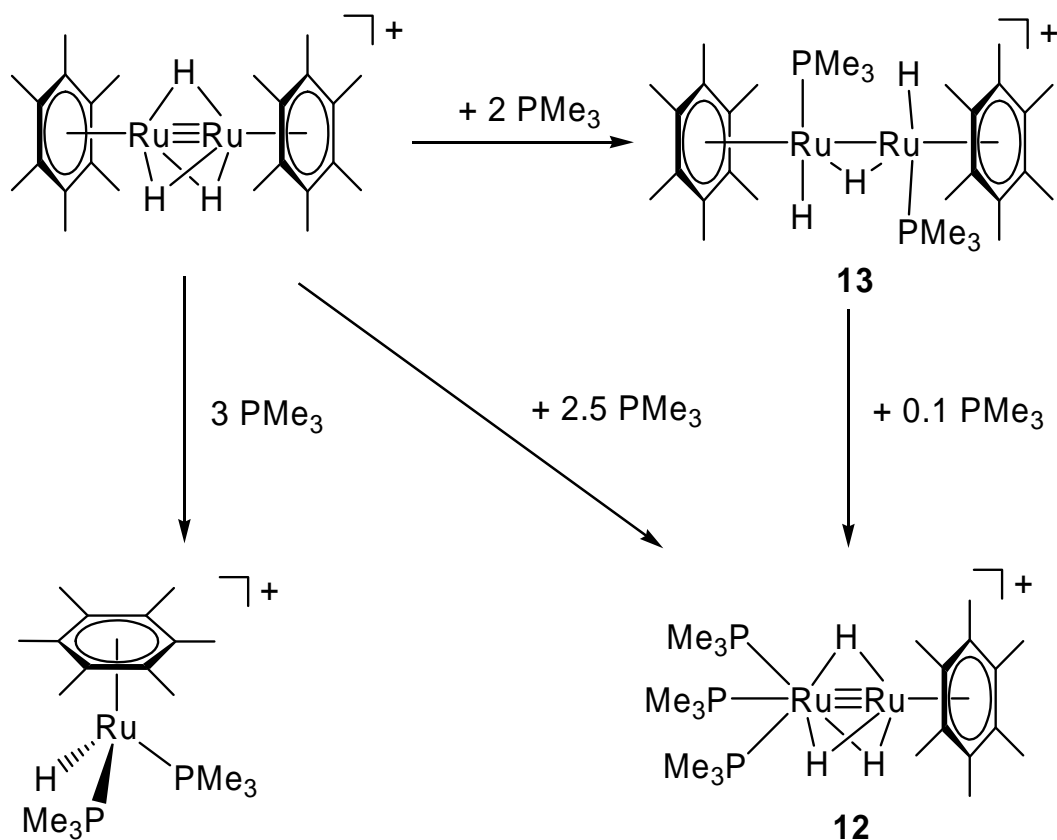


Schéma 52 : Réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la triméthylphosphine

La réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers PMe_3 est résumée dans le Schéma 52. Il est important de noter que le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) est aussi un intermédiaire réactionnel au cours de la réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et plus de trois équivalents de PMe_3 , en effet la réaction entre **13** et un équivalent de PMe_3 conduit à la formation de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{H})]^+$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$, par addition d'un ligand

triméthylphosphine sur un des deux atomes de ruthénium, provoquant le cassure de la liaison M-M ainsi que du pont hydrure.

2.5 Synthèse et caractérisation de complexes contenant des ligands phosphuro ou phosphine et thiolato

La combinaison de la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines et les dérivés *para*-substitués du thiophénol pourrait permettre la formation de composés aux propriétés intéressantes, par exemple dans le domaine des matériaux π -conjugués par la formation de nouveaux matériaux, mais surtout dans le domaine de la catalyse par formation de catalyseurs supportés. En effet, une approche similaire a été judicieusement employée par Chérioux *et al.*^{61a} pour la réaction catalytique de carbonylation du méthanol par des systèmes métallodentritiques. C'est pourquoi nous avons fait réagir, dans l'éthanol à reflux, le complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) avec le *p*-hydroxythiophénol et le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) avec le *p*-bromothiophénol.

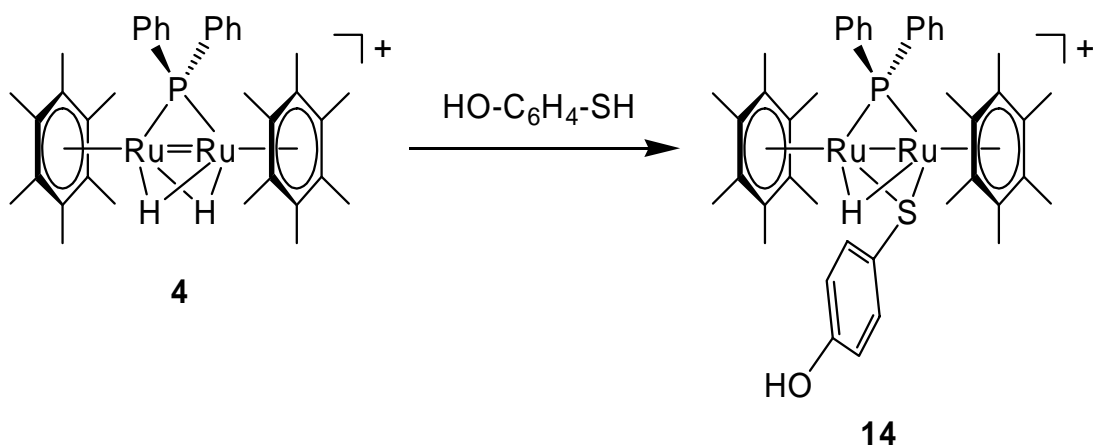


Schéma 53 : Réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) et *p*-HO-C₆H₄-SH

Dans le cas de **4**, la réaction aboutit à la formation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-S)})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**14**) (Schéma 53). Le complexe est

isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate avec un rendement de l'ordre de 30%. Des cristaux rouges de **[14][BF₄]** utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution concentrée de **[14][BF₄]** dans l'acétone. La structure moléculaire du cation **14** est représentée Figure 31.

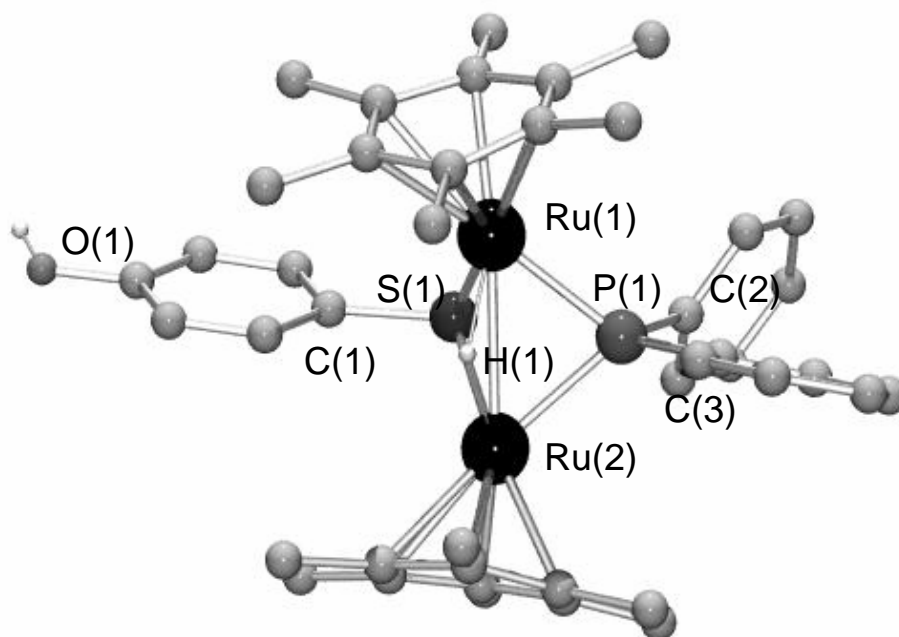


Figure 31 : Structure moléculaire du cation **14** (les atomes d'hydrogène excepté le ligand hydrure et celui de la fonction alcool, ont été omis)

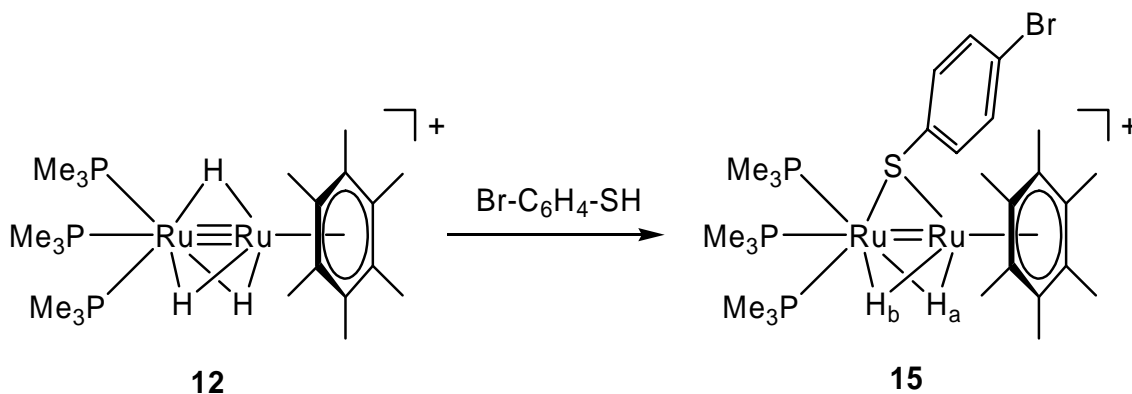
L'analyse par diffraction des rayons X du cation **14** révèle le squelette Ru₂PS de géométrie pseudo-papillon, la coordination μ_2 des ligands phosphuro et thiolato sur les deux atomes de ruthénium et l'inclinaison des ligands η^6 -C₆Me₆ (Figure 31). Quelques longueurs et angles de liaison sont résumés dans le Tableau 16.

La distance Ru-Ru de 2.8125(4) (Å) est en accord avec une simple liaison métal-métal comme dans les complexes dithiolato **2a**, **2b**, **2c**, **2d**. De façon à minimiser l'encombrement stérique généré par le pont phosphuro les ligands hexaméthylbenzène s'inclinent et l'hybridation sp³ du soufre est bien confirmée par les angles Ru1-S(1)-C(1) et Ru(2) -S(1)-C(1) qui sont proches de 109°.

Tableau 16 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **14**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.8521(4)	Ru(1)-S(1)-C(1)	110.88(11)
Ru(1)-P(1)	2.2958(9)	Ru(2) -S(1)-C(1)	106.45(10)
Ru(2)-P(1)	2.3093(9)	C(2) -P(1)-Ru(1)	118.46(10)
Ru(1)-H(1)	1.7224	C(7) -P(1)-Ru(1)	119.04(11)
Ru(2)-H(1)	1.6891	C(2) -P(1)-Ru(2)	120.96(11)
Ru(1)-S(1)	2.3685(9)	C(7) -P(1)-Ru(2)	119.91(11)
Ru(2)-S(1)	2.3741(8)		

Dans le cas du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**), la réaction avec un large excès (10 éq.) de *p*-bromothiophénol dans l'éthanol à reflux conduit à la formation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**15**), isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate (Schéma 54).

Schéma 54 : Réactivité du complexe **12** envers *p*-Br-C₆H₄-SH

Seul le complexe contenant un pont thiolato est formé. L'angle défini par le ligand thiolato et les atomes de ruthénium est certainement proche de 109° comme dans les complexes **1(a-d)** et **14**, conduisant à une structure « tordue », ceci étant dû à l'hybridation sp^3 du soufre dans ces complexes. De ce fait, les deux ligands hydrures ne

sont pas équivalents, car l'un des deux, H_a , est plus proche de l'entité $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-S}$ que l'autre H_b (Schéma 54). De plus, H_a se trouve positionné dans le plan de déblindage du groupement thiophényle (Schéma 54). Ce phénomène entraîne une grande différence dans les déplacements chimiques de H_a (-14.29 ppm) et de H_b (-15.48 ppm) comme dans les complexes **1(a-d)**, bien qu'ici la différence soit moins importante.⁶⁴

2.6 Conclusion

La réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines di- et trisubstituées est résumée dans le Schéma 55.

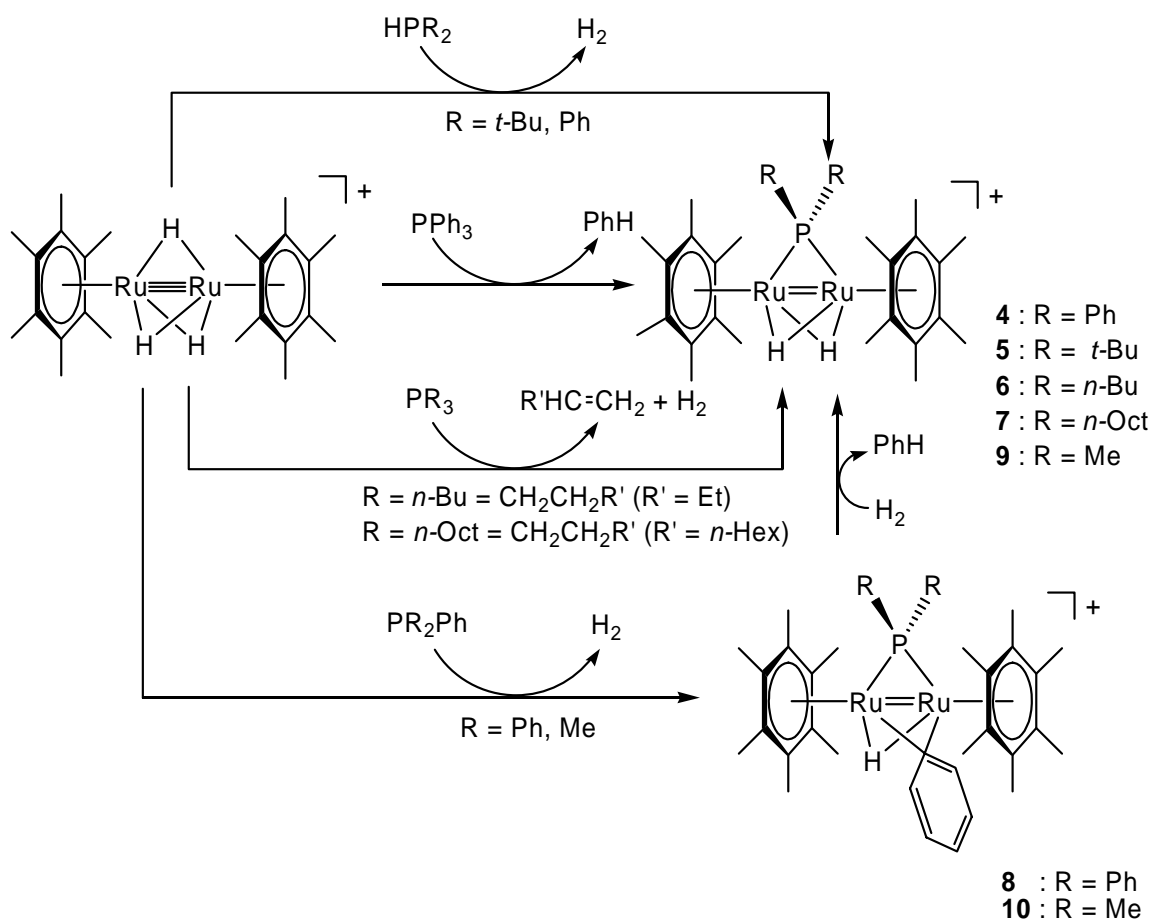


Schéma 55 : Réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines di- ou trisubstituées.

Dans le cas des phosphines trisubstituées, le clivage d'une liaison phosphore-carbone est observé, même dans le cas des trialkylphosphines pour former les complexes contenant un pont phosphuro disubstitué. Dans le cas de la triphénylphosphine et de la diméthylphénylphosphine, les complexes contenant un ligand phényle en pont $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Ph})]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) ont été identifiés comme des intermédiaires réactionnels lors des réactions d'activation P-C et ont été caractérisés sans ambiguïté.

Le complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) s'est révélé être un catalyseur spécifique pour l'hydrogénation des liaisons carbone-carbone multiples dans des molécules contenant d'autres fonctions réductibles telles que des fonctions carbonyles. Les études mécanistiques telles que la cinétique, les tests d'empoisonnement catalytique ainsi que l'isolement et la caractérisation par analyse par diffraction des rayons X du sel de tétrafluoroborate de $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_2)(\text{CHCHPh})\text{H}]^+$ (**11**), formé à partir de **4** et du phénylacétylène, suggèrent que le processus d'hydrogénation se déroule sur le centre dinucléaire de ruthénium et qu'un processus moléculaire peut être admis.

Par contre la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la triméthylphosphine est très différente de celle observée dans le cas d'autres phosphines trisubstituées. En effet à 80°C, le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) est formé alors qu'à température ambiante la réaction aboutit à la formation de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**), qui peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel lors de la réaction de formation de **12**.

Le complexe **4** et le complexe **12** réagissent avec les dérivés *para*-substitués du thiophénol, tels que *p*-HO-C₆H₄-SH et *p*-Br-C₆H₄-SH, respectivement, pour former les complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-S)})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**14**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-S)})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**15**), respectivement.

3 Formation de complexes dinucléaires chiraux contenant un atome de phosphore stéréogénique

3.1 Généralités

Dans le Chapitre II 2.2, il a été montré que le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ est capable de cliver sélectivement une liaison P-C_{aryle} dans les phosphines de type PR₂Ph telle que PMe₂Ph pour former le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-H})]^+$ (**9**).⁹³ Il peut alors être facilement envisagé de former un complexe dinucléaire contenant un atome de phosphore chiral en faisant réagir, par exemple, une phosphine de type PRPh₂ (R = alkyle) avec un complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-arène})(\eta^6\text{-arène}')\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ¹² pour former le complexe $[(\eta^6\text{-arène})(\eta^6\text{-arène}')\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PRPh})(\mu_2\text{-H})_2]^+$, possédant un atome de phosphore chiral, obtenu sous forme d'un mélange racémique (Figure 32).

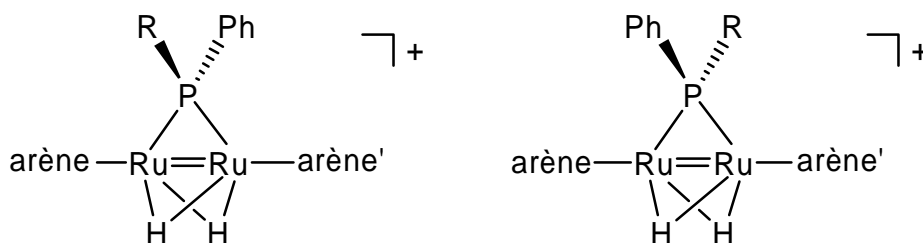


Figure 32 : Mélanges racémiques de complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})(\eta^6\text{-arène}')\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PRPh})(\mu_2\text{-H})_2]^+$

En 1998, Wright *et al.* ont décrit la synthèse d'une phosphine mixte alkyle/diaryle telle que Ph(CH₂)₃PPh₂. Cette phosphine a permis la synthèse du complexe $[\text{RuCl}_2(\eta^1\text{-}\eta^6\text{-Ph(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_2)]$ stabilisé par effet chélate. Ce complexe a été préparé en deux étapes à partir du complexe dimère $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (Schéma 56).¹¹³ Deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour effectuer la réaction d'échange de ligand

entre le ligand *p*-cymène et le phényle du ligand phosphine, l'une thermique par chauffage du complexe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Ph})\text{Cl}_2]$ à 130°C dans le chlorobenzène ainsi qu'une méthode électrochimique. Par la voie thermique, le rendement obtenu est de 50%, mais des complexes chélates analogues ont été obtenus par la même méthode dans des rendements variant de 60 à 90% par Randall Lee *et al.*¹¹⁴

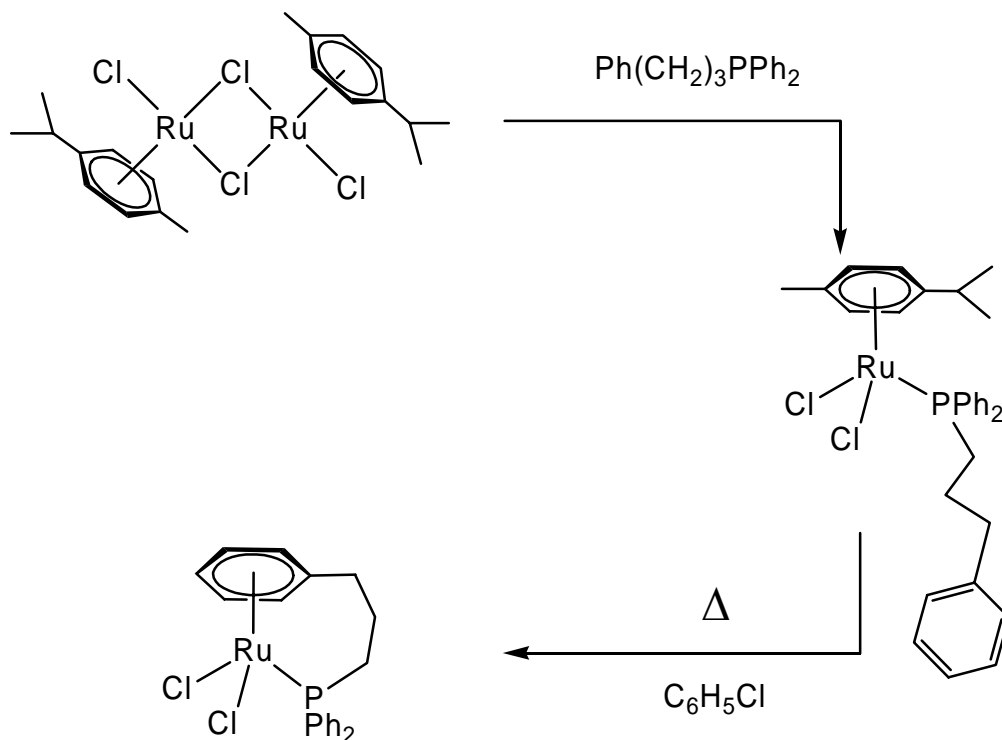


Schéma 56 : Synthèse de $[\text{RuCl}_2(\eta^1:\eta^6\text{-Ph}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)]$

Des études effectuées par Ward *et al.* pour la formation de complexe chélate de ce type ont montré que l'utilisation d'un précurseur chloro-ponté dinucléaire possédant un ligand aromatique électroniquement appauvri coordonné de manière η^6 à l'atome de ruthénium, tel que le ligand $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et}$, facilitait considérablement la réaction d'échange de ligand arène.^{7,115} En effet, le complexe $[\text{Ru}(\eta^1:\eta^6\text{-}(o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{OH})\text{-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Cl}_2)]$ est formé quantitativement par chauffage de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(o\text{-}$

$(C_6H_4)(CH_2OH)CH_2CH_2PPh_2)Cl_2]$ à 120°C dans le dichlorométhane, alors que le chauffage dans le dichlorométhane du complexe $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-}iPrMeC_6H_4)(o\text{-}(C_6H_4)(CH_2OH)CH_2CH_2PPh_2)Cl_2]$ forme le complexe attendu dans des rendements inférieurs à 5%. Cette méthode semble être la méthode de choix pour ce type de réaction d'échange d'arène conduisant à la formation de complexe chélate. Bennett *et al.* ont ainsi pu former des complexes de ce type dans des rendements quasi quantitatifs.¹¹⁶

Dans notre cas, l'utilisation de la méthode décrite par Ward *et al.* repose sur la synthèse du complexe $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}C_6H_5CO_2Et)Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$. La stabilité des complexes dinucléaires arène-ruthénium trihydruure est due, en grande partie, à l'effet inductif des ligands arène coordonnés sur le ruthénium, plus le ligand arène est électroniquement riche plus le complexe dinucléaire arène-ruthénium est stable. En effet le complexe trihydruure dinucléaire $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}indane)Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$ n'est pas stable à l'air ou en solution contrairement au complexe $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$.¹¹⁷ C'est pourquoi le complexe $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}C_6H_5CO_2Et)Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$ n'a pu être obtenu ni par la méthode décrite par Süss-Fink⁴⁶ ni par celle décrite par Bennett.⁴³

C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le complexe dinucléaire trihydruure $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}p\text{-}iPrMeC_6H_4)Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$ et de le faire réagir avec le ligand $Ph(CH_2)_3PPh_2$ selon la méthode de Wright pour former le premier complexe chélate dinucléaire arène-ruthénium contenant un atome de phosphore stéréogénique $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)Ru_2(\mu_2\text{-}(\eta^6\text{-}Ph(CH_2)_3)PPh)(\mu_2\text{-}H)_2]^+$.

3.2 Synthèse et caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}p\text{-}iPrMeC_6H_4)Ru_2(\mu_2\text{-}PPh(CH_2)_3Ph)(\mu_2\text{-}H)_2]^+$ sous forme d'un mélange racémique

La réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}p\text{-}iPrMeC_6H_4)Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$ et $Ph(CH_2)_3PPh$ est effectuée dans le dichlorométhane à 55°C sous atmosphère d'hydrogène et aboutit à la formation du complexe $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^6\text{-}p\text{-}iPrMeC_6H_4)Ru_2(\mu_2\text{-}PPh(CH_2)_3$

$\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**14**) (Schéma 57). La présence d'hydrogène dans le milieu permet de convertir le complexe intermédiaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-Ph})(\mu_2\text{-H})]^+$, présent en faible quantité à la fin de la réaction, en $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**16**) et ainsi d'augmenter le rendement de la réaction comme dans le cas des réactions similaires décrites au Chapitre II 2.2. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 40% seulement, car d'autres produits sont formés au cours de la réaction dont le produit de disubstitution, qui n'a pas été isolé et caractérisé.

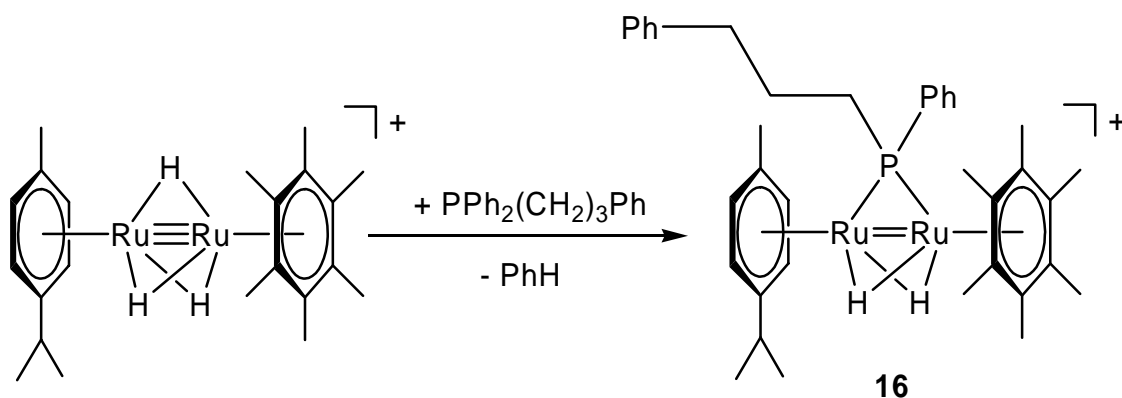


Schéma 57 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**16**)

Le complexe **16** possède un atome de phosphore stéréogénique. La réaction aboutit à la formation d'un mélange racémique contenant les deux énantiomères; en effet, l'attaque nucléophile du phosphore peut se faire sur l'un ou l'autre des fragments arène-ruthénium entraînant ainsi le clivage d'une des deux liaisons phosphore-aryle. Les deux énantiomères sont représentés dans la Figure 33.

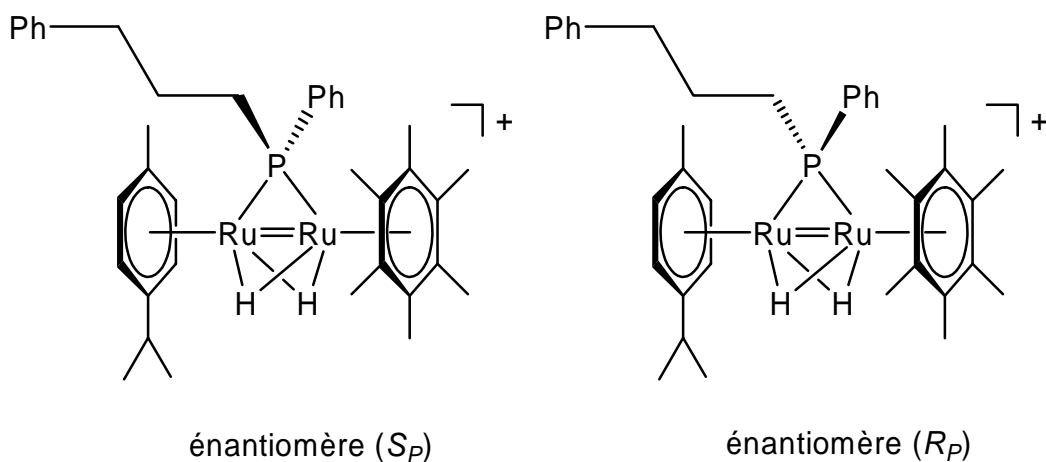


Figure 33 : Représentation des deux énantiomères obtenus pour **16**

D'après la structure du complexe représentée dans la Figure 33, les ligands hydrures sont diastéréotopiques et ceci est vérifié dans le spectre RMN ^1H , les signaux observés, en ppm, pour chaque ligand hydrure sont les suivants : -14.65 (dd, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 2.8$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 28$ Hz), -16.06 (dd, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 2.8$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 31$ Hz). Comme dans le cas des complexes thiolato, le ligand hydrure le plus déblindé doit être celui qui se trouve dans le plan de déblindage du phényle porté par l'atome de phosphore.

3.3 Synthèse et caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$

Comme aucune structure radiocristallographique du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**16**) n'a pu être obtenue, nous avons réalisé la réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et $\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$, pour former le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**17**) qui, par expérience, devrait cristalliser plus facilement (Schéma 58).

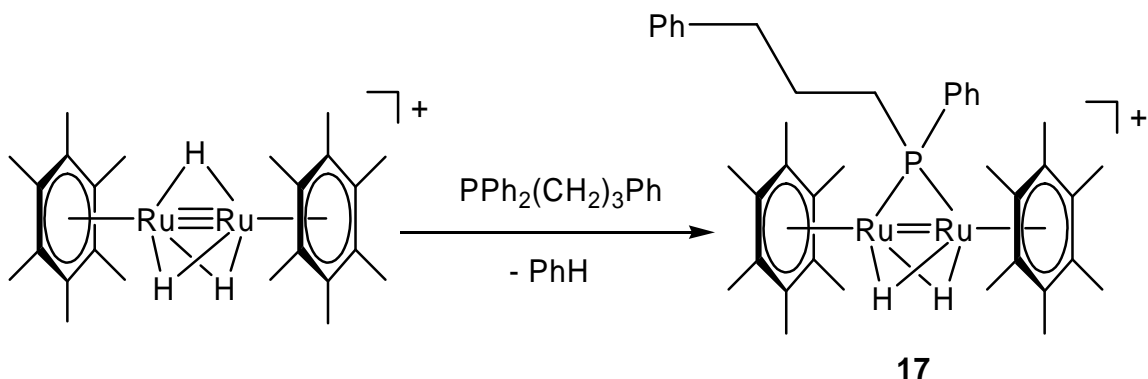


Schéma 58 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**17**)

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment et pour les mêmes raisons. La réaction permet la formation du complexe désiré $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**17**). Dans ce cas, le rendement de la réaction, de l'ordre de 85 %, est beaucoup plus élevé que précédemment, car un seul produit est formé, les deux ligands hexaméthylbenzène empêchant la formation de produits disubstitués.

Des cristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution concentrée de **17** $[\text{BF}_4]$ dans le dichlorométhane.

L'analyse par diffraction des rayons X du cation **17** révèle un squelette triangulaire Ru_2P , la coordination μ_2 du ligand phosphuro $\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$ sur les deux atomes de ruthénium, ainsi que l'inclinaison des ligands $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ (Figure 34). Quelques longueurs et angles de liaison sont résumés dans le Tableau 17.

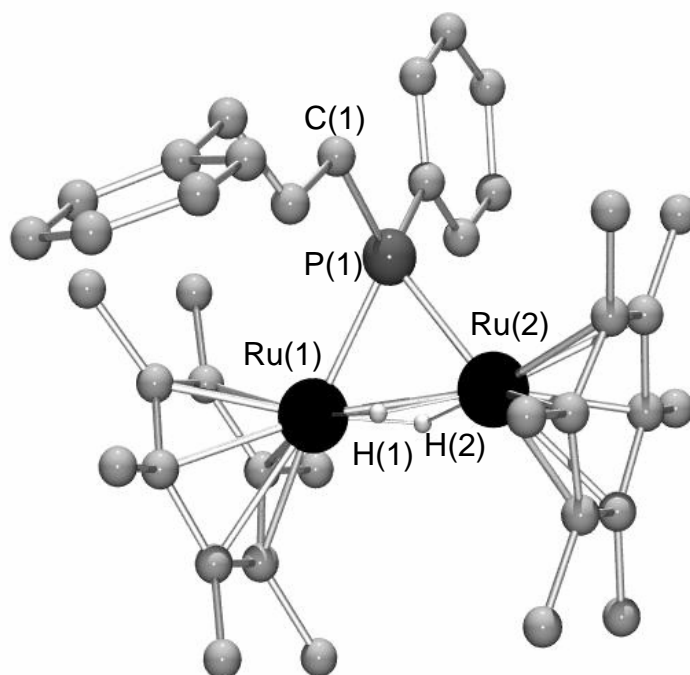


Figure 34 : Structure moléculaire de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**17**) (les atomes d'hydrogène, exceptés les hydrures, ont été omis)

Tableau 17 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **17**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.6632(9)	Ru(1)-P(1)-Ru(2)	71.22(8)
Ru(1)-H(1)	1.5552	Ru(2)-P(1)-C(1)	121.9(4)
Ru(2)-H(1)	2.0037	C(1)-P(1)-Ru(1)	120.6(5)
Ru(1)-H(2)	1.5816		
Ru(2)-H(2)	1.6374		
Ru(1)-P(1)	2.286(2)		
Ru(2)-P(2)	2.288(3)		

La distance Ru-Ru de 2.6632(4) (Å) est en accord avec une double liaison métal-métal, comme dans les complexes phosphuro décrits précédemment tels que **4** et **5**. De façon à minimiser l'encombrement stérique généré par le pont phosphuro les ligands hexaméthylbenzène s'inclinent. L'angle entre les deux plans contenant les ligands hexaméthylbenzène est de 31.5°.

3.4 Synthèse et caractérisation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ sous forme d'un mélange racémique

La réaction d'échange de ligand a été effectuée par voie thermique selon la méthode décrite par Wright *et al.*, par chauffage du complexe **16** dans le bromobenzène à 150°C (Schéma 59).¹¹³ Dans notre cas la réaction nécessite une température plus élevée, signifiant que le ligand *p*-cymène est plus fortement lié au ruthénium. Pourtant, les protons aromatiques du ligand *p*-cymène ont des déplacements chimiques en RMN ¹H de l'ordre de 5.3-5.0 ppm dans le complexe $[(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Ph})\text{Cl}_2]$ décrit par Wright *et al.* et de l'ordre de 6.0-5.6 ppm dans le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-(Ph}(\text{CH}_2)_3\text{)PPh})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**16**), signifiant que le ligand *p*-cymène est moins fortement lié au ruthénium dans le complexe **16**.¹¹³ Le rendement de la réaction est de seulement 30%, mais à la fin de la réaction, le produit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$, où l'échange d'arène n'a pas eu lieu, a été observé par spectrométrie de masse. Ce produit peut être récupéré lors de la purification par chromatographie sur gel de silice et remis en réaction, ce qui augmente le rendement final de la réaction.

Une réaction secondaire inattendue consistant en l'activation de la liaison carbone-brome du bromobenzène est observée et conduit à la formation de deux ponts bromure, à la place des deux ligands hydrures et des deux liaisons métal-métal pour former le complexe saturé à 36 électrons $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$

(18) (Schéma 59). L'activation de liaison carbone-halogène par certains complexes de ruthénium est connue et des réactions catalytiques sont déjà décrites, telles que des réactions de type Heck et Suzuki,¹¹⁸ mais des études effectuées par Chang *et al.* ont montré la formation de nanoparticules de Ru(0) catalytiquement actives au cours de ces réactions.^{118b}

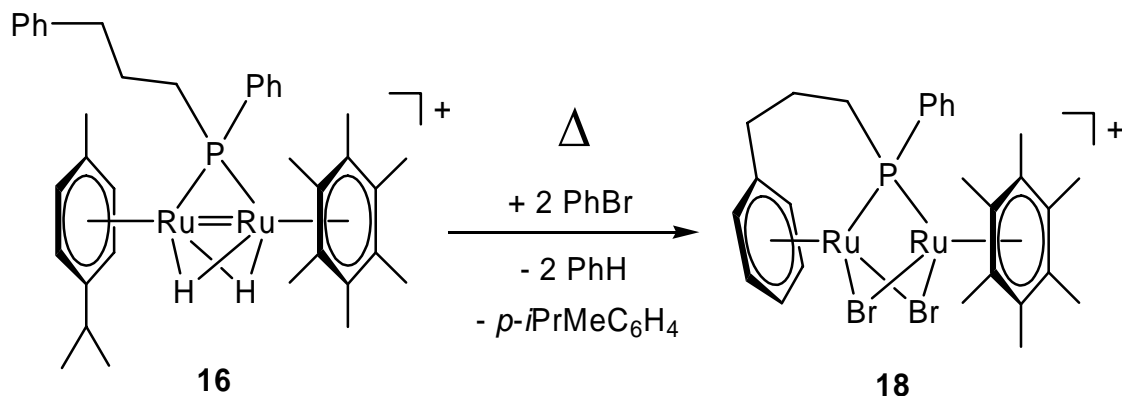


Schéma 59 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**18**)

Le complexe **18**, qui possède un atome de phosphore stéréogénique, est obtenu sous forme d'un mélange racémique. Les deux énantiomères obtenus sont représentés dans la Figure 35. En RMN ^{31}P , on peut observer un fort déplacement du signal du phosphore dans le complexe **18** par rapport aux complexes **16** et **17**, leur signal étant centré à 114.62 ppm et 101.73 ppm respectivement, alors que pour le complexe **18** le signal est centré à -14.53 ppm. L'analyse RMN ^1H du complexe **18** confirme que l'échange d'arènes a bien eu lieu, grâce à la disparition des signaux du ligand *p*-cymène et à l'apparition de nouveaux signaux attribués au ligand $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$: 6.25 (m, 2H, H-ortho de $\eta^6\text{-Ph}$), 5.43 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 1H, H-*para* de $\eta^6\text{-Ph}$), 5.04 (m, 2H, H-*mé*ta de $\eta^6\text{-Ph}$). De plus, les signaux observés pour les méthyles du ligand hexaméthylbenzène, 1.943 (s, 9H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 1.940 (s, 9H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), semblent indiquer qu'ils ne sont plus équivalents.

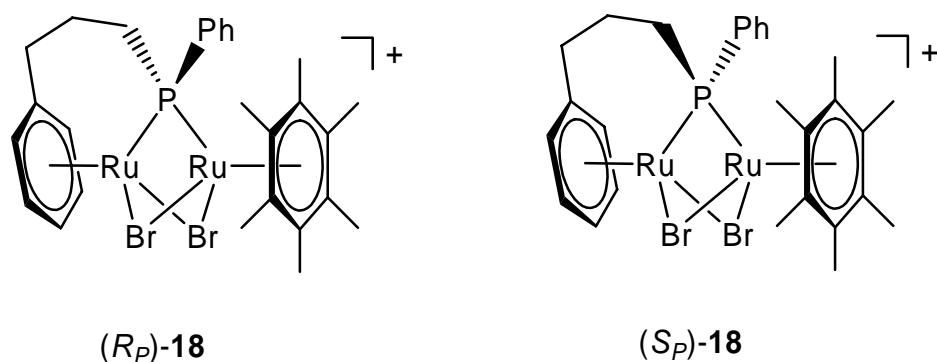


Figure 35 : Représentation des deux énantiomères du cation **18**.

Des monocristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de **[18][BF₄]** dans l'acétone. La structure moléculaire des cations (R_P) - et (S_P) -**18** est représentée dans la Figure 36.

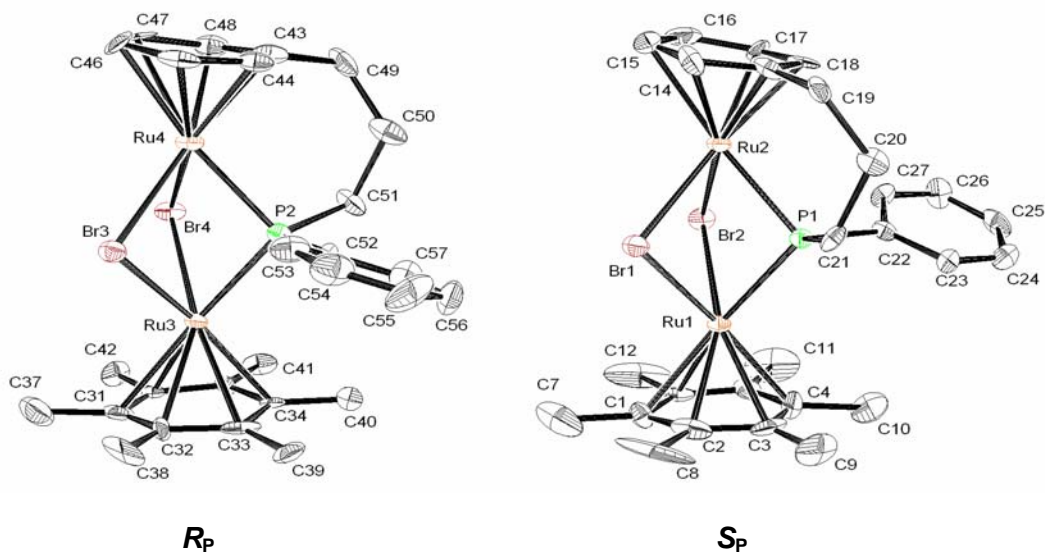


Figure 36 : Structures moléculaires des cations (R_P) -**18** et (S_P) -**18** (les atomes d'hydrogène ont été omis)

L'analyse par diffraction des rayons X du cation **18** révèle la présence des deux énantiomères dans le cristal. Cette analyse montre aussi le squelette Ru₂PBr₂ ainsi que la coordination μ_2 du ligand phosphuro sur les deux atomes de ruthénium et la coordination η^6 du phényle terminal du ligand phosphuro sur l'atome de ruthénium, prouvant ainsi que la réaction d'échange de ligand a bien eu lieu (Figure 36). Quelques longueurs et angles de liaison du cation (*R_p*)-**18** sont résumés dans le Tableau 18 (les caractéristiques structurales de (*S_p*)-**18** sont similaires à celles de (*R_p*)-**18**).

Tableau 18 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de (*R_p*)-**18**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(3)-P(2)	2.358(3)	C(51)-P(2)-Ru(4)	120.9(3)
Ru(4)-P(2)	2.329(3)	C(49)-C(43)-Ru(4)	126.9(7)
Ru(3)-Br(3)	2.5804(15)	P(2)-C(51)-C(50)	111.7(6)
Ru(4)-Br(3)	2.5864(13)		
Ru(3)-Br(4)	2.5539(14)		
Ru(4)-Br(4)	2.5811(12)		

Il est important de remarquer que les deux atomes de carbone C(50) dans (*R_p*)-**18** et C(20) dans (*S_p*)-**18** pointent en direction du phényle porté par l'atome de phosphore P(2) dans (*R_p*)-**18** et P(1) dans (*S_p*)-**18**. Les deux métallacycles à six atomes, Ru(4)-P(2)-C(51)-C(50)-C(49)-C(43) dans (*R_p*)-**18** et Ru(2)-P(1)-C(21)-C(20)-C(19)-C(13) dans (*S_p*)-**18**, adoptent une conformation pseudo-chaise qui est la plus stable. Par contre ici, la présence du pont phosphuro ne force pas les ligands aromatiques η^6 à s'incliner, ceci étant probablement dû à l'absence de liaison métal-métal (la distance Ru-Ru dans (*R_p*)- et (*S_p*)-**18** est de 3.3973(3) et 3.3764(3) Å, respectivement), diminuant ainsi la gêne stérique entre le pont phosphuro et les η^6 -arènes (Figure 36). L'angle entre les deux plans contenant les ligands hexaméthylbenzène est de 8.8(7)° dans (*R_p*)-**18** et de 9.8(7)° dans (*S_p*)-**18**.

3.5 Formation de diastéréoisomères par l'introduction d'un centre stéréogénique sur « le bras » de la phosphine : Synthèse et caractérisation

En fonction de ce qui précède, la méthode de Wright pour la formation de complexe phosphino-arène chélate semble applicable au complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$, ce qui conduit à la formation d'un mélange racémique de complexe contenant un atome de phosphore stéréogénique en pont. La résolution de ce mélange racémique peut éventuellement s'effectuer par la formation de complexes diastéréoisomères, créés par l'introduction d'un nouveau centre de chiralité fixe au sein du complexe.

Une phosphine chirale similaire à celle décrite par Wright *et al.* possédant un carbone asymétrique sur le bras de la phosphine, $(R)\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ a été décrite par Zenneck *et al.*¹¹⁹ Nous avons donc choisi d'utiliser cette phosphine chirale optiquement pure pour tenter de résoudre le mélange racémique $(S_P)\text{-16}$ et $(R_P)\text{-16}$ obtenu précédemment car, d'une part la réactivité de la phosphine décrite par Zenneck *et al.* sera très certainement similaire à celle décrite par Wright *et al.*, et d'autre part l'épimérisation du carbone stéréogénique de la chaîne aliphatique est impossible, même dans les conditions drastiques utilisées par la réaction d'échange d'arène.

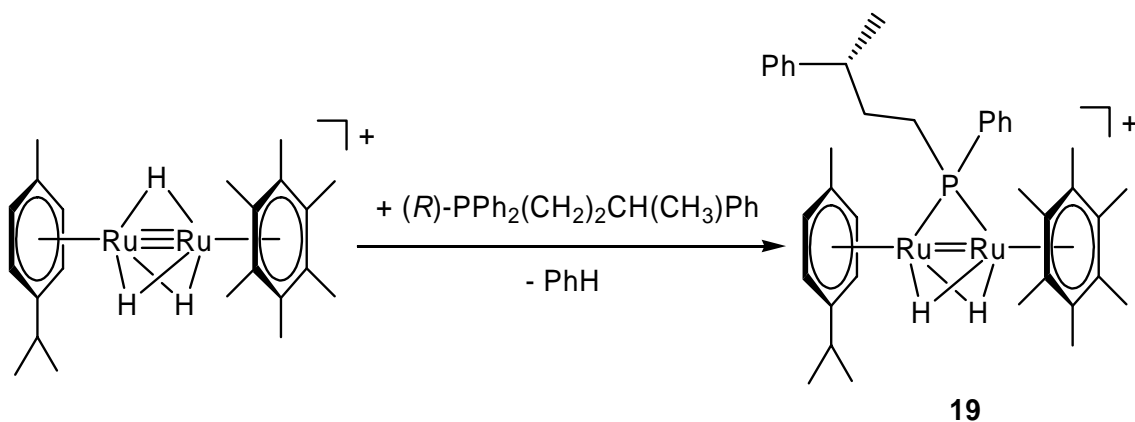


Schéma 60 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**19**)

Comme précédemment nous faisons réagir la phosphine (*R*)-PPh₂(CH₂)₂CH(CH₃)Ph avec le complexe dinucléaire trihydruure [(η⁶-C₆Me₆)(η⁶-*p*-*i*PrMeC₆H₄)Ru₂(μ₂-H)₃]⁺ pour former le complexe [(η⁶-C₆Me₆)(η⁶-*p*-*i*PrMeC₆H₄)Ru₂(μ₂-(*R*)-PPh(CH₂)₂CH(CH₃)Ph)(μ₂-H)₂]⁺ (**19**) sous forme d'un mélange de diastéréoisomères (*R_CR_P*)-**19** et (*R_CR_P*)-**19** (Schéma 60). La réaction est effectuée dans le dichlorométhane à 55°C dans un tube de Schlenk à pression sous une faible pression d'hydrogène, pour les mêmes raisons que précédemment. Le rendement de la réaction est similaire à celui obtenu dans le cas de la formation du complexe [(η⁶-C₆Me₆)(η⁶-*p*-*i*PrMeC₆H₄)Ru₂(μ₂-PPh(CH₂)₃Ph)(μ₂-H)₂]⁺ (**16**). Malheureusement, ce mélange de diastéréoisomères n'a pu être séparé ni par chromatographie sur gel de silice ni par cristallisation.

Aucun cristal de [**19**][BF₄] n'a pu être obtenu comme dans le cas de [**16**][BF₄], ni par évaporation lente ni par diffusion d'un non-solvant. C'est pourquoi nous avons effectué la synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-(*R*)-PPh(CH₂)₂CH(CH₃)Ph)(μ₂-H)₂]⁺ (**20**) par réaction entre le complexe [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃]⁺ et la phosphine chirale (*R*)-PPh₂(CH₂)₂CH(CH₃)Ph (Schéma 61).

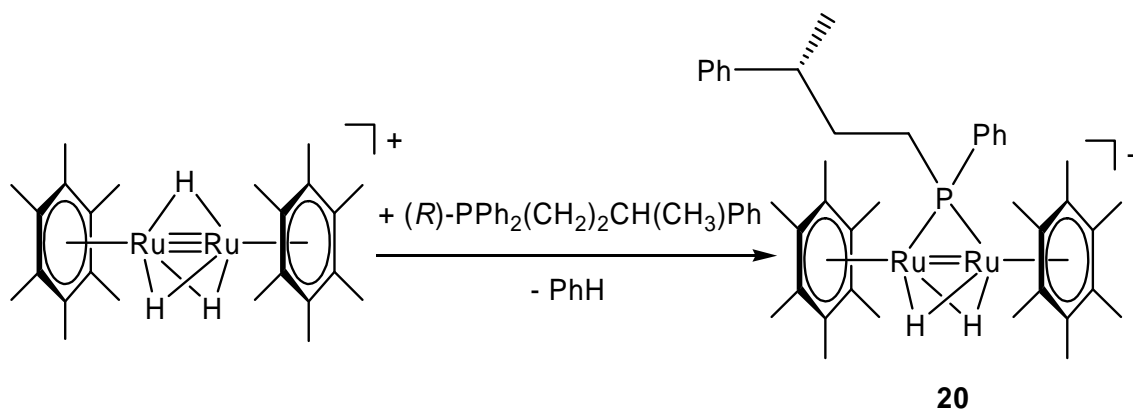


Schéma 61 : Synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-(*R*)-PPh(CH₂)₂CH(CH₃)Ph)(μ₂-H)₂]⁺ (**20**)

Le complexe **20** est obtenu avec un bon rendement, de l'ordre de 85% et des monocritaux de son sel de tétrafluoroborate ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de son sel de BF₄ dans l'acétone.

La structure moléculaire du cation **20** est représentée dans la Figure 37. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé un squelette triangulaire Ru₂P, la coordination μ₂ du ligand phosphuro sur les deux atomes de ruthénium, ainsi que l'inclinaison des ligands η⁶-C₆Me₆. Quelques longueurs et angles de liaison sont résumés dans le Tableau 19.

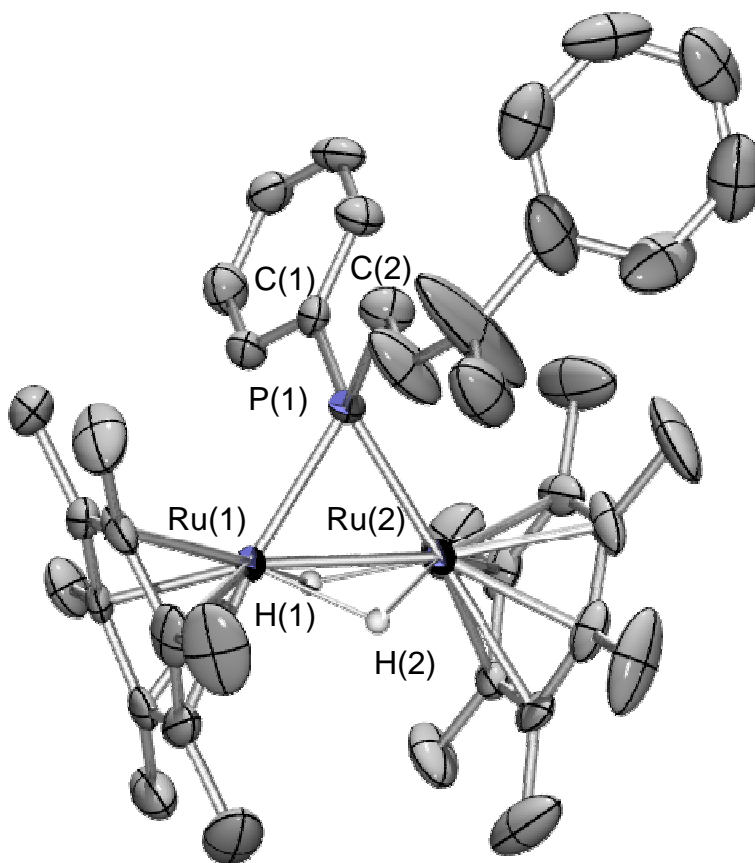


Figure 37 : Structure moléculaire de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**20**) (les atomes d'hydrogène, exceptés les hydrures, ont été omis)

La distance Ru-Ru de 2.6346(8) (Å) est en accord avec une double liaison métal-métal comme dans les complexes phosphuro décrits précédemment tels que **4** et **5**. De façon à minimiser l'encombrement stérique généré par le pont phosphuro, les ligands hexaméthylbenzène s'inclinent. L'angle entre les deux plans contenant les ligands hexaméthylbenzène est de 38.8(2)°.

Tableau 19 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de **20**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.6346(8)	Ru(2)-P(1)-C(2)	114.3(3)
Ru(1)-P(1)	2.9446(8)	Ru(1)-P(1)-C(1)	123.9(2)
Ru(2)-P(2)	2.2881(18)	C(1)-P(1)-C(11)	103.8(4)
Ru(1)-H(1)	1.8157		
Ru(2)-H(1)	1.8474		
Ru(1)-H(2)	1.8442		
Ru(2)-H(2)	1.8362		

L'analyse radiocristallographique révèle que le complexe [**20**][BF₄] cristallise dans le groupe spatial centrosymétrique P 2₁/c, suggérant qu'un mélange racémique du complexe **20** est obtenu. Cependant il est clair que le carbone stéréogénique du complexe **20** est fortement désordonné; en effet il possède un ellipsoïde très allongé le long de l'axe de la liaison C-H (Figure 37). La flexibilité au niveau de la position du carbone stéréogénique dans le cristal empêche la formation d'un cristal non-centrosymétrique où l'attribution de la stéréochimie du carbone stéréogénique aurait été possible. Vu la nature du carbone stéréogénique du ligand phosphuro, il n'y a aucune raison de racémisation, car l'hydrogène porté par ce carbone n'a aucun caractère acide. C'est pourquoi nous avons procédé à une analyse par dichroïsme circulaire (CD) et par spectroscopie UV-visible (UV-vis) (Figure 38) des cristaux du complexe [**20**][BF₄].

L'analyse par dichroïsme circulaire des cristaux du complexe **[20][BF₄]**, qui ont tous la même forme, nous a montré une déviation du rayonnement UV centré à 350 nm dans le dichlorométhane. Cette déviation est dépendante de la concentration du complexe prouvant que cette déviation est bien tributaire du complexe **20**. Cette déviation nous prouve que **[20][BF₄]** est énantiomériquement enrichi mais, sachant que le ligand ne peut pas se racémiser, il peut être conclu que le complexe **20** est bien optiquement pur. Zenneck *et al.* n'observaient pas non plus de racémisation du ligand lors de la formation du complexe $[\text{RuCl}_2((R)\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$.¹¹⁹

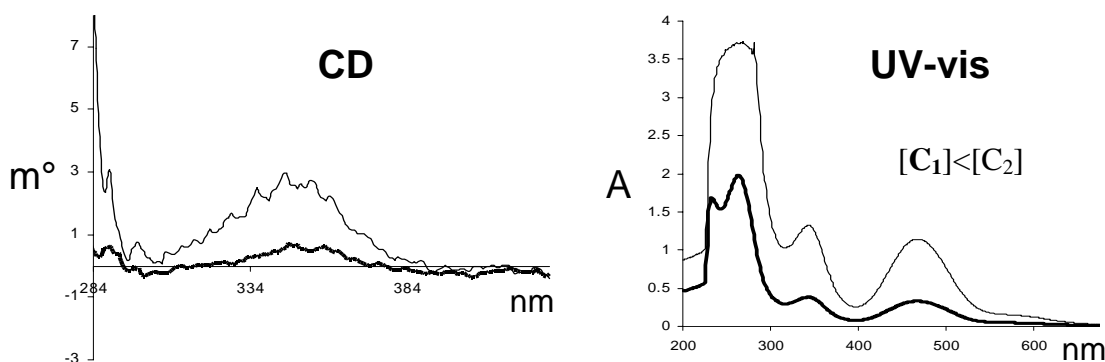


Figure 38 : Spectres CD (CH_2Cl_2) et UV-vis (CH_2Cl_2) des cristaux de **[20][BF₄]** (effectués pour deux concentrations différentes $[C_1]$ et $[C_2]$)

La réaction d'échange de ligand a été effectuée par voie thermique selon la méthode décrite par Wright *et al.*, par chauffage du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**19**) dans le bromobenzène à 150°C.¹¹³ Le rendement de la réaction est proche de 40% mais comme précédemment, le produit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$, où l'échange d'arène n'a pas eu lieu, peut être récupéré lors de la purification par chromatographie sur gel de silice et remis en réaction, ce qui augmente le rendement final de la réaction.

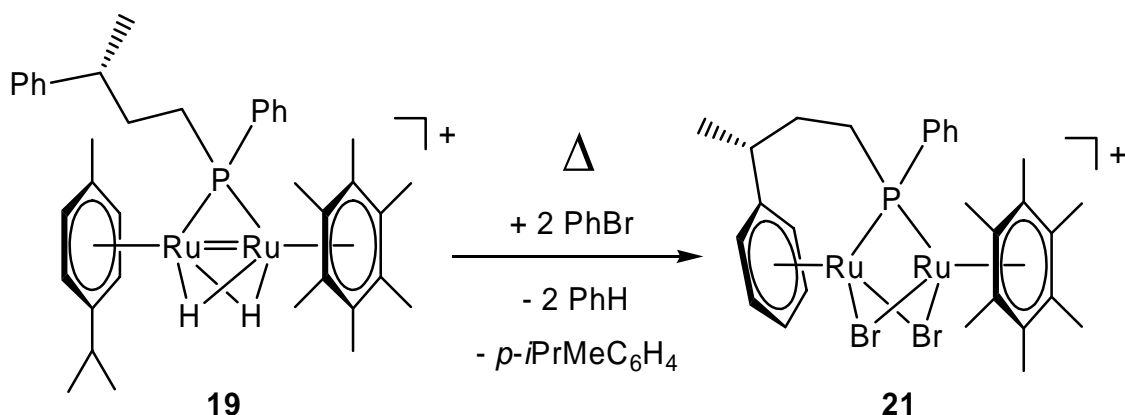


Schéma 62 : Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(\text{R})\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**21**)

La réaction consistant en l'activation de la liaison carbone-brome du bromobenzène est à nouveau observée et conduit à la formation de deux ponts bromure, remplaçant les deux ligands hydrures et les deux liaisons métal-métal pour former le complexe saturé à 36 électrons $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(\text{R})\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**21**) (Schéma 62). Les deux diastéréoisomères obtenus sont représentés en Figure 39.

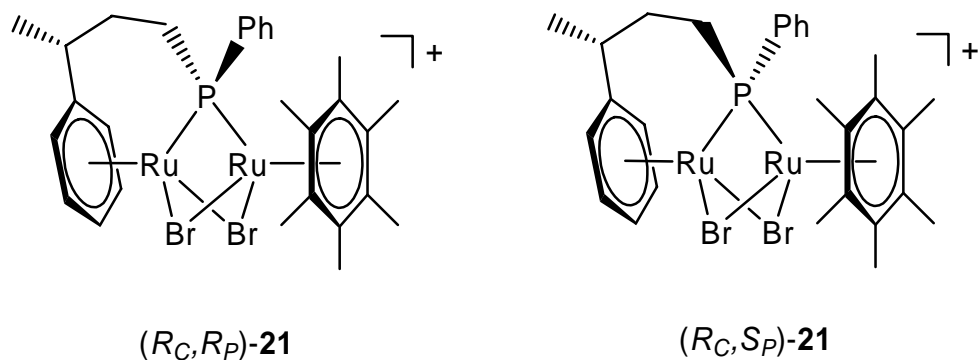


Figure 39 : Représentation des deux diastéréoisomères $(R_C, R_P)\text{-21}$ et $(R_C, S_P)\text{-21}$

Des monocristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de **21**[BF_4] dans l'acétone.

L'analyse par diffraction des rayons X révèle un squelette Ru_2PBr_2 , la coordination μ_2 du ligand phosphuro sur les deux atomes de ruthénium et la coordination η^6 du phényle terminal du ligand phosphuro sur l'atome de ruthénium, prouvant ainsi que la réaction d'échange de ligand a bien eu lieu (Figure 40). A nouveau, nous pouvons remarquer que, comme dans le cas de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**18**), les ligands η^6 -arène sont presque parallèles, ceci étant probablement dû à l'absence de liaison métal-métal, augmentant la distance Ru-Ru et diminuant ainsi la gêne stérique entre le pont phosphuro et les η^6 -arènes.

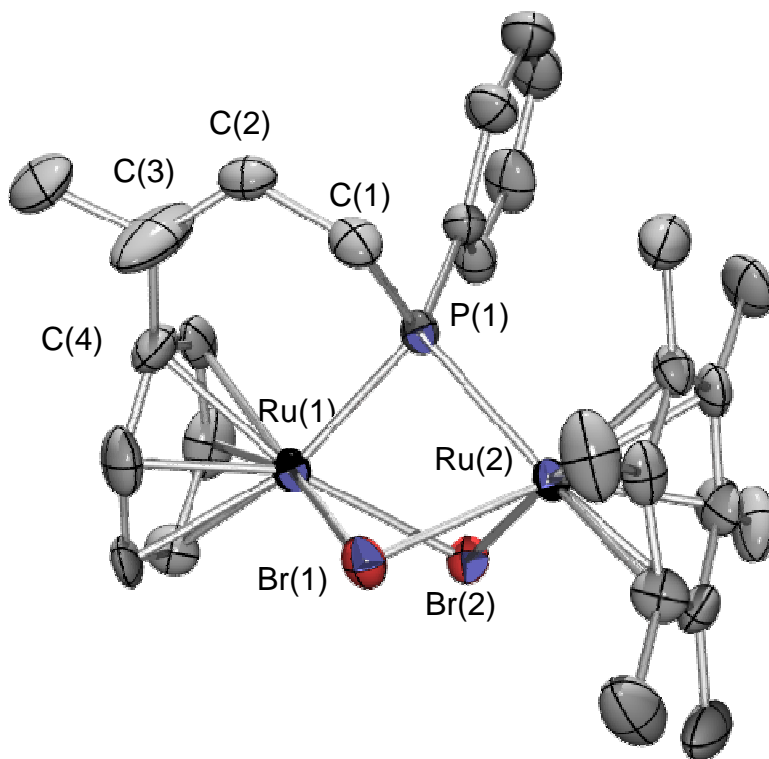


Figure 40 : Structure moléculaire de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**21**), seul le diastéréoisomère (R_C, S_P) possédant la conformation chaise est représentée (les atomes d'hydrogène sont omis)

Contrairement au complexe analogue **18**, où seule la conformation chaise du métallacycle à six atomes avait été observée, les deux conformations pseudo-chaise et

pseudo-bateau sont observées pour le métallacycle Ru(1)-P(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4) dans **21**. En effet, dans le diastéréoisomère (R_C,R_P)-**21**, le méthylène en α du carbone stéréogénique pointe à l'opposé du ligand phényle porté par l'atome de phosphore conférant au métallacycle à 6 membres une conformation pseudo-bateau alors que dans le diastéréoisomère (R_C,S_P)-**21**, le méthylène en α du carbone stéréogénique pointe vers le ligand phényle porté par l'atome de phosphore conférant au métallacycle à 6 membres une conformation pseudo-chaise (Figure 41).

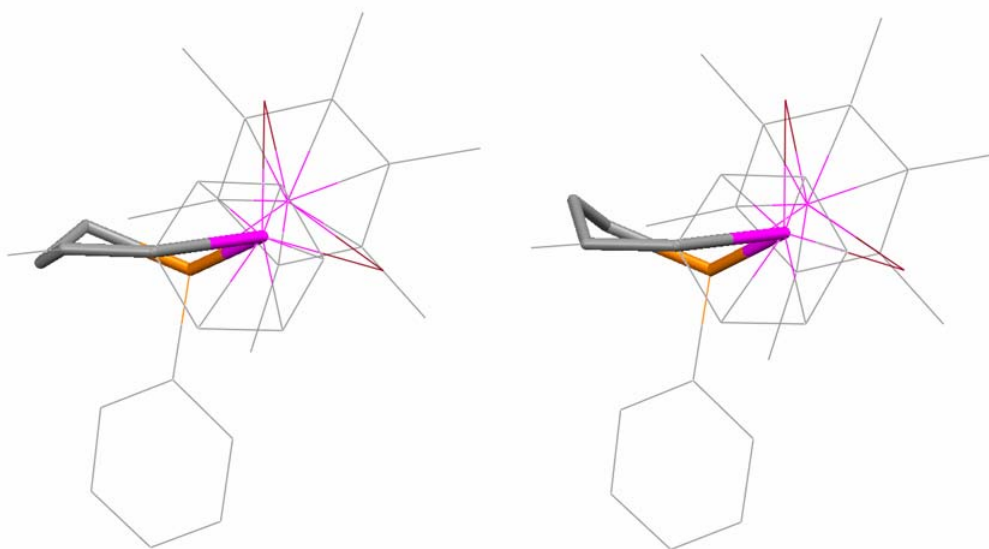


Figure 41 : Représentation des deux conformations du métallacycle dans **21**.

L'analyse radiocristallographique révèle que le complexe [**21**][BF₄] cristallise dans le groupe spatial non centrosymétrique P1, mais les deux diastéréoisomères (R_C,S_P)-**21** et (R_C,R_P)-**21** sont présents dans la maille élémentaire, chacun existant sous la forme d'un conformère pseudo-chaise ou pseudo-bateau, respectivement. Comme précédemment, le carbone asymétrique C(3) du complexe **21** est fortement désordonné; en effet, il possède un ellipsoïde très allongé le long de l'axe de la liaison C-H (Figure 40). La flexibilité au niveau de la position du carbone stéréogénique, due aux deux conformations du bras, dans le cristal empêche l'attribution de la stéréochimie du carbone

stéréogénique. Comme dans des conditions réactionnelles presque similaires, Zenneck *et al.* n'observaient pas la racémisation du ligand lors de la formation du complexe $[\text{RuCl}_2((R)\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$,¹¹⁹ il peut être admis que le carbone stéréogénique du complexe **21** ne s'est pas épimérisé.

Tableau 20 : Longueurs de liaison (Å) et angles de liaison (°) choisis de (R_C, S_P)-**21**

Longueurs de liaison (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-P(1)	2.3236(16)	C(3)-C(4)-Ru(1)	125.7(7)
Ru(2)-P(2)	2.3571(17)	Ru(1)-P(1)-C(1)	107.9(2)
Ru(1)-Br(1)	2.5657(8)	P(1)-C(1)-C(2)	109.8(6)
Ru(2)-Br(1)	2.5618(8)		
Ru(2)-Br(1)	2.5763(8)		
Ru(2)-Br(2)	2.5763(9)		

Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(\eta^6\text{-}(R)\text{-PhCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PPh})\text{-}(\mu_2\text{-Br})_2)]^+$ (**21**) est donc obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (R_C, R_P)-**21** et (R_C, S_P)-**21**. L'analyse RMN ^1H du mélange confirme bien la présence des deux diastéréoisomères; en effet, nous observons quatre singulets (1.952 (s, 9H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 1.950 (s, 9H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 1.944 (s, 9H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 1.942 (s, 9H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$)) pour les ligands $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ alors que nous avons observé deux singulets pour les ligands $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ dans le spectre RMN ^1H du complexe analogue $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**18**).

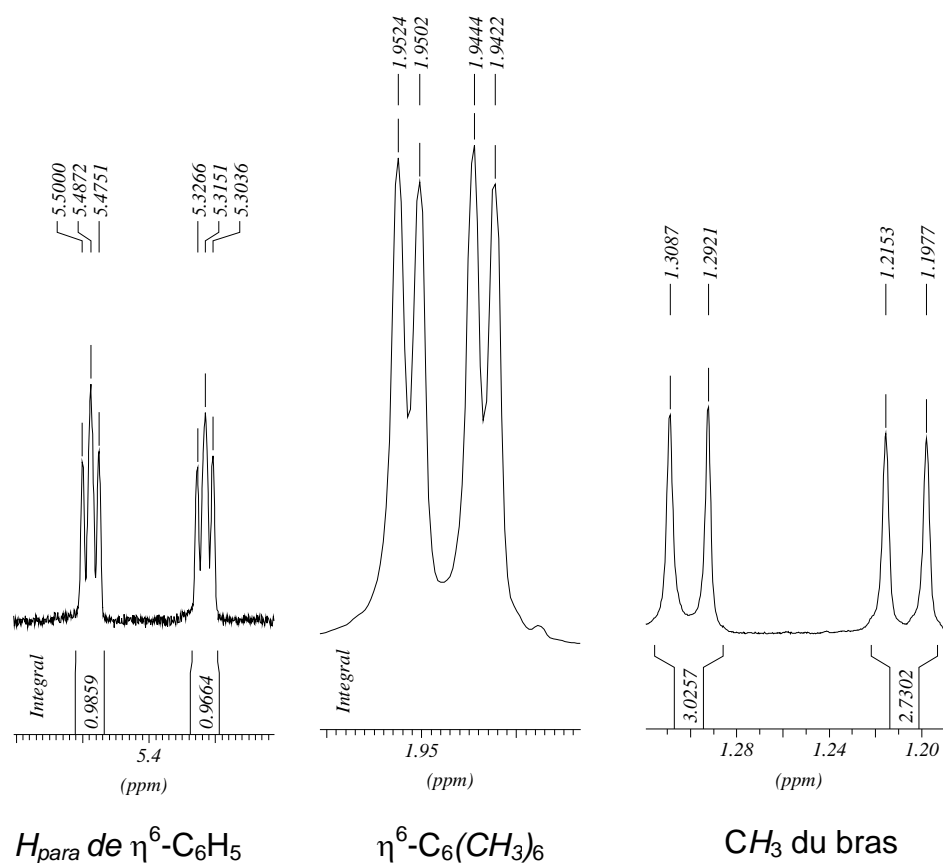


Figure 42 : Quelques signaux RMN ^1H (acétone [D_6]) du mélange de diastéréoisomères **21**

Les données RMN ^1H semblent indiquer que les substituants du ligand hexaméthylbenzène ne sont plus équivalents dans les complexes **18** et **21**. D'autres signaux sont aussi dédoublés, tels que le signal du proton en *para* du ligand $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$ (5.48 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 4.9$ Hz, 1H, $\eta^6\text{-Ph}$), 5.31 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 4.5$ Hz, 1H, $\eta^6\text{-Ph}$)) et le signal du méthyle du bras du ligand phosphuro (1.29 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.20 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7$ Hz, 3H, CH_3)). D'après l'intégration de ces signaux dédoublés, il semblerait que le mélange obtenu est diastéréomériquement enrichi, avec une proportion d'environ 52% en faveur de l'un des deux diastéréoisomères, ce qui correspond à un excès diastéréoisomérique (de) de 4% (Figure 42).

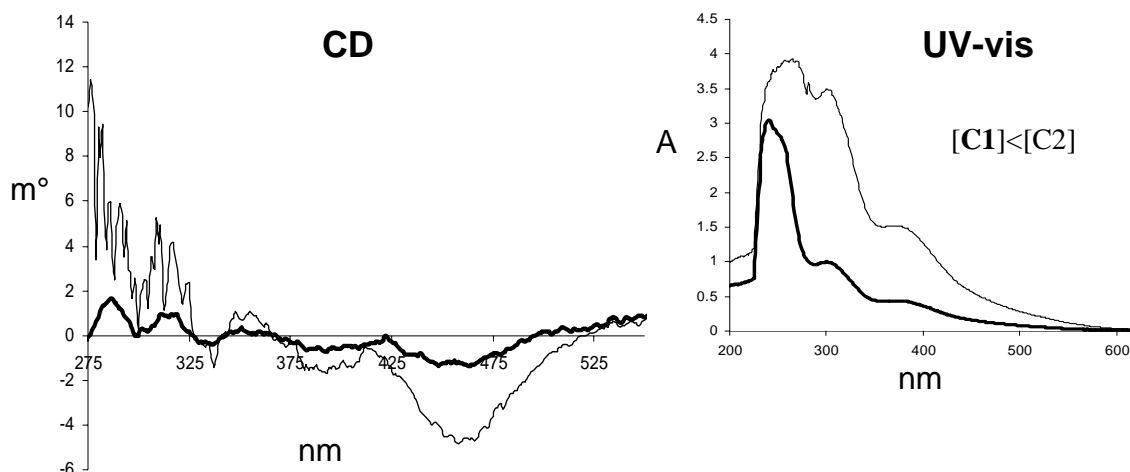


Figure 43 : Spectres CD (CH_2Cl_2) et UV-vis (CH_2Cl_2) des cristaux de $[\mathbf{21}][\text{BF}_4]$ mesurés pour deux concentrations différentes $[C1]$ et $[C2]$

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons aussi effectué une analyse par spectroscopie CD et UV-visible de la poudre de $[\mathbf{21}][\text{BF}_4]$ (Figure 43). Nous avons observé une déviation du rayonnement proportionnelle à la concentration du complexe. Cela signifie bien que $[\mathbf{21}][\text{BF}_4]$ est optiquement actif et que l'un des deux diastéréoisomère est obtenu en plus grande quantité. Malheureusement, ce mélange de diastéréoisomères n'a pu être séparé ni par chromatographie sur gel de silice ni par cristallisation comme dans le cas du complexe **19**.

3.6 Conclusion

La réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers une phosphine mixte diaryle/alkyle telle que $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$ a permis la formation d'un complexe dinucléaire contenant un atome de phosphore stéréogénique $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**16**) obtenu sous forme d'un mélange racémique. Le chauffage du complexe **16** à 150°C dans le bromobenzène a permis la formation d'un complexe chélate, par substitution du ligand $\eta^6\text{-}p\text{-cymène}$ par le phényle du bras du ligand phosphuro, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**18**) possédant deux ponts bromure formé par l'activation de la liaison C-Br du bromobenzène.

Le complexe **18** est obtenu sous forme d'un mélange racémique. Nous avons tenté de résoudre ce mélange par la formation de complexes diastéréoisomères, par l'utilisation de la phosphine énantiopure $(R)\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ qui possède un carbone stéréogénique. Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**19**) est obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères qui n'ont malheureusement pas pu être séparés. La formation du complexe chélate a été effectuée à 150°C dans le bromobenzène $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**21**). Le complexe **21** a été isolé sous la forme de deux diastéréoisomères R,S et R,R existant chacun sous la forme d'un conformère pseudo-chaise et pseudo-bateau, respectivement. D'après l'analyse par spectroscopie RMN et CD, le mélange obtenu est optiquement actif avec un excès diastéréomérique de 4%. Mais, le mélange de diastéréoisomères obtenu n'a pu être séparé ni par chromatographie sur gel de silice ni par cristallisation.

CHAPITRE III

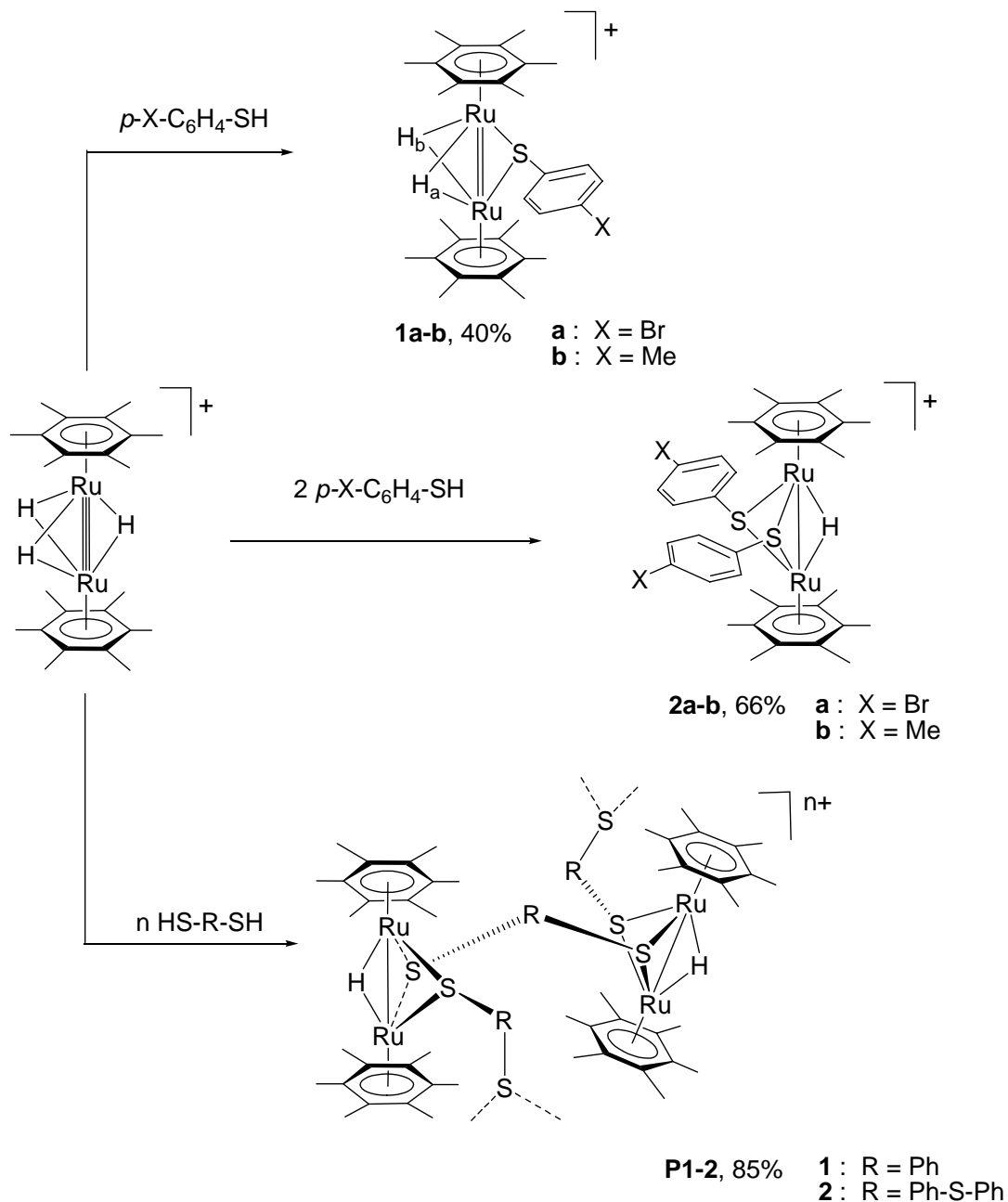
Conclusion

1 Résumé et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la chimie du complexe dinucléaire trihydrure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. Il a pour but d'étudier la réactivité de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers des nucléophiles, tels que les thiols et les phosphines dans l'optique de développer, d'une part des matériaux organométalliques π -conjugués et d'autre part, des catalyseurs d'hydrogénation moléculaires, ainsi que l'étude du mécanisme mis en jeu au cours des réactions catalytiques.

Dans un premier temps, c'est la réactivité du cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les dérivés *para*-substitués du thiophénol qui a été étudiée, ainsi que celle du complexe trihydrure durène analogue. Nous avons montré qu'il est possible de former des entités dinucléaires organométalliques à cœur HM_2S_2 et $\text{H}_2\text{M}_2\text{S}$, les complexes de type M_2S_3 n'étant pas accessibles par cette voie de synthèse. Cette réactivité (l'insertion d'un ou deux ligands thiolato) peut être contrôlée par l'utilisation de différents complexes du type $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ contenant des ligands arène plus ou moins encombrants.

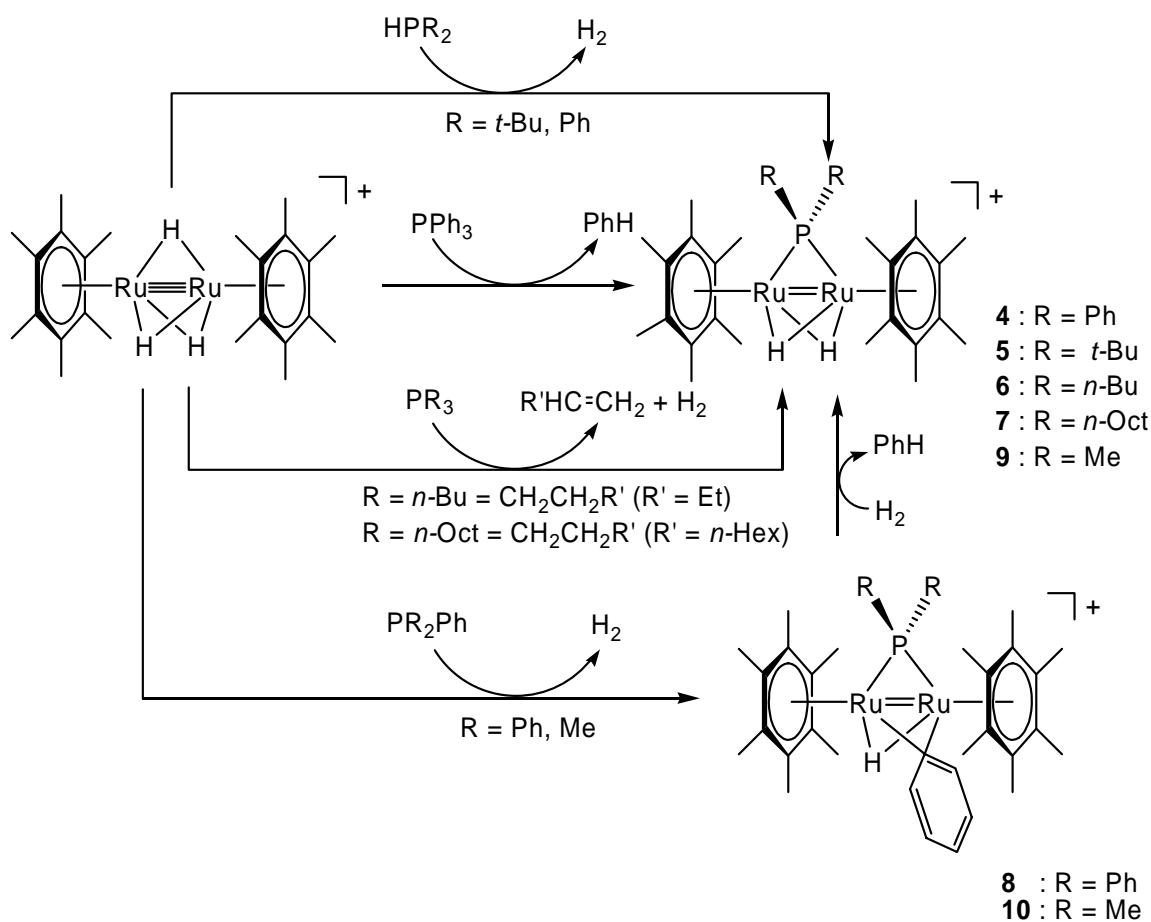
Le dérivé dibromé $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**2a**) réagit avec l'acide 3-thiophène boronique par couplage croisé de type Suzuki pour former le complexe organométallique π -conjugué $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-C}_4\text{H}_3\text{S-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**3**). Par ce type de réactivité, la formation de polymères en « zig-zag » π -conjugués originaux peut être envisagée.



Le développement de nouveaux polymères organométalliques en « zig-zag » π -conjugués a été effectué par réaction entre le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et des « connecteurs » dimercaptans tels que $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ et $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$. La voie de synthèse de ce type de polymères par couplage croisé de type Suzuki a été abandonnée à cause des faibles rendements observés.

Les propriétés optiques et électrochimiques de ces polymères et des monomères ont été étudiées. Le dépôt en film mince de ces polymères a aussi été réalisé avec succès par auto-assemblage électrostatique et des images AFM ont été obtenues.

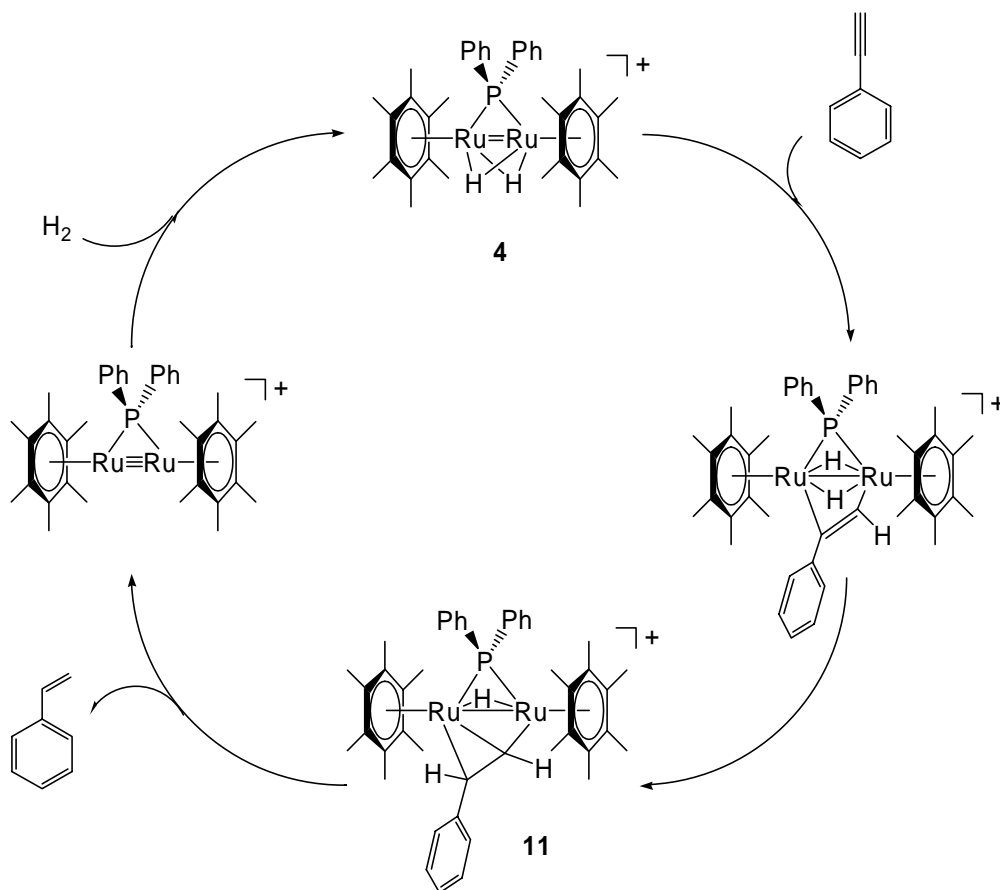
Dans un deuxième temps, nous avons étudié la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers les phosphines di- et trisubstituées. Pour les phosphines trisubstituées, le clivage d'une liaison phosphore-carbone est observé dans le cas des triarylphosphines ainsi que des trialkylphosphines pour former les complexes contenant un pont phosphuro disubstitué.



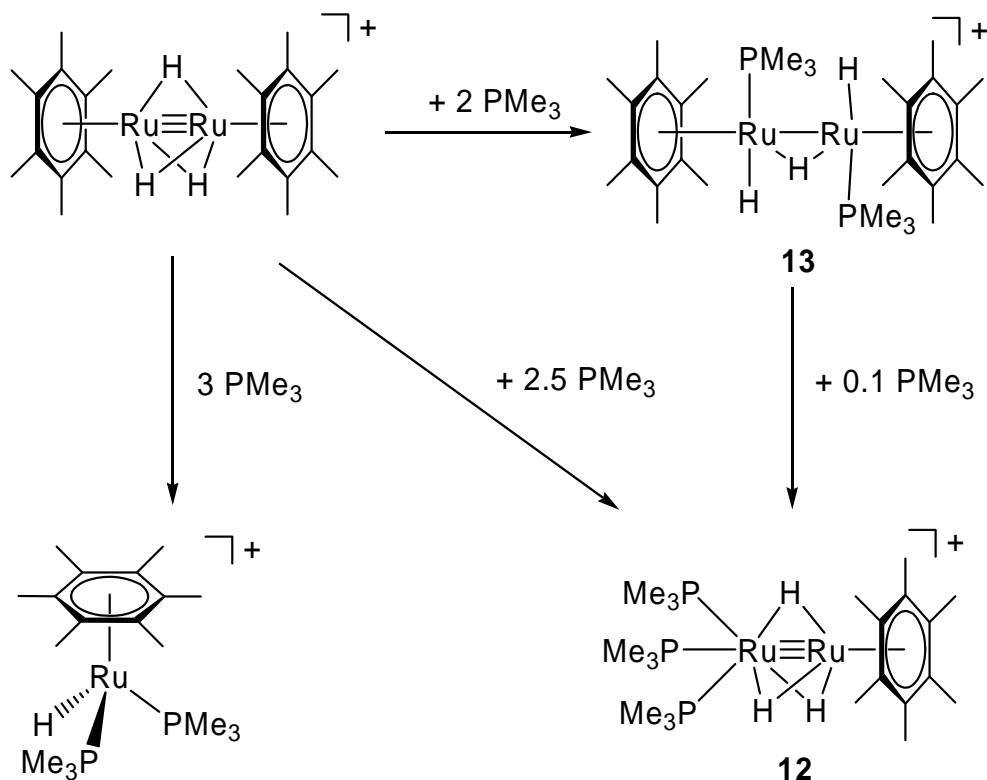
Dans le cas de la triphénylphosphine et de la diméthylphénylphosphine, les complexes contenant un ligand phényle en pont $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Ph})]^+$ (R = Ph, Me) ont été identifiés comme des intermédiaires réactionnels lors des réactions

d'activation P-C et ont été caractérisés sans ambiguïté. De plus, dans le cas des trialkylphosphines il a été montré que l'activation de la liaison P-C conduisait au produit, *via* une β -H élimination sur groupement alkyle clivé.

Le complexe dinucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) s'est révélé être un catalyseur hautement sélectif pour l'hydrogénation des liaisons carbone-carbone multiple dans des molécules contenant d'autres fonctions réductibles tels que des fonctions carbonyles. Les études mécanistiques telles que la cinétique, les tests d'empoisonnement catalytique ainsi que l'isolement et la caractérisation par analyse par diffraction des rayons X du sel de tétrafluoroborate de $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_2)(\text{CHCHPh})\text{H}]^+$ (**11**), formé à partir de **4** et du phénylacétylène suggèrent que le processus d'hydrogénation se déroule sur le centre dinucléaire de ruthénium et qu'un processus moléculaire peut être admis. Un mécanisme réactionnel a ainsi pu être proposé.



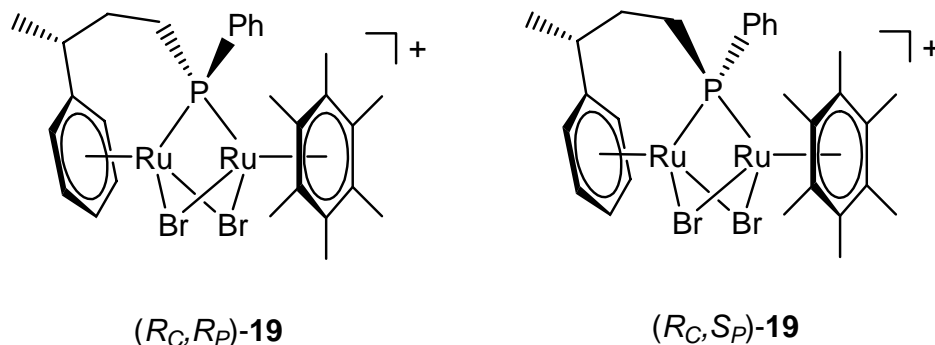
Par contre la réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la triméthylphosphine est très différente de celle observée dans le cas d'autres phosphines trisubstituées. En effet à 80°C, le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) est formé alors qu'à température ambiante la réaction aboutie à la formation de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**), qui peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel lors de la réaction de formation de **12**.



Les rendements observés lors de la formation de **12** par réaction entre la triméthylphosphine et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ou **13**, sont faibles. La triméthylphosphine doit être utilisée en défaut pour limiter la réaction de fragmentation des complexes dinucléaires conduisant à la formation de complexes mononucléaires tels que $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{H})]^+$.

La réactivité du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ envers la phosphine chirale (*R*)- $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ a permis la formation du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$.

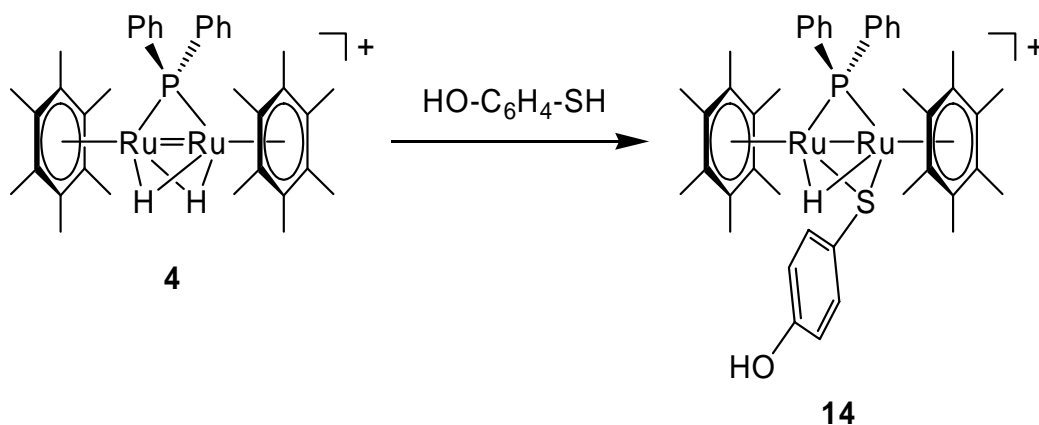
$C_6Me_6(\eta^6\text{-}p\text{-}iPrMeC_6H_4)Ru_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-}PPh(CH_2)_2CH(CH_3)Ph)(\mu_2\text{-}H)_2]^+$ (**17**), obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères qui n'ont malheureusement pas pu être séparés. La formation du complexe chélate $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)Ru_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-}PPh(CH_2)_2CH(CH_3)\text{-}\eta^6\text{-}Ph)(\mu_2\text{-}Br)_2]^+$ (**19**) a été effectuée à 150°C dans le bromobenzène par chauffage du complexe **17**.



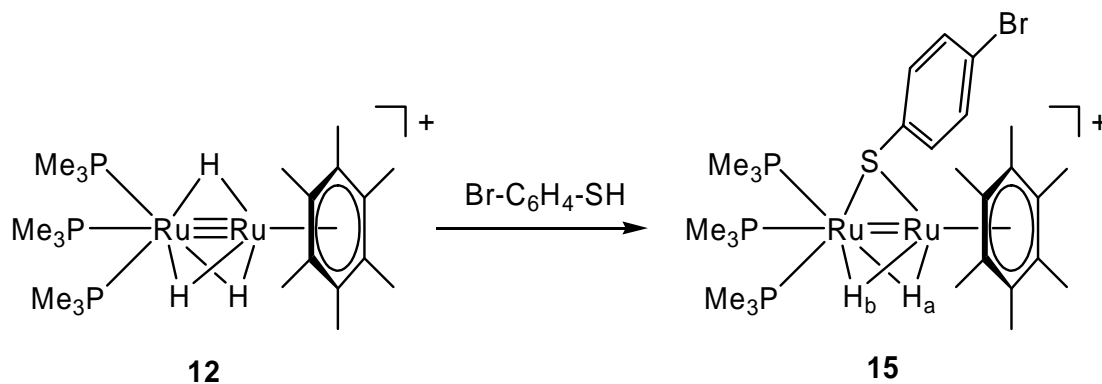
Le complexe **19** a été isolé sous la forme de deux diastéréoisomères R_C, S_P et S_C, S_P existant chacun sous la forme d'un conformère pseudo-chaise et pseudo-bateau, respectivement. Les deux diastéréoisomères n'ont pu être séparés, mais le mélange obtenu est optiquement actif d'après l'analyse par spectroscopie CD, signifiant un enrichissement diastéréomérique, estimé à 4% par RMN 1H .

La réactivité des cations du type $[(\eta^6\text{-arène})_2Ru_2(\mu_2\text{-}H)_3]^+$ semble très riche et variée, c'est pourquoi l'étude de leur réactivité envers d'autres composés tels que les silanes, les stannanes ou les nitriles reste à étudier. Bien entendu, l'étude du potentiel catalytique pour les composés $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)Ru_2(PMe_3)_3(\mu_2\text{-}H)_3]^+$ (**12**) et $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2Ru_2(PMe_3)_2(\mu_2\text{-}H)(H)_2]^+$ (**13**) reste à faire ; ces complexes ayant montré une faible activité, pour la réaction de transfert d'hydrogène. De plus, des méthodes de séparation des mélanges de diastéréoisomères tel que $[(\eta^6\text{-}C_6Me_6)Ru_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-}PPh(CH_2)_2CH(CH_3)\text{-}\eta^6\text{-}Ph)(\mu_2\text{-}Br)_2]^+$ (**19**) reste à développer ; ces complexes pouvant être un catalyseur d'hydrogénation énantiosélectif potentiel. L'observation de l'activation de liaison C-Br lors de la synthèse de ces complexes laisse imaginer un potentiel dans le domaine des réactions de couplage carbone-carbone.

Une des perspectives majeures serait la conciliation du domaine des matériaux π -conjugués et de la catalyse moléculaire, en unissant les deux types de réactivité du complexe trihydrure envers les phosphines et les dérivés *para*-substitués du thiophénol. Les résultats préliminaires obtenus, comme la synthèse des complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**14**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**15**) (Chapitre II 2.2.6), montrent que cela est possible.



Le complexe **14** contenant un pont phosphuro et un ligand hydrure pourrait s'avérer actif pour les réactions d'hydrogénation catalytique de substrats insaturés et la présence de la fonction phénol permet d'envisager le greffage de ce complexe à la surface de nanomatériaux, telles que les nanobilles de silice ou à la périphérie de dendrimères pour obtenir des catalyseurs supportés.



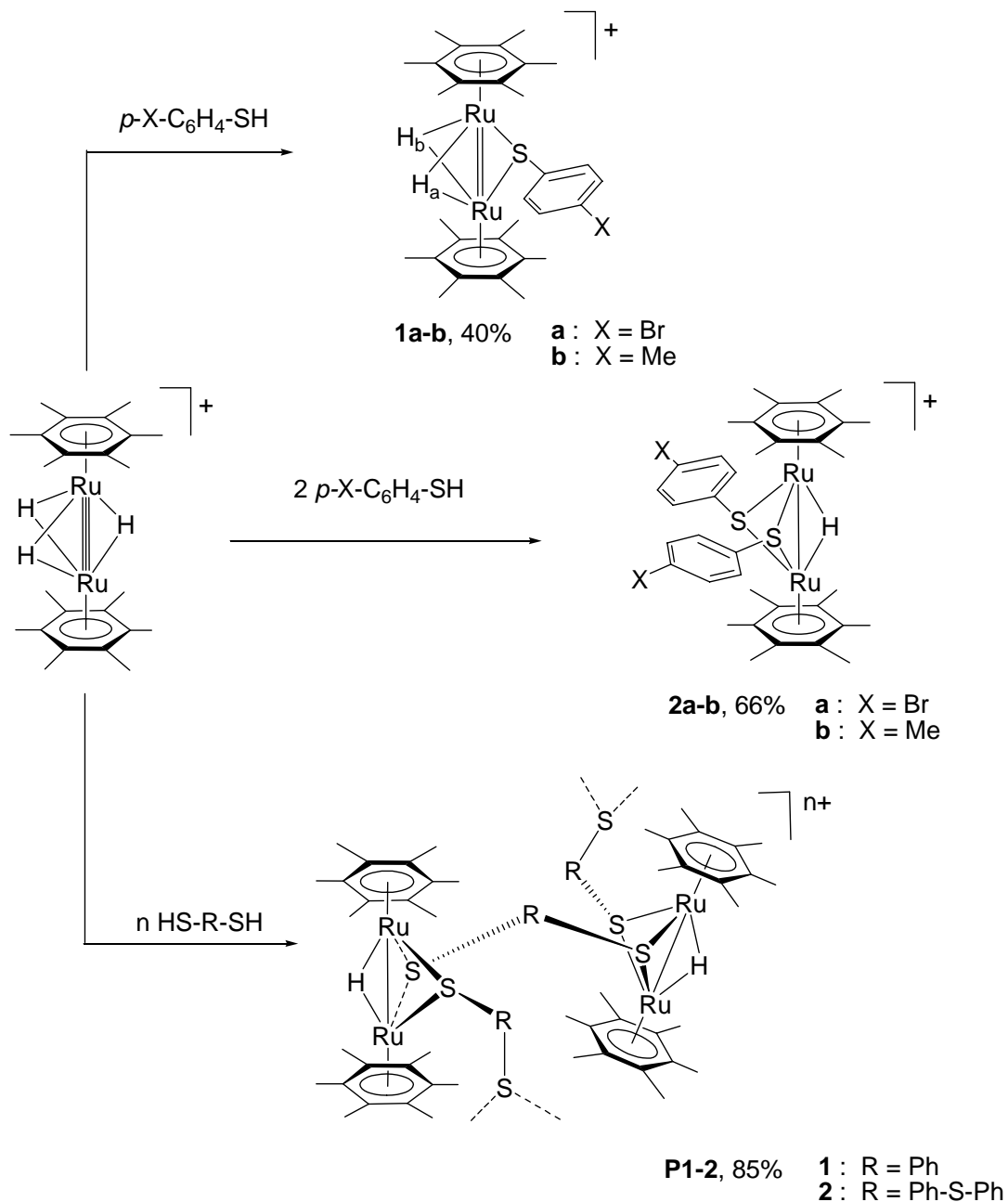
L'utilisation du complexe **15** comme précurseur pourrait aboutir au développement du même type de catalyseurs supportés formés *via* le ligand thiophénol fonctionnalisé, tout en bénéficiant par rapport au complexe **14**, de la présence des ligands PMe_3 plus labiles, permettant la création de sites vacants sur l'atome de ruthénium.

2 Summary and perspectives

The present work deals with the chemistry of the dinuclear trihydrido complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$. The aim of this work was to study the reactivity of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ toward nucleophiles such as thiols and phosphines in order to develop, on one hand, organometallic π -conjugated materials, and on the other hand, molecular hydrogenation catalysts, as well as to study of the catalytic reaction mechanism.

First, we studied the reactivity of the cation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ toward *para*-substituted thiophenols, as well as the reactivity of the analogous durene complex. We showed that it is possible to make dinuclear organometallic entities containing a HM_2S_2 and $\text{H}_2\text{M}_2\text{S}$ core, complexes containing M_2S_3 core being not accessible from the trihydrido precursor. The insertion of one or two thiolato ligands could be controlled by the steric hindrance of the arene-ruthenium moiety of the complex $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$.

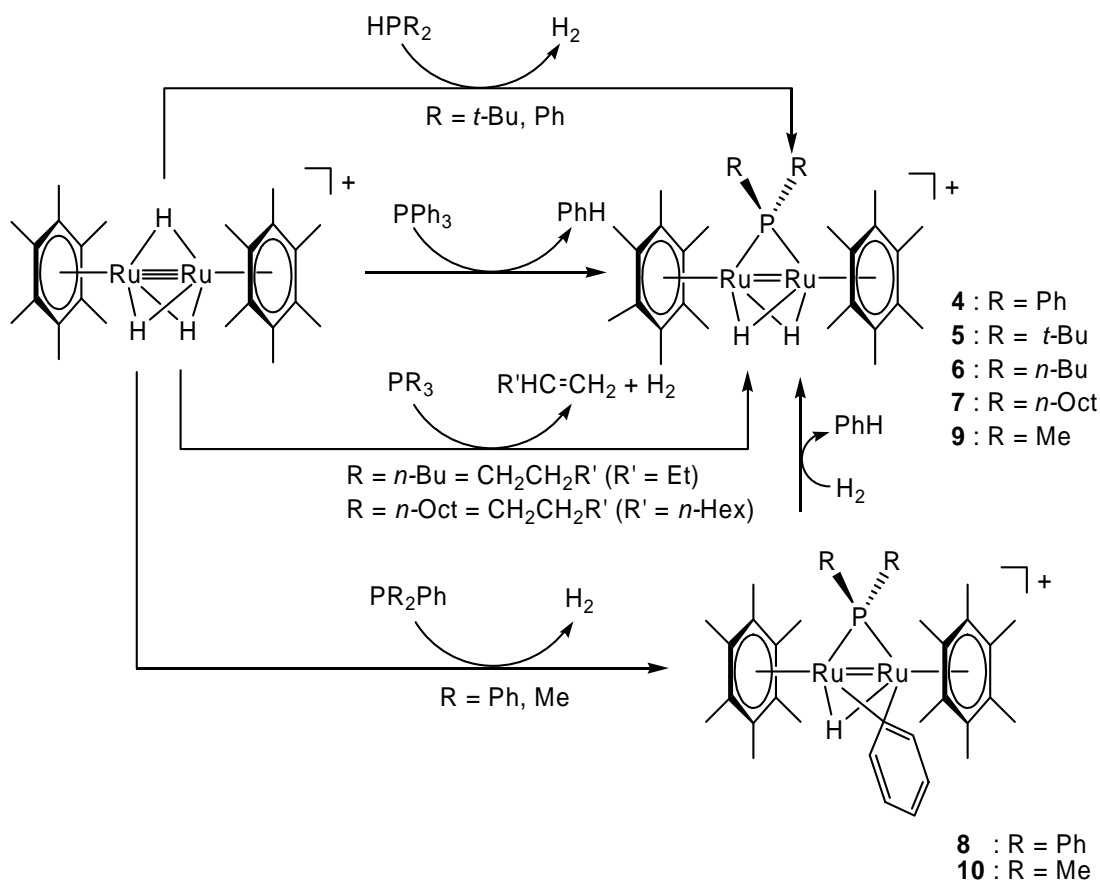
The dibromo derivative $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**2a**) reacts with the 3-thiophene boronic acid by Suzuki cross-coupling reaction to give the π -conjugated complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-C}_4\text{H}_3\text{S-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]^+$ (**3**). Due to this reactivity, the formation of new organometallic « zig-zag » π -conjugated polymers can be considered.



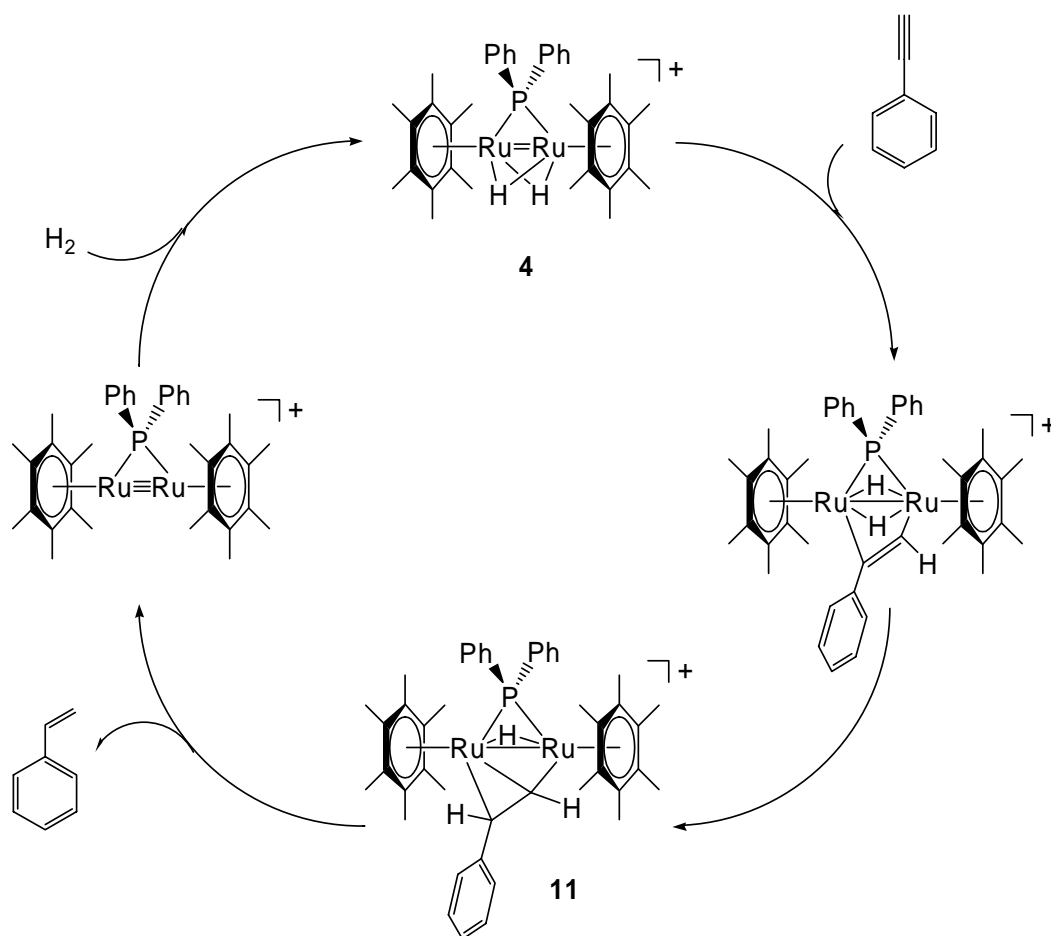
Thus, new organometallic « zig-zag » π -conjugated polymers are synthesised by reacting $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ and disulphide connectivities such as $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ and $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$. As the alternative synthesis of such polymers by Suzuki cross-coupling is a low-yield reaction, this possibility has not been pursued. The optical and electrochemical properties of the polymers and monomers obtained have been studied.

Thin-film depositions have been successfully obtained by electrostatic self-assembling and AFM pictures were obtained.

Furthermore, we studied the reactivity of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ toward di- and trisubstituted phosphines. In the case of trisubstituted phosphines, the cleavage of the carbon-phosphorus bond occurs in the case of triarylphosphines and even in the case of trialkylphosphines to give the corresponding disubstituted phosphido-bridged complex. For the triphenylphosphine and the dimethylphenylphosphine, the complexes containing a bridging phenyl ligand $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Ph})]^+$ (**8**: R = Ph, **10**: R = Me) have been identified as the P-C bond cleavage intermediate and have been isolated and characterized unambiguously. In addition, in the case of trialkylphosphines, we showed that the P-C activation process occurs *via* a β -H elimination on the cleaved alkyl groups.

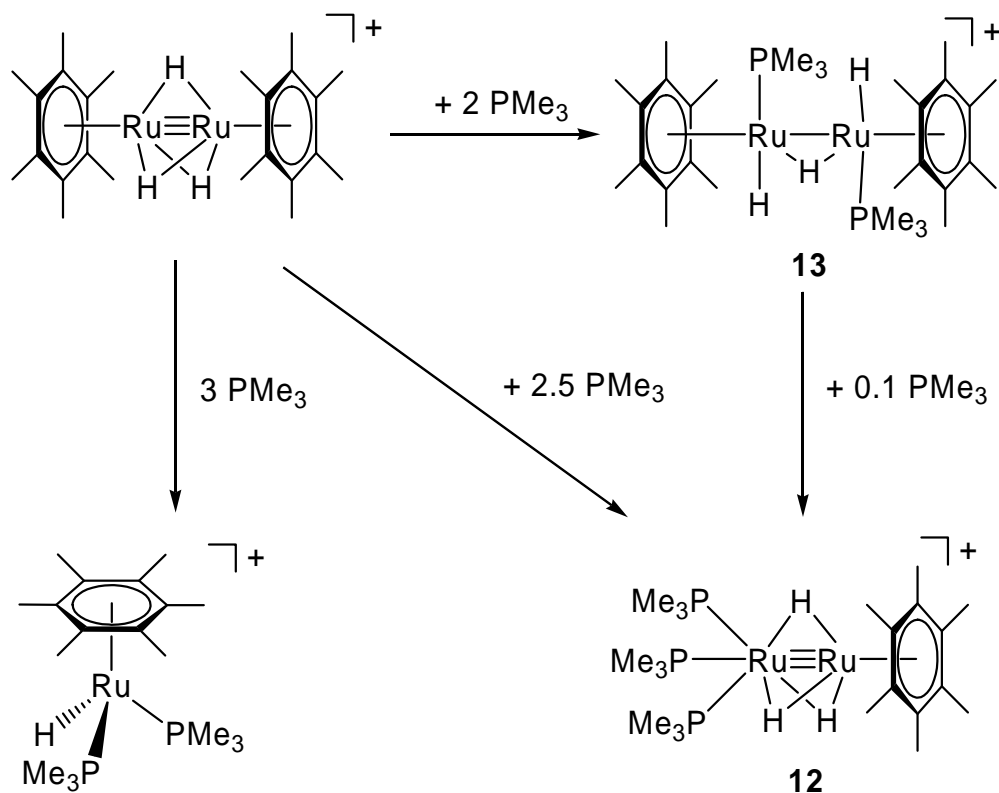


The dinuclear complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**4**) is a highly selective catalyst for hydrogenation of carbene-carbene double bonds in molecules containing also other reducible functions such as carbonyl functions. The mechanistic studies such as kinetics, catalyst poisoning experiments as well as the isolation and characterisation of a catalytic hydrogenation intermediate $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_2)\text{-}(\text{CHCHPh})\text{H}]^+$ (**11**), obtained by reacting **4** and phenylacetylene, suggest the hydrogenation process to take place at the diruthenium backbone and that the molecular process occurs. A tentative mechanism for the hydrogenation of phenylacetylene has been proposed.



However, the reactivity of the complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ toward trimethylphosphine is radically different from other trisubstituted phosphines. At 80°C

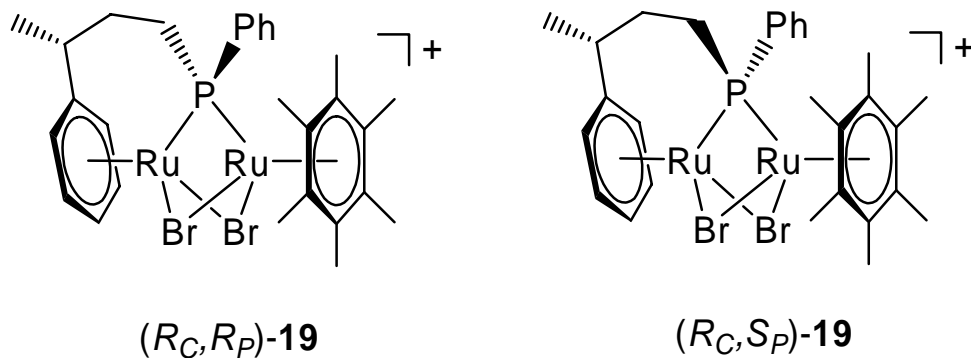
the complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) is obtained, while at room temperature the reaction yields $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**), which can be considered as an intermediate during the formation of **12**.



The formation of **12** either from **13** or from $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ is a low-yield reaction, because of the formation of mononuclear side-products, mainly $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{H})]^+$. For this reason, it is important to use trimethylphosphine in default in the reaction of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ to give **12** and also in the reaction of **13** to give **12**.

The reactivity of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ toward the enantiopure phosphine $(R)\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ leads to the formation of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**17**), obtained as a mixture of two diastereoisomers, which has not been separated so far. The P-tethered

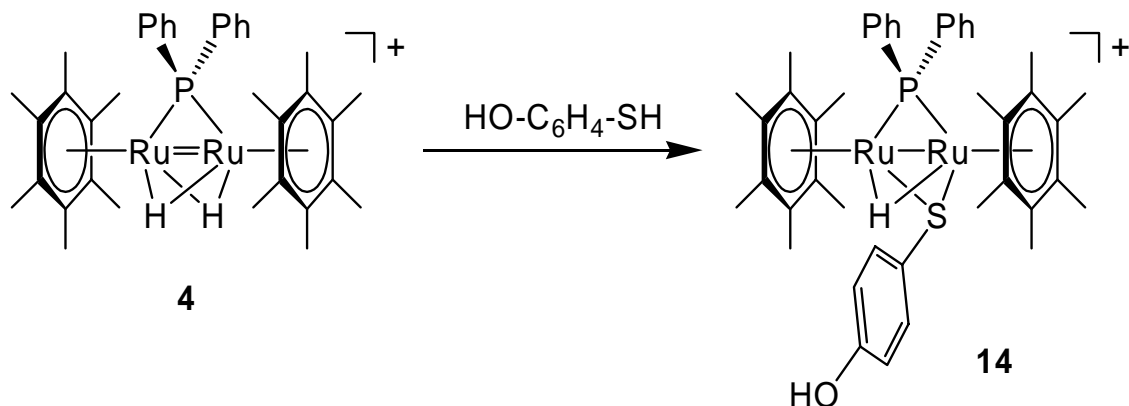
dinuclear complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**19**) is obtained upon heating of **17** at 150°C in bromobenzene.



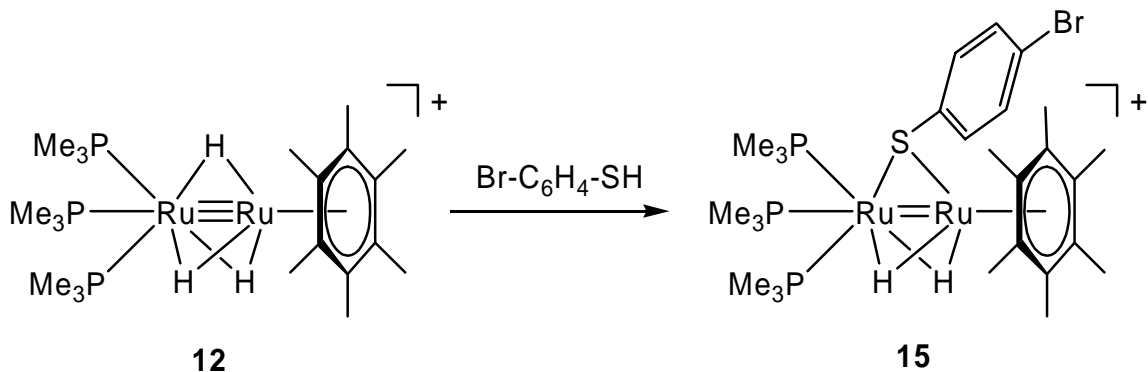
Complex **19** has been isolated as a mixture two diastereoisomers R,S and S,S , each one possessing a chair or a boat conformation, respectively. The two diastereoisomers have not been separated, but the mixture obtained is optically active.

The reactivity of cations $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ seems to be original and varied, so it would be interesting to extend the reactivity study to other functionalized compounds such as silanes, stannanes and nitriles. The study of the catalytic potential of complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**12**) and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2]^+$ (**13**) has to be done, since **12** and **13** shows a catalytic activity for the hydrogenation transfert reaction on ketones. Moreover, the separation of the diastereomer mixture such as $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2]^+$ (**19**) is promising, because these complexes could be used as a enantioselective hydrogenation catalyst. The ability of these complexes to activate carbone-bromine bond could also gives rise to carbone-carbone cross coupling reaction.

One of the most important and attractive perspectives would be to combine the fields of π -conjuguated materials and molecular catalysis, by using the two types of reactivity of the trihydrido complex $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ toward *para*-substituted thiophenol derivatives and phosphines. The synthesis of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})]^+$ (**14**) et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**15**) (Chapter II 2.2.6) are preliminary results which are promising in this respect.



The cation **14**, containing a phosphido bridge and a hydrido ligand could be used as a catalyst for hydrogenation of unsaturated molecules and the phenol function of the thiolato ligand could be used to graft the complex **14** at the surface of nanomaterials, such as silica nanoballs or at the periphery of dendrimers.



Similarly, the complex **15**, containing more labile PMe_3 ligands compared to complex **14**, could be used to develop the same type of catalysts *via* the functionalised thiophenol.

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

1.1 Appareillage

Toutes les synthèses ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote, selon les techniques de Schlenk standard. La silice utilisée pour la chromatographie sur colonne (63-200, 60 Å) provient de la société *Chemie Brunschwig AG* et la silice de type G utilisée pour la chromatographie préparative sur couche mince¹²⁰ provient de la société *Macherey-Nagel GmbH*. Toutes les chromatographies sont effectuées à l'air, à pression atmosphérique et température ambiante. Des plaques de verre (20 x 20 cm) recouvertes de silice et chauffées pendant 12 heures à 130°C avant utilisation ont été utilisées pour la chromatographie sur plaque préparative.¹²¹

1.2 Solvants et gaz

Les solvants utilisés pour les synthèses ont uniquement été dégazés et saturés en azote avant utilisation, sauf indication contraire. Les solvants utilisés pour la chromatographie ont été uniquement distillés. Les gaz, fournis par la société *Carbagas*, ont été utilisés directement à partir des cylindres sans autre purification.

1.3 Produits de départ

Les complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$,^{3,4} $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{RuCl}_2]_2$,⁵ $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})\text{RuCl}_2]_2$ ⁵ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ ⁵ ont été préparés conformément aux méthodes décrites dans la littérature. Les complexes trihydrure $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ et $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ont été préparés selon la méthode décrite par *Jahncke et*

*al.*⁴⁶ et purifiés selon les méthodes décrites par Vieille-Petit *et al.*¹²² Le complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ a été préparé selon la méthode décrite par Vieille-Petit *et al.*¹² Les phosphines $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$ ¹¹³ et $(R)\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ ¹¹⁹ ont été préparées selon les méthodes décrites par Wright *et al.* et Zenneck *et al.*, respectivement. Tous les autres produits sont commerciaux (Johnson-Matthey, Aldrich, Fluka, Acros et Lancaster) et ont été utilisés sans purification préalable.

1.4 Analyses Physico-chimiques

1.4.1 Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P (non-découplés hydrure) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Varian Gemini 200 BB ou d'un spectromètre Bruker AMX-400 et exploités avec WIN-NMR. Les solvants deutériés ont été fournis par la société Cambridge Isotope Laboratories, Inc. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et les constantes de couplage J sont données en Hz. Les spectres ont été calibrés sur le signal du solvant non deutérié résiduel.

1.4.2 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Pharmaceutique de l'Université de Genève (Suisse).

1.4.3 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés au service de masse de l'Université de Neuchâtel (Suisse) et au service de masse de l'Université de Fribourg (Suisse).

1.4.4 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Uvikon 930 dans des cellules de précision en Quartz (10 mm) et ont été exploités avec Excel.

1.4.5 Dichroïsme circulaire

Les spectres CD ont été enregistrés sur un spectropolarimètre JASCO J-710 dans des cellules de précisions en Quartz (10 mm) et exploités avec Excel.

1.4.6 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses CPG ont été effectuées à l'aide d'un appareil Dani 86.10 équipé d'un système d'injection capillaire « split mode », d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire Cp-wax 52-CB (25m x 0.32 mm)

2. Synthèses

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (50 mg, 81 μmol) et le *p*-bromothiophénol (19 mg, 101 μmol) ou le *p*-thiocrésol (12.5 mg, 101 μmol) sont dissous dans de l'éthanol technique (60 ml) et chauffé à reflux pendant 16 heures. Après avoir été refroidie à température ambiante, la solution violette est filtrée sur célite et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide violet obtenu est lavé à l'éther (3x20mL), dissous dans le dichlorométhane et purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant: acétone/hexane 1:1, suivi de acétone/dichlorométhane 1:50). Le produit pur est extrait de la fraction violette à l'acétone.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, [1a][BF₄] : Rendement : 40%, 26 mg, 32 μmol . Des cristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont

été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de **[1a][BF₄]** dans le dichlorométhane. RMN ¹H (200MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -16.69 (d, ²J=3 Hz, 1H, hydrure), -13.07 (d, ²J=3 Hz, 1H, hydrure), 2.28 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), 7.19 (d, ³J=8 Hz, 2H, *H*-Ar), 7.50 (d, ³J=8 Hz, 2H, *H*-Ar); RMN ¹³C{¹H} (50 MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = 17.3 (Ru-C-CH₃), 95.6 (Ru-C-CH₃), 120.8 (C-Br), 131.2 (C-H Ar), 135.5 (C-H Ar), 141.1 (C-S); MS (ESI, m/z): 717 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₀H₄₂BBrF₄Ru₂S (803.57) : C 43.14, H 5.43; trouvée : C 43.60, H 5.71.

[(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-(*p*-Me-C₆H₄)-S)(μ₂-H)₂][BF₄], [1b][BF₄] : Rendement : 43%, 26 mg, 35 μmol. RMN ¹H (200MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -16.75 (d, ²J=3.4 Hz, 1H, hydrure), -12.88 (d, ²J=3.4 Hz, 1H, hydrure), 2.26 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), 7.09 (d, ³J=8.6 Hz, 2H, *H*-Ar), 7.15 (d, ³J=8.6 Hz, 2H, *H*-Ar); RMN ¹³C{¹H} (50 MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = 17.2 (Ru-C-CH₃), 20.4 (S-C₆H₄-CH₃), 95.4 (Ru-C-CH₃), 129.0 (C-Ar), 133.5 (C-Ar), 137.1 (C-Ar), 137.6 (C-S); MS (ESI, m/z) : 652 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₁H₄₅BF₄Ru₂S (738.7) : C 50.40, H 6.14; trouvée : C 50.62, H 6.25.

Synthèse de [H₂Ru₂(1,2,4,5-Me₄C₆H₂)₂(*p*-X-C₆H₄-S)][BF₄] : [(η⁶-1,2,4,5-Me₄C₆H₂)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] (40 mg, 71 μmol) et le *p*-bromothiophénol (14.55 mg, 77 μmol) ou le *p*-thiocrésol (9.56 mg, 77 μmol) sont dissous dans le dichlorométhane technique (60 ml) et chauffés à reflux pendant 16 heures. Après avoir été refroidie à température ambiante, la solution rouge est filtrée sur célite et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide rouge obtenu est lavé à l'éther (3x20mL), dissous dans le dichlorométhane et purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant: acétone/hexane 1:1, suivi de acétone/dichlorométhane 1:50). Le produit pur est extrait de la fraction violette à l'acétone.

[(η⁶-1,2,4,5-Me₄C₆H₂)₂Ru₂(μ₂-(*p*-Br-C₆H₄)-S)(μ₂-H)₂][BF₄], [1c][BF₄] : Rendement : 6%, 3.2 mg, 4 μmol. RMN ¹H (200 MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -16.20 (d, ²J=2.9 Hz, 1H; hydrure), -12.38 (d, ²J=2.9 Hz, 1H, hydrure), 2.13 (s, 12H, (C₆H₂(CH₃)₄), 2.35 (s, 12H, (C₆H₂(CH₃)₄), 5.93 (s, 4H, *H*-Ar), 7.33 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, *H*-Ar), 7.45 (d, ³J=8.5 Hz, 2H, *H*-Ar); MS (ESI, m/z) : 661 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₂₆H₃₄BBrF₄Ru₂S (747.46) : C 41.78, H 4.58; trouvée : C 41.62, H 4.67.

$[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{-S})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, [1d][BF₄] : Rendement : 6%, 3 mg, 4 μmol . RMN ¹H (200 MHz, [D₆] acétone, 21°C): δ = -16.35 (d, ²J=3.4 Hz, 1H, hydrure), -12.25 (d, ²J=3.4 Hz, 1H, hydrure), 2.08 (s, 12H, C₆H₄(CH₃)₄), 2.31 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.33 (s, 12H, C₆H₂(CH₃)₄), 5.87 (s, 4H, H-Ar), 7.10 (d, ³J=7.8 Hz, 2H, H-Ar), 7.21 (d, ³J=7.8 Hz, 2H, H-Ar); MS (ESI, m/z) : 596 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₂₇H₃₇BF₄Ru₂S (682.6): C 47.51, H 5.46; trouvée : C 47.37, H 5.39.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (60 mg, 97 μmol) et le *p*-bromothiophénol (37 mg, 196 μmol) ou le *p*-thiocrésol (24 mg, 196 μmol) sont dissous dans l'éthanol technique (60 ml) et chauffés à reflux pendant 16 heures. Après avoir été refroidie à température ambiante, la solution rouge est filtrée sur célite et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide rouge obtenu est lavé à l'éther (3x20mL), dissous dans le dichlorométhane et purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant: acétone/hexane 1:1, suivi de acétone/dichlorométhane 1:50). Le produit pur est extrait de la fraction rouge à l'acétone.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$, [2a][BF₄] : Rendement : 67%, 64 mg, 65 μmol . Des cristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de [2a][BF₄] dans le dichlorométhane. RMN ¹H (200MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -11.97 (s, 1H, hydrure), 2.22 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), 7.6-7.1 (m, 4 H, H-Ar); RMN ¹³C{¹H} (50 MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = 16.7 (Ru-C-CH₃), 98.1 (Ru-C-CH₃), 121.5 (C-Br), 131.5 (C-Ar), 135.2 (C-Ar), 137.7 (C-S); MS (ESI, m/z) : 903 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₆H₄₅BBr₂F₄Ru₂S₂ (990.6) : C 45.11, H 4.73; trouvée : C 45.52, H 4.81.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$, [2b][BF₄] : Rendement : 65%, 54 mg, 63 μmol . RMN ¹H (200MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -11.97 (s, 1H, hydrure), 2.17 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), 2.31 (s, 6H, Ar-CH₃), 7.4-7.0 (m, 4 H, H-Ar); RMN ¹³C{¹H} (50 MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = 16.5 (Ar-CH₃), 16.8 (Ru-C-CH₃), 97.7 (Ru-C-H), 129.3 (C-Ar), 133.5 (C-Ar), 137.4 (C-S); MS (ESI, m/z) : 774 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₈H₅₁BF₄Ru₂S₂ (860.89) : C 53.02, H 5.97; trouvée : C 52.88, H 6.11.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$: $[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (40 mg, 71 μmol) et le *p*-bromothiophénol (30 mg, 160 μmol) ou le *p*-thiocrésol (20 mg, 160 μmol) sont dissous dans le dichlorométhane (40 ml) et chauffés à reflux pendant 16 heures. Après avoir été refroidie à température ambiante, la solution rouge est filtrée sur célite et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide rouge obtenu est lavé à l'éther (3x20mL), dissous dans le dichlorométhane et purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant: acétone/hexane 1:1, suivi de acétone/dichlorométhane 1:50). Le produit pur est extrait de la fraction rouge à l'acétone.

$[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$, [2c][BF₄] : Rendement : 67%, 45 mg, 48 μmol . Des cristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de [2c][BF₄] dans le dichlorométhane. RMN ¹H (200MHz, [D₆] DMSO, 21°C) : δ = -11.24 (s, 1H, hydruure), 1.72 (s, 12H, C₆H₂(CH₃)₄), 2.25 (s, 12H, C₆H₂(CH₃)₄), 6.01 (s, 4 H, C₆H₂(CH₃)₄), 7.6-7.2 (m, 8 H, *H*-Ar); RMN ¹³C{¹H} (50 MHz, [D₆] DMSO, 21°C) : δ = 17.4 (Ru-C-CH₃), 18.8 (Ru-C-CH₃), 89.7 (Ru-C-CH₃), 99.3 (Ru-C-CH₃), 100.9 (Ru-C-H), 131.5 (C-Br), 131.9 (C-Br), 134.3 (C-Ar), 134.9 (C-Ar), 135.9 (C-Ar), 136.5 (C-S), 139.8 (C-S); MS (ESI, m/z) : 848 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₂H₃₇BBr₂F₄Ru₂S₂ (934.52): C 41.12, H 3.99; trouvée : C 41.84, H 4.19.

$[(\eta^6\text{-1,2,4,5-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$, [2d][BF₄] : Rendement : 70%, 40 mg, 50 μmol . Des cristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de [2d][BF₄] dans le dichlorométhane. RMN ¹H (200MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -11.12 (s, 1H, hydruure), 1.85 (s, 12H, C₆H₂(CH₃)₄), 2.28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.33 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.38 (s, 12H, C₆H₂(CH₃)₄), 5.95 (s, 4 H, C₆H₂(CH₃)₄), 7.10 (d, ³J=8.2 Hz, 2H, *H*-Ar), 7.11 (d, ³J=8.2 Hz, 2H, *H*-Ar), 7.29 (d, ³J=8.2 Hz, 2H, *H*-Ar), 7.46 (d, ³J=8.2 Hz, 2H, *H*-Ar); RMN ¹³C{¹H} (50 MHz, [D₆] DMSO, 21°C) : δ = 16.6 (Ru-C-CH₃), 17.9 (Ru-C-CH₃), 20.5 (Ar-CH₃), 20.6 (Ar-CH₃), 89.6 (Ru-C-CH₃), 91.7 (Ru-C-H), 98.5 (Ru-C-H), 99.2 (Ru-C-H), 100.3 (Ru-C-H), 129.0 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 130.6 (C-Ar),

132.9 (C-Ar), 133.3 (C-Ar), 134.1 (C-Ar), 136.9 (C-S), 138.2 (C-S); MS (ESI, m/z) : 848 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₂H₃₇BBr₂F₄Ru₂S₂ (934.52) : C 41.12, H 3.99; trouvée : C 41.84, H 4.19.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-C}_4\text{H}_3\text{S-C}_6\text{H}_4)\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$, $[\mathbf{3}][\text{BF}_4]$: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4)\text{-Br})_2(\mu_2\text{-H})][\text{BF}_4]$ (50 mg, 56 μmol) et l'acide 3-thiophène boronique (20.5 mg, 160 μmol) sont dissous dans de l'éthanol distillé et séché (15 mL). Puis, le carbonate de sodium (17 mg, 160 μmol) et le tétrakis-(triphénylphosphine)palladium (12 mg, 16 μmol) sont ajoutés à la solution, qui est chauffée à reflux pendant 4 jours. Après avoir été refroidie à température ambiante, la solution rouge-brun est filtrée sur célite et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide rouge obtenu est dissous dans le dichlorométhane et purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant: acétone/hexane 1:1, acétone:dichlorométhane 1:50). Le produit pur est extrait de la fraction rouge à l'acétone. Rendement: 14%, 8mg, 8 μmol . Des cristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de $[\mathbf{3}][\text{BF}_4]$ dans le dichlorométhane. Le spectre de masse MS (ESI) révèle le pic moléculaire m/z = 910 [M+H]⁺ et deux autres pics correspondant à la perte de un et deux groupements thiénylyle (m/z = 827, m/z = 744).

RMN ¹H (200MHz, [D₆] acétone, 21°C) : δ = -11.89 (s, 1H, hydruure), 2.23 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), 7.93-7.24 (m, 14H, S-C₆H₄-C₄H₃S); analyse élémentaire (%) calculée pour C₄₄H₅₁BF₄Ru₂S₄ (997.1) : C 53.00, H 5.16; trouvée : C 49.87, H 5.19.

Synthèse du polymère P1 par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ et HS-Ph-SH : Le 1,4-benzènedithiol (25.3 mg, 0.179 mmol) est ajouté à une solution de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.162 mmol) dans l'éthanol puriss. dégazé (50 mL) sous atmosphère inerte à température ambiante dans un tube de Schlenk. La solution résultante est chauffée à reflux et agitée fortement pendant 24 heures. Après 24 heures, la solution rouge est refroidie à température ambiante et le solvant est évaporé à sec sous

pression réduite. Le solide obtenu est lavé à l'éther (4×50 mL) et séché sous vide pour donner 107 mg du polymère **P1** (rendement 85%).

RMN ¹H (200 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 7.68-7.16 (m, 4H, S-Ph-S), 2.26 (m, 36H, C₆(CH₃)₆), -11.94 (m, 1H, hydrure).

Synthèse du polymère P2 par réaction entre [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] et HS-Ph-S-Ph-SH : Le 1,4-thiobisbenzèthiol est ajouté à une solution de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] (100 mg, 0.162 mmol) dans l'éthanol puriss. dégazé (50 mL) sous atmosphère inerte à température ambiante dans un tube de Schlenk. La solution résultante est chauffée à reflux et agitée fortement pendant 24 heures. Après 24 heures, la solution rouge est refroidie à température ambiante et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé à l'éther (4×50 mL) et séché sous vide pour donner 130 mg du polymère **P2** (redement 90%).

RMN ¹H (200 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 7.58-7.06 (m, 8H, S-Ph-S-Ph-S), 2.23 (m, 30H, C₆(CH₃)₆), 1.98 (m, 6H, C₆(CH₃)₆), -11.94 (m, 1H, hydrure).

Synthèse de SAMs :

Nettoyage des surfaces de verre

Les plaques en verre sont nettoyées aux ultra-sons dans l'*iso*-propanol pendant 45 minutes. Puis, elles sont lavées avec une solution de 1:3 H₂O₂:H₂SO₄ à 90°C (*Attention : la solution "Piranha" réagit très violemment avec les matériaux organiques et doit être manipulée avec précaution*) pendant 2h. Elles sont abondamment rincées avec de l'eau désionisée.

Silanisation en solution

Les monocouches sont préparées par immersion pendant une nuit des substrats nettoyés dans une solution de 3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propanethiol (100 μM) dans le toluène à température ambiante. Puis, les substrats sont rincés abondamment avec du toluène et sont chauffés pendant 1h à 110°C.

Oxydation des fonctions thiols terminales

L'oxydation des groupements mercaptans (-SH) sur la surface en sulfonate est effectuée en plongeant les plaques obtenues dans une solution de 30% H₂O₂/HOAc pendant 90 min à 50°C. Puis les plaques sont lavées au chloroforme puis à l'eau distillée et sont finalement séchées sous flux d'azote.

Mesures électrochimiques :

L'acétonitrile (Aldrich, 99.5%) est distillé sur P₂O₅ avant utilisation. Les expériences de voltamétrie cyclique sont effectuées dans une solution d'acétonitrile contenant NBU₄-PF₆ (0.1 M) dans une cellule tricol à fond rond de 20 mL. Le potentiostat utilisé est un EG&GPAR 273. L'électrode de travail est composée d'un disque de platine de surface 0.785 mm². La contre-électrode est en fil de platine et l'électrode de référence est en fil d'argent. La référence est calibrée après chaque expérience par rapport au couple ferrocène/ferrocénium ($E^{\circ}_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0.72 \text{ V vs Ag}$). Les potentiels sont d'abord déterminés par rapport à l'électrode d'argent puis sont calibrés en utilisant le ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc⁺) dans la même solution comme recommandé par IUPAC.¹²³ La précision des mesures est d'environ $\pm 5 \text{ mV}$. Toutes les expériences ont été effectuées dans une boîte à gants sous Argon.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, $[\mathbf{4}][\text{BF}_4]$: *a*) Par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ et HPPPh₂ : $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) et la diphénylphosphine (35 mg, 0.19 mmol, 33 μL) sont dissous dans le dichlorométhane technique dégazé (25 mL) dans un tube de Schlenk à pression et mélangés pendant 16 heures à 50°C. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit pur est extrait à l'acétone de la fraction brune et l'évaporation du solvant donne quantitativement le produit pur. *b*) Par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ et PPh₃ : $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) et la triphénylphosphine (93 mg, 0.32 mmol) sont dissous dans le dichlorométhane technique dégazé avec de l'hydrogène (25 mL) dans un tube de Schlenk à pression et mélangés pendant 2 jours à

température ambiante sous une faible pression d'hydrogène (3 bar) (la disparition du produit de départ vert est suivi par CCM). Puis le solvant est évaporé et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune. L'évaporation du solvant donne le produit brun pur (rendement 93%, 0.15 mmol, 119 mg).

RMN ^1H (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = -15.60$ (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz, 2H, hydrure), 2.16 (s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 7.14 (ddd, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.7$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 8$ Hz, $^3J_{(\text{H,P})} = 12.5$ Hz; 4H, CH de phényle), 7.40 (m, 6H, CH de phényle); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 17.25$ (Ru-C- CH_3), 97.22 (Ru-C- CH_3), 128.19, 128.30, 129.35, 129.38, 133.03, 133.16, 137.64, 137.99 (P-Ph); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 98.7$ (s). MS (ESI, m/z) : 715 $[\text{M}+\text{H}]^+$; analyse élémentaire (%) calculée pour $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{BF}_4\text{PRu}_2$: C, 53.85; H, 6.03; trouvée : C, 54.15; H, 6.15.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-P}(t\text{-Bu})_2)(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, **[5][BF₄] :** $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3[\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) et la di-*t*-butylphosphine (28.5 mg, 0.19 mmol, 36 μL) sont dissous dans le dichlorométhane technique dégazé (25 mL) dans un tube de Schlenk à pression et mélangés pendant 16 heures à 50°C. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide violet obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction violette et l'évaporation du solvant donne quantitativement le produit pur (0.16 mmol, 122 mg).

RMN ^1H (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = -17.13$ (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz, 2H, hydrure), 1.02 (d, $^3J_{(\text{H,P})} = 14$ Hz, 18H, CH_3 de *t*-Bu), 2.36 (s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 18.07$ (Ru-C- CH_3), 33.43 (C-(CH_3) of *t*-Bu), 33.49 (C-(CH_3) of *t*-Bu), 38.04 (C-(CH_3) of *t*-Bu), 38.10 (C-(CH_3) of *t*-Bu) 96.51 (Ru-C- CH_3); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 180.80$ (t, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz). MS (ESI, m/z): 674 $[\text{M}+\text{H}]^+$; analyse élémentaire (%) calculé pour $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{PRu}_2$: C, 50.52; H, 7.42; trouvé : C, 50.70; H, 7.47.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-P}(n\text{-Bu})_2)(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, [6][BF₄] : $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) et la tri-*n*-butylphosphine (64 mg, 0.32 mmol, 80 μL) sont dissous dans l'éthanol p.a. dégazé (100 mL) et chauffés à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune majoritaire et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 53%, 0.08 mmol, 64 mg).

RMN ¹H (400 MHz, [D₂] dichlorométhane, 25°C) : $\delta = -16.48$ (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz, 2H, hydrure), 0.89 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 13$ Hz, 6H, CH₂-CH₃), 0.95 (hept, $^3J_{(\text{H,H})} = 13$ Hz, 4H, CH₂-CH₂-CH₃), 1.31 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 13$ Hz, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.87 (td, $^2J_{(\text{H,P})} = 4.4$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 13$ Hz, 4H, P-CH₂-CH₂), 2.26 (s, 36H, C₆(CH₃)₆); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) : $\delta = 14.36$ (CH₃), 18.42 (Ru-C-CH₃), 24.09 (CH₂), 24.26 (CH₂), 28.97 (CH₂), 29.15 (CH₂), 30.47 (P-CH₂), 96.61 (Ru-C-CH₃); RMN ³¹P{¹H} (161 MHz, CDCl₃, 25°C) : $\delta = 115.91$ (t, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz); MS (ESI, m/z) : 674 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₂H₅₆BF₄PRu₂ : C, 50.52; H, 7.42; trouvée : C, 50.71; H, 7.49.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-P}(n\text{-Oct})_2)(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, [7][BF₄] : $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (200 mg, 0.32 mmol) et la tri-*n*-octylphosphine (240 mg, 0.65 mmol, 288 μL) sont dissous dans l'éthanol p.a. dégazé (100 mL) et chauffés à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune majoritaire et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 45%, 0.14 mmol, 125 mg).

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : $\delta = -16.34$ (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz, 2H, hydrure), 0.88 (6H, t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7$ Hz, CH₂-CH₃), 1.25-1.37 (broad, 24H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.02 (m, 4H, P-CH₂), 2.33 (s, 36H, C₆(CH₃)₆); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz CD₂Cl₂, 25°C) : $\delta = 14.25$ (CH₃), 18.22 (Ru-C-CH₃), 23.04 (CH₃-CH₂), 28.37 (CH₂), 28.40 (CH₂), 29.18 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.48 (CH₂), 29.59 (CH₂), 29.87 (CH₂), 30.08

(CH₂), 31.02 (CH₂), 31.19 (CH₂), 32.16 (P-CH₂), 32.21 (P-CH₂), 96.59 (Ru-C-CH₃); RMN ³¹P{¹H} (161 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 118.05 (t, ²J_(H,P) = 30 Hz). MS (ESI, m/z): 786 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₄₀H₇₂BF₄PRu₂ : C, 57.06; H, 8.62; trouvée : C, 57.07; H, 8.89.

Isolement et caractérisation de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-PPh₂)(μ₂-H)(μ₂-Ph)][BF₄], [8][BF₄] : [(C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] (100 mg, 0.16 mmol) et la triphénylphosphine (93 mg, 0.32 mmol) sont dissous dans le dichlorométhane technique (25 mL) dégazé avec de l'azote (à la place de l'hydrogène) et mélangés pendant 2 jours à température ambiante. Le solvant est évaporé à sec sous pression réduite et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Une fraction violette peut être observée, (au dessus de la fraction brune [4][BF₄]) sur la plaque préparative. Le produit est extrait à l'acétone de cette fraction violette et l'évaporation du solvant donne le produit [8][BF₄] impur, contaminé par [4][BF₄] (~ 40%). Le produit [8][BF₄] cristallise par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée de [8][BF₄] et [4][BF₄] dans le dichlorométhane. RMN ¹H (200 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = -13.12 (d, ²J_(H,P) = 30 Hz, 1H, hydruure), 1.92 (s, 36H, CH₃), 6.40-8.0 (m, 14H, CH de phényle), 8.60 (d, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, 1H, CH de phényle); RMN ³¹P{¹H} (80 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 117 (s); MS (ESI, m/z) : 791 [M+H]⁺.

Synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-PMe₂)(μ₂-H)₂][BF₄], [9][BF₄] : [(C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] (100 mg, 0.16 mmol) et la diméthylphénylphosphine (33 mg, 0.24 mmol, 36 μL) sont dissous dans le dichlorométhane technique (100 mL) dégazé avec de l'hydrogène et chauffés à 55°C pendant 16 heures sous une faible pression d'hydrogène (3 bar) dans un tube de Schlenk à pression. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune

majoritaire et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 27%, 0.043 mmol, 29 mg).

RMN ^1H (400 MHz, $[\text{D}_2]$ dichlorométhane, 25°C) : $\delta = -16.19$ (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 32$ Hz, 2H, hydrure), 1.42 (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 13$ Hz, 6H, P- CH_3), 2.28 (s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 18.14$ (Ru-C- CH_3), 30.07 (P- CH_3), 96.82 (Ru-C- CH_3); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) : $\delta = 67.90$ (t, $^2J_{(\text{H,P})} = 32$ Hz); MS (ESI, m/z): 590 $[\text{M}+\text{H}]^+$; analyse élémentaire (%) calculée pour $\text{C}_{27.5}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{O}_{0.5}\text{PRu}_2$ ($[\mathbf{9}][\text{BF}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COCH}_3$) : C, 46.95; H, 6.45; trouvée : C, 46.94; H, 6.31.

Isolement et caractérisation de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Ph})][\text{BF}_4]$, $[\mathbf{10}][\text{BF}_4]$: $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) et la diméthylphénylphosphine (33 mg, 0.24 mmol, 36 μL) sont dissous dans le dichlorométhane technique (100 mL) dégazé avec de l'azote (à la place de l'hydrogène) et mélangés pendant 20 heures à reflux. Le solvant est évaporé à sec sous pression réduite et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Une fraction violette peut être observée au dessus de la fraction brune de $[\mathbf{9}][\text{BF}_4]$ sur la plaque préparative. Le produit est extrait de cette bande violette à l'acétone et l'évaporation du solvant donne le produit $[\mathbf{10}][\text{BF}_4]$ impur, contaminé par $[\mathbf{9}][\text{BF}_4]$ (~ 20%).

RMN ^1H (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = -16.79$ -16.69 (m, 1H, hydrure), 1.56 (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 10$ Hz, 6H, CH_3 de $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 2.176 (s, 12H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2.117 (s, 12H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2.19 (s, 12H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 7.19-7.24 (m, 2H, CH phényle), 7.41-7.44 (m, 3H, CH phényle); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 31$ (t, $^2J_{(\text{H,P})} = 24$ Hz); MS (ESI, m/z): 666 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CHCHPh})\text{H}][\text{BF}_4]$, $[\mathbf{11}][\text{BF}_4]$: Le phénylacétylène (56 μL , 51.6 mg, 0.504 mmol) est ajouté à une solution de $[\mathbf{4}][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.125 mmol) dans l'éthanol puriss.(20 mL) dégazé à température ambiante dans un tube de Schlenk à pression. La solution résultante est chauffée à 60°C et mélangée

pendant 20 heures. Après 20 heures, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le solide brun obtenu est lavé à l'éther (3×20 mL) puis purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait de la fraction brun-vert au dessus de la fraction brune, contenant [4][BF₄], à l'acétone et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 30%).

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 8.38 (dd, ³J_(H,H) = 6.4 Hz, ⁴J_(H,H) = 3.5 Hz, 1H, *H*-Ar), 7.54-6.95 (m, 13H, *H*-Ar), 6.47 (dd, ³J_(H,H) = 6.4 Hz, ⁴J_(H,H) = 3.5 Hz, 1H, *H*-Ar), 3.13 (dd, ³J_(H,P) = 29 Hz, ³J_(H,H) = 6 Hz, 1H, HC=CH), 2.75 (m, 1H, CH=CH), 2.02 (m, 36H, C₆(CH₃)₆), -18.91 (dd, ²J_(H,P) = 20 Hz, ³J_(H,H) = 5.6 Hz, 1H, hydrure); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 151.47 (C₆H₅-CH=C), 135.99 (C₆H₅-CH=C), 135.26 (P(C₆H₅)₂), 135.15 (P(C₆H₅)₂), 134.24 (C₆H₅-CH=C), 132.83 (P(C₆H₅)₂), 132.75 (P(C₆H₅)₂), 131.33 (C₆H₅-CH=C), 130.70 (C₆H₅-CH=C), 130.25 (C₆H₅-CH=C), 129.53 (C₆H₅-CH=C), 128.92 (P(C₆H₅)₂), 128.82 (P(C₆H₅)₂), 127.82 (P(C₆H₅)₂), 127.73 (P(C₆H₅)₂), 121.97 (C₆H₅-CH=C), 104.67 (C₆(CH₃)₆), 96.25 (C₆(CH₃)₆), 16.68 (C₆(CH₃)₆), 15.98 (C₆(CH₃)₆); RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 50.18 (d, ²J_(H,P) = 20 Hz); MS (ESI, m/z) : 817 [M⁺+H]; analyse élémentaire (%) calculée pour C₄₄H₅₄BF₄PRu₂ (902.82) : C 58.54, H 6.03; trouvée : C 58.73, H 6.12.

Réaction catalytique d'hydrogénation de substrats insaturés : Pour une réaction catalytique de routine, 8 mg (0.01 mmol) of [(C₆Me₆)₂Ru₂(PPh₂)H₂][BF₄] ([4][BF₄]) sont dissous dans de l'éthanol puriss. dégazé (10 mL) dans un tube en verre (ø = 20 mm, h = 165 mm). La quantité de substrat désirée est ajoutée à la solution puis la cuve est placée dans un autoclave. Après avoir été purgé quatre fois avec de l'hydrogène, l'autoclave est pressurisé avec de l'hydrogène (50 bar) et chauffé à 40°C. Après 24 heures, l'autoclave est refroidi à température ambiante et la pression est relâchée. La solution est analysée par CPG.

Les autres tests catalytiques sont effectués de la même manière en utilisant les conditions mentionnées dans le Tableau correspondant.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ [12][BF₄] : $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) est dissous dans de l'éthanol puriss. dégazé (20 mL) puis une solution de triméthylphosphine (1 M) dans le thf est ajoutée (0.4 mmol, 0.4 mL) dans un tube de Schlenk à pression. La solution qui devient rouge-orange après quelques minutes est chauffée à 80°C pendant 18 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide rouge obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction principale orange-rouge et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 28%, 0.044 mmol, 30 mg).

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 2.46 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 1.51 (m, 27 H, P(CH₃)₃), -13.24 (q, ²J_(H,P) = 4.5 Hz, hydrure); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 93.53 (C₆(CH₃)₆), 24.89 (P(CH₃)₃), 24.79 (P(CH₃)₃), 24.59 (P(CH₃)₃), 18.05 (C₆(CH₃)₆); RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 18.69 (s); MS (ESI, m/z) : 597 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₂₁H₄₈BF₄P₃Ru₂ (682.47) : C 36.95, H 7.08; trouvée : C 36.88, H 7.02.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-H})(\text{H})_2][\text{BF}_4]$ [13][BF₄] : $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.16 mmol) est dissous dans l'éthanol puriss. dégazé (20 mL) puis une solution de triméthylphosphine (1 M) dans le thf est ajoutée (0.33 mmol, 0.33 mL) dans un tube de Schlenk à pression. La solution, qui devient rouge-orange après quelques minutes est agitée à température ambiante pendant 18 heures. Après évaporation du solvant, le solide rouge obtenu est lavé à l'éther (3x60mL), puis le solide rouge est dissous dans l'acétone et filtré sur célite sous atmosphère inerte d'azote à l'aide d'un fritté de Mülheim. Le solvant est évaporé à sec pour donner quantitativement le produit pur (0.15 mmol, 115 mg).

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, -40°C) : δ = 2.28 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), 1.40 (d, ²J_(H,P) = 9.16 Hz, 18H, P(CH₃)₃), -13.10 (dd, ²J_(H,H) = 7.6 Hz, ²J_(H,P) = 51.8 Hz, 2H, hydrure), -25.24 (tt, ²J_(H,H) = 7.6 Hz, ²J_(H,P) = 23.4 Hz, 1H, hydrure); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, [D₆]acétone, 25°C) : δ = 99.26 (C₆(CH₃)₆), 23.54 (P(CH₃)₃), 23.22 (P(CH₃)₃), 18.14

(C₆(CH₃)₆; RMN ³¹P {¹H} (160 MHz, [D₆]acétone, 25°C) : δ = 8.61 (s); MS (ESI): m/z : 681 [M]⁺ ainsi que des signaux de décomposition; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₀H₅₇BF₄P₂Ru₂ (768.66) : C 46.87, H 7.47; trouvée : C 46.94, H 7.39.

Synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-PPh₂)(μ₂-*p*-HO-C₆H₄-S)(μ₂-H)][BF₄], [14][BF₄] :
[(C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-PPh₂)(μ₂-H)₂][BF₄] (200 mg, 0.25 mmol) et le *para*-hydroxythiophénol (63 mg, 0.5 mmol) sont dissous dans l'éthanol puriss. dégazé (60 mL). La solution brune est chauffée à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide rouge résultant est dissous dans le dichlorométhane et filtré sur célite pour éliminer le produit insoluble dans le dichlorométhane. Après évaporation du dichlorométhane, le solide rouge obtenu est lavé à l'éther (3x40mL). Le solide rouge est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 3:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction rouge et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 30%, 0.076 mmol, 70 mg).

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 8.62 (s, 1H, OH), 7.53 (m, 6H, P-Ph), 7.44 (br, 4H, H-Ar), 7.03 (m, 4H, P-Ph) 1.96 (s, 36H, C₆(CH₃)₆), -14.08 (d, ²J_(H,P) = 35 Hz, 1H, hydruire); RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 157.92 (Ar), 138.53 (Ar), 138.21 (Ar), 134.96 (Ar), 129.98 (P-Ph), 129.77 (P-Ph), 129.21 (P-Ph), 129.05 (P-Ph), 128.55 (P-Ph), 128.43 (P-Ph), 128.25 (P-Ph), 128.16 (P-Ph), 100.35 (C₆(CH₃)₆), 16.43 (C₆(CH₃)₆; RMN ³¹P {¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 10.89 (d, ²J_(H,P) = 35 Hz); MS (ESI): m/z : 839 [M+2H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₄₂H₅₂BF₄OPRu₂S (924.84) : C 54.54, H 5.68; trouvée : C 54.50, H 5.73.

Synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)Ru₂(PMe₃)₃(μ₂-(*p*-Br-C₆H₄)-S)(μ₂-H)₂][BF₄], [15][BF₄] :
[(C₆Me₆)Ru₂(PMe₃)₃(μ₂-H)₃][BF₄] (30 mg, 0.044 mmol) et le *para*-bromothiophénol (26.6 mg, 0.14 mmol) sont dissous dans l'éthanol puriss. dégazé (25 mL). La solution orange est chauffée à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec et le solide orange obtenu est lavé à l'éther (3x40mL). Le solide orange est purifié par chromatographie préparative sur couche

mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction orange et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 45%, 0.02 mmol, 18 mg).

RMN ^1H (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 7.48$ (br, 4H, *H-Ar*), 2.22 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 1.69 (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 8.7$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 9.4$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (d, $^2J_{(\text{H,P})} = 9.0$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), -14.29 (m, 1H, hydrure), -15.48 (m, 1H, hydrure); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 94.97$ ($\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 24.32 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 24.03 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 22.31 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 22.01 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 21.92 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 21.64 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 17.75 ($\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (160 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 16.40$ (dd, $^2J_{(\text{H,P})} = 30$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 44$ Hz), 12.68 (dd, $^2J_{(\text{H,P})} = 32$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 43$ Hz), 10.89 (dd, $^2J_{(\text{H,P})} = 28$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 32$ Hz); MS (ESI, *m/z*) : 783 $[\text{M}+\text{H}]^+$; analyse élémentaire (%) calculée pour $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{BBrF}_4\text{P}_3\text{Ru}_2\text{S}$ (869.53) : C 37.29, H 5.91; trouvée : C 37.34, H 5.94.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, [16][BF₄] : $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (230 mg, 0.39 mmol) est dissous dans le dichlorométhane (250 mL) puis la phosphine $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (178 mg, 0.58 mmol) est ajoutée à la solution dans un tube de Schlenk à pression. La solution est ensuite degazée avec de l'hydrogène puis chauffée à 55°C pendant 18 heures sous une faible pression d'hydrogène. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 38%, 120mg, 0.15 mmol).

RMN ^1H (400 MHz, $[\text{D}_6]$ acétone, 25°C) : $\delta = 7.32\text{-}7.20$ (m, 8H, *H-Ph*), 7.04 (m, 2H, *H-Ph* en β de P), 6.03 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 5$ Hz, 2H, *H-Ar p-cymène*), 5.72 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 5.9$ Hz, 1H, *H-Ar p-cymène*), 5.65 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.2$ Hz, 1H, *H-Ar p-cymène*), 2.73 (m, 2H, $\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.57 (m, 3H, *H-iPr*, $\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 2.11 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2.02 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4i\text{Pr}$), 1.27 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (m, 2H, $\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), -14.65 (dd, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 2.8$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 28$ Hz, hydrure), -16.06 (dd, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 2.8$ Hz, $^2J_{(\text{H,P})} = 31$ Hz, hydrure); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$)

acétone, 25°C) : $\delta = 142.75$ (C-Ar), 142.07 (C-Ar), 132.67 (C-Ar), 132.56 (C-Ar), 129.64 (C-Ar), 129.59 (C-Ar), 129.41 (C-Ar), 129.31 (C-Ar), 129.18 (C-Ar), 128.37 (C-Ar), 128.25 (C-Ar), 126.73 (C-Ar), 99.24 (MeiPrC₆H₄), 97.46 (C₆(CH₃)₆), 97.25 (MeiPrC₆H₄), 85.35 (MeiPrC₆H₄), 84.58 (MeiPrC₆H₄), 82.85 (MeiPrC₆H₄), 81.49 (MeiPrC₆H₄), 37.09 (d, $J_{CP} = 18$ Hz, CH₂), 32.69 (CH₂), 31.67 (d, $J_{CP} = 6.4$ Hz, CH₂), 23.72 (CH(CH₃)₂), 23.67 (CH(CH₃)₂), 20.35 (C₆H₄CH₃), 17.55 (C₆(CH₃)₆; RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C): $\delta = 114.62$ (d, $^2J_{(H,P)} = 25$ Hz); MS (ESI): m/z : 728 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₇H₅₁BF₄PRu₂ (814.71) : C 54.54, H 6.18; trouvée : C 54.51, H 6.20.

Synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-PPh(CH₂)₃Ph)(μ₂-H)₂][BF₄], [17][BF₄] : [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] (150 mg, 0.24 mmol) est dissous dans le dichlorométhane (200 mL) puis la phosphine Ph(CH₂)₃PPh₂ (93 mg, 0.30 mmol) est ajoutée à la solution dans un tube de Schlenk à pression. La solution est ensuite dégazée avec de l'hydrogène puis chauffée à 55°C pendant 18 heures sous une faible pression d'hydrogène. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 85%, 172 mg, 0.20 mmol). Des monocristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée du sel de BF₄ dans le dichlorométhane.

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : $\delta = 7.38-7.20$ (m, 8H, H-Ph), 6.95 (m, 2H, H-Ph en β de P), 2.78 (t, $^3J_{(H,H)} = 7.4$ Hz, 2H, PPhCH₂CH₂CH₂Ph), 2.55 (m, 2H, PPhCH₂CH₂CH₂Ph), 2.17 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 0.86 (m, 2H, PPhCH₂CH₂CH₂Ph), -15.18 (dd, , 1H, $^2J_{(H,H)} = 3$ Hz, $^2J_{(H,P)} = 28$ Hz, hydrure), -16.50 (dd, , 1H, $^2J_{(H,H)} = 3$ Hz, $^2J_{(H,P)} = 30$ Hz, hydrure); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : $\delta = 142.40$ (C-Ar), 132.14 (C-Ar), 132.03 (C-Ar), 128.90 (C-Ar), 128.78 (C-Ar), 127.98 (C-Ar), 127.87 (C-Ar), 126.35 (C-Ar), 96.86 (C₆(CH₃)₆), 36.75 (d, $J_{CP} = 20$ Hz, CH₂), 31.80 (CH₂), 31.52 (d, $J_{CP} = 12$ Hz, CH₂), 17.36 (C₆(CH₃)₆; RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C): δ

= 101.73 (d, $^2J_{(H,P)} = 29$ Hz); MS (ESI, m/z) : 756 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₇H₅₁BF₄PRu₂ (844.78) : C 55.45, H 6.68; trouvée : C 55.39, H 6.61.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\eta^6\text{-Ph})(\mu_2\text{-Br})_2][\text{BF}_4]$, [18][BF₄] : $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (120 mg, 0.15 mmol) est dissous dans le bromobenzène puriss. (25 mL), préalablement dégazé et séché sur tamis moléculaire 4 Å activé, dans un tube de Schlenk à pression. La solution est chauffée à 150°C pendant 20 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite par cryodistillation (à l'aide d'un montage « trap to trap ») et le solide rouge-brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction orange majoritaire du bas de la plaque (la fraction orange supérieure étant le produit bromé $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph})(\mu_2\text{-Br})_2][\text{BF}_4]$, qui peut être récupéré et remis en réaction) et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 30%, 38 mg, 0.045 mmol). Des monocristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de son sel de BF₄ dans l'acétone.

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 7.96 (br, 2H, P-Ph), 7.53 (m, 3H, P-Ph), 6.25 (m, 2H, H-ortho η⁶-Ph), 5.43 (t, $^3J_{(H,H)} = 4.8$ Hz, 1H, H-para η⁶-Ph), 5.04 (m, 2H, H-méta η⁶-Ph), 3.44 (m, 1H, CH₂), 3.05 (td, $^3J_{(H,H)} = 3.7$ Hz, $^3J_{(H,H)} = 15.3$ Hz, 1H, CH₂), 2.58 (m, 1H, CH₂), 2.38 (m, 1H, CH₂), 1.98 (m, 1H, CH₂), 1.943 (s, 9H, C₆(CH₃)₆), 1.940 (s, 9H, C₆(CH₃)₆), 1.40 (m, 1H, CH₂); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 136.62 (P-Ph), 136.42 (P-Ph), 130.59 (P-Ph), 130.56 (P-Ph), 129.17 (P-Ph), 129.08 (P-Ph), 99.16 (η⁶-Ph), 94.88 (η⁶-Ph), 93.78 (C₆(CH₃)₆), 84.88 (η⁶-Ph), 82.03 (η⁶-Ph), 81.71 (η⁶-Ph), 72.48 (η⁶-Ph), 30.25 (d, J_{CP} = 33 Hz, CH₂), 24.55 (d, J_{CP} = 7 Hz, CH₂), 20.18 (d, J_{CP} = 16 Hz, CH₂), 15.34 (C₆(CH₃)₆); RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = -14.53 (s); MS (ESI, m/z) : 752 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₂₇H₃₄BBr₂F₄PRu₂ (838.29) : C 38.68, H 4.08 ; trouvée : C 38.75, H 4.16.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PhCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PPh})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$, [19][BF₄] : $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}i\text{PrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (260 mg, 0.44 mmol) est dissous dans le dichlorométhane (250 mL) puis la phosphine $(R)\text{-PhCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (210 mg, 0.66 mmol) est ajoutée à la solution dans un tube de Schlenk à pression. La solution est ensuite dégazée avec de l'hydrogène puis chauffée à 55°C pendant 18 heures sous une faible pression d'hydrogène. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 38%, 138 mg, 0.17 mmol) sous forme d'un mélange de diastéréoisomères.

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 7.32 (m, 16H, *H*-Ph), 6.98 (m, 4H, *H*-Ph en β du P), 6.09 (d, ³*J*_(H,H) = 6 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 6.04 (d, ³*J*_(H,H) = 5.4 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 5.98 (d, ³*J*_(H,H) = 5.4 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 5.95 (d, ³*J*_(H,H) = 6 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 5.75 (d, ³*J*_(H,H) = 6 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 5.70 (t, ³*J*_(H,H) = 6.6 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 5.64 (d, ³*J*_(H,H) = 5.8 Hz, 1H, *p*-*i*PrMeC₆H₄), 2.88 (m, 2H, MeC₆H₄CH(CH₃)₂), 2.7-2.2 (m, 6H, PhCH(CH₃)CH₂CH₂PPh₂), 2.13 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 2.06 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 2.02 (s, 3H, MeC₆H₄CH(CH₃)₂), 1.98 (s, 3H, MeC₆H₄CH(CH₃)₂), 1.28 (m, 18H, MeC₆H₄CH(CH₃)₂, PhCH(CH₃)CH₂CH₂PPh₂), 1.25-0.7 (m, 4H, PhCH(CH₃)CH₂CH₂PPh₂), -14.68 (td, ²*J*_(H,H) = 2.8 Hz, ²*J*_(H,P) = 27.6 Hz, 2H, hydrure), -16.04 (dd, ²*J*_(H,H) = 2.8 Hz, ²*J*_(H,P) = 30.7 Hz, 1H, hydrure), 16.10 (dd, ²*J*_(H,H) = 2.8 Hz, ²*J*_(H,P) = 30.9 Hz, 1H, hydrure); RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 147.21 (C-Ar), 147.17 (C-Ar), 141.72 (C-Ar), 141.47 (C-Ar), 132.23 (C-Ar), 132.11 (C-Ar), 129.20 (C-Ar), 129.16 (C-Ar), 128.85 (C-Ar), 128.81 (C-Ar), 127.95 (C-Ar), 127.84 (C-Ar), 127.47 (C-Ar), 127.33 (C-Ar), 126.59 (C-Ar), 113.26 (C-Ar), 98.83 (MeiPrC₆H₄), 98.31 (MeiPrC₆H₄), 97.07 (C₆(CH₃)₆), 97.02 (C₆(CH₃)₆), 96.83 (MeiPrC₆H₄), 85.22 (MeiPrC₆H₄), 84.77 (MeiPrC₆H₄), 84.21 (MeiPrC₆H₄), 83.91 (MeiPrC₆H₄), 82.86 (MeiPrC₆H₄), 81.21 (MeiPrC₆H₄), 81.14 (MeiPrC₆H₄), 41.10 (CHMe), 40.90 (d, *J*_{CP} = 4.3 Hz, CH₂), 38.25 (d, *J*_{CP} = 21 Hz, CH₂), 32.31 (CH(CH₃)₂), 23.33 (CH(CH₃)), 23.26 (CH(CH₃)₂), 21.52 (CH(CH₃)₂), 21.19 (C₆H₄CH₃), 19.99

(CH(CH₃)), 17.23 (C₆(CH₃)₆), 17.16 (C₆(CH₃)₆); RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 114.79 (m) ; MS (ESI, m/z) : 742 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₈H₅₄BF₄PRu₂ (830.75) : C 54.93, H 6.55; trouvée : C 55.09, H 6.72.

Synthèse de [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-((R)-PhCHCH₃(CH₂)₃PPh)(μ₂-H)₂][BF₄], [20][BF₄] : [(η⁶-C₆Me₆)₂Ru₂(μ₂-H)₃][BF₄] (100 mg, 0.16 mmol) est dissous dans le dichlorométhane (200 mL) puis la phosphine (R)-PhCH(CH₃)(CH₂)₂PPh₂ (57 mg, 0.18 mmol) est ajoutée à la solution dans un tube de Schlenk à pression. La solution est ensuite dégazée avec de l'hydrogène puis chauffée à 55°C pendant 18 heures sous une faible pression d'hydrogène. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite et le solide brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction brune et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 86%, 117 mg, 0.14 mmol). Des monocristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée du sel de BF₄ dans l'acétone.

RMN ¹H (400 MHz, [D₂] dichlorométhane, 25°C) : δ = 7.36-7.17 (m, 8H, H-Ph), 6.75 (m, 2H, H-Ph en β de P), 2.76 (q, ³J_(H,H) = 7 Hz, 1H, PhCH(CH₃)(CH₂)₂PPh₂), 2.40-2.10 (m, 2H, PhCH(CH₃)CH₂CH₂PPh₂), 2.13 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 2.05 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 1.29 (d, ³J_(H,H) = 7 Hz, 3H, PPhCH(CH₃)CH₂CH₂Ph) 0.65 (m, 2H, PPhCH(CH₃)CH₂CH₂Ph), -15.28 (dd, , 1H, ²J_(H,H) = 3 Hz, ²J_(H,P) = 28.1 Hz, hydrure), -16.67 (dd, , 1H, ²J_(H,H) = 3 Hz, ²J_(H,P) = 31.3 Hz, hydrure); RMN ¹³C (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 147.28 (Ph), 140.80 (Ph), 132.10 (Ph), 131.99 (Ph), 128.90 (Ph), 128.84 (Ph), 127.97 (Ph), 127.87 (Ph), 127.33 (Ph), 126.63 (Ph), 96.88 (C₆(CH₃)₆), 41.09 (d, J_{CP} = 18Hz, bras), 41.02 (bras), 38.20 (d, J_{CP} = 8Hz, bras), 21.24 (CH(CH₃)) 17.42 (C₆(CH₃)₆), 17.36 (C₆(CH₃)₆); RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : δ = 102.33 (d, ²J_(H,P) = 27 Hz); MS (ESI, m/z) : 770 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₄₀H₅₆BF₄PRu₂ (856.79) : C 56.07, H 6.58 ; trouvée : C 56.03, H 6.51.

Synthèse de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-}(\eta^6\text{-PhCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PPh})(\mu_2\text{-Br})_2)][\text{BF}_4]$, [21][BF₄] : $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-Ph}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{PPh})(\mu_2\text{-H})_2)]\text{[BF}_4]$ (110 mg, 0.13 mmol) est dissous dans le bromobenzène puriss. (25 mL), préalablement dégazé et séché sur tamis moléculaire 4 Å activé, dans un tube de Schlenk à pression. La solution est chauffée à 150°C pendant 20 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite par cryodistillation (à l'aide d'un montage trap to trap) et le solide rouge-brun obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice (éluant acétone/dichlorométhane 1:10). Le produit est extrait à l'acétone de la fraction orange majoritaire du bas de la plaque (la fraction orange supérieure étant le produit bromé $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^6\text{-}p\text{-iPrMeC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}(R)\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})(\mu_2\text{-Br})_2)]\text{[BF}_4]$, qui peut être récupéré et remis en réaction) et l'évaporation du solvant donne le produit pur (rendement 40%, 45 mg, 0.053 mmol). Des monocristaux utilisables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de son sel de BF₄ dans l'acétone.

RMN ¹H (400 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : $\delta = 7.97$ (br, 4H, P-Ph), 7.54 (m, 6H, P-Ph), 6.25 (m, 4H, $\eta^6\text{-Ph}$), 5.47 (t, ³J_(H,H) = 4.9 Hz, 1H, $\eta^6\text{-Ph}$), 5.30 (t, ³J_(H,H) = 4.5 Hz, 1H, $\eta^6\text{-Ph}$), 5.05 (m, 4H, $\eta^6\text{-Ph}$), 3.52 (m, 1H, CH₂), 3.27 (m, 1H, CH₂), 2.98 (m, 1H, CH), 2.70-2.0 (m, 5H, CH, CH₂), 1.944 (s, 9H, C₆(CH₃)₆), 1.942 (s, 9H, C₆(CH₃)₆), 1.936 (s, 9H, C₆(CH₃)₆), 1.934 (s, 9H, C₆(CH₃)₆), 1.64 (m, 1H, CH₂), 1.52 (m, 1H, CH₂), 1.29 (d, ³J_(H,H) = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.20 (d, ³J_(H,H) = 7 Hz, 3H, CH₃); RMN ¹³C (100 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : $\delta = 137.62$ (P-Ph), 137.58 (P-Ph), 134.00 (br, P-Ph), 132.65 (P-Ph), 132.00 (P-Ph), 131.68 (P-Ph), 130.25, 130.19 (br, P-Ph), 129.97 (P-Ph), 129.90 (P-Ph), 129.33 (P-Ph), 128.49 (P-Ph), 99.05 ($\eta^6\text{-Ph}$), 96.10 ($\eta^6\text{-Ph}$), 94.87 (C₆(CH₃)₆), 90.74 ($\eta^6\text{-Ph}$), 90.35 ($\eta^6\text{-Ph}$), 83.85 ($\eta^6\text{-Ph}$), 82.18 ($\eta^6\text{-Ph}$), 81.90 ($\eta^6\text{-Ph}$), 78.10 ($\eta^6\text{-Ph}$), 74.99 ($\eta^6\text{-Ph}$), 73.55 ($\eta^6\text{-Ph}$), 72.72 ($\eta^6\text{-Ph}$), 39.12 (bras), 34.22 (d, J_{CP} = 15Hz, bras), 31.77 (bras), 29.10, 24.48 (CH(CH₃)), 23.55, 19.98, 16.42 (C₆(CH₃)₆); RMN ³¹P{¹H} (160 MHz, [D₆] acétone, 25°C) : $\delta = -8.71$ (s), -9.82 (s); MS (ESI, m/z) : 766 [M+H]⁺; analyse élémentaire (%) calculée pour C₂₈H₃₆BBR₂F₄PRu₂ (852.31) : C 39.45, H 4.26; trouvée : C 39.65, H 4.45.

Chapitre V

Annexes

1 Données radiocristallographiques

Les mesures radiocristallographiques ont été effectuées sur un appareil Stoe Imaging Plate Diffractometer System (Stoe & Cie, 2000) ou sur un appareil Stoe Mark II-IPDS (Stoe & Cie, 2002) (équipés d'une tête goniométrique et d'un monochromateur en graphite). Les collections de données sont obtenues en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les structures ont été résolues par méthode directe à l'aide du programme SHELXS-97¹²⁴ et affinées à l'aide de SHELXL-97¹²⁵. Les structures moléculaires sont représentées à l'aide de POV-Ray ([**4**][BF₄], [**5**][BF₄], [**8**][BF₄], [**11**][BF₄], [**12**][BF₄], [**13**][BF₄], [**14**][BF₄], [**17**][BF₄], [**20**][BF₄] et [**21**][BF₄]) ou ORTEP¹²⁶ ([**1a**][BF₄], [**2a**][BF₄], [**2c**][BF₄], [**2d**][BF₄], [**3**][BF₄] et [**18**][BF₄]). Les tableaux 21-35 résument les paramètres cristallographiques de chaque cristal mesuré.

Pour une partie des structures moléculaire décrites dans la présente thèse, les listes complètes des paramètres atomiques, des longueurs de liaisons sont déposées au Cambridge *Crystallographic Data Center*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail : deposit@ccdc.cam.ac.uk ou www : <http://www.ccdc.cam.ac.uk>), numéros de déposition CCDC : 220959 [**1a**][BF₄], 220962 [**2a**][BF₄], 220961 [**2c**][BF₄], 220960 [**2d**][BF₄], 220963 [**3**][BF₄], 295104 [**11**][BF₄].

Pour une autre partie des structures décrites ([**4**][BF₄], [**5**][BF₄], [**8**][BF₄]), les fichiers *CIF* ont été déposés à l'*American Chemical Society* pour publication. Les structures des composés [**12**][BF₄], [**13**][BF₄], [**15**][BF₄], [**16**][BF₄], [**18**][BF₄], [**19**][BF₄], [**20**][BF₄] n'ont pas encore été publiées.

Tableau 21 : Données radiocristallographiques pour [1a][BF₄]

Chemical formula	C ₃₆ H ₄₈ BBrF ₄ Ru ₂ S
Formula weight	881.66
Crystal system	Monoclinic
Space group	C c
Colour and shape	Red plate
Crystal size	0.40 x 0.08 x 0.04
<i>a</i> (Å)	16.144(1)
<i>b</i> (Å)	15.021(1)
<i>c</i> (Å)	15.856(1)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	111.400(9)
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3580.1(6)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.636
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.063
Scan range (°)	3.84 < 2θ < 52.88
Unique reflections	6537
Reflections used	3505
<i>R</i> _{int}	0.0832
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1203, <i>wR</i> ₂ 0.3025
<i>R</i> indices (all data)	0.1878, <i>wR</i> ₂ 0.3499
Goodness-of-fit	1.089
Max, Min Δρ/e (Å ⁻³)	4.264, -2.093

Tableau 22 : Données radiocristallographiques pour [2a][BF₄]

Chemical formula	C ₃₉ H ₅₁ BBR ₂ F ₄ ORu ₂ S ₂
Formula weight	1048.69
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Crystal colour and shape	Red rod
Crystal size	0.28 x 0.08 x 0.08
<i>a</i> (Å)	11.906(1)
<i>b</i> (Å)	13.600(1)
<i>c</i> (Å)	14.603(1)
α (°)	72.62(1)
β (°)	81.35(1)
γ (°)	84.41(1)
<i>V</i> (Å ³)	2227.3(4)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.564
μ (mm ⁻¹)	2.610
Scan range (°)	4.26 < 2 θ < 51.92
Unique reflections	8111
Reflections used [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5997
<i>R</i> _{int}	0.0294
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0327, <i>wR</i> ₂ 0.0769
<i>R</i> indices (all data)	0.0501, <i>wR</i> ₂ 0.0846
Goodness-of-fit	0.918
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.079, -0.870

Tableau 23 : Données radiocristallographiques pour [2c][BF₄]

Chemical formula	C ₃₂ H ₃₇ BBr ₂ F ₄ Ru ₂ S ₂
Formula weight	934.51
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Crystal colour and shape	Red block
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.15
<i>a</i> (Å)	11.3006(6)
<i>b</i> (Å)	16.872(1)
<i>c</i> (Å)	18.383(1)
α (°)	90
β (°)	90.700(7)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3504.5(4)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	293(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.771
μ (mm ⁻¹)	3.304
Scan range (°)	4.20 < 2 θ < 51.90
Unique reflections	6816
Reflections used [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4443
<i>R</i> _{int}	0.0528
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0339, <i>wR</i> ₂ 0.0723
<i>R</i> indices (all data)	0.0633, <i>wR</i> ₂ 0.0779
Goodness-of-fit	0.857
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.007, -0.606

Tableau 24 : Données radiocristallographiques pour [2d][BF₄]

Chemical formula	C ₃₄ H ₄₃ BF ₄ Ru ₂ S ₂
Formula weight	804.75
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Crystal colour and shape	Red block
Crystal size	0.32 x 0.26 x 0.24
<i>a</i> (Å)	11.775(2)
<i>b</i> (Å)	11.796(1)
<i>c</i> (Å)	12.374 (2)
α (°)	93.00(2)
β (°)	94.01(1)
γ (°)	101.19(2)
<i>V</i> (Å ³)	1678.1(4)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.593
μ (mm ⁻¹)	1.070
Scan range (°)	4.48 < 2 θ < 52.16
Unique reflections	6163
Reflections used [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4834
<i>R</i> _{int}	0.0337
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0264, <i>wR</i> ₂ 0.0626
<i>R</i> indices (all data)	0.0376, <i>wR</i> ₂ 0.0666
Goodness-of-fit	0.939
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.495, -1.082

Tableau 25 : Données radiocristallographiques pour [3][BF₄]

Chemical formula	C ₄₅ H ₅₃ BCl ₂ F ₄ Ru ₂ S ₄
Formula weight	1081.96
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Crystal colour and shape	Orange plate
Crystal size	0.48 x 0.25 x 0.05
<i>a</i> (Å)	10.731(1)
<i>b</i> (Å)	14.166(2)
<i>c</i> (Å)	16.975(3)
<i>α</i> (°)	87.39(2)
<i>β</i> (°)	73.87(1)
<i>γ</i> (°)	70.03(1)
<i>V</i> (Å ³)	2326.1(6)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.545
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.991
Scan range (°)	4.06 < 2θ < 51.90
Unique reflections	8373
Reflections used [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2936
<i>R</i> _{int}	0.1198
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0704, <i>wR</i> ₂ 0.1496
<i>R</i> indices (all data)	0.1725, <i>wR</i> ₂ 0.1726
Goodness-of-fit	0.735
Max, Min Δρ/e (Å ⁻³)	0.773, -0.651

Tableau 26 : Données radiocristallographiques pour [4][BF₄]

Chemical formula	C ₃₆ H ₄₈ BF ₄ PRu ₂
Formula weight	800.66
Crystal colour and shape	Black block
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.30
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
a (Å)	10.3464(9)
b (Å)	18.4596(12)
c (Å)	18.1656(14)
β (°)	96.111(10)
V (Å ³)	3449.7(5)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.542
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	0.968
Temperature (K)	153(2)
F(000)	1632
Scan range (°)	2.28 < θ < 25.90
Cell refinement parameters	8000
Reflections measured	25771
Independent reflections	6476
Reflections observed [I > 2σ(I)]	5277
R _{int}	0.0306
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0293, wR ₂ [*] = 0.0748
R indices (all data)	R ₁ = 0.0383, wR ₂ [*] = 0.0774
Goodness-of-fit	1.019

* Structure was refined on F₀²: wR₂ = [Σ[w(F₀² - F_c²)²] / Σw(F₀²)²]^{1/2}, where w⁻¹ = [Σ(F₀²) + (aP)² + bP] and P = [max(F₀², 0) + 2F_c²]/3.

Tableau 27 : Données radiocristallographiques pour [5][BF₄]

Chemical formula	C ₃₂ H ₅₆ BF ₄ PRu ₂
Formula weight	760.69
Crystal colour and shape	Black block
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.10
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P nma
a (Å)	22.5729(13)
b (Å)	16.3209(8)
c (Å)	8.7729(6)
β (°)	90
V (Å ³)	3232.0(3)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.563
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	1.028
Temperature (K)	153(2)
F(000)	1568
Scan range (°)	2.28 < θ < 25.90
Cell refinement parameters	7347
Reflections measured	24403
Independent reflections	3264
Reflections observed [I > 2σ(I)]	1394
R _{int}	0.1421
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0389, wR ₂ [*] = 0.0814
R indices (all data)	R ₁ = 0.1093, wR ₂ [*] = 0.0925
Goodness-of-fit	0.749

* Structure was refined on F₀²: wR₂ = [Σ[w(F₀² - F_c²)²] / Σw(F₀²)²]^{1/2}, where w⁻¹ = [Σ(F₀²) + (aP)² + bP] and P = [max(F₀², 0) + 2F_c²]/3.

Tableau 28 : Données radiocristallographiques pour [8][BF₄]

Chemical formula	C ₄₂ H ₅₂ BF ₄ PRu ₂
Formula weight	876.76
Crystal colour and shape	Dark purple block
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
a (Å)	11.2717(7)
b (Å)	17.0632(14)
c (Å)	19.4068(12)
β (°)	92.226(7)
V (Å ³)	3729.7(4)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.561
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	0.903
Temperature (K)	153(2)
F(000)	1792
Scan range (°)	2.28 < θ < 25.90
Cell refinement parameters	8000
Reflections measured	29114
Independent reflections	6886
Reflections observed [I > 2σ(I)]	4647
R _{int}	0.0927
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0431, wR ₂ [*] = 0.0973
R indices (all data)	R ₁ = 0.0722, wR ₂ [*] = 0.1057
Goodness-of-fit	0.900

* Structure was refined on F_o²: wR₂ = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σw(F_o²)²]^{1/2}, where w⁻¹ = [Σ(F_o²) + (aP)² + bP] and P = [max(F_o², 0) + 2F_c²]/3.

Tableau 29 : Données radiocristallographiques pour [12][BF₄]

Chemical formula	C ₂₁ H ₄₈ BF ₄ P ₃ Ru ₂
Formula weight	682.45
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Crystal colour and shape	Orange block
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.20
<i>a</i> (Å)	9.379(2)
<i>b</i> (Å)	12.812(3)
<i>c</i> (Å)	26.127(5)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	95.40(3)
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3125.6(12)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	173(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.450
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.151
Scan range (°)	2.23 < <i>θ</i> < 25.95
Unique reflections	6084
Reflections used [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3454
<i>R</i> _{int}	0.0622
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0297, <i>wR</i> ₂ 0.0525
<i>R</i> indices (all data)	0.0730, <i>wR</i> ₂ 0.0578
Goodness-of-fit	0.755
Max, Min Δρ/e (Å ⁻³)	0.596, -0.492

Tableau 30 : Données radiocristallographiques pour [13][BF4]

Chemical formula	C ₃₀ H ₅₆ BF ₄ P ₂ Ru ₂
Formula weight	767.64
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Crystal colour and shape	Orange block
Crystal size	0.30 x 0.22 x 0.12
<i>a</i> (Å)	14.612(3)
<i>b</i> (Å)	15.260(3)
<i>c</i> (Å)	15.000(3)
α (°)	90
β (°)	94.03(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3336.4(12)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	173(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.528
μ (mm ⁻¹)	1.042
Scan range (°)	1.91 < θ < 26.06
Unique reflections	6462
Reflections used [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	3857
<i>R</i> _{int}	0.0760
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0391, <i>wR</i> ₂ 0.0768
<i>R</i> indices (all data)	0.0793, <i>wR</i> ₂ 0.0829
Goodness-of-fit	0.822
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.776, -1.006

Tableau 31 : Données radiocristallographiques pour [14][BF₄]

Chemical formula	C ₄₂ H ₅₂ BF ₄ OPRu ₂ S
Formula weight	924.82
Crystal colour and shape	Dark-red block
Crystal size	0.50 x 0.15 x 0.10
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
a (Å)	11.2081(7)
b (Å)	15.0744(11)
c (Å)	23.6220(16)
β (°)	90.315(8)
V (Å ³)	7844.3(8)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.539
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	0.900
Temperature (K)	173(2)
F(000)	1888
Scan range (°)	2.28 < θ < 25.90
Cell refinement parameters	
reflections	8000
Reflections measured	30321
Independent reflections	7664
Reflections observed [I > 2σ(I)]	4812
R _{int}	0.0773
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0323, wR ₂ * = 0.0579
R indices (all data)	R ₁ = 0.0641, wR ₂ * = 0.0621
Goodness-of-fit	0.813
Residual density: Max, Min Δρ (e.Å ⁻³)	0.549, -0.763

* Structure was refined on F_o²: wR₂ = [Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σw(F_o²)²]^{1/2}, where w⁻¹ = [Σ(F_o²) + (aP)² + bP] and P = [max(F_o², 0) + 2F_c²]/3.

Tableau 32 : Données radiocristallographiques pour [17][BF₄] · ½ CH₂Cl₂

Chemical formula	C ₃₉ H ₅₄ BF ₄ PRu ₂ · ½ CH ₂ Cl ₂
Formula weight	885.21
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P b 2 ₁ a
Crystal colour and shape	Black rod
Crystal size	0.85 x 0.28 x 0.12
<i>a</i> (Å)	18.7393(15)
<i>b</i> (Å)	20.0175(10)
<i>c</i> (Å)	20.8971(18)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	90
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	7838.8(10)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> (K)	173(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.500
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.926
Scan range (°)	2.17 < <i>θ</i> < 26.01
Unique reflections	14412
Reflections used [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5555
<i>R</i> _{int}	0.1795
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0397, <i>wR</i> ₂ 0.0528
<i>R</i> indices (all data)	0.1301, <i>wR</i> ₂ 0.0720
Goodness-of-fit	0.506
Max, Min Δρ/e (Å ⁻³)	0.483, -0.544

Tableau 33 : Données radiocristallographiques pour [18][BF4]

Chemical formula	$C_{27}H_{34}BBR_2F_4PRu_2$
Formula weight	838.28
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Crystal colour and shape	Orange plate
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.07
a (Å)	10.4799(11)
b (Å)	16.6813(17)
c (Å)	18.038(3)
α (°)	99.150(15)
β (°)	105.969(14)
γ (°)	102.461(12)
V (Å ³)	2879.0(6)
Z	4
T (K)	173(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.934
μ (mm ⁻¹)	3.923
Scan range (°)	$1.96 < \theta < 25.98$
Unique reflections	9529
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	3430
R_{int}	0.0789
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0399, wR_2 0.1557
R indices (all data)	0.0616, wR_2 0.0786
Goodness-of-fit	0.608
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.829, -1.106

Tableau 34 : Données radiocristallographiques pour [20][BF4]

Chemical formula	$C_{40}H_{56}BF_4PRu_2$
Formula weight	856.77
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Crystal colour and shape	Red plate
Crystal size	0.40 x 0.28 x 0.12
a (Å)	10.756(2)
b (Å)	20.776(4)
c (Å)	17.745(4)
α (°)	90
β (°)	104.29(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	3842.7(13)
Z	4
T (K)	173(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.481
μ (mm ⁻¹)	0.874
Scan range (°)	$2.37 < \theta < 25.82$
Unique reflections	5612
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	3858
R_{int}	0.0588
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0530, wR_2 0.1505
R indices (all data)	0.0807, wR_2 0.1665
Goodness-of-fit	1.033
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.771, -0.840

Tableau 35 : Données radiocristallographiques pour [21][BF4] · CH₃COCH₃

Chemical formula	C ₃₁ H ₄₂ BBR ₂ F ₄ OPRu ₂
Formula weight	910.39
Crystal colour and shape	Red block
Crystal size	0.36 x 0.25 x 0.12
Crystal system	Triclinic
Space group	P 1
a (Å)	10.4690(9)
b (Å)	11.3906(9)
c (Å)	15.5091(13)
α (°)	95.506(10)
β (°)	101.751(10)
γ (°)	110.354(9)
V (Å ³)	1669.4(2)
Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.811
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	3.393
Temperature (K)	173(2)
F(000)	900
Scan range (°)	2.16 < θ < 25.99
Cell refinement parameters	8000
reflections	
Reflections measured	12285
Independent reflections	10511
Reflections observed [I > 2σ(I)]	8772
Absolute structure parameter	0.39(3)
R _{int}	0.0992
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0735, wR ₂ * = 0.1864
R indices (all data)	R ₁ = 0.0867, wR ₂ * = 0.2111
Goodness-of-fit	1.620
Residual density: Max, Min Δρ (e.Å ⁻³)	2.317, -2.291

* Structure was refined on F₀²: wR₂ = [Σ[w(F₀² - F_c²)²] / Σw(F₀²)²]^{1/2}, where w⁻¹ = [Σ(F₀²) + (aP)² + bP] and P = [max(F₀², 0) + 2F_c²]/3.

2 Liste des publications

1. Bruno Therrien, Ludovic Vieille-Petit, **Mathieu Tschan**, Vladimir B. Romakh, Georg Süss-Fink *Supramolecular cluster catalysis: A case study of benzene hydrogenation* **Chimia** (2003), 57(10), 593-596.
2. Georg Süss-Fink, Bruno Therrien, Ludovic Vieille-Petit, **Mathieu Tschan**, Vladimir B. Romakh, Thomas R. Ward, Massoud Dadras, Gabor Laurenczy *Supramolecular cluster catalysis: facts and problem.* **Journal of Organometallic Chemistry** (2004), 689(8), 1362-1369.
3. **Mathieu J.-L. Tschan**, Frédéric Chérioux, Bruno Therrien, Georg Süss-Fink *Subsequent hydride substitution in (arene)trihydridoruthenium complexes: Synthesis and structure of thiolato-bridged diruthenium cations of the type $[H_2(arene)_2Ru_2(p-X-C_6H_4-S)]^+$ and $[H(arene)_2Ru_2(p-X-C_6H_4-S)_2]^+$.* **European Journal of Inorganic Chemistry** (2004), 12, 2405-2411.
4. **Mathieu J.-L. Tschan**, Frédéric Chérioux, Lydia Karmazin-Brelot, Georg Süss-Fink *Reactivity of the Unsaturated Complex $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ toward Phosphines: Synthesis and Molecular Structure of the Dinuclear Cations $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PR_2)(\mu_2-H)_2]^+$ and Characterization of the P-C Bond Activation Intermediate $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PPh_2)(\mu_2-H)(\mu_2-Ph)]^+$* **Organometallics** (2005), 24(8), 1974-1981.
5. **Mathieu Tschan**, Bruno Therrien, Frédéric Chérioux, Georg Süss-Fink *Sulfur-containing trinuclear arene ruthenium clusters* **Journal of Molecular Structure** (2005), 743(1-3), 177-181.

-
6. Ludovic Vieille-Petit, **Mathieu J.-L. Tschan**, Georg Süss-Fink, Gabor Laurenczy, Collin M. Hagen, Richard G. Finke, Florence Geneste, Claude Moinet *The water-soluble cluster cation $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$: Improved synthesis, aerobic oxidation, electrochemical properties and ligand exchange studies* **Polyhedron** (2005), 24(15), 1961.

 7. **Mathieu Jean Luc Tschan**, Bruno Therrien, Georg Süss-Fink *μ -Chloro- μ -diphenylphosphido- μ -hydrido-bis[(η^6 -hexamethylbenzene)ruthenium(II)]tetrafluoroborate* **Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online** (2006), E62(5), m954-m956.

 8. **Mathieu J.-L. Tschan**, Bruno Therrien, Jiří Ludvík, Petr Štěpnička, Georg Süss-Fink *Dinuclear hexamethylbenzene ruthenium cations containing $\eta^1:\eta^2$ -2-(ferrocenyl)ethen-1-yl ligands: Synthesis, structure, electrochemistry* **Journal of Organometallic Chemistry** (2006), *sous presse*.

 9. **Mathieu J.-L. Tschan**, Georg Süss-Fink, Frédéric Chérioux, Bruno Therrien *Highly selective hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds catalyzed by the cation $[(C_6Me_6)_2Ru_2(PPh_2)H_2]^+$. Molecular structure of $[(C_6Me_6)_2Ru_2(PPh_2)(CHCHPh)H]^+$, a possible intermediate in the case of phenylacetylene hydrogenation* **Chemistry, A European Journal** (2006), *sous presse*.

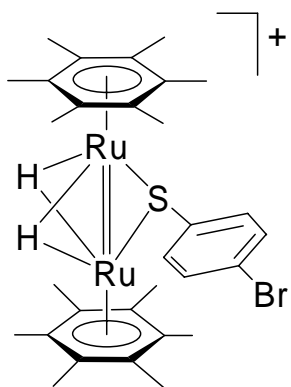
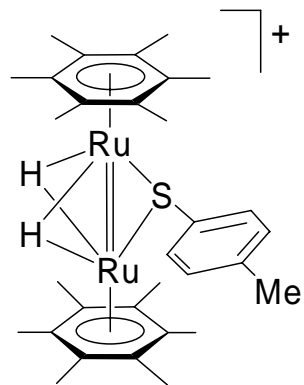
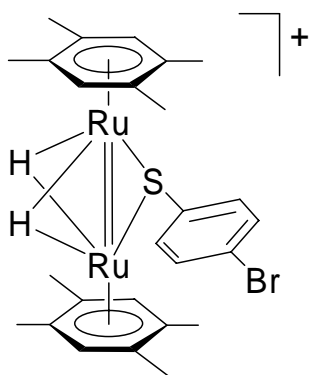
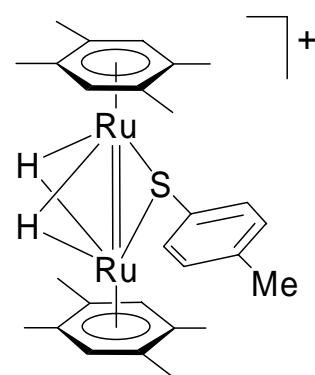
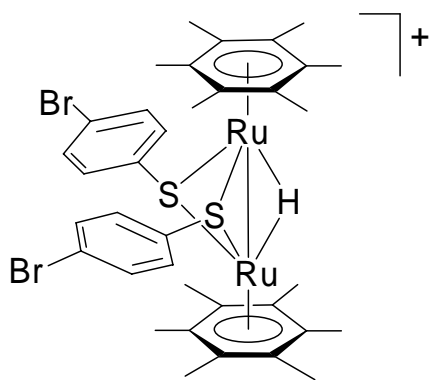
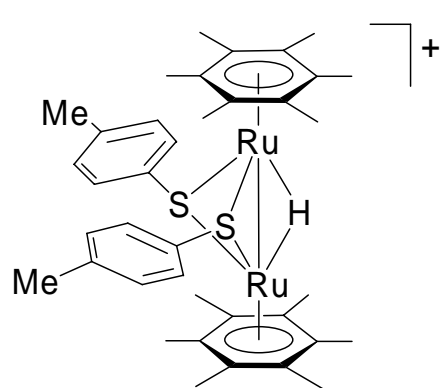
 10. **Mathieu J.-L. Tschan**, Frédéric Chérioux, Frank Palmino, Isabelle Fabre-Francke, Saïd Sadki, Georg Süss-Fink *Thin Film Deposition of Organometallic Polymers based on $[(C_6Me_6)_2Ru_2(SR)_2H]^+$ units on Quartz Substrate: Synthesis, Electrochemistry and Optical Properties* **Chemistry of Materials** (2006), *soumis*

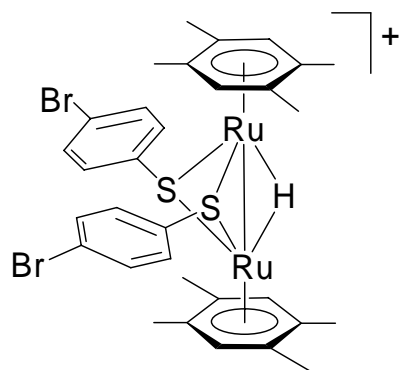
 11. **Mathieu J.-L. Tschan**, Frédéric Chérioux, Bruno Therrien, Georg Süss-Fink *A surprising reaction of trimethylphosphine with the unsaturated diruthenium*
-

complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]^+$: Synthesis and molecular structure of the cations $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_3(\mu\text{-H})_3]^+$ and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-H})(\text{H})_2]^+$ **European Journal of Inorganic Chemistry** (2006), *sous presse*

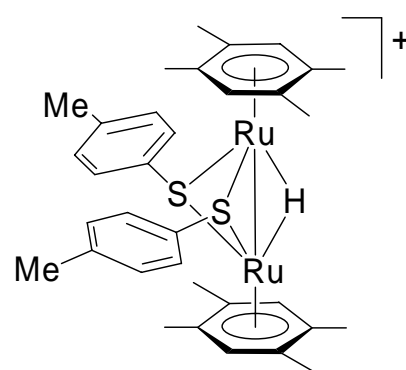
12. **Mathieu J.-L. Tschan**, Frédéric Chérioux, Bruno Therrien, Georg Süss-Fink
Dinuclear Arene-Ruthenium Complexes Containing a Chiral Phosphido Bridge
Organometallics (2006), *soumis*

3. Liste schématique des nouveaux composés

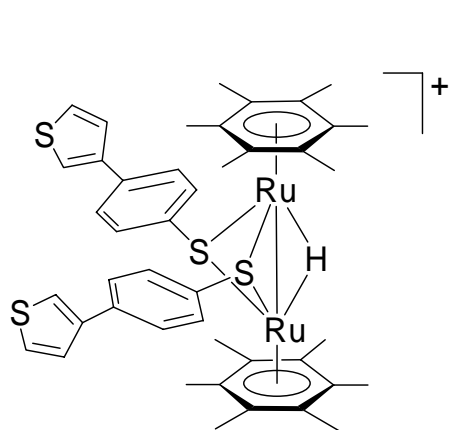
**1a****1b****1c****1d****2a****2b**



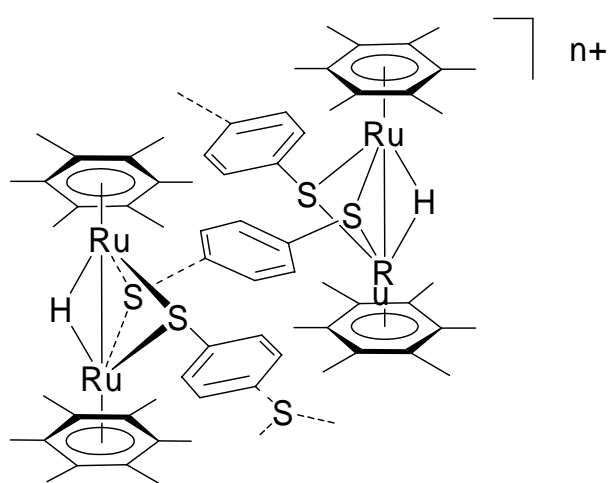
2c



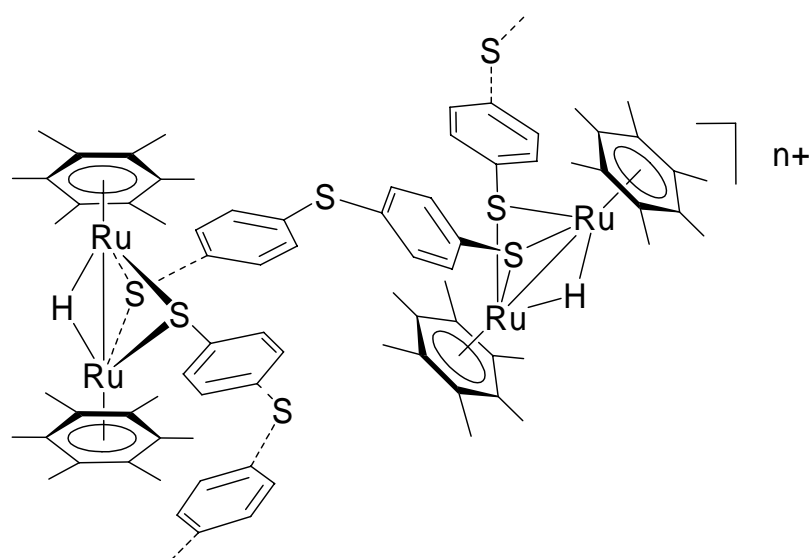
2d



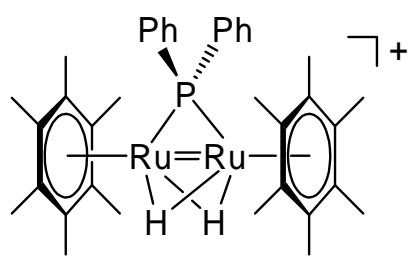
3



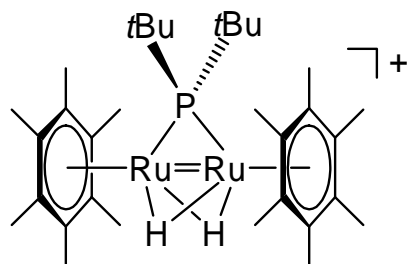
P1



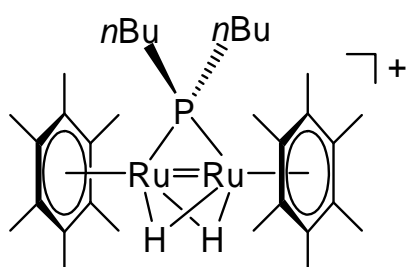
P2



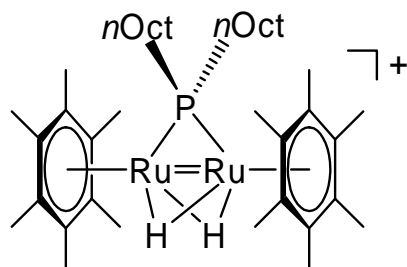
4



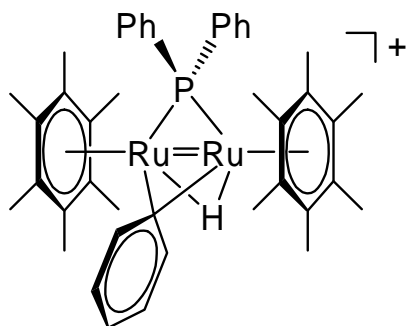
5



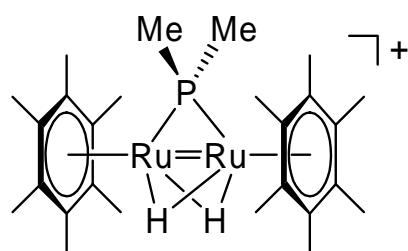
6



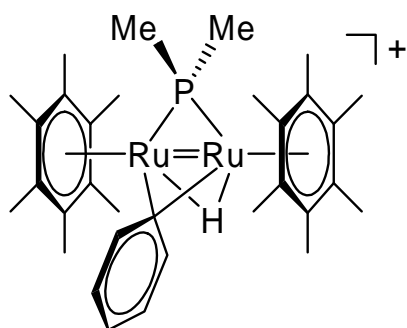
7



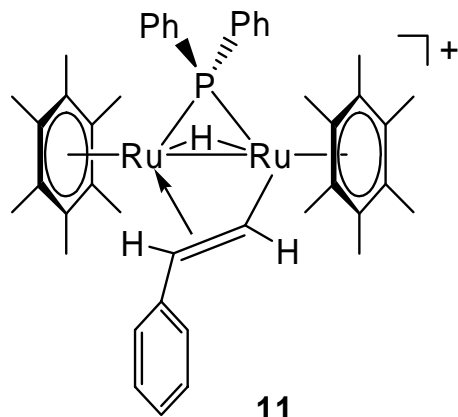
8



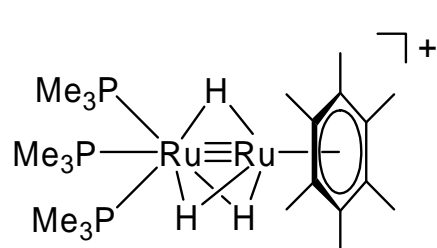
9



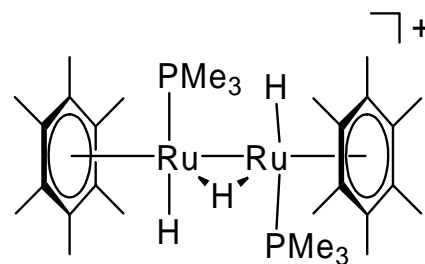
10



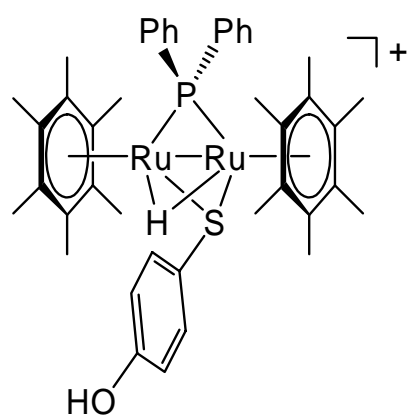
11



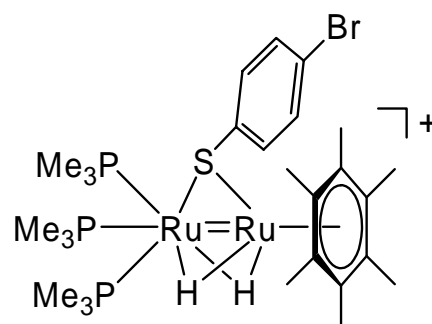
12



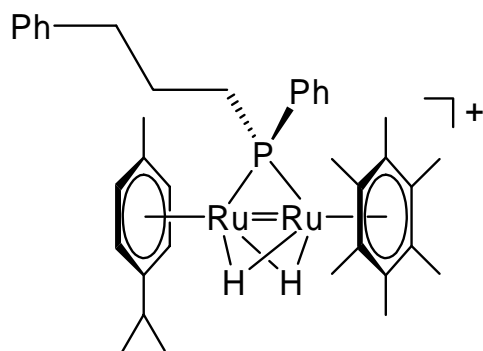
13



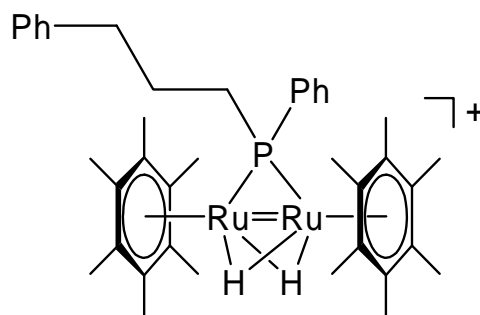
14



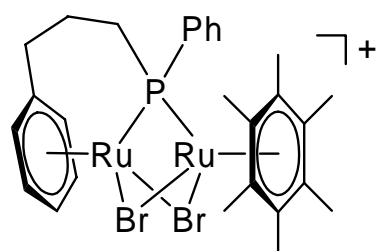
15



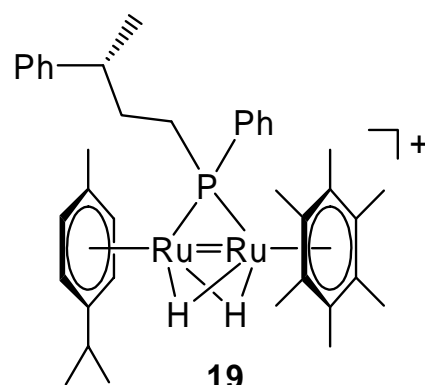
16



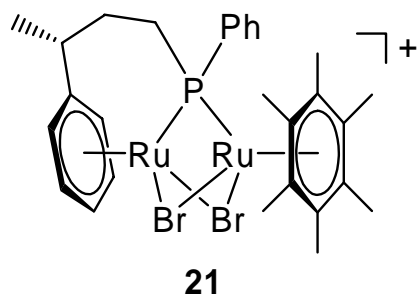
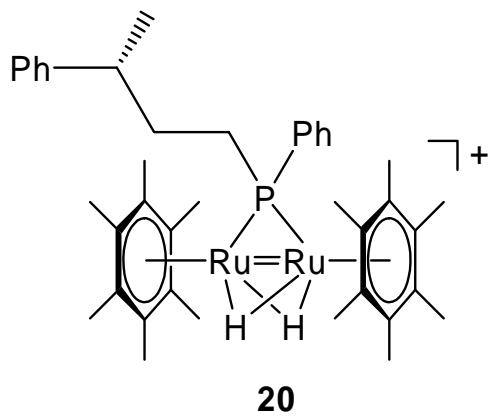
17



18



19



4 Références

- ¹ H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 163.
- ² G. Winkhaus, H. Singer *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 487.
- ³ R. A. Zelonka, M. C. Baird *Can. J. Chem* **1972**, 50, 3063.
- ⁴ M. A. Bennett, A. K. Smith *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
- ⁵ M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.
- ⁶ M. A. Bennett, L. Y. Goh, I. J. McMahon, T. R. B. Mitchell, G. B. Robertson, T. W. Turney, W. A. Wickramasinghe *Organometallics* **1992**, 11, 3069.
- ⁷ B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber *Organometallics* **1998**, 17, 330.
- ⁸ A. J. Birch *J. Chem. Soc.* **1950**, 1951.
- ⁹ H. H. Blazer, S. Berger *Magn. Reson. Chem* **1990**, 28, 437.
- ¹⁰ a) M. A. Bennett, H. Neumann, M. Thomas, X.-Q. Wang, P. Pertici, P. Salvadori, G. Vitulli *Organometallics* **1991**, 10, 3237; b) G. Bodes, F. W.

Heinemann, G. Marconi, S. Neumann, U. Zenneck *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 90.

¹¹ a) P. Pertici, G. Vitulli, R. Lazzaroni, P. Salvadori, P. L. Barili *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1019 ; b) G. Marconi, H. Baier, F. W. Heinemann, P. Pinto, H. Pritzkow, U. Zenneck *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 188.

¹² L. Vieille-Petit, G. Süss-Fink, B. Therrien, T. R. Ward, H. Stoeckli-Evans, G. Labat, L. Karmazin-Brelot, A. Neels, T. Bürgi, R. G. Finke, C. M. Hagen *Organometallics* **2005**, 24, 6104.

¹³ U. Koelle *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 623.

¹⁴ G. Süss-Fink, A. Meister, G. Meister *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 97.

¹⁵ G. Wilkinson, J. M. Birmingham *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.

¹⁶ U. Thewalt, G. Schleussner *Angew. Chem.* **1978**, 90, 559; U. Thewalt, G. Schleussner *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 531.

¹⁷ M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P. A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1358.

¹⁸ D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 121.

¹⁹ G. Meister, G. Rhienwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3215.

- ²⁰ J. A. Cabeza, A. Nutton, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 115, L47.
- ²¹ P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino, P. M. Maitlis *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2706.
- ²² L. Plasseraud, G. Süss-Fink *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 163.
- ²³ G. Süss-Fink, L. Plasseraud, A. Maise-Francois, H. Stoeckli-Evans, H. Berke, T. Fox, R. Gautier, J.-Y. Saillard *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 196.
- ²⁴ H. Topsoe, B. S. Claussen, F. E. Massoth *Hydrotreating Catalysis, in Catalysis: Science and Technology*, Eds. J. R. Anderson and M. Boudart, vol. 11, Springer-Verlag, Berlin, **1966**.
- ²⁵ F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink *Chem Commun.* **2004**, 204.
- ²⁶ a) K. Matsubara, R. Okamura, M Tanaka, H. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1108; b) J. Cabeza, M. A. Martinez-Garcia, V. Riera, D. Ardura, S. Garcia-Granda *Eur J. Inorg. Chem.* **2000**, 499 ; c) A. Chehata, A. Oviedo, A. Arévalo, S. Bernès, J. J. Garcia *Organometallics* **2003**, 22, 1585; d) A. J. Arce, Y. De Sanctis, A. Karam, A. J. Deeming *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1381.
- ²⁷ F. Chérioux, A. Maise-Francois, H. Stoecli-Evans, A. Neels, G. Süss-Fink *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2184.
- ²⁸ F. Chérioux, G. Süss-Fink *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6653.

-
- ²⁹ L. Québatte, M. Haas, E. Solari, R. Scopelliti, Q. T. Nguyen, K. Severin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1084 ; *Angew. Chem.* **2005**.
- ³⁰ a) M. Faure, M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink *Polyhedron* **1999**, 18, 2679; b) L. Vieille-Petit, M. J.-L. Tschan, G. Süss-Fink, G. Lorenczy, C. M. Hagen, R. G. Finke *Polyhedron* **2005**, 24, 1961.
- ³¹ L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süss-Fink, T. R. Ward *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 117.
- ³² L. Vieille-Petit, L. Karmazin-Brelot, G. Labat, G. Süss-Fink *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3907.
- ³³ G. Süss-Fink, M. Faure, T. R. Ward *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 99; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 105.
- ³⁴ J. A. Widegren, R. G. Finke *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 198, 317.
- ³⁵ C. M. Hagen, L. Vieille-Petit, G. Laurency, G. Süss-Fink, R. G. Finke *Organometallics* **2005**, 24, 1819.
- ³⁶ a) T. Habereeder, M. Warchhold, H. Nöth, K. Severin *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3225; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3422; b) H. Piotrowski, K. Polborn, G. Hilt, K. Severin *J. Am Chem. Soc.* **2001**, 123, 2699.
- ³⁷ a) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2529; b) J. L. Atwood, J. E. Davis, D. D. Macnicol, F. Vögtle dans *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds Pergamon, **1996**, Vol. 1.
-

- 38 M. I. Rybinskaya, A. R. Kudinov, V. S. Kaganovich *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 279.
- 39 S. Gauthier, L. Québatte, R. Scopelliti, K. Severin *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2811.
- 40 L. Québatte, R. Scopelliti, K. Severin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1520 ; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1546.
- 41 a) P. M. Maitlis *Acc. Chem Res.* **1978**, 11, 301; b) *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10, 1.
- 42 M. A. Bennett, J. P. Ennett *Organometallics* **1984**, 3, 1365.
- 43 M. A. Bennett, J. P. Ennett *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198, 583.
- 44 M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, 312.
- 45 M. A. Bennett, J. P. Ennett, K. I. Gell *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, C17.
- 46 M. Jahncke, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink *Organometallics* **1997**, 16, 1137
- 47 a) N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka *Chem. Lett.* 1984, 1161; b) U. Koelle, J. Kossakowski *Inorg. Syntheses*, **1992**, 29, 225.
- 48 H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Moro-oka *Organometallics* **1988**, 7, 2243.
-

-
- 49 H. Suzuki, H. Omori, Y. Moro-oka *Organometallics* **1988**, 7, 2579.
- 50 H. Omori, H. Suzuki, Y. Moro-oka *Organometallics* **1989**, 8, 1576.
- 51 H. Omori, H. Suzuki, Y. Take, Y. Moro-oka *Organometallics* **1989**, 8, 2270.
- 52 Y. Ohki, H. Suzuki *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2994; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3120.
- 53 T. Takao, S. Yoshida, H. Suzuki, M. Tanaka *Organometallics* **1995**, 14, 3855.
- 54 T. Toshiro, M.-A. Amako, H. Suzuki *Organometallics* **2001**, 20, 3406.
- 55 Y. Ohki, H. Suzuki *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 73, 315; *Angew. Chem.* **2001**, 39, 3463.
- 56 M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 97.
- 57 M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 227.
- 58 a) J.-M. Lehn *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, b) R. Ziessel, L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, H. Nierengarten *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 975; c) K. Sénéchal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss *J. Am. Chem. Soc.*
-

2002, 124, 4560; U. S. Schubert, C. Eschbaumer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2892. et références citées.

⁵⁹ K. K.-W. Lo, W.-K. Hui, D. C.-M. Ng *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9344;
b) D. T. MacQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager *Chem. Rev.* **2000**, 100,
2537.

⁶⁰ D. H. Kim, J.-H. Kim, T. H. Kim, D. M. Kang, Y. H. Kim, Y.-B. Shim, S.
C. Chin, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 825.

⁶¹ a) F. Chérioux, C. M. Thomas, B. Therrien, G. Süss-Fink *Chem. Eur. J.*
2002, 8, 4377; b) F. Chérioux, C. M. Thomas, T. Monnier, G. Süss-Fink
Polyhedron **2003**, 22, 54; c) F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink *Inorg.*
Chim. Acta **2004**, 357, 834.

⁶² F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1043.

⁶³ N. Miyaoura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.

⁶⁴ M. J.-L. Tschan, F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink *Eur. J. Inorg.*
Chem. **2004**, 2405.

⁶⁵ a) G. Decher *Science* **1997**, 277, 1232; b) M. A. Osman, M. Ernst, B. H.
Meier, U. W. Suter *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 653; c) K. Y. K. Man, H.
L. Wong, W. K. Chan, A. B. Djuricic, E. Beach, S. Rozeveld *Langmuir*
2006, 22, 3368.

⁶⁶ T. Cassegneau, T. E. Mallouk, J. H. Fendler *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120,
7848.

-
- ⁶⁷ a) P. Stepnicka, R. Gyepes, O Lavastre, P. H. Dixneuf *Organometallics* **1997**, 16, 5089; b) B. Therrien, L. Vieille-Petit, J. Jeanneret-Gris, P. Stepnicka, G. Süss-Fink *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2456.
- ⁶⁸ I. G. Gregory, K. M. Tasker, R. J. K. Johnson, C. Jacob, C. Peers, K. N. Green *Chem. Commun.* **2001**, 2490.
- ⁶⁹ D. P. Devendra, A. T. Hutton, J. Hyde, A. Walkden, C. White *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 188.
- ⁷⁰ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts in *Electrochemistry for Chemists*, second edition, John Wiley and Sons, **1994**.
- ⁷¹ Z. Xiao, J. Gu, D. Hang, Z. Lu, Y. Wei *Appl. Surf. Science* **1998**, 125, 85.
- ⁷² a) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kramer, J. N. H. Reek, P. Dierkes *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741; b) C. A. Tolman, J. W. Faller in *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes* Pignolet, L. H. Eds., Plenum Press **1983**, 13; c) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133; e) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 7, 131; f) L. G. Cannel, L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux *Chem. Abstr.* **1965**, 62, 16054.
- ⁷³ a) P. E. Garrou *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171; b) G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, D. F. Shriver, R. D. Adams, H. D. Kaesz Eds.; VCH Publishers : New-York, **1990**; c) K. C. Kong, C. H. Cheng *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6313; d) D. K. Morita, J. k. Stille, J. R. Norton *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8576; e) F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12441.
-

- ⁷⁴ a) A. J. Deeming, R. E. Kimber, M. Underhill *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2859; b) R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, M. D. Smith *J. Organomet. Chem.* **2002**, 651, 124; c) A. J. Deeming *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 113; d) A. J. Deeming, R. E. Kimber, M. J. Underhill *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2727.
- ⁷⁵ T. Nakajima, I. Shimizu, K. Kobayashi, H. Koshino, Y. Wakatsuki *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6440.
- ⁷⁶ a) M. A. Alvarez, M. E. Garcia, V. Riera, M. A. Ruiz *Organometallics* **1997**, 16, 354; b) G. Garcia, M. E. Garcia, S. Melon, V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafane *Organometallics* **1997**, 16, 624; c) C. Alvarez, M. E. Garcia, V. Riera, M. A. Ruiz *Organometallics* **1997**, 16, 1378; d) R. Quesada, J. Ruiz, V. Riera, S. Garcia-Granda, M. Rosario-Diaz *Chem. Commun.* **2003**, 1942; e) C. M. Alvarez, M. Esther-Garcia, M. A. Ruiz, N. G. Connelly *Organometallics* **2004**, 23, 4750.
- ⁷⁷ a) P. Briard, J. A. Cabeza, A. Llamazares, L. Ouahab, V. Reira *Organometallics* **1993**, 12, 1006; b) J. A. Cabeza, R. J. Franco, A. Llamazares, V. Riera, E. Perez-Carreno, J. F. van der Maelen *Organometallics* **1994**, 13, 55; c) J. A. Cabeza, I. del Rio, V. Riera, S. Garcia-Granda, S. Bamidele Sanni *Organometallics* **1997**, 16, 3914.
- ⁷⁸ a) C. Daguinet, R. Scopelitti, P. J. Dyson *Organometallics* **2004**, 23, 4849; b) P. Pertici, G. Vitulli, C. Bigelli, R. Lazzaroni *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 113; c) M. A. Bennett, T. N. Huang, A. K. Smith, T. W. Turney *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 582.
- ⁷⁹ a) P. Brandt, P. Roth, P. G. Andersson *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4885; b) J. Soleimannejad, A. Sisson, C. White *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 121; c)

K. Y. Ghebreyessus, J. H. Nelson *J. Organomet. Chem.* **2003**, 669, 48; d) M. Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2818; e) R. Noyori, S. Hashigushi *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97.

80 D. Astruc *Chimie Organométallique* **2000**, EDP Sciences, Bordeaux, et références à l'intérieur.

81 a) P. N. Rylander *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New-York, **1979**, p 55; b) P. N. Rylander *Hydrogenation Method*, Academic Press, Orlando FL, **1985**.

82 B. R. James *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New-York, **1973**.

83 H. M. Colquhoun, J. Holton. D. J. Thompson, M. V. Twigg *New pathways for Organic Synthesis. Practical Application for Transition Metals*, Plenum Press, New-York, **1984**

84 F. H. Jardine, G. J. Wilkinson *J. Chem Soc. C* **1967**, 270.

85 J. Tsuji, K. Ohno, *Tet. Lett.* **1967**, 8, 2173; J. Tsuji, K. Ohno *Synthesis* **1969**, 157.

86 V. V. Grushin, H. Alper *Organometallics* **1991**, 10, 831.

87 B. P. S. Chauhan, J. S. Rathore, T. Bando *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8493.

88 J. W. Yang, M. T. Hechavarria Fonseca, B. List *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6660, et références citées.

- 89 T. Ohkuma, H. Ooka, T. Ikariya, R. Noyori *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10417.
- 90 J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass *Organometallics* **1991**, 10, 2126.
- 91 H.-U. Blaser, C. Malan, B Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103.
- 92 Y. Lin, R. G. Finke *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4891.
- 93 M. J.-L. Tschan, F. Chérioux, L. Karmazin-Brelot, G. Süß-Fink *Organometallics* **2005**, 24, 1974.
- 94 C. M. Alvarez, M. Esther-Garcia, M. A. Ruiz, N. G. Connelly *Organometallics* **2004**, 23, 4750.
- 95 A. J. Carty *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 113.
- 96 M. J.-L. Tschan, G. Süß-Fink, F. Chérioux, B. Therrien *Chem. Eur. J.*, **2006**, in press.
- 97 C. A. Jaska, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9776.
- 98 L. N. Lewis, N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228.
- 99 C. A. Jaska, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1334.
- 100 Y. Doi, K. Koshizuka, T. Keii *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2732.

-
- 101 M. S. Walnwright, T. Ahn, D. L. Trimm *J. Chem. Eng. Data* **1987**, 32, 22.
- 102 Y. Lin, R. G. Finke *J. Am Chem. Soc.* **1994**, 116, 8335.
- 103 T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi *Chem. Rev.* 1998, 98, 2599.
- 104 Y. Gao, M. C. Jennins, R. J. Puddephatt *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 915.
- 105 D. P. Klein, A. Ellern, R. J. Angelici *Organometallics* **2004**, 23, 5662.
- 106 F. Torres, E. Sola, A. Elduque, A. P Martinez, F. J. Lahoez, L. A. Oro
Chem. Eur. J. **2000**, 6, 2120.
- 107 a) G. Ohloff *Scent and Fragrances*, Springer, Berlin, **1994**, 151-154 ; b) G.
Frater, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft *Tetrahedron* **1998**, 54, 7633.
- 108 M. Okazaki, N. Yamahira, J. J. G. Minglana, H. Tobita *Organometallics*
2004, 23, 4531.
- 109 S. Takemoto, H. Kawamura, Y. Yamada, T. Okada, A. Ono, E.
Yoshikawa, Y. Mizobe, M. Hidaï *Organometallics* **2002**, 21, 3897.
- 110 K. D Redwine, J. H. Nelson *Organometallics* **2000**, 19, 3054.
- 111 R. Werner, H. Werner *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3781.
- 112 H. Werner, H. Kletzin *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 289.
- 113 P. D. Smith, A. H. Wright *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 141.
-

- ¹¹⁴ K. Umezawa, I. Y. Guzman-Jimenez, K. Whitmire, T. Randall Lee
Organometallics **2003**, 22, 3059.
- ¹¹⁵ B. Therrien, T. R. Ward *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 405; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 418.
- ¹¹⁶ M. A. Bennett, A. J. Edwards, J. R. Harper, T. Khimyak, A. C. Willis *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 7.
- ¹¹⁷ L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, 7, 232.
- ¹¹⁸ a) S.-I. Murahashi *Ruthenium in Organic Synthesis* **2004**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim; b) Y. Na, S. Park, S. B. Han, H. Han, S. Ko, S. Chang *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 250..
- ¹¹⁹ P. Pinto, G. Marconi, F. W. Heinemann, U. Zenneck *Organometallics* **2004**, 23, 374.
- ¹²⁰ E. Stahl *Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch, Vol. 2*, Aufl., Springer, Berlin, **1967**.
- ¹²¹ Merck, *Mittlungen zur Dünnschichtchromatographie* **1985**.
- ¹²² Thèse de L. Vieille-Petit *Agrégats trinuécléaires arène-ruthénium en tant que catalyseurs d'hydrogénation : catalyseurs moléculaires intacts ou précurseurs de nanoparticules métalliques catalytiquement actives ?* **2005**, Université de Neuchâtel, Suisse.

- ¹²³ G. Gritzner, G. J. Kuta *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 461.
- ¹²⁴ G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- ¹²⁵ G. M. Sheldrick « SHELXL-97 », Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1999**.
- ¹²⁶ L. J. Farrugia *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.