

Complexes di-, tri- et tétranucléaires de
ruthénium contenant des ligands
phosphorés stériquement encombrants
pour l'hydroformylation catalytique
d'oléfines

Enrique Lozano Diz
Chimiste diplômé de l'Université de Séville (Espagne)

A mi familia

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du group de recherche de la Chimie Organométallique et de la Catalyse Homogène de Monsieur le Professeur Dr. G. Süss-Fink, de janvier 1999 à décembre 2002.

Je remercie très spécialement mon directeur de thèse **Monsieur le Professeur G. Süss-Fink**. Il m'a toujours conseillé, aidé et fait des commentaires judicieux sur mon travail. Il m'a fait également preuve d'une grande confiance et il m'a permis de travailler avec une très grande liberté. Un grand merci pour tout cela et pour son inestimable aide dans la réalisation de ce manuscrit, qui nous a permis de discuter sur beaucoup de sujets – non seulement chimiques -.

Je remercie Madame le Professeur Dr. V. Guerchais (Université de Rennes I, France) et Monsieur le Professeur R. Deschenaux (Université de Neuchâtel) pour avoir accepté de faire partie des membres de mon jury.

Je tiens à remercier **ma famille**, qui malgré le fait d'être très loin m'a toujours soutenu et encouragé dans les moments difficiles. Ils étaient toujours dans mon cœur durant les bons moments (et j'en ai eu beaucoup!). Muchas gracias, no creo que hubiera sido capaz de terminar mi doctorado sin vuestra ayuda. Os quiero.

Je remercie avec « un sourire au cœur » à ma chère **Yasmine**. Merci, tu es arrivée dans un moment très difficile de ma vie, et tu es venue pour y rester même si je ne le dis pas trop souvent...tu sais que je t'aime ☺. Un grand merci à sa famille qui m'a tout suite accepté, malgré les avoir pris Yasmine.

Je remercie à tous mes amis : Ray, Fabian, Stephan, Jim, Frédéric, Rachel, David, Paco, Julie, Stéphane , Alain, Emiliano, Frank, Jessica, Sébastien, Phiphi, Elena, Déborah, Laura, Kamal, Eva, Moustafa, Abdou, Susamtha, Marjorie, Manu, etc. etc, etc. ...serait trop long vous tous nommer,... mais je vous garde vous tous dans mon coeur, car vous faites partie de mon séjour en Suisse, donc d'une partie non négligeable de ma vie.

1. Introduction général	1
2. Synthèse de clusters de ruthénium contenant des ligands phosphorés chélatants à partir de Ru₃(CO)₁₂	11
2.1. Clusters trinuécléaires de ruthénium avec des ligands phosphorés chélatants – connaissances actuelles	11
2.2. Réaction de Ru ₃ (CO) ₁₂ avec 1,2-bis[bis(pentafluorophenyl)-phosphino]éthane	21
2.2.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe)	22
2.2.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe)	23
2.2.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₂	25
2.2.4. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₈	27
2.3. Réaction de Ru ₃ (CO) ₁₂ avec le bis(dicyclohexylphosphino)méthane	30
2.3.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm)	31
2.3.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm)	32
2.3.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₂	37
2.3.4. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₈	38
2.4. Thermolyse du cluster Ru ₃ (CO) ₁₀ (dppe) contenant le ligand bis(diphénylphosphino)éthane	41
2.4.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₄ (CO) ₁₀ (η ² -μ _{1,μ4} -PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(η ⁴ -μ ₄ -C ₆ H ₄)	42
2.4.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₄ (CO) ₁₀ (η ² -μ _{1,μ4} -PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(η ⁴ -μ ₄ -C ₆ H ₄)	45
2.4.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₉ (η ² -μ _{1,μ2} -C ₆ H ₅)(η ³ -μ _{1,μ2} -PPhCH ₂ CH ₂ PPh ₂)	47
2.5. Conclusions du chapitre	50

3. Réactivité du cluster électrodéficient $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ vis-à-vis de molécules simples	55
3.1. Clusters trinocléaires de ruthénium déficitaires en électrons – connaissances actuelles	55
3.2. Réaction de $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ avec $CO_2(CO)_8$	59
3.2.1. Caractérisation spectroscopique de $Ru_2(CO)_6(PCy_3)_2$	61
3.2.2. Caractérisation radiocristallographique de $Ru_2(CO)_6(PCy_3)_2$	62
3.2.3. Caractérisation spectroscopique de $H_3Ru_3Co(CO)_{11}(PCy_3)$	64
3.2.4. Caractérisation radiocristallographique de $H_3Ru_3Co(CO)_{11}(PCy_3)$	65
3.3. Réactivité de $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ avec H_2	68
3.3.1. Caractérisation spectroscopique de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	68
3.3.2. Caractérisation radiocristallographique de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	70
3.4. Autres voies de synthèse de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	73
3.5. Conclusions du chapitre	74
4. Applications catalytiques pour l'hydroformylation d'oléfines	78
4.1. Hydroformylation d'oléfines catalysée par de clusters de ruthénium – connaissances actuelles	78
4.2. Hydroformylation d'éthylène catalysée par $Ru_3(CO)_{12}$ dans le CO_2 supercritique	85
4.3. Hydroformylation d'éthylène et de propylène avec des clusters contenant des ligands phosphines chélatants	93
4.4. Le système $Ru_3(CO)_{12}$ / KBp dans l'hydroformylation des oléfines.	96
4.5. Conclusions du chapitre	103
5. Partie expérimentale	108
6. Résumé	124
7. Summary	131

1. Introduction général	1
2. Synthèse de clusters de ruthénium contenant des ligands phosphorés chélatants à partir de Ru₃(CO)₁₂	11
2.1. Clusters trinuécléaires de ruthénium avec des ligands phosphorés chélatants – connaissances actuelles	11
2.2. Réaction de Ru ₃ (CO) ₁₂ avec 1,2-bis[bis(pentafluorophenyl)-phosphino]éthane	21
2.2.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe)	22
2.2.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe)	23
2.2.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₂	25
2.2.4. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₈	27
2.3. Réaction de Ru ₃ (CO) ₁₂ avec le bis(dicyclohexylphosphino)méthane	30
2.3.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm)	31
2.3.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm)	32
2.3.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₂	37
2.3.4. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₈	38
2.4. Thermolyse du cluster Ru ₃ (CO) ₁₀ (dppe) contenant le ligand bis(diphénylphosphino)éthane	41
2.4.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₄ (CO) ₁₀ (η ² -μ _{1,μ4} -PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(η ⁴ -μ ₄ -C ₆ H ₄)	42
2.4.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₄ (CO) ₁₀ (η ² -μ _{1,μ4} -PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(η ⁴ -μ ₄ -C ₆ H ₄)	45
2.4.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₉ (η ² -μ _{1,μ2} -C ₆ H ₅)(η ³ -μ _{1,μ2} -PPhCH ₂ CH ₂ PPh ₂)	47
2.5. Conclusions du chapitre	50

3. Réactivité du cluster électrodéficient $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ vis-à-vis de molécules simples	55
3.1. Clusters trinucéaires de ruthénium déficitaires en électrons – connaissances actuelles	55
3.2. Réaction de $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ avec $CO_2(CO)_8$	59
3.2.1. Caractérisation spectroscopique de $Ru_2(CO)_6(PCy_3)_2$	61
3.2.2. Caractérisation radiocristallographique de $Ru_2(CO)_6(PCy_3)_2$	62
3.2.3. Caractérisation spectroscopique de $H_3Ru_3Co(CO)_{11}(PCy_3)$	64
3.2.4. Caractérisation radiocristallographique de $H_3Ru_3Co(CO)_{11}(PCy_3)$	65
3.3. Réactivité de $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ avec H_2	68
3.3.1. Caractérisation spectroscopique de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	68
3.3.2. Caractérisation radiocristallographique de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	70
3.4. Autres voies de synthèse de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	73
3.5. Conclusions du chapitre	74
4. Applications catalytiques pour l'hydroformylation d'oléfines	78
4.1. Hydroformylation d'oléfines catalysée par de clusters de ruthénium – connaissances actuelles	78
4.2. Hydroformylation d'éthylène catalysée par $Ru_3(CO)_{12}$ dans le CO_2 supercritique	85
4.3. Hydroformylation d'éthylène et de propylène avec des clusters contenant des ligands phosphines chélatants	93
4.4. Le système $Ru_3(CO)_{12}$ / KBp dans l'hydroformylation des oléfines.	96
4.5. Conclusions du chapitre	103
5. Partie expérimentale	108
6. Résumé	124
7. Summary	131

Je remercie également Dr Bruno Therrien, Dr. Antonia Neels et Mme le Prof. H. Stöckli-Evans, qui étaient toujours là pour résoudre les structures de mes cristaux (parfois pas simples, parfois avec une grande urgence). Ils m'ont énormément aidé et j'ai eu des discussions scientifiques et non-scientifiques très intéressantes avec eux.

Je remercie M. Deschenaux et son groupe qui ont été mon « 2^{ème} groupe » beaucoup de fois et avec lesquels j'ai eu une relation professionnelle et d'amitié plus que bonne. Aussi M. Tabacchi et son groupe avec qui j'ai eu des très bonnes relations et auxquels je dois beaucoup de mes spectres de masse, GC-MS, et RMN. Je remercie aussi tout le gens liés à l'institut de chimie : secrétaires, professeurs, collaborateurs, étudiants, femmes de la cafétéria, concierges (spécialement Phiphi, qui était toujours là pour résoudre tous les problèmes), magasiniers,...

Je garderai un très bon souvenir de tous les étudiants de 1^{er} année de la faculté de sciences -lesquels on du supporter toutes mes "explosions" pendant les démonstrations expérimentales durant les cours - ; les étudiants de 1^{er} année en biologie, avec lesquels j'ai passé deux années et finalement Sabine Gacon et Ludwig Muster, qui ont réalisé avec moi leurs travaux avancés du 5^{ème} semestre. Un grand merci à mes apprenties Floriane Codoni et Marie Schulé.

Je remercie Monsieur le Professeur C. Erkey et à tout son groupe qui m'ont très chaleureusement accueilli dans leur groupe pendant l'été 2001. Ils ont mis à ma disposition tous leurs systèmes et leurs connaissances pour l'étude des clusters dans des fluides supercritiques. J'y ai passé trois mois fantastiques et très productives.

Je remercie aussi le Fond National Suisse et l'Etat de Neuchâtel pour leur soutien économique pour la réalisation de cette thèse.

1. Introduction général	1
2. Synthèse de clusters de ruthénium contenant des ligands phosphorés chélatants à partir de Ru₃(CO)₁₂	11
2.1. Clusters trinucéaires de ruthénium avec des ligands phosphorés chélatants – connaissances actuelles	11
2.2. Réaction de Ru ₃ (CO) ₁₂ avec 1,2-bis[bis(pentafluorophenyl)-phosphino]éthane	21
2.2.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe)	22
2.2.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe)	23
2.2.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₂	25
2.2.4. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₈	27
2.3. Réaction de Ru ₃ (CO) ₁₂ avec le bis(dicyclohexylphosphino)méthane	30
2.3.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm)	31
2.3.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm)	32
2.3.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₂	37
2.3.4. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₈	38
2.4. Thermolyse du cluster Ru ₃ (CO) ₁₀ (dppe) contenant le ligand bis(diphénylphosphino)éthane	41
2.4.1. Caractérisation spectroscopique de Ru ₄ (CO) ₁₀ (η ² -μ _{1,μ4} -PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(η ⁴ -μ ₄ -C ₆ H ₄)	42
2.4.2. Caractérisation radiocristallographique de Ru ₄ (CO) ₁₀ (η ² -μ _{1,μ4} -PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)(η ⁴ -μ ₄ -C ₆ H ₄)	45
2.4.3. Caractérisation spectroscopique de Ru ₃ (CO) ₉ (η ² -μ _{1,μ2} -C ₆ H ₅)(η ³ -μ _{1,μ2} -PPhCH ₂ CH ₂ PPh ₂)	47
2.5. Conclusions du chapitre	50

3. Réactivité du cluster électrodéficient $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ vis-à-vis de molécules simples	55
3.1. Clusters trinucéaires de ruthénium déficitaires en électrons – connaissances actuelles	55
3.2. Réaction de $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ avec $CO_2(CO)_8$	59
3.2.1. Caractérisation spectroscopique de $Ru_2(CO)_6(PCy_3)_2$	61
3.2.2. Caractérisation radiocristallographique de $Ru_2(CO)_6(PCy_3)_2$	62
3.2.3. Caractérisation spectroscopique de $H_3Ru_3Co(CO)_{11}(PCy_3)$	64
3.2.4. Caractérisation radiocristallographique de $H_3Ru_3Co(CO)_{11}(PCy_3)$	65
3.3. Réactivité de $H_2Ru_3(CO)_6(PCy_3)_3$ avec H_2	68
3.3.1. Caractérisation spectroscopique de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	68
3.3.2. Caractérisation radiocristallographique de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	70
3.4. Autres voies de synthèse de $H_4Ru_4(CO)_{10}(PCy_3)_2$	73
3.5. Conclusions du chapitre	74
4. Applications catalytiques pour l'hydroformylation d'oléfines	78
4.1. Hydroformylation d'oléfines catalysée par de clusters de ruthénium – connaissances actuelles	78
4.2. Hydroformylation d'éthylène catalysée par $Ru_3(CO)_{12}$ dans le CO_2 supercritique	85
4.3. Hydroformylation d'éthylène et de propylène avec des clusters contenant des ligands phosphines chélatants	93
4.4. Le système $Ru_3(CO)_{12}$ / KBp dans l'hydroformylation des oléfines.	96
4.5. Conclusions du chapitre	103
5. Partie expérimentale	108
6. Résumé	124
7. Summary	131

Liste d'abréviations

dppm	bis(diphénylphosphino)méthane
dppe	bis(diphénylphosphino)éthane
triphos	
tdppm	tris(diphénylphosphino)méthane
FT-IR	Transformé de Fourier –Spectroscopie d'Infrarouge
RMN	résonance magnétique nucléaire
PMe ₂ Ph	diméthylphénylphosphine
dppet	bis(diphénylphosphino)éthène
dppdio	bis(diphénylphosphino)cyclopenten-1,3-dione
dcpm	bis(dicyclohexylphosphino)méthane
dppe	bis(diphénylphosphino)éthane
bipy	bipyridyle ou bipyridine
tppms	sodium diphenylphosphinobenzene- <i>m</i> - sulfonate
dmf	diméthylformamide
TON	turnover number
diop	2,3-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4- bis(diphénylphosphino)butane
dfmpz	3,5-di(trifluorométhyl)pyrazole
GC-MS	chromatographie de gaz – spectroscopie de masse

Chapitre 1. Introduction générale

Le terme "cluster" a été défini dans les années 60 par F. A. Cotton comme "groupe de plusieurs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal" [1]. Le premier cluster organométallique connu, le dodécarbonyle-trifer, a déjà été synthétisé en 1905 par J. Dewar *et col.* [2], mais l'analyse de sa structure par diffraction cristallographie de rayons-X n'a été effectuée que dans l'année 1969 par Dahl *et col.* [3].

Ces complexes multinucléaires sont considérés comme étant à mi-chemin entre la chimie des composés organométalliques mononucléaires et la chimie de surfaces métalliques, car ils possèdent des caractéristiques des deux familles. D'une part, les clusters métalliques sont des composés moléculaires solubles qui peuvent réagir en solution homogène avec des molécules organiques pour donner des composés moléculaires isolables. D'autre part, la présence de liaisons métal-métal dans ces molécules permet la coordination multi-centre de ligands, comme c'est connu sur les surfaces métalliques.

La chimie des clusters métalliques a connu un essor spectaculaire pendant les trois dernières décennies, à cause de la diversité structurale, des propriétés inattendues et du potentiel catalytique de ces complexes.

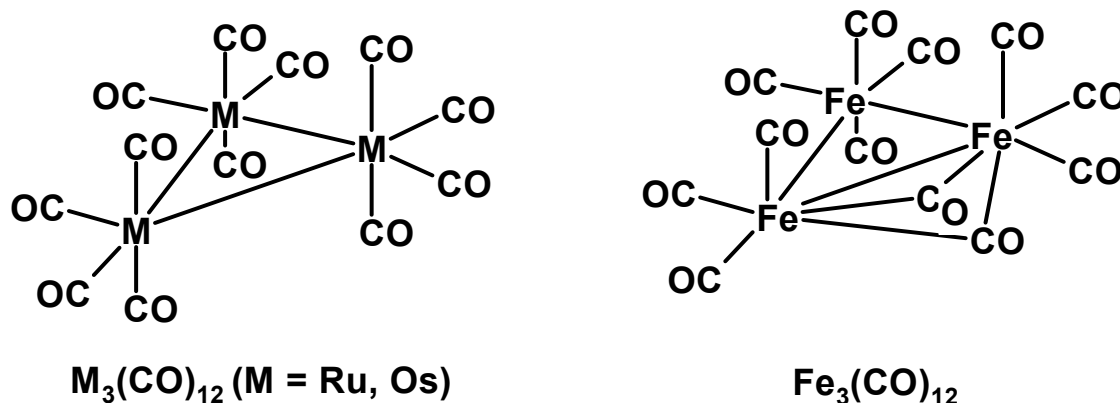
Les clusters métalliques les mieux connus sont, sans aucun doute, les dérivés carbonylés certainement dû à la facilité de leur synthèse [4]. La substitution des ligands carbonylés par d'autres ligands s'est avérée être une bonne méthode pour obtenir de nouveaux composés comportant de nouvelles propriétés autant au niveau structural qu'au niveau électronique.

Parmi les clusters carbonylés, le dodécarbonyltriruthénium est l'un des composés les plus étudiés. Le nombre de nouveaux clusters de ruthénium ne cesse pas d'augmenter ; jusqu'à ce jour (mai 2002) 3116 structures de clusters de ruthénium ont été déposées dans la base de données cristallographiques de Cambridge. Beaucoup d'entre eux ont été synthétisés en utilisant comme produit de départ le dodécarbonyl-

triruthénium. De nombreux articles et revues monographiques sont parus sur la chimie de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et de ses dérivés [5].

Le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Jusqu'aux années 60, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a été considéré parfois comme $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, même si l'isomorphie avec $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ avait été proposée par Dahl [6]. Sa structure a été définitivement déterminée en 1968 grâce à l'étude radiocristallographique publiée par Mason *et col.* [7]. Cette étude a mis en évidence la présence d'un cœur trinuécléaire de ruthénium entouré de douze ligands carbonyle, quatre sur chaque atome métallique et tous en positions terminales, adoptant ainsi la même structure que l'analogue d'osmium. Ceci est une différence importante dans la structure par rapport à l'analogue de fer, qui possède des carbonyles terminaux et des carbonyles en pont [8].



En accord avec la règle de configuration électronique des gaz rares pour un cluster triangulaire fermé contenant trois liaisons métal-métal, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ présente un décompte électronique de $48 e^-$. La plupart des clusters trinuécléaires de ruthénium respecte cette règle, mais aujourd'hui nous connaissons plusieurs exceptions. Ainsi Süss-Fink *et col.* [9] ont synthétisé les dérivés $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ et $[\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\text{PCy}_3)_2]^-$ qui présentent un décompte électronique de seulement $44 e^-$; Suzuki *et col.* ont synthétisé des composés trinuécléaires de ruthénium à $44 e^-$ qui contiennent des ligands pentaméthylcyclopentadiène : $\text{H}_5\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$, $[\text{H}_6\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]^+$ et $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{BR})$ (R = H, CN, OMe, OEt) [10]. D'autres dérivés carbonylés sont connus avec un décompte électronique de $46 e^-$: $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ et $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)$ [11], $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$ [12], $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PhCCPh})(\text{dppm})$ [13], $\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\text{C}_{12}\text{H}_{10})$ [14], $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{NSOMePh})$ [15], $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{S})(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ [16].

D'autres composés sont connus avec un décompte de $47 e^-$: $[H_3Ru_3(CX)(CO)_{9-n}L_n]^+$ ($X = OMe$, $n = 0-3$, $L = PPh_3$; $X = SEt$, $n = 3$, $L = PPh_3$; $X = NMeBz$, $n = 3$, $L = PPh_3$, $SbPh_3$) [17]. De l'autre côté, il y a des clusters triruthénium qui présentent un nombre d'électrons supérieur à $48 e^-$, tel que le cluster $Ru_3(CO)_5(\mu-H)_2(\mu-PCy_2)(\mu-Ph_2PCH_2PPh_2)\{\mu-\eta^2-PCy_2C(S)\}(\mu_3-S)$, composé à $50 e^-$ synthétisé par Böttcher *et col.* [18]. Mais en général les composés dérivés de $Ru_3(CO)_{12}$ respectent la règle des gaz rares et présentent un décompte électronique de $48 e^-$.

Le cluster $Ru_3(CO)_{12}$ montre une grande stabilité structurale par rapport à son analogue de fer $[Fe_3(CO)_{12}]$ [19]. Cette stabilité permet, en général, de substituer facilement les ligands carbonyles par d'autres ligands tout en respectant l'intégrité du cœur métallique.

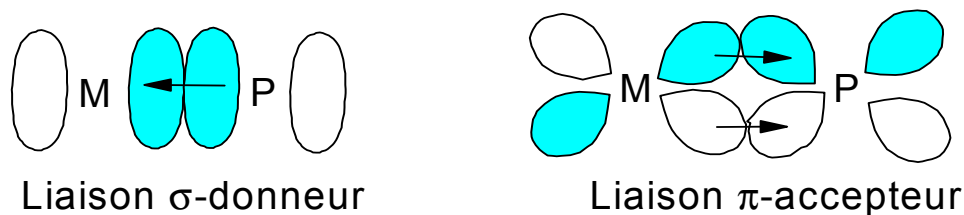
Les ligands les plus utilisés pour la modification des clusters organométalliques contiennent les atomes C, Si, N, P, As, O, S, F, Cl, Br ou I comme atome ligateur. Parmi eux, les ligands phosphines (PR_3) et les phosphites $[P(OR)_3]$ sont des ligands phosphorés à $2 e^-$ très utilisés ($R = H$, alkyl, aryl). Ils peuvent être modifiés facilement, ils possèdent une bonne stabilité et ils peuvent être observés par spectroscopie RMN ^{31}P .

Les ligands phosphorés

Lors de ce travail, nous nous sommes principalement concentrés sur les ligands phosphines. Bien qu'ils soient présentés parfois comme analogues au ligand carbonyle (ligand σ -donneur et π -accepteur), il y a d'importantes différences entre ces deux types de ligands, principalement au niveau du caractère π -accepteur.

Le caractère σ -donneur de la phosphine correspond à la donation du doublet célibataire de l'atome de phosphore à l'atome métallique, et le caractère π -accepteur correspond à la rétro-donation d'une paire d'électrons de l'atome métallique vers une orbitale 3d vide de l'atome de phosphore. Le caractère σ -donneur / π -accepteur d'un ligand phosphoré peut être ajusté par la nature des substituants R sur l'atome de phosphore. Le caractère σ -donneur du doublet électronique de la phosphine croît avec

le caractère donneur des substituants R. L'effet π -accepteur croît avec l'électronégativité des substituants R.



En 1985, Arpen *et col.* [20] ont proposé que le caractère π -accepteur des phosphines ne provienne pas seulement de l'existence d'une orbitale 3d pure, mais plutôt d'une combinaison entre une orbitale 3d et une orbitale σ^* provenant de la liaison P-R (Fig. 1). La rétro-donation π de la liaison M-P peut donc produire un affaiblissement des liaisons P-R, ce qui peut avoir des conséquences importantes au niveau de la stabilité du ligand [21].

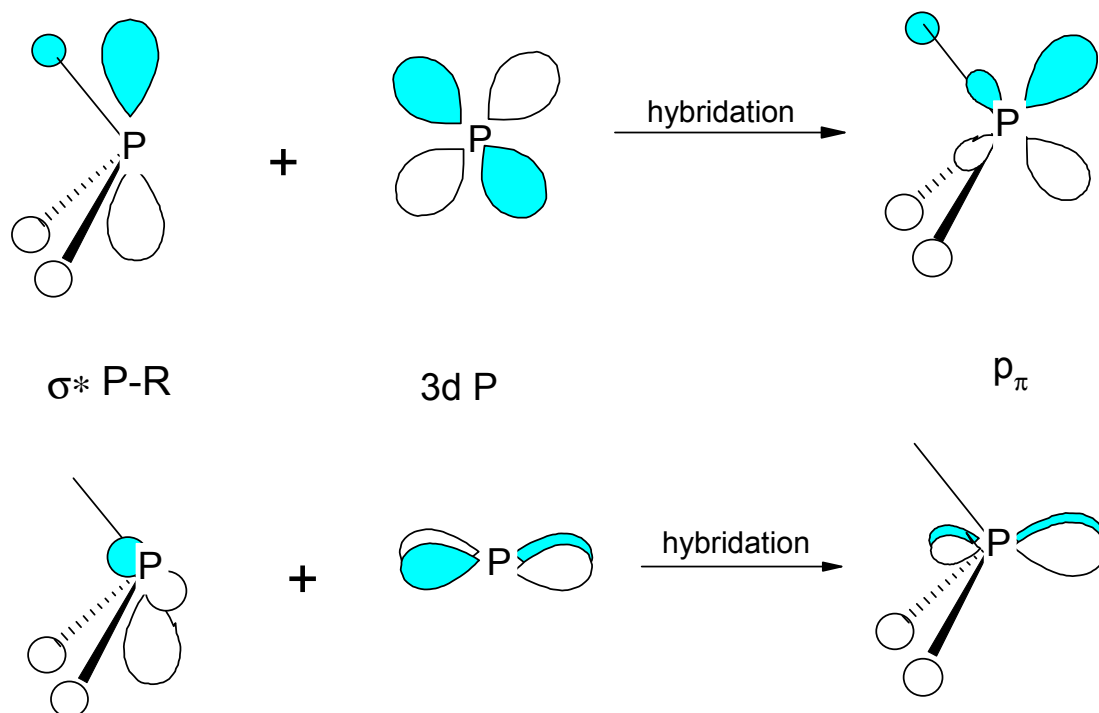


Fig. 1. Distribution orbitale π -accepteur des ligands phosphines selon Arpen *et col.*

La propriété la plus importante des ligands phosphorés, des phosphines plus particulièrement, est l'occupation spatiale variable induite par les substituants R. Ce facteur stérique est décrit par l'angle de Tolman (θ) ou angle conique [22] (Fig. 2). Cet angle est une représentation schématique de l'occupation spatiale des trois substituants R de l'atome de phosphore par rapport à une distance donnée du métal.

La distance M-P a été choisie arbitrairement comme étant de 2.28 Å et l'angle de Tolman est mesuré comme l'angle du cône imaginaire décrit par la libre rotation des substituants R par rapport à un point (le centre métallique M). Une représentation schématique est donnée en Fig. 2.

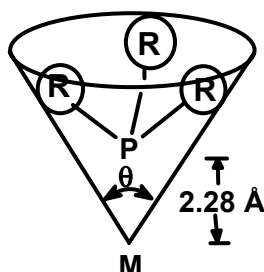


Fig. 2. Représentation schématique pour la détermination de l'angle de Tolman (θ) d'une phosphine

Le facteur stérique a une influence directe sur certains paramètres réactionnels tel que la vitesse de dissociation ligand-métal. Un bon exemple est l'étude cinétique de Darensbourg *et col.* sur les constantes de vitesse de la réaction des complexes *cis*-Mo(CO)₄L₂ (avec L = phosphines ou phosphites) avec CO [23]. La réaction du premier ordre en [*cis*-Mo(CO)₄L₂] présente une augmentation de la vitesse avec l'encombrement stérique de L. Nous pouvons donc, en modifiant tout simplement le substituant R de la phosphine, générer d'importantes modifications au niveau de la réactivité des composés dans des applications catalytiques concrètes [24].

La variation des substituants R dans les phosphines permet de moduler facilement les propriétés des leurs complexes. Ainsi on peut modifier la solubilité d'un complexe dans un solvant déterminé en modifiant les substituants R. L'un des cas les plus spectaculaires est sans doute l'utilisation de ligands perfluoroalkylphosphine tel que (3-H²F⁶)-tpp {= tris[*m*-(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)phényle]phosphine} (Fig. 3). La solubilité des complexes contenant ces ligands est facilitée dans le CO₂ supercritique [25] ou dans les solvants perfluorés [26]. D'autre part, il existe des ligands phosphines hydrosolubles, tel que pta (= 1,3,5-triaza-7-phophaadamantane), qui sont utilisés pour rendre des complexes hydrosolubles (Fig. 3) [27]. Finalement, il est nécessaire de mentionner l'utilisation des ligands phosphorés comme source de chiralité. Knowles *et col.* ont utilisé en 1968 pour la première fois une phosphine chirale, la (-)PMePh(^{*i*}Pr) (Fig. 3) [28], pour l'hydrogénation asymétrique en employant

un catalyseur de rhodium. Les réactions de synthèse asymétrique prennent de plus en plus d'importance dans la chimie actuelle, pour la synthèse de produits naturels, médicaments, etc. Les ligands chiraux les plus utilisés en catalyse sont justement les phosphines à cause de la facilité synthétique pour les rendre chirales.

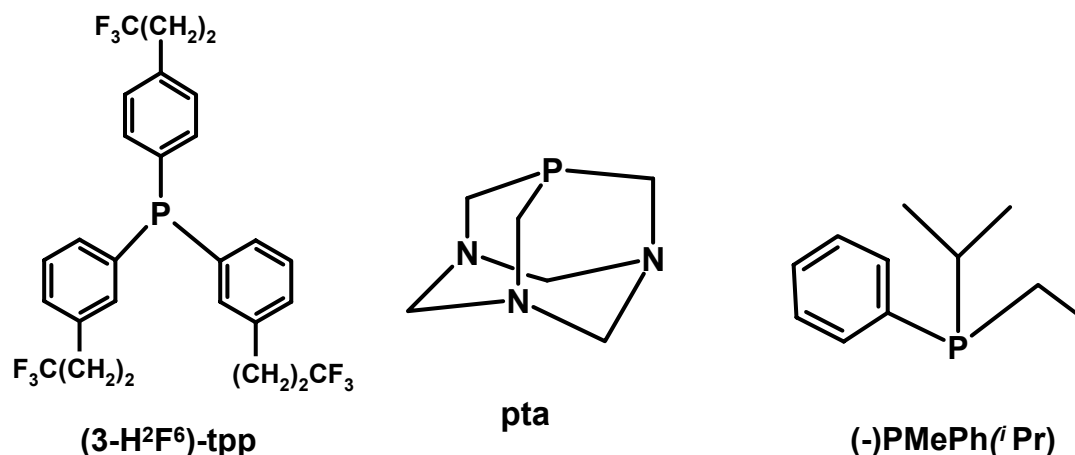


Fig. 3. Phosphine perfluoréalkylé [(3-H²F⁶)-tpp], phosphine hydrosoluble [pta] et phosphine chirale [(-)PMePh(*i*Pr)]

La coordination de ligands phosphines aux centres métalliques peut renforcer la stabilité des clusters métalliques. Un exemple représentatif est la molécule Ru₃(CO)₉[MeSi(PBu₂)₃] dans laquelle chaque atome de Ru est coordonné à une fonction phosphine du ligand triphosphine. Ce composé maintient sa structure inaltérée jusqu'à 100 bar de pression de H₂ / CO à 300°C, alors que le cluster non modifié Ru₃(CO)₁₂ se décompose dans ces conditions-là [29].

Même si le squelette Ru₃ peut être stabilisé par l'introduction de ligands phosphines, l'intégrité du cœur métallique n'est pas garantie. Par exemple, la réaction entre le cluster Ru₃(CO)₉(PPh₃)₃ et PPh₃ en présence du CO provoque la rupture du squelette métallique donnant lieu à la formation des espèces mononucléaires Ru(CO)₅ et Ru(CO)₄(PPh₃), mis à part la formation de Ru₃(CO)₁₂ [30]. L'utilisation de ligands chélates est une stratégie qui s'est déjà montrée utile dans le but d'assurer l'intégralité du cluster pendant la réaction.

La plupart des catalyseurs commerciaux sont faits à base de cobalt ou de rhodium. Les dérivés de rhodium sont 10^3 - 10^4 fois plus actifs et plus sélectifs que ceux de cobalt ; de plus, ils sont utilisés dans des conditions de réaction douces, mais présentent l'inconvénient d'utiliser un métal précieux, ce qui entraîne de coûts supplémentaires pour la production chimique. Les dérivés de cobalt exigent des conditions de réactions forcées (pression et température élevées) et présentent une faible activité [34], mais le prix très avantageux du métal le rend profitable. La recherche de nouveaux catalyseurs contenant d'autres métaux moins chers mais aussi efficaces que le rhodium est alors intéressante. Le ruthénium qui est six fois moins cher que le rhodium (60 FrS / g par rapport à 300 FrS / g) est un bon candidat pour trouver un catalyseur à la fois actif et bon marché. De plus, les clusters de ruthénium se sont déjà montrés actifs dans la réaction d'hydroformylation [35], d'où l'intérêt d'optimiser ses performances.

But et objectifs

La thèse présentée ici a un but double : D'abord la synthèse et l'élucidation structurale de nouveaux clusters de ruthénium contenant des ligands mono- et diphosphine stériquement encombrants, et puis l'exploitation du potentiel catalytique de ces complexes pour l'hydroformylation d'oléfines.

- Des ligands diphosphine chélatants seront utilisés pour renforcer la stabilité du squelette métallique des clusters de ruthénium.
- La réactivité de clusters de ruthénium déficitaires en électrons grâce aux ligands monophosphine stériquement encombrants sera étudiée.
- Les clusters de ruthénium synthétisés seront étudiés comme catalyseurs d'hydroformylation pour l'éthylène et le propylène.
- Le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sera étudié comme catalyseur d'hydroformylation dans des fluides supercritiques et en solution organique en combinaison avec des co-catalyseurs anioniques.

Références chapitre 1

- 1 F. A. Cotton, *Quart Rev.*, **1966**, *91*, 1351.
- 2 J. Dewar, H. O. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1905**, *A76*, 558.
- 3 C. W. Wei, L. F. Dalh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1351.
- 4 M. I. Bruce, C. M. Jensen, N. L. Jones, *Inorg Synth.*, **1989**, *26*, 259.
- 5 a) W. P. Griffith, "The Chemistry of the Rarer Platinum Metals" John Willey & Sons Ltd. (London), **1967**, 192 ; b) M. I. Bruce, dans "Comprehensive Organometallic Chemistry" G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds), Pergamon (Oxford) **1982**, 843 ; c) M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, *76*, 1 ; d) J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 227.
- 6 E. R. Corey, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 2203.
- 7 R. Manson, A. I. Rae, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 778.
- 8 B. F. G. Johnson, S. Tay, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *332*, 210.
- 9 a) G. Süss-Fink, I. Godefroy, V. Ferrand, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 515 ; b) I. Godefroy, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 247
- 10 a) R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4772 ; b) K. Matsubara, A. Inagaki, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7421.
- 11 N. E. Leadbeater, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *543*, 251.
- 12 S. A. Maclaughlin, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Can. J. Chem.*, **1982**, *60*, 87.
- 13 S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J.-J. Bonnet, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4110.
- 14 N. Nagashima, T. Fukahori, K. Aoki, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10430.
- 15 G. Süss-Fink, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3081.
- 16 K. Matsubara, A. Inagaki, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7421.
- 17 a) D. J. Bierdeman, J. B. Keister, D. A. Jelski, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *633*, 51 ; b) W. G. Feighery, H. Yao, A. F. Hollenkamp, A. D. Allencloort, J. B. Keister, *Organometallics*, **1998**, *17*, 872 ; c) M. R. Churchill, C. H. Lake, W. G. Feighery, J. B. Keister, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2384.
- 18 H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 2657.

- 19 M. I. Bruce, *dans* "Comprehensive Organometallic Chemistry" G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds), Pergamon (Oxford) **1982**, 880.
- 20 A. G. Arpen, N. G. Connelly, *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, **1985**, 1310.
- 21 N. Lugan, J.-J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4484.
- 22 C. A. Tolman, *a) J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2953 ; *b) Chem. Rev.*, **1977**, *I*, 313.
- 23 D. J. Darensbourg, A. H. Graves, *Inorg. Chem.*, **1970**, *18*, 1257.
- 24 E. Lozano Diz, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Süss-Fink, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2771.
- 25 *a) S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1628 ; *b) W. Leitner, Topics in Current Chemistry*, **1999**, *206*, 117.
- 26 R. Kling, D. Sinou, G. Pozzi, A. Choplin, F. Quignard, S. Busch, S. Kainz, D. Koch, W. Leitner, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 9439.
- 27 D. J. Darensbourg, F. A. Beckford, J. H. Reibenspies, *J. Cluster Sci.*, **2000**, *11*, 95.
- 28 W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.*, **1968**, 1445.
- 29 J. J. De Boer, J. A. van Doorn, C. Masters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 1005.
- 30 F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti, G. Braca, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 1815.
- 31 O. Roelen (Rührchemie A. G.), German Patent No. 849.548, **1938**.
- 32 P. Kalck, *J. Mol. Cat. A*, **1999**, *143*, xi.
- 33 S. Bhaduri, D. Mukesh, *dans* "Homogeneous Catalysis" Wiley Interscience (New York), **2000**, 85.
- 34 H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *dans* "Carbonylation. Direct Synthesis of Carbonyl Compounds" Plenum (London), **1991**, 61.
- 35 *a) Y. Akgerman, Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *37*, 4581; *b) G. Braca, G. Sbrana, F. Piacenti, P. Pino, Chim. Ind. (Milan)* **1970**, *52*, 1091 ; *c) H. F. Schulz, F. Bellstedt, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1973**, *12*, 176 ; *d) Z. Li, J. Zhang, C. Wang, Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf. 11th Conf. (Vol. 1)*, **1994**, 736 ; *e) P. Kalck, Y. Peres, J. Jenck, Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, *32*, 121.

Chapitre 2. Synthèse de clusters de ruthénium contenant des ligands phosphorés chélatants à partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

2.1 Clusters trinocléaires de ruthénium avec des ligands phosphorés chélatants - connaissances actuelles

Il y a un intérêt croissant en chimie organométallique pour l'utilisation des clusters de métaux de transition dans la catalyse homogène. Il a été prouvé que la présence des centres métalliques adjacents induit dans certains cas des réactions catalytiques inattendues [1].

Malheureusement, la fragilité du cluster dans le milieu réactionnel limite trop souvent l'utilisation de ces composés en catalyse homogène. Muettterties a démontré que $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$ est partiellement ou complètement fragmenté par photolyse pour former des espèces qui donnent lieu à l'isomérisation d'alcènes [1]. Casey a également montré en étudiant l'isomérisation de 3-éthyl-1-pentène que le cluster trinocléaire $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ réagit avec les alcènes à 80°C pour former des composés mononucléaires $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{alcène})$. Ces espèces mononucléaires sont à l'origine de l'isomérisation des oléfines étudiées [2].

Les exemples qui viennent d'être cités illustrent la problématique des clusters métalliques dans des systèmes catalytiques : D'un côté, dans des conditions réactionnelles, un cluster métallique peut subir une fragmentation pour donner des espèces mononucléaires réactives qui elles pourraient fonctionner comme catalyseurs homogènes. De l'autre côté, un cluster métallique peut donner des colloïdes métalliques qui eux pourraient fonctionner comme catalyseurs hétérogènes. Pour faire fonctionner le cluster lui-même (c'est-à-dire intact) comme catalyseur, il faut qu'il ait une stabilité suffisante pour supporter les conditions catalytiques.

Plusieurs stratégies ont été développées pour assurer l'intégrité de l'ossature métallique du cluster. La façon la plus utilisée est la coordination de ligands empêchant la fragmentation du cluster. Normalement, de simples ligands ponteurs comme les carbonyles et les hydrures ne sont pas suffisamment coordonnés pour empêcher la rupture du cœur métallique. L'utilisation des ligands phosphorés chélatants est une bonne stratégie pour stabiliser l'intégrité du cœur métallique.

De plus, il est très important que ces ligands induisent une amélioration de la réactivité du composé de départ. Sur ce point, les ligands phosphorés ont démontré leur utilité. Par exemple, Valle *et col.* ont étudié l'hydrogénation de 1-pentyne et 2-pentyne avec le cluster $H_4Ru_4(CO)_{12}$ et ses dérivés phosphine et phosphite mono-, di- et tri-substitués $H_4Ru_4(CO)_{12-n}(PR_3)_n$ [$n = 1, 2, 3$; $R = ^iBu, Ph, OEt, OPh$]. Ils ont démontré que les dérivés phosphines sont plus actifs que les dérivés phosphites qui eux sont plus actifs que le cluster non modifié. De même, l'augmentation de la substitution du cluster implique une plus grande activité catalytique dans l'hydrogénation du 1-pentyne [3].

La réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ avec des ligands mono et diphosphines a donné lieu à une grande variété de dérivés phosphorés. Quelques exemples sont présentés dans le Tableau 1.

Phosphine	Exemple	Ref
H₂PPh (= phénylphosphine)	$HRu_3(CO)_{10}(\mu_2-PPh)$	4
HPPH₂ (= biphénylphosphine)	$HRu_3(CO)_9(\mu_2-PPh_2)$	5
PPh₃ (= triphénylphosphine)	$Ru_3(CO)_{11}(PPh_3)$	6
PCy₃ (= tricyclohexylphosphine)	$Ru_3(CO)_{11}(PCy_3)$	7
dppm [= bis(diphénylphosphino)méthane]	$Ru_3(CO)_{10}(dppm)$	8
dppe [= bis(diphénylphosphino)éthane]	$Ru_3(CO)_{10}(dppe)$	9
binap [= 2,2'-Bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle]	$Ru_3(\mu_2-OH)(CO)_8(\mu-R)-binap$	10

Tableau 1. Quelques exemples de phosphines et de produits principaux de leur réaction avec $Ru_3(CO)_{12}$

Les possibilités de coordination de ces ligands sur les centres métalliques ne sont pas limitées à la simple substitution d'un ligand carbonyle par une phosphine. La présence de plusieurs centres métalliques implique que le nombre de substitutions possibles est en principe très élevé. Des nombreux dérivés contenant plusieurs ligands phosphorés ont été synthétisés et caractérisés.

Des limitations pour le remplacement des carbonyles par des phosphines sont en général imposées par des facteurs stériques (décrit par l'angle de Tolman - Tableau 2). Bruce *et col.* ont synthétisé des dérivés mono- et di-substitués de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le ligand stériquement très encombrant tricyclohexylphosphine (PCy_3) en présence de $[\text{Na}][\text{Ph}_2\text{CO}]$; la synthèse du dérivé tri-substitué a échoué même en utilisant un grand excès de phosphine (6 équivalents) [11]. Des résultats récents obtenus par Süss-Fink *et col.* montrent que $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PCy}_3)_3$ est quand même accessible, mais il faut utiliser le cluster anionique $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ comme complexe de départ [12]. Cependant, il n'était pas possible d'introduire plus de trois ligands PCy_3 coordonnés, probablement pour des raisons stériques.

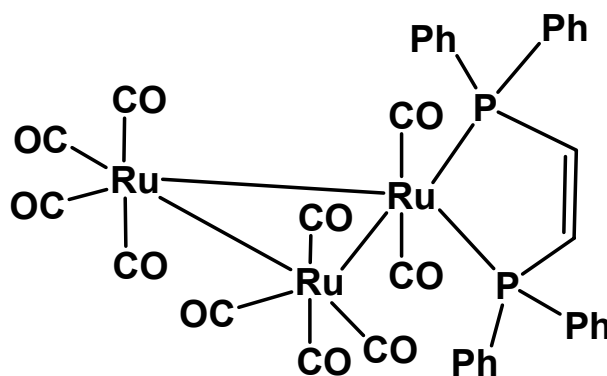
Phosphine	Angle de Tolman (θ)
CO	$\sim 95^\circ$ *
PH_3	87°
PF_3	104°
PMe_3	118°
P^iBu_3	130°
PPh_3	145°
PCy_3	170°
P^tBu_3	182°
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	184°

* angle hypothétique de Tolman par extension de la définition

Tableau 2. Angle de Tolman pour plusieurs phosphines tertiaires [13]

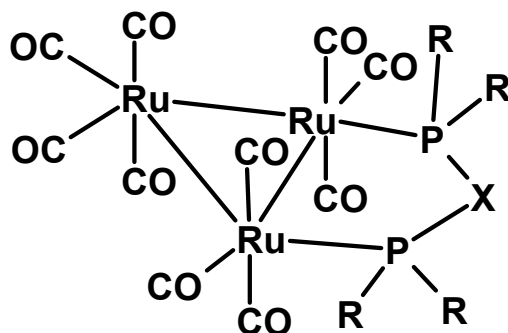
Peu de clusters organométalliques contiennent deux ligands phosphines mono-dentés coordonnés sur un même atome de ruthénium : $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Me}, \text{Me}_2\text{Ph}$) [14], et seul le dérivé $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PF}_3)_6$ est connu pour contenir six ligands phosphines PF_3 , donc deux phosphines par atome de ruthénium [14b]. Tous ces exemples sont des phosphines qui possèdent un petit angle de Tolman.

Contrairement à cela, les ligands chélates phosphines peuvent présenter plus souvent cette double coordination sur un même atome de ruthénium sans restriction stérique aussi importante. Par exemple, $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{dppm})_3$ contient trois ligands dppm, et chaque atome de ruthénium est coordonné par deux atomes de phosphore provenant des ligands différents [15]. Si l'on veut introduire plusieurs fonctions phosphines sur le même centre métallique afin d'améliorer sa réactivité, il faut alors utiliser des ligands chélatants. Shiu *et col.* ont décrit le composé $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\eta^2, \mu_1\text{-cis-1,2-dppet})$ comme présentant une coordination $\eta^2\text{-}\mu_1$ du ligand chélate bis(diphényl-phosphino)éthène, ce qui est assez atypique pour les clusters [16]. Normalement, ce type de ligands chélate se coordonne de façon $\eta^2\text{-}\mu_2$, comme présente par exemple dans $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ [8].



$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\eta^2, \mu_1\text{-cis-1,2-dppet})$

Il y a une grande variété de diphosphines, $\text{R}_2\text{P-X-PR}_2$, qui peut être utilisée comme ligands chélates pour les clusters trinocléaires de ruthénium : les groupes connecteurs X peuvent être modulés selon les besoins stériques (par exemple $\text{X} = \text{O}, \text{CH}_2, \text{C}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_6\text{H}_4, \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2, \text{CF}_2\text{CCF}_2, \text{NH}$). Les substituants R (égaux ou différents) peuvent aussi être variés presque sans restrictions (par exemple $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Cy}$). Mentionons comme exemples récents pour la synthèse de diphosphines chirales les travaux de Kündig *et col.* [17] et de Knochel *et col.* [18].



Bruce *et col.* ont fait réagir $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la dppe et ils ont caractérisé quatre produits différents : $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-dppe})$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]_2(\eta^2, \mu_2\text{-dppe})$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\eta^1, \mu_2\text{-dppe})$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_2\text{-dppe})_2$ (Schéma 1) [9].

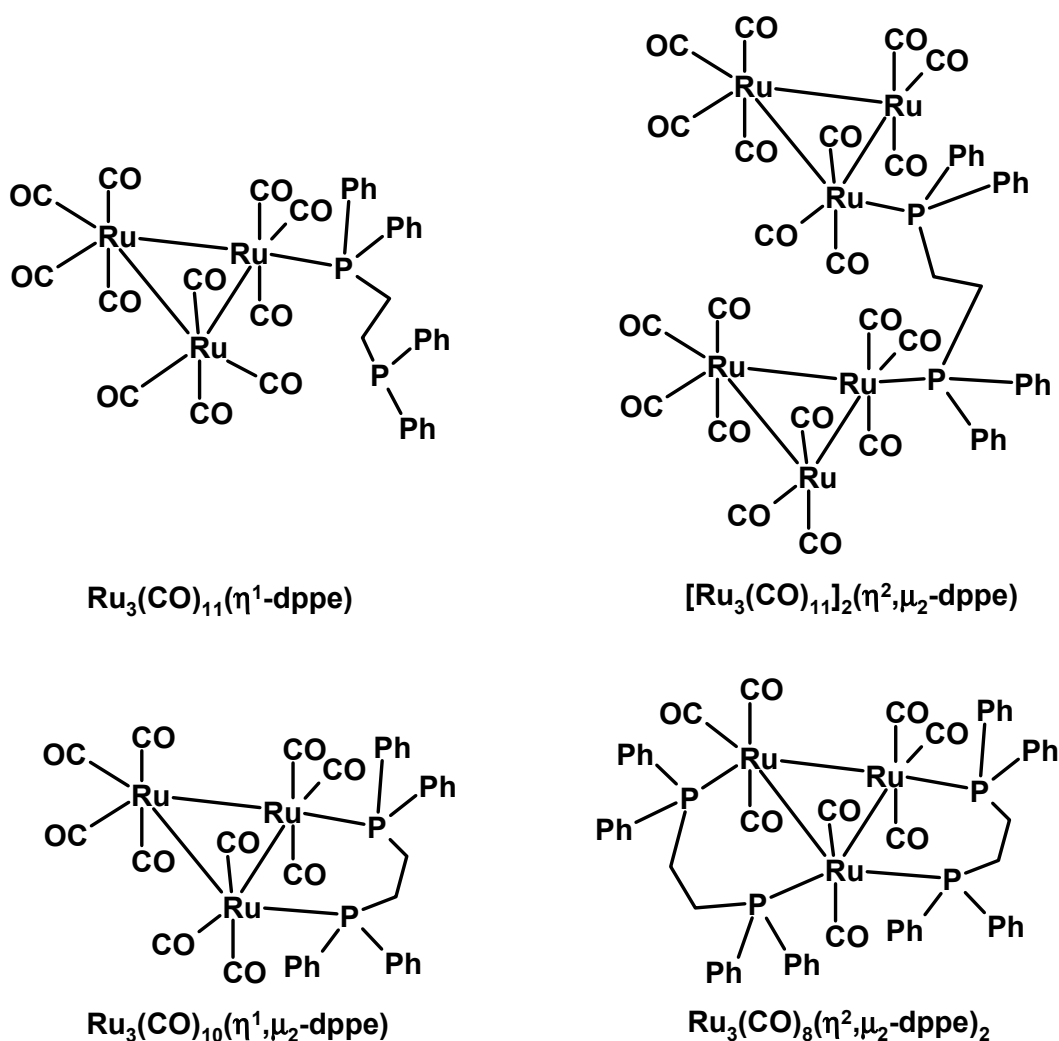


Schéma 1. Produits de la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec dppe

Smith *et col.* ont isolé et caractérisé $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^2, \mu_2\text{-dppm})(\eta^1\text{-dppm})$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\eta^2, \mu_2\text{-dppm})_3$ comme produits de réaction entre $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et le bis(diphénylphosphino)méthane (dppm). Mirza *et col.* ont synthétisé et caractérisé plusieurs composés trinuécléaires de ruthénium contenant le ligand dppm et ont réalisé l'étude radiocristallographique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\eta^2, \mu_2\text{-dppm})_3$ [15, 19].

Les ligands phosphines se coordonnent presque toujours de façon équatoriale, c'est-à-dire dans le plan décrit par les trois atomes de ruthénium. La coordination de phosphines en position axiale est rare et est en général imposée par la géométrie du ligand ou par la présence d'autres ligands. Lindsell *et col.* ont caractérisé le composé $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\text{H}(\text{CO})_8(\text{triphos})$ (triphos = tris(diphénylphosphinoéthyl)méthane) qui présente un atome de phosphore en position axiale et deux en position équatoriale. La fonction phosphine axiale peut évoluer vers une fonction μ -phosphuro (donneur à 3 e^-) par perte d'un substituent phényle, $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_8[\mu\text{-PPhCH}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{CMe}]$ (Schéma 2) [20]. Un autre exemple qui montre à quel point la rigidité du ligand impose la structure à la molécule est le composé $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{MeSi}(\text{PBu}_2)_3)$, où les trois fonctions phosphines sont en positions axiales [21], forcées par la disposition tétraédrique de l'atome de Si. Lavigne *et col.* ont synthétisé $\text{Ru}_3[\mu_3\text{-HCC}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})(\text{Ph})\text{CCPh}](\text{CO})_6(\text{dppm})$, où la coordination en position axiale du ligand dppm est imposée par la présence de l'autre ligand $[\text{HCC}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})(\text{Ph})\text{CCPh}]$ présent dans la molécule [22].

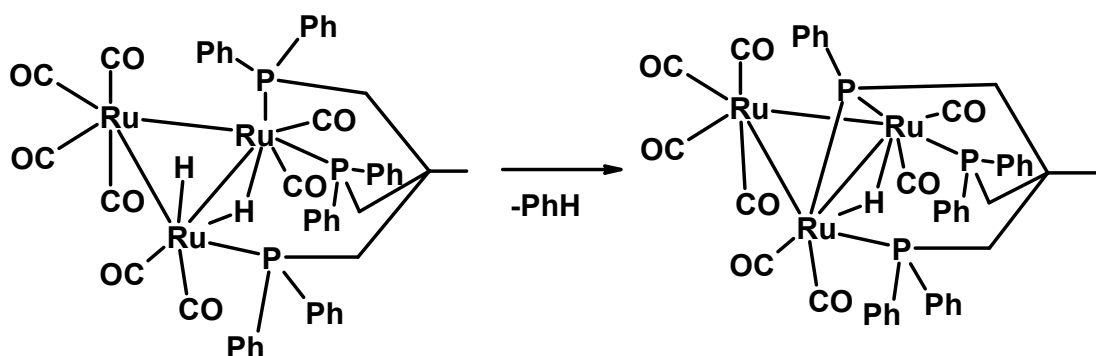
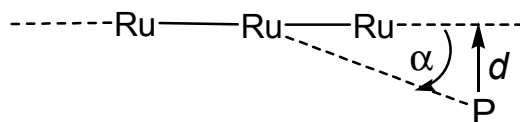


Schéma 2. Evolution de $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\text{H}(\text{CO})_8(\text{triphos})$ vers $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_8[\mu\text{-PPhCH}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{CMe}]$

L'encombrement stérique du ligand phosphine peut aussi induire une déviation de l'atome de phosphore par rapport au plan formé par le cœur métallique, cette déviation est connue sous le nom de "twist-effect" (qui peut être défini par l'angle α décrit entre

l'atome P et le plan Ru-Ru-Ru, ou par la distance d entre P et ce même plan). Le facteur le plus important est l'occupation spatiale de la phosphine ; plus les substituants sont encombrants, plus le *twist-effect* est important [19b, 23].



Lavigne *et col.* ont décrit deux clusters en équilibre, $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh})(\text{dppm})$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PhCCPh})(\text{dppm})$, dans lesquels l'orientation du ligand $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ change selon les besoins électroniques : parallèle (ligand à $2 e^-$) ou perpendiculaire (ligand à $4 e^-$) (Schéma 3). L'introduction d'un deuxième ligand dppm donne lieu au cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PhCCPh})(\text{dppm})_2$ qui contient le ligand $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ en position parallèle et qui n'as pas tendance à perdre du CO pour donner un complexe avec l'alcyne perpendiculaire. Or, la deuxième diphosphine empêche la conversion du ligand $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ à $2 e^-$ en ligand à $4 e^-$ [22]. De même, Smith *et col.* ont synthétisé le composé $\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})(\eta^2, \mu_3\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ – avec l'alcyne en position perpendiculaire – à laquelle peut s'additionner une molécule de CO, résultant en un réarrangement en parallèle de l'alcyne [24]. Avec ces exemples, nous voulons mettre en évidence l'influence possible des ligands phosphines sur la régiosélectivité dans des procédés catalytiques

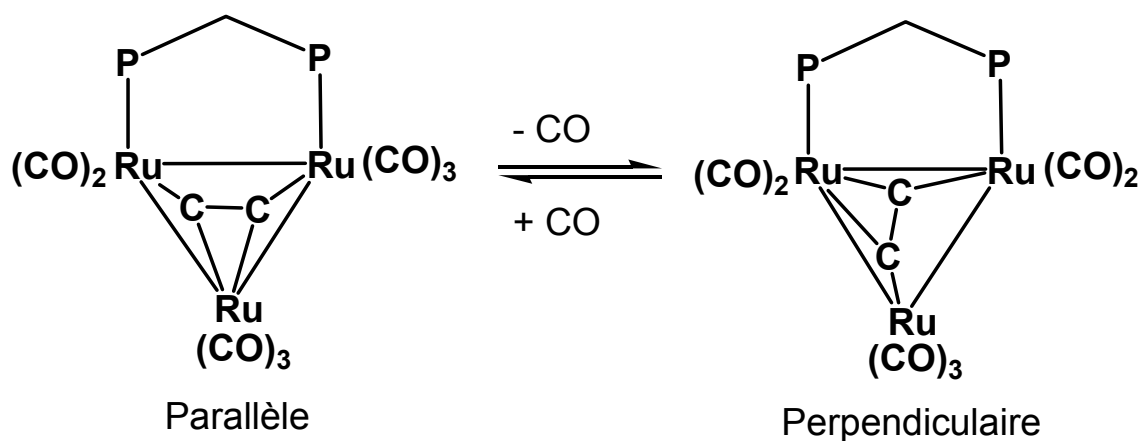


Schéma 3. Dispositions parallèle et perpendiculaire d'un alcyne sur un cluster trinucéaire de ruthénium contenant un seul ligand dppm. Les substituants phényles ont été omis pour plus de clarté.

L'introduction de ligands phosphorés dans les clusters carbonylés de ruthénium se fait généralement par voie thermique à partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, méthode qui implique parfois la fragmentation du squelette métallique de façon peu contrôlable [25]. C'est pourquoi des méthodes plus douces ont été développées pour la substitution de carbonyle dans un cluster donné : induite par l'oxyde de triméthylamine (Schéma 4) [26], catalysée par le radical $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\cdot-}$ (Schéma 5) [27] ou catalysée par des sels de bis(triphénylphosphine)ammonium (Schéma 6) [28].

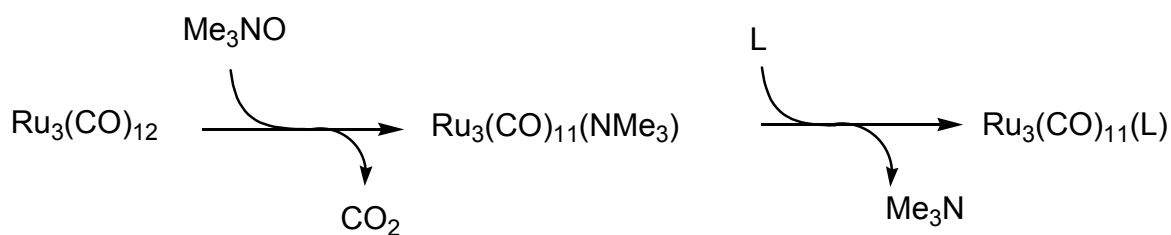


Schéma 4. Substitution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ induite par Me_3NO

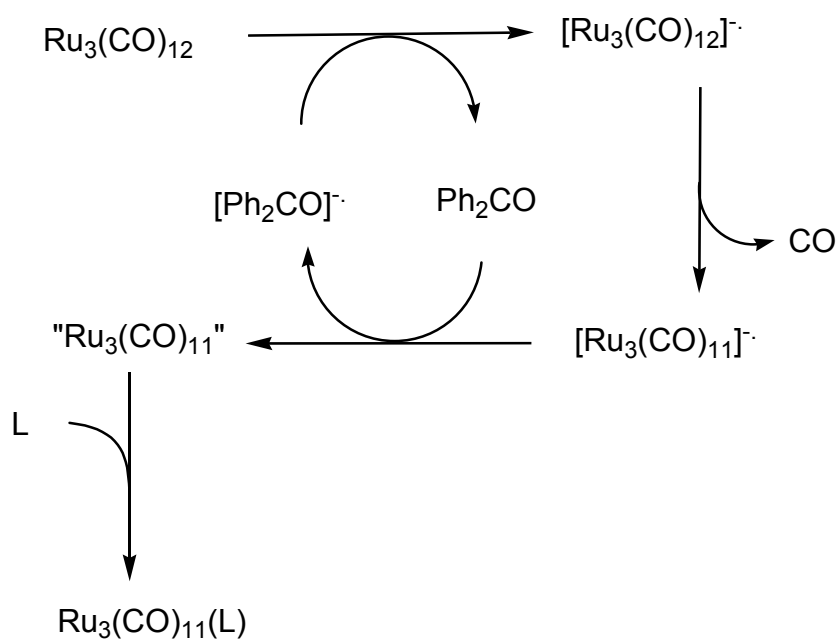


Schéma 5. Substitution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ catalysée par le radical anion $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\cdot-}$

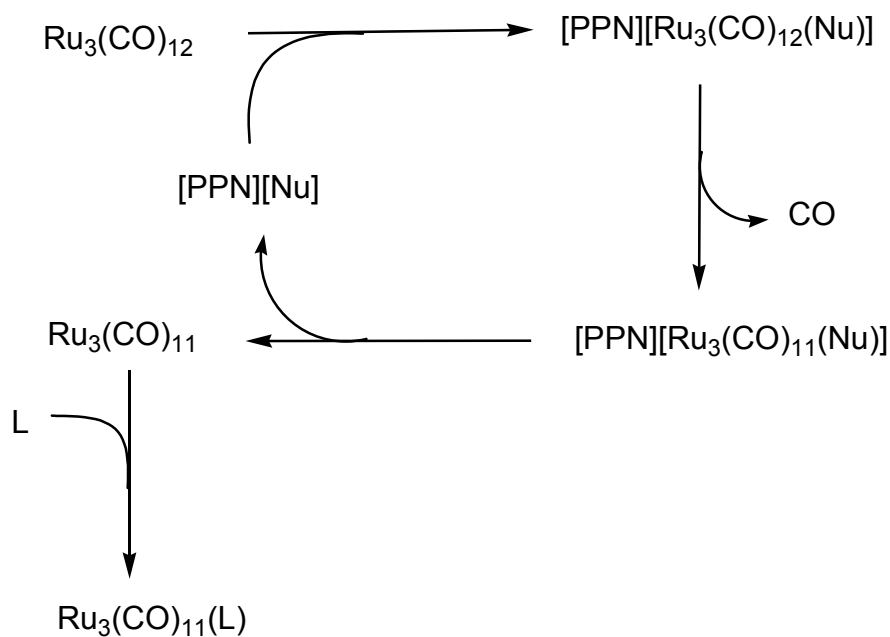


Schéma 6. Substitution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ catalysée par les sels de $[\text{PPN}]^+$

Parfois, les produits de substitution ne sont pas thermiquement stables ; dans ce cas la méthode thermique conduit à des produits consécutifs : Bonnet *et col.* ont étudié la thermolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ qui donne comme produit principal le complexe *ortho*-métalé $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu\text{-PhPCH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$. Dans ce composé, une des fonctions phosphines en position équatoriale est devenue une fonction phosphuro par perte d'un substituant phényle ; l'autre fonction phosphine est passée d'une position équatoriale à une position axiale et l'un de ses substituants a perdu un atome d'hydrogène et s'est coordonné en position *ortho* sur un atome de ruthénium voisin. Ce composé possède une liaison métal-métal labile qui lui permet la capture d'un ligand carbonyle pour donner le cluster ouvert (à $50 e^-$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-PhPCH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$. Le traitement de ce cluster ouvert avec du CO à haute température génère le couplage réducteur entre le groupement phosphuro et le cycle aromatique *ortho*-métalé pour donner $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-PhP}(\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}]$ (Schéma 7) [29].

Les complexes contenant des ligands phosphines peuvent, sous conditions thermiques, donner lieu à de nouveaux composés contenant d'autres ligands phosphorés, tel que les ligands phosphuro ou phosphinidène. Ces ligands en pont entre plusieurs centres métalliques d'un cluster ont été aussi largement étudiés.

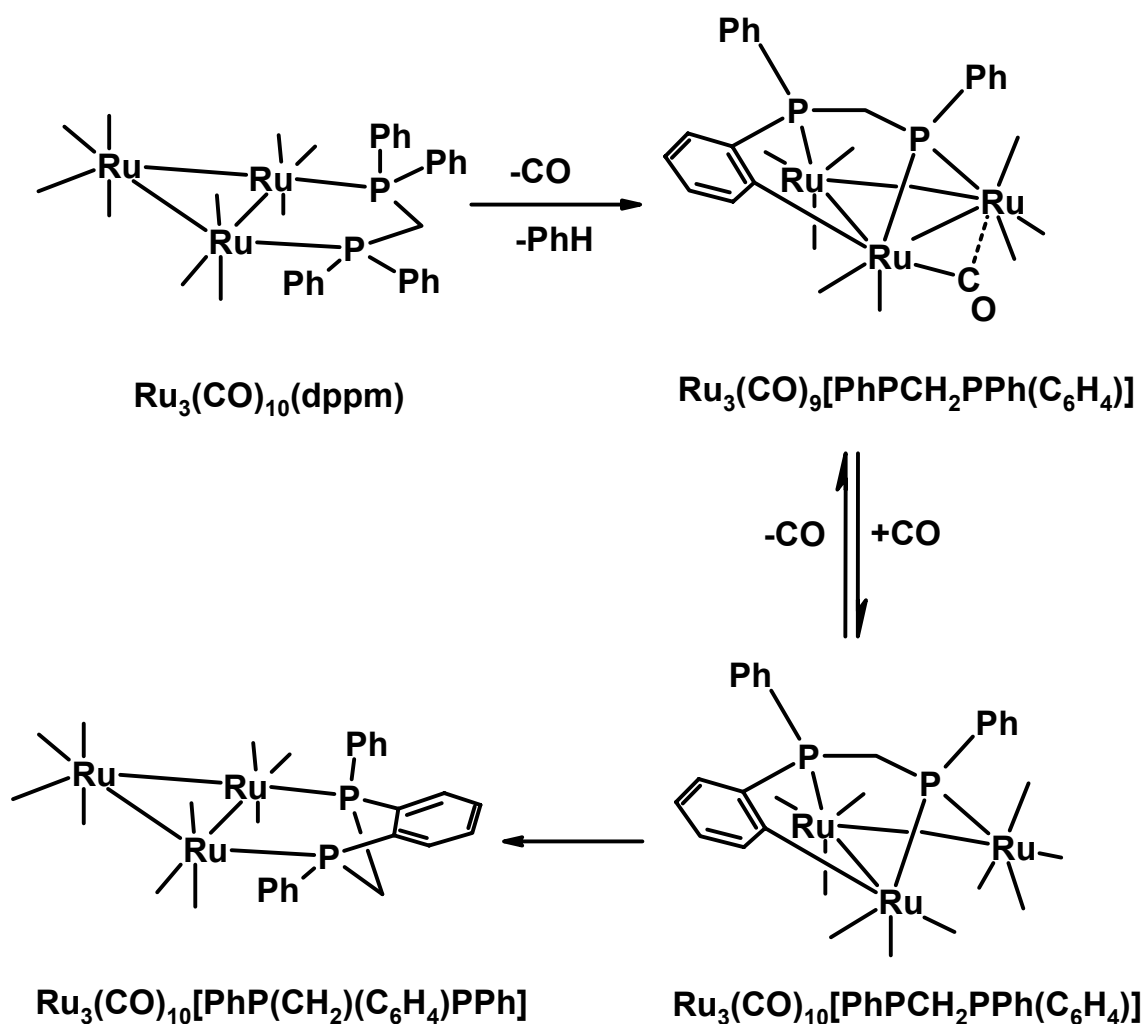


Schéma 7. Produits de la réaction thermolytique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})$, les ligands carbonyle ont été schématisés pour plus de clarté.

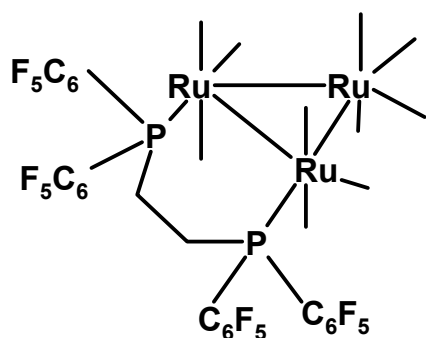
En résumé, en vue des différents exemples cités, notre étude de dérivés carbonylés de clusters de ruthénium avec des phosphines chélates stériquement encombrantes est basée sur trois principes tirés de l'état de connaissances actuelles :

- Les ligands phosphines chélates sont des ligands attrayants autant pour la stabilisation du cluster que pour en améliorer son activité.
- L'encombrement stérique de ces ligands peut induire des propriétés inattendues aux nouveaux composés générés.
- Les ligands utilisés ne doivent pas contenir de substituant phényles, pour empêcher le problème de l'*ortho*-métallation.

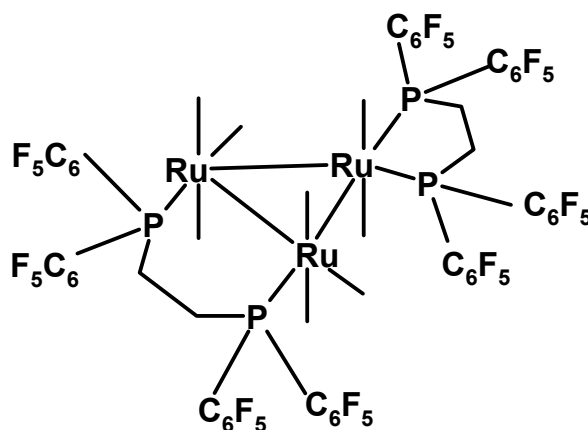
Le choix de 1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphino]éthane et bis(dicyclohexylphosphino)méthane comme ligands diphosphines a été fait pour les raisons suivantes : Ce sont des ligands diphosphines chélate qui présentent un encombrement stérique très grand, et qui ne risque pas une *ortho*-métallation sur le cluster.

2.2 Réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le 1,2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphino]éthane

La réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le 2-bis[bis(pentafluorophényl)phosphino]éthane (F-dppe), dans le thf à reflux, conduit aux dérivés $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**). La réaction se manifeste par un changement de couleur de la solution d'orange à rouge. Après que le spectre infrarouge du mélange réactionnel ne présente plus l'absorption caractéristique du composé de départ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à $\nu_{\text{CO}} = 2061 \text{ cm}^{-1}$, les produits **1** et **2** sont isolés par chromatographie sur couche épaisse.



$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**)



$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**)

Le rapport entre les clusters **1** et **2** dépend de la quantité de diphosphine ajoutée : La réaction avec un équivalent de F-dppe donne principalement **1**. La réaction avec deux ou plusieurs équivalents donne **2** comme produit majoritaire mais, dans tous les cas, les deux produits sont présents dans le mélange réactionnel.

Le composé **1** peut être synthétisé de façon sélective par réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec F-dppe, catalysée par $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$ selon la méthode de Bruce *et col.* [30]. Par contre, cette méthode catalytique échoue pour la synthèse de **2**.

2.2.1 Caractérisation spectroscopique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$

Le spectre infrarouge de **1** présente plusieurs bandes dans la région des carbonyles terminaux, l'allure étant similaire à celle du composé analogue $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ [9].

	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]^{\text{a}}$	$\delta (^1\text{H}) [\text{ppm}]^{\text{b}}$	$\delta (^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) [\text{ppm}]^{\text{b}}$	$\delta (^{19}\text{F}) [\text{ppm}]^{\text{b}}$
1	2092s, 2049w, 2029vs, 1984 m, 1961m	2.66 (d, CH_2 , J_{PH} = 32.2 Hz)	16.2(s)	-129.9 (8 F_{o}), -145.6 (4 F_{p}), -157.7 (8 F_{m})
	2060w, 2050(sh) 2044(sh), 2012s, 2 2002(sh), 1984vs, 1934m, 1871w	2.71-2.46 (CH_2 , m)	35.6 (dt, $J_{\text{PP}} =$ 106.2; $J_{\text{PP}} = 77.2$), 16.5 (dt $J_{\text{PP}} =$ 106.2; $J_{\text{PP}} = 77.2$)	-122.0 (8 F_{o}), -129.8(4 F_{o}), -146.4 (4 F_{p}), -148.0 (4 F_{p}), -158.3 (8 F_{m}), -159.1 (8 F_{m})

^a dans le cyclohexane ^b dans CDCl_3

Tableau 3. Données spectroscopiques d'infrarouge et RMN des clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**)

Les spectres RMN (^1H , ^{19}F , ^{31}P) de **1** montrent les signaux attendus pour le ligand F-dppe (Tableau 3). Le seul signal ^{31}P ($\delta = 16.2$ ppm) fait preuve de l'équivalence des atomes de phosphore. Ce dernier signal est moins déblindé que celui obtenu pour les atomes de phosphore du complexe analogue non fluoré $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ ($\delta = 41.16$ ppm) [9]. Cet effet de déblindage causé par les atomes de fluor est très grand, comme

dans la série des phosphines tertiaires (δ ppm) : $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)$ -26.3 ; $\text{PhP}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -49 ; $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -75.5 [31].

2.2.2 Caractérisation radiocristallographique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$

La structure de **1** a été déterminée par une analyse radiocristallographique au rayons-X d'un mono-cristal rouge obtenu par cristallisation dans le dichlorométhane à température ambiante. La structure moléculaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ est présentée en Fig. 4. Les principales distances de liaison, angles de liaison et angles de torsion sont présentes dans le Tableau 4.

Le squelette métallique de la molécule est constitué de trois atomes de ruthénium formant un triangle isocèle. Les distances Ru-Ru sont : 2.8422(4), 2.8494(4) et 2.8684(4) Å. Ces distances sont en accord avec celles trouvés par Bruce *et col.* dans $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ [2.847(1), 2.856(1), 2.855(1) Å] [9]. Comme attendu, les deux atomes de phosphore sont en position équatoriale mais ils sont en dehors du plan formé par les trois Ru, il y a par conséquent un "twist effet". Les deux atomes de phosphore se trouvent au-dessus et en dessous du plan Ru_3 . L'angle de torsion P(1)-Ru(1)-Ru(2)-P(2) est de 31.94° et les distances d (plan Ru_3 -P) pour définir le "twiss effet" sont : 0.6936(0) Å pour P(1) et -0.5685(0) Å pour P(2).

<i>Distances de liaison</i>			
Ru(1) - Ru(3)	2.8422(4)	O(9) - C(109)	1.134(3)
Ru(2) - Ru(3)	2.8494(4)	O(10) - C(110)	1.136(3)
Ru(1) - Ru(2)	2.8684(4)		
Ru(1) - P(1)	2.3303(7)	<i>Angles de liaison</i>	
Ru(2) - P(2)	2.3267(7)		
Ru(1) - C(101)	1.936(3)	Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	60.526(10)
Ru(1) - C(102)	1.903(3)	Ru(3) - Ru(1) - Ru(2)	59.861(10)
Ru(1) - C(103)	1.940(3)	P(1) - Ru(1) - Ru(3)	153.50(2)
Ru(2) - C(104)	1.927(3)	P(1) - Ru(1) - Ru(2)	99.31(2)
Ru(2) - C(105)	1.912(4)	P(2) - Ru(2) - Ru(3)	155.87(2)
Ru(3) - C(106)	1.947(3)	P(2) - Ru(2) - Ru(1)	100.31(2)
Ru(3) - C(107)	1.927(3)	C(101) - Ru(1) - P(1)	90.80(8)
Ru(3) - C(108)	1.943(3)	C(102) - Ru(1) - P(1)	100.83(8)
Ru(3) - C(109)	1.932(3)	C(103) - Ru(1) - P(1)	92.79(8)
Ru(3) - C(110)	1.955(3)	C(104) - Ru(2) - P(2)	95.67(8)
O(1) - C(101)	1.143(3)	C(105) - Ru(2) - P(2)	99.52(9)
O(2) - C(102)	1.138(4)	C(106) - Ru(2) - P(2)	91.14(8)
O(3) - C(103)	1.145(3)		
O(4) - C(104)	1.153(3)	<i>Angles de torsion</i>	
O(5) - C(105)	1.132(4)		
O(6) - C(106)	1.141(3)	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - P(2)	31.94(3)
O(7) - C(107)	1.132(4)	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	-165.45(2)
O(8) - C(108)	1.141(4)	Ru(3) - Ru(1) - Ru(2) - P(2)	17.55(4)

Tableau 4. Principales distances de liaison (Å), angles de liaison et angles de torsion (°) pour Ru₃(CO)₁₀(F-dppe) (**1**)

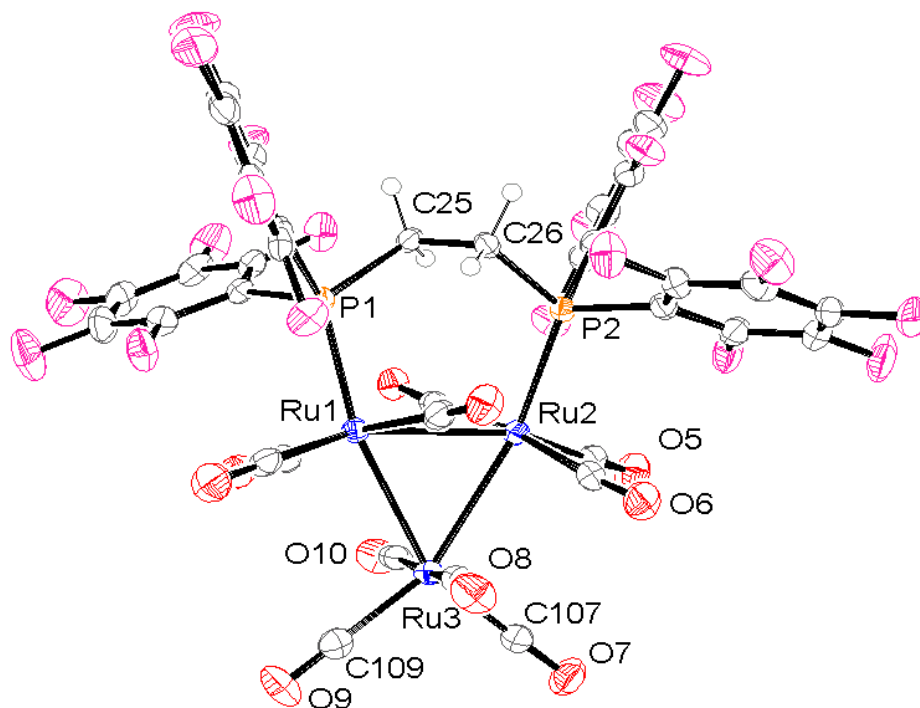


Fig. 4. Représentation ORTEP de **1**. Ellipsoïdes à 50%

2.2.3 Caractérisation spectroscopique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$

Le spectre infrarouge de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**) (Tableau 3) présente, dans la région des carbonyles terminaux, une allure différente de celle obtenue pour le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dppe})_2$ [9]. Ceci nous fait supposer que la disposition des ligands F-dppe dans **2** est différente de celle de l'analogue dppe, dans lequel les deux ligands diphosphines sont coordonnés de façon $\eta^2\text{-}\mu_2$.

Le spectre RMN du ^{19}F (Tableau 3) montre la présence de deux groupes différents de substituants fluorophényle. Tandis que le spectre RMN du ^{31}P présente deux doublets de pseudo-triplets, attribuable à un système $\text{AA}'\text{BB}'$. Le déplacement chimique de l'un des signaux ($\delta = 35.6$ ppm) est plus important que prévu pour un ligand perfluoré. Ces données RMN sont interprétables soit par une coordination $\eta^2\text{-}\mu_2$ des deux ligands diphosphines avec un "twist-effet" important, soit par une coordination $\eta^2\text{-}\mu_2$ de l'un et une coordination $\eta^2\text{-}\mu_1$ de l'autre ligand F-dppe (Fig. 5).

Les deux structures ainsi proposées pour **2** pourraient expliquer l'écart du spectre infrarouge (allure des absorptions ν_{CO}) de celui du cluster analogue $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dppe})_2$ [9] et serait en accord avec le doublets de pseudo-triplets observés pour **2** sur le spectre RMN ^{31}P découplé (Fig. 6).

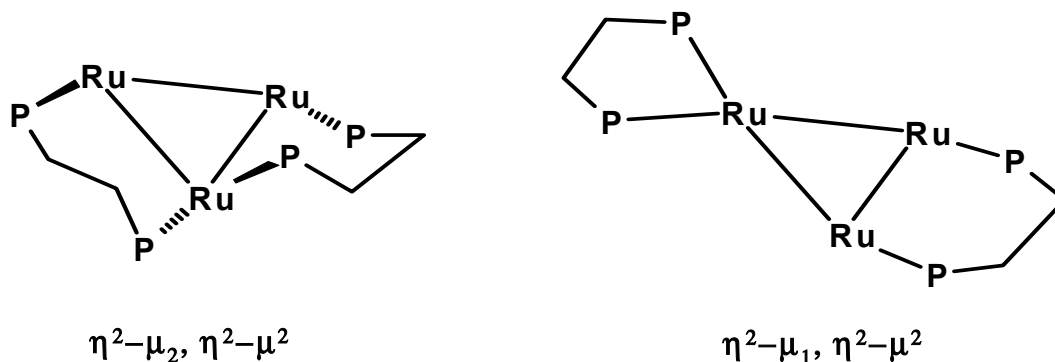


Fig. 5. Structures proposées pour **2** sur la base de donnés RMN

Dans la littérature, plusieurs exemples sont connus où le mode de coordination des ligands chélates avait été attribué de manière erronée avant qu'une analyse radiocristallographique ne confirme la vraie structure. Par exemple, le ligand dppe dans $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ avait été supposé $\eta^2-\mu_1$ en 1972 [32], tandis que l'analyse aux rayons-X a démontré que le ligand était $\eta^2-\mu_2$ [9]. Vice versa, le ligand bipy (2,2'-bipyridine) dans $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{bipy})$ avait été initialement décrit comme $\eta^2-\mu_2$ [33], plus tard la radiocristallographie l'a révélé $\eta^2-\mu_1$ [34].

Dans le cas de **2**, l'analyse radiocristallographique a montré une structure $\eta^2-\mu_1, \eta^2-\mu_2$ (voir 2.2.4). Le signal $\delta (^{31}\text{P}) = 35.6$ ppm est donc attribuable aux deux atomes de phosphore pseudo-équivalents dans le ligand η^2, μ_1 -F-dppe, qui sont incorporés dans un cycle à cinq membres [35]. La coordination $\eta^2-\mu_1$ de l'un des deux ligands F-dppe s'explique vraisemblablement par l'encombrement stérique des ligands F-dppe qui défavorisent deux groupements phosphine provenant de deux ligands différents sur un même atome de ruthénium.

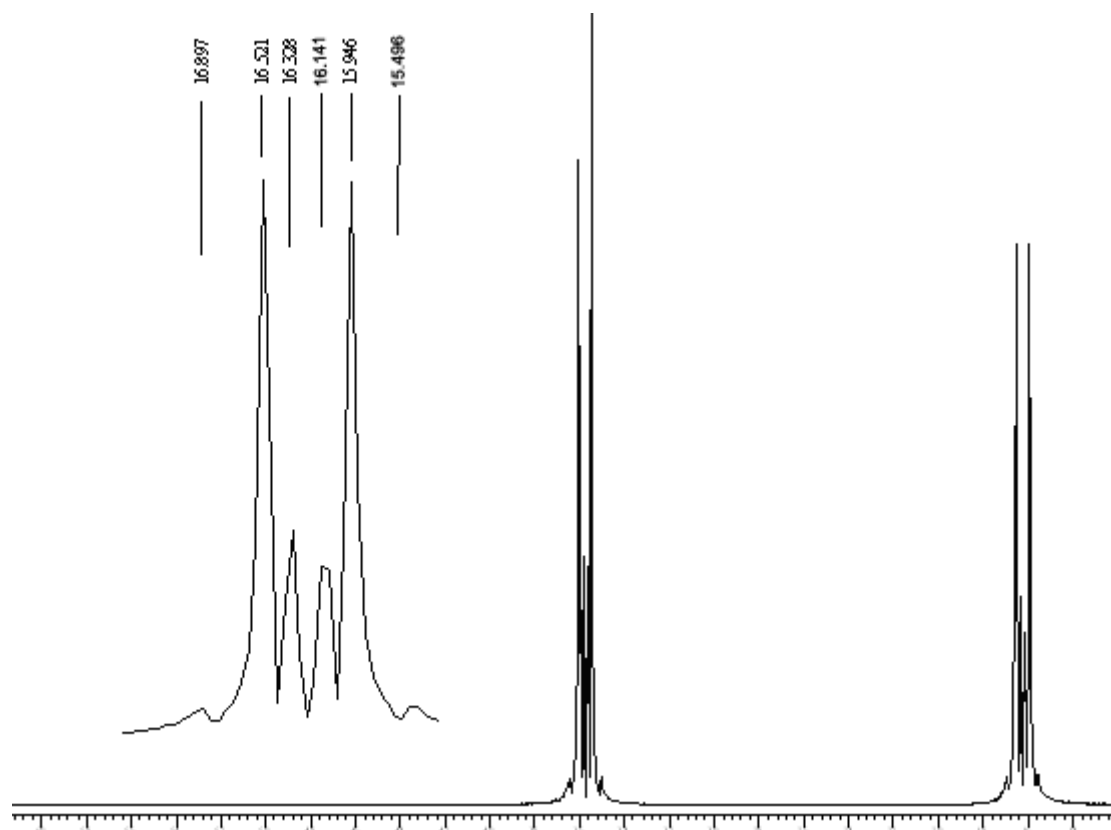


Fig. 6. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**), agrandissement d'un doublet de pseudo-triplets

2.2.4 Caractérisation radiocristallographique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$

La structure de **2** a été déterminée par une analyse radiocristallographique au rayons-X d'un mono-cristal jaune obtenu par cristallisation dans le dichlorométhane / méthanol (9 / 1) à température ambiante. La structure moléculaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ est présentée en Fig. 7. Les principales distances de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion sont présentés dans le Tableau 5.

Le cœur du cluster est constitué par trois atomes de Ru formant un triangle asymétrique, les trois liaisons métal-métal sont : Ru(1) - Ru(2) 2.8801(5) Å, Ru(2) - Ru(3) 2.8786(6) Å, Ru(1) - Ru(3) 2.9027(5) Å. La disposition relative des deux ligands est face à face dans un même plan.

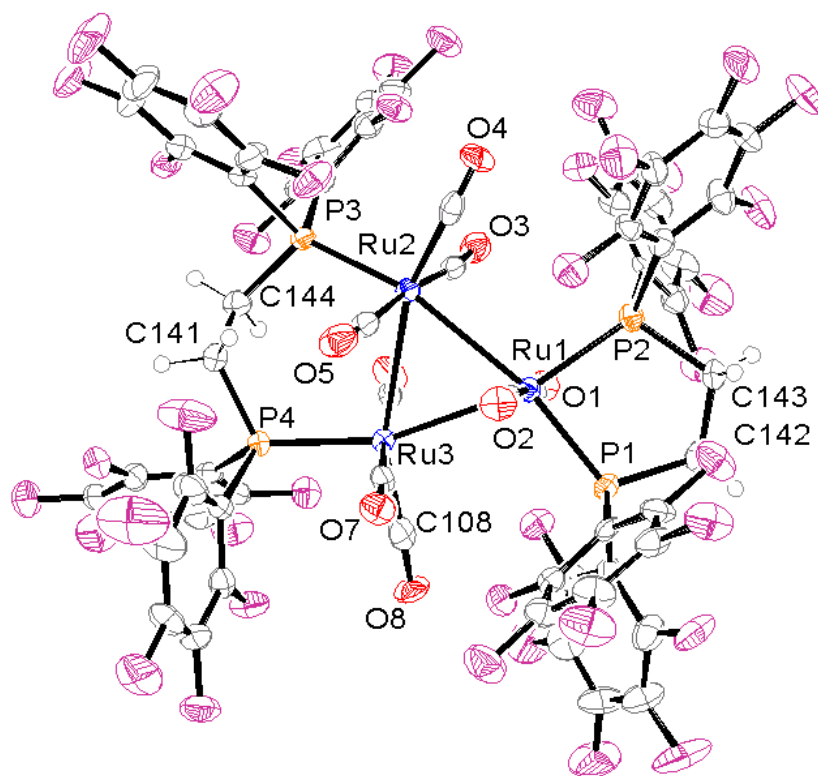


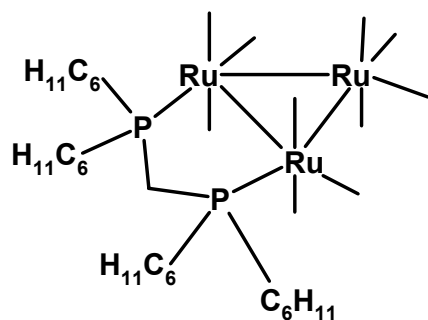
Fig. 7. Représentation ORTEP de **2**. Ellipsoïdes à 50%

Le ligand η^2, μ_2 -F-dppe est coordonné aux atomes Ru(2) et Ru(3) [Ru(2) - P(3) 2.3277(13) Å et Ru(3) - P(4) 2.3122(12) Å] dans une position équatoriale et présente un "twist-effect" moins important que dans **1**, certainement en raison de présence de l'autre ligand, ce qui impose une plus grande rigidité. Les distances d des atomes de phosphore au plan Ru₃ sont : P(3) 0.6357(15) Å, P(4) -0.3618(14) Å.

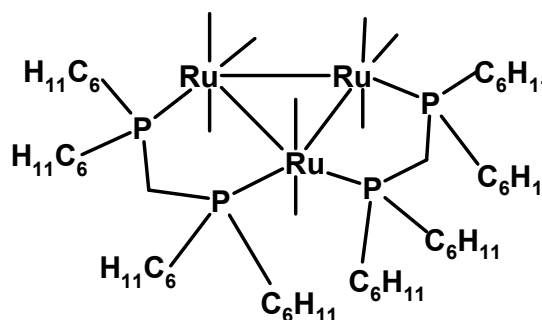
Le second ligand F-dppe est lié au cluster avec la configuration inhabituelle $\eta^2\text{-}\mu_1$, en effet, il y a peu de clusters trinucéaires de ruthénium présentant une diphosphine avec une telle coordination : $\text{Ru}_3(\text{CO})_7[\eta^3, \mu_3\text{-COCH}_2](\mu\text{-CH}_2)(\eta^2, \mu_1\text{-dppm})$ [36], $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_9(\eta^2, \mu_1\text{-tdppm})(\text{PMe}_2\text{Ph})$ [tdppm = tris(diphénylphosphino)méthane] [37], $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\eta^2, \mu_1\text{-cis-1,2-dppet})$ [dppet = bis(diphénylphosphino)éthène] [16], et $\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\eta^4, \mu_3\text{-C}_2'\text{Bu})(\eta^2\text{-}\mu_1\text{-dppdio})$ [dppdio = bis(diphénylphosphino)cyclopenten-1,3-dione] [38]. Il y a aussi quelques exemples de clusters de nucléarité supérieur : $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}[\eta^2, \mu_1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2]$ [39], $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{10}(\eta^2, \mu_1\text{-dppe})$ [40], $\text{H}_2\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu_5\text{-C})(\eta^2, \mu_1\text{-dppe})$ [41], $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-}\mu_1\text{-dppe})$ [42]. Les distances d des atomes de phosphore au plan Ru_3 sont : P(1) 0.3704(15) Å, P(2) -0.3976(14) Å.

2.3 Réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le bis(dicyclohexylphosphino)-méthane

La réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le bis(dicyclohexylphosphino)méthane (dcpm), dans le thf à reflux, conduit aux dérivés $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**). La réaction se manifeste par un changement de couleur de la solution d'orange à rouge. Après que le spectre infrarouge du milieu réactionnel ne présente plus l'absorption caractéristique du composé de départ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à $\nu_{\text{CO}} = 2061 \text{ cm}^{-1}$, la réaction est arrêtée, et les produits **3** et **4** sont isolés par chromatographique sur couche épaisse.



$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**)



$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**)

Le rapport entre les clusters **3** et **4** dépend de la quantité de diphosphine ajoutée : La réaction avec un équivalent de dcpm donne comme produit principal **3**. La réaction

avec deux ou plusieurs équivalents donne **4** comme produit majoritaire mais, dans tous les cas, les deux produits sont présents dans le mélange réactionnel.

Le composé **3** peut aussi être synthétisé de façon sélective, comme nous l'avons fait précédemment pour **1**, par réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec dcpm catalysée par $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$. Par contre, cette méthode catalytique échoue, à nouveau comme pour **2**, pour la synthèse de **4**.

2.3.1 Caractérisation spectroscopique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$

Le spectre infrarouge de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) présente plusieurs bandes dans la région de carbonyles terminaux, étant l'allure de la courbe similaire au composé analogue $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ [11].

La spectroscopie RMN ^1H montre les signaux des groupements méthylène et cyclohexyle attendus pour le ligand dcpm. Le spectre de RMN ^{31}P présente un seul signal pour les deux atomes de phosphore équivalents ($\delta = 27.5$ ppm). Ceci est attendu en accord avec les données obtenues pour le composé analogue contenant le ligand dppm avec de substituants phényles ($\delta = 20.6$ ppm). Les données spectroscopiques infrarouge et RMN (^1H et ^{31}P) sont présentées dans le Tableau 6.

	ν_{CO} [cm^{-1}] ^a	δ (^1H) [ppm] ^b	δ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) [ppm] ^b
3	2078m, 2013m, 2001vs, 1964w, 1951m, 1943m	2.06-1.23 (m)	27.5 (s)
4	2028m, 2004w, 1989w, 1957s, 1950s, 1932m, 1870m	2.65-1.85 (m)	32.3 (d, $J_{\text{PP}} = 34.5$ Hz), 28.8 (d, $J_{\text{PP}} = 34.5$ Hz)

^a dans le cyclohexane ^b dans CDCl_3

Tableau 6. Données spectroscopiques infrarouge et RMN des clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**)

2.3.2 Caractérisation radiocristallographique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$

Nous avons cristallisé $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ dans le dichlorométhane à température ambiante dans le but d'étudier la distribution spatiale des ligands dcpm (coordination $\eta^2-\mu_2$ ou $\eta^2-\mu_1$) par radiocristallographie de monocristaux rouges. La structure moléculaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ est présentée en Fig. 8. Les principales distances de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion sont présentés dans le Tableau 7.

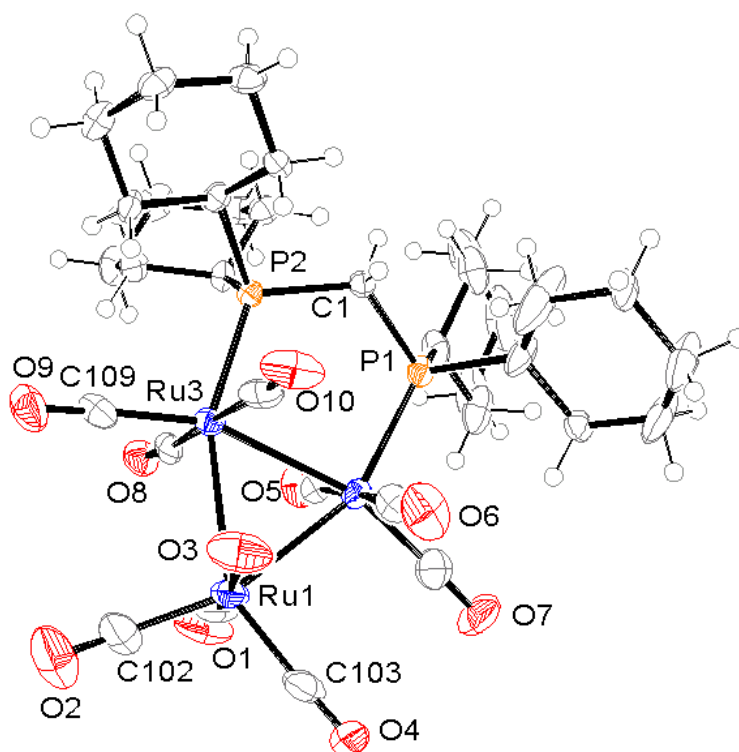


Fig. 8. Représentation ORTEP de **3**. Ellipsoïdes à 50%

<i>Distances de liaison</i>		<i>Angles de liaison</i>	
Ru(1) - Ru(3)	2.8384(7)		
Ru(2) - Ru(3)	2.8378(7)	Ru(3) - Ru(1) - Ru(2)	59.738(17)
Ru(1) - Ru(2)	2.8596(8)	Ru(3) - Ru(2) - Ru(1)	59.760(18)
Ru(1) - P(1)	2.3462(17)	P(1) - Ru(2) - Ru(1)	152.41(5)
Ru(1) - P(2)	2.3384(15)	P(1) - Ru(2) - Ru(3)	94.00(4)
Ru(1) - C(101)	1.931(9)	P(2) - Ru(3) - Ru(2)	93.03(4)
Ru(1) - C(102)	1.899(9)	P(2) - Ru(3) - Ru(1)	60.503(18)
Ru(1) - C(103)	1.927(9)	C(105) - Ru(2) - P(1)	93.3(2)
Ru(1) - C(104)	1.955(10)	C(106) - Ru(2) - P(1)	103.1(2)
Ru(2) - C(105)	1.918(8)	C(107) - Ru(2) - P(1)	89.5(2)
Ru(2) - C(106)	1.901(9)	C(108) - Ru(3) - P(2)	92.83(19)
Ru(2) - C(107)	1.939(8)	C(109) - Ru(3) - P(2)	106.8(2)
Ru(3) - C(108)	1.936(8)	C(110) - Ru(3) - P(2)	85.47(18)
Ru(3) - C(109)	1.902(7)		
Ru(3) - C(110)	1.925(8)		
		<i>Angles de torsion</i>	
O(1) - C(101)	1.162(10)	P(1) - Ru(2) - Ru(3) - P(2)	11.39(6)
O(2) - C(102)	1.133(10)	P(1) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	-170.98(5)
O(3) - C(103)	1.148(10)	Ru(2) - Ru(1) - Ru(2) - P(2)	170.84(4)
O(4) - C(104)	1.121(9)		
O(5) - C(105)	1.139(9)		
O(7) - C(107)	1.153(9)		
O(6) - C(106)	1.135(8)		
O(8) - C(108)	1.145(8)		
O(10) - C(110)	1.148(9)		

Tableau 6. Principales distances de liaison (Å), angles de liaison et de torsion (°) de Ru₃(CO)₁₀(dcpm) (**3**) pour une molécule de l'unité asymétrique

La diffraction des rayons-X a révélé que **3** présente quatre molécules dans l'unité asymétrique. Le squelette métallique de la molécule est constitué par trois atomes de ruthénium formant un triangle isocèle, les distances moyennes mesurées Ru-Ru

[2.8378(7), 2.8384(7), 2.8596(8) Å] sont comparables à celles trouvées dans $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ [2.834(1), 2.841(1), 2.860(1) Å] [8]. A nouveau, nous trouvons que la phosphine se trouve dans une position équatoriale par rapport au plan formé par les atomes métalliques. La disposition des ligands diphosphines change d'une molécule à l'autre, ce qui implique que le "twiss-effect" est différent entre les molécules (tableau 8).

Molécule 1	P(1)	-0.3662	P(2)	0.0969
Molécule 2	P(3)	-0.2510	P(4)	0.4266
Molécule 3	P(5)	-0.3692	P(6)	0.3122
Molécule 4	P(7)	-0.2219	P(8)	0.3404

Tableau 7. Distances d (Å) décrivant le "twist-effet" entre les atomes de phosphore et le plan Ru_3 de chaque molécule

A cause de cette différence aussi importante entre les quatre molécules, nous avons étudié plus attentivement l'empilement spatial entre elles. Les molécules sont disposées de façon à diminuer l'espace entre elles, mais nous avons pu observer également la présence de liaisons de type pont d'hydrogène entre les différentes molécules de l'unité asymétrique et aussi avec celles d'autres mailles.

En effet, il y a une interaction faible entre un carbonyle d'une molécule et un hydrogène d'un cyclohexyle d'une autre molécule voisine. Cette liaison hydrogène ajoute une stabilisation additionnelle aux autres interactions faibles Van der Waals, permettant une meilleure stabilité cristalline.

La présence des différentes molécules dans l'unité asymétrique de **3** fait que chaque ligand diphosphine est différent dans chaque molécule. Ils peuvent ainsi donner lieu à une disposition telle que les substituants cyclohexyles sont disposés de façon plus ou moins alignées afin de permettre aux carbonyles de s'y introduire et ainsi augmenter les interactions intermoléculaires. Les liaisons hydrogène les plus fortes sont présentées dans le Tableau 8.

	C-H	H····O	Angle C-H-O
C(6)-H(6b)····O(14)	0.9900	2.5092	144.27
C(24)-H(24b)····O(40)	0.9900	2.5161	128.22
C(67)-H(67a)····O(9)	0.9900	2.5229	151.15
C(94)-H(94a)····O(33)	0.9900	2.5987	164.87

Tableau 8. Distances d'interaction intermoléculaires (Å) et angles (°) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**)

Dans les autres molécules que nous avons synthétisées et qui contiennent des ligands diphosphines stériquement encombrants (**1**, **2**, et **4**), aucune d'entre elles ne présente ce type d'interaction. En observant les modèles "space-filling" de ces molécules (Fig. 9), et en étudiant les distances intermoléculaires avec le programme PLATON [43], nous avons trouvé que dans tous les autres cas, l'encombrement stérique des ligands est trop important pour permettre l'approche aux carbonyles d'un substituent H ou F d'une autre molécule. Dans le cas de **1** s'ajoute le fait qu'il y a du solvant de cristallisation dans les poches créées par les substituants des ligands, ce qui empêche d'autant plus les possibilités d'approche.

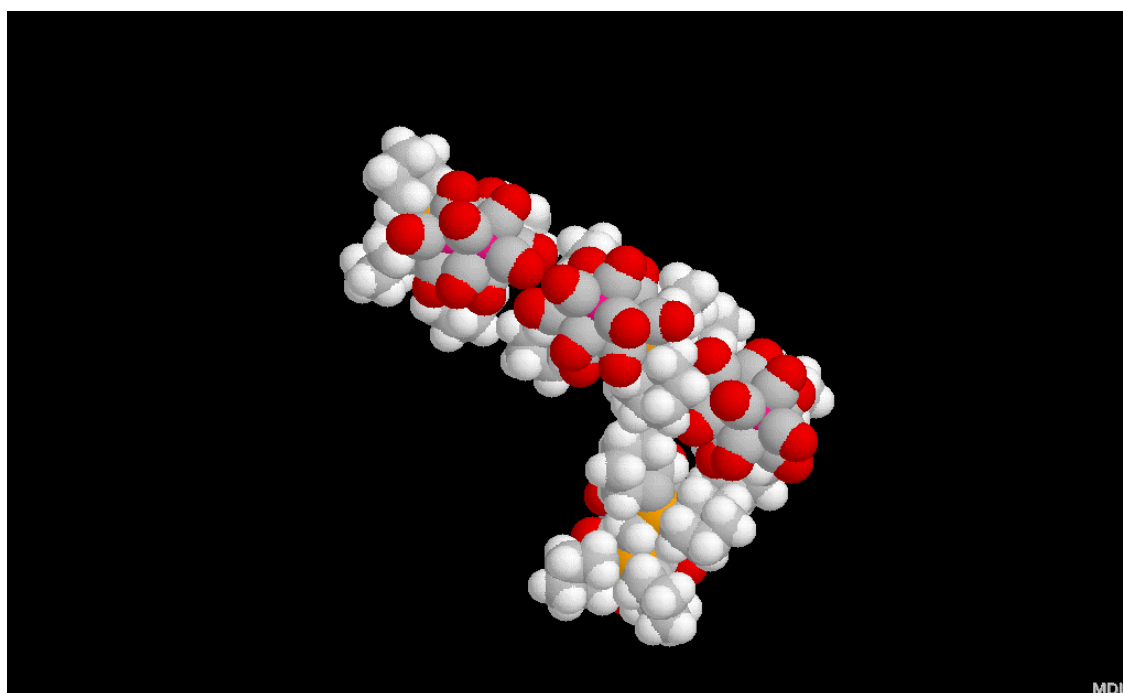
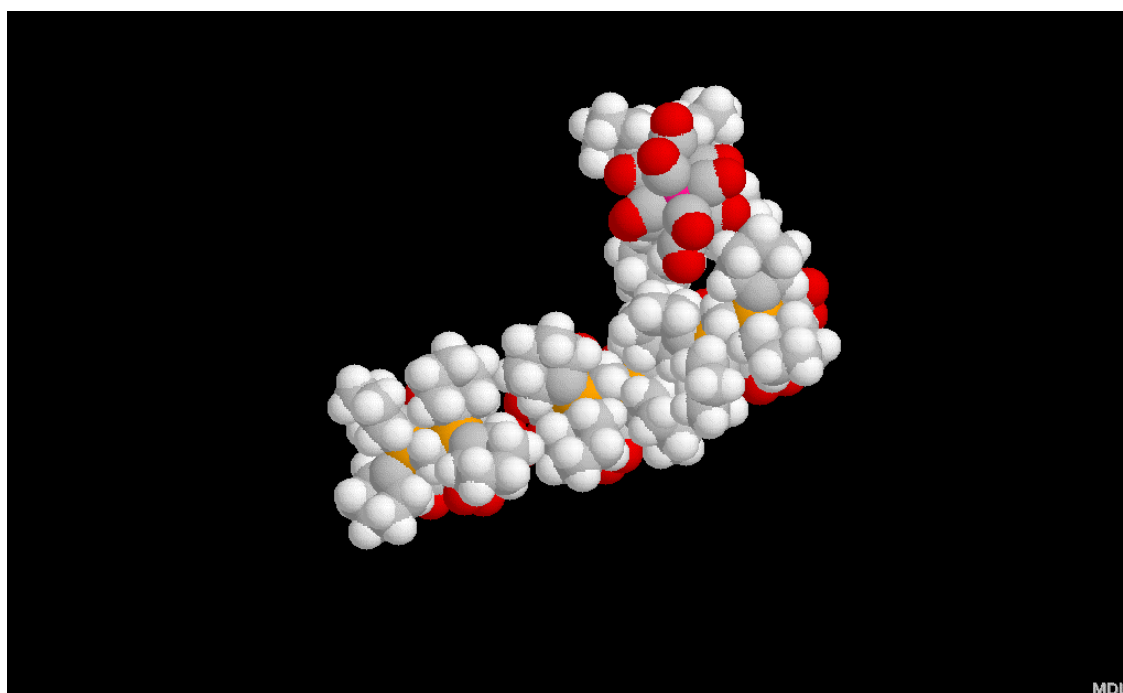


Fig. 9. Image "space-filling" de l'unité asymétrique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$, l'image inférieure est la rotation de 180° dans l'axe z de l'image supérieure, les molécules sont disposées de façon à que les carbonyles (en rouge) puissent entrer dans la "poche" créée par les substituant cyclohexyles (en blanc).

Braga *et col.* ont étudié ce type d'interaction dans une grande variété de composés au moyen des données radiocristallographiques obtenues à partir de la base de données de Cambridge CSD (*Cambridge Structural Data Base*) [44]. Ils ont par exemple étudié des clusters trinuécléaires de cobalt contenant de thioéthers couronnes [45]. Ils ont montré que dans certaines molécules les carbonyles d'un cluster peuvent interagir avec les atomes d'hydrogène d'un ligand d'une molécule voisine pour former des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ce type d'interaction peut être très important au niveau de la stabilisation cristalline d'un composé car chaque interaction C-H \cdots O contribue entre 1 et 5 kcal \cdot mol $^{-1}$ par liaison [44].

La basicité du ligand CO est renforcée selon sa disposition sur la molécule (terminale, en pont double ou en pont triple), c'est-à-dire, que l'augmentation de la coordination du carbonyle rapproche le comportement de ce ligand vers une nature cétonique de la liaison carbone-oxygène. Ce fait est une conséquence de l'augmentation de la rétro-donation électronique du métal vers le niveau π^* du carbonyle, ce qui se reflète dans la spectroscopie infrarouge par de fréquences de résonances plus basses et par l'accroissement de la polarisation de la liaison C-O. Cela explique pourquoi les liaisons C-H \cdots O sont plus importantes avec les carbonyles pontés (triple > double) qu'avec les carbonyles terminaux (selon les distances moyennes C-H \cdots O trouvées par Braga *et col.* 2.44, 2.57 et 2.62 Å respectivement). Cela nous permet également de comprendre pourquoi l'angle d'interaction C-H \cdots O est aux alentours de 140° car cet angle est celui correspondant au caractère cétonique. Ce caractère préférentiel d'orientation cétonique est donc aussi présent dans l'état solide même dans la coordination terminale du CO.

2.3.3 Caractérisation spectroscopique de Ru₃(CO)₈(dcpm)₂

Le spectre infrarouge de **4** présente plusieurs bandes dans la région des carbonyles terminaux, d'une allure similaire à celle du complexe composé analogue Ru₃(CO)₈(dppm)₂ [46], où les deux ligands diphosphines sont coordonnés de façon η^2 - μ_2 .

La spectroscopie RMN ^1H montre les signaux attendus pour le ligand dcpm. Le spectre de RMN ^{31}P présente deux signaux dédoublés pour les deux types d'atomes de phosphore présents dans la molécule [$\delta = 32.3$ et 28.8 ppm ($J_{\text{PP}} = 34.5$ Hz)]. Le signal à $\delta = 32.3$ ppm est attribué aux deux atomes de phosphore des ligands différents – mais équivalents en RMN ^{31}P – qui sont coordonnés sur un même atome de ruthénium, ce qui origine le déblindage du signal. Par conséquence, l'autre signal à $\delta = 28.8$ ppm correspond aux deux autres atomes de phosphore, coordonnés sur des atomes de ruthénium différents. Le dédoublement des signaux est produit par le couplage d'un atome de phosphore avec l'autre phosphore du même ligand. Les données spectroscopiques RMN (^1H et ^{31}P) et infrarouge sont présentées dans le Tableau 6.

2.3.4 Caractérisation radiocristallographique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$

La structure de **4** a été déterminée par une analyse radiocristallographique au rayons-X d'un mono-cristal jaune obtenu par cristallisation dans le dichlorométhane à température ambiante. La structure moléculaire de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ est présentée en Fig. 10. Les principales distances de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion sont présentés dans le Tableau 10.

Le cœur du cluster est constitué par trois atomes de Ru formant un triangle asymétrique, les trois distances de liaison métal - métal sont : Ru(1) - Ru(2) 2.8718(6) Å, Ru(2) - Ru(3) 2.8357(6) Å, Ru(1) - Ru(3) 2.8718(6) Å qui sont un peu plus longues que dans $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dppm})_2$ [2.8268(2), 2.833(2), 2.858(2) Å] [46b]. Les deux ligands dcpm présents en **4** sont en coordination $\eta^2\text{-}\mu_2$ et en position équatoriale.

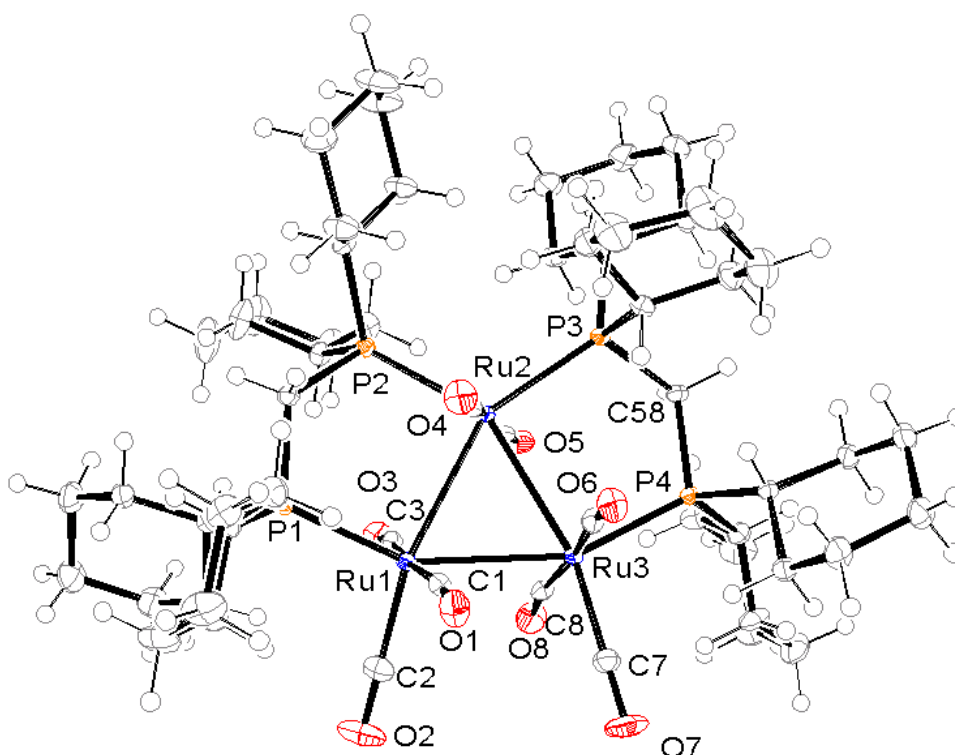


Fig. 10. Représentation ORTEP de **4**. Ellipsoïdes à 50%

Le *twist-effect* dans **4** est moins important que dans **3**, étant les distances des atomes de phosphore au plan Ru_3 de : P(1) -0.4979(13), P(2) 0.1880(12), P(3) -0.2448(12), P(4) 0.3512(13) Å. Cependant, en comparant les distances avec le composé analogue $Ru_3(CO)_8(dppm)_2$ [P(1) -0.332(5), P(2) 0.303(5), P(3) -0.596, P(4) 0.285 Å] nous voyons que pour l'un des deux ligands le "twist-effect" est plus important et, que pour l'autre est plus petit. Ceci est explicable si nous considérons le fait qu'un des ligands se plie pour se coordonner de façon $\eta^2-\mu_2$, ce qui lui est plus favorable – vu son important empêchement stérique – de façon $\eta^2-\mu_1$ comme dans le cas de **2**.

<i>Distances de liaison</i>		<i>Angles de liaison (cont)</i>	
Ru(1) - Ru(3)	2.8718(6)	P(3) - Ru(2) - Ru(3)	92.35(3)
Ru(2) - Ru(3)	2.8357(6)	P(2) - Ru(2) - Ru(3)	150.62(3)
Ru(1) - Ru(2)	2.8718(6)	P(3) - Ru(2) - Ru(1)	151.13(3)
Ru(1) - P(1)	2.3373(11)	P(2) - Ru(2) - Ru(1)	91.60(3)
Ru(2) - P(2)	2.3688(11)	C(1) - Ru(1) - P(1)	97.63(14)
Ru(2) - P(3)	2.3673(12)	C(2) - Ru(1) - P(1)	101.03(15)
Ru(2) - P(2)	2.3384(11)	C(3) - Ru(1) - P(1)	90.17(13)
Ru(1) - C(1)	1.932(5)	C(4) - Ru(2) - P(2)	87.41(14)
Ru(1) - C(2)	1.884(5)	C(5) - Ru(2) - P(2)	98.41(13)
Ru(1) - C(3)	1.927(5)	C(4) - Ru(2) - P(3)	95.00(14)
Ru(2) - C(4)	1.916(5)	C(5) - Ru(2) - P(3)	86.87(14)
Ru(2) - C(5)	1.918(5)	C(7) - Ru(3) - P(4)	101.89(15)
Ru(3) - C(6)	1.931(5)	C(6) - Ru(3) - P(4)	88.61(14)
Ru(3) - C(7)	1.881(5)	C(8) - Ru(3) - P(4)	87.41(14)
Ru(3) - C(8)	1.932(5)		
O(1) - C(1)	1.152(6)	<i>Angles de torsion</i>	
O(2) - C(2)	1.149(7)	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - P(3)	155.30(7)
O(3) - C(3)	1.145(6)	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(2)	-16.88(4)
O(4) - C(4)	1.156(6)	Ru(3) - Ru(1) - Ru(2) - P(3)	-12.37(6)
O(5) - C(5)	1.151(6)	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	167.67(3)
O(6) - C(6)	1.144(6)	P(1) - Ru(1) - Ru(3) - P(4)	-45.93(10)
O(7) - C(7)	1.150(6)	Ru(2) - Ru(1) - Ru(3) - P(4)	-19.33(7)
O(8) - C(8)	1.150(6)	P(1) - Ru(1) - Ru(3) - Ru(2)	-26.60(6)
		P(3) - Ru(2) - Ru(3) - P(4)	-14.60(4)
		P(2) - Ru(2) - Ru(3) - P(4)	162.03(6)
		P(3) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	174.06(3)
		P(2) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	-9.31(6)
<i>Angles de liaison</i>			
Ru(3) - Ru(2) - Ru(1)	59.335(14)		
Ru(3) - Ru(1) - Ru(2)	60.077(14)		
P(1) - Ru(1) - Ru(3)	151.59(3)		
P(1) - Ru(1) - Ru(2)	94.02(3)		

Tableau 9. Principales distances de liaison (Å), angles de liaison et de torsion (°) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$

2.4 Thermolyse du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ contenant le ligand bis(diphénylphosphino)éthane

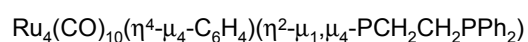
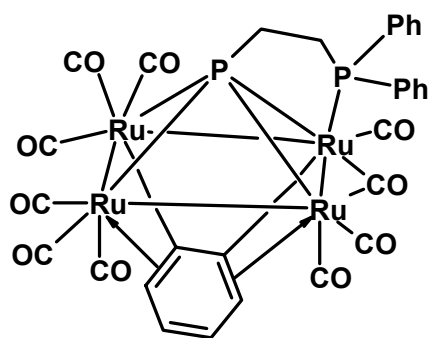
Dans le but de synthétiser le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dppe})(\text{bipy})$ par voie thermique à partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{bipy})$ et dppe ou $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ et bipy nous avons obtenu en faible quantité de clusters qui se sont avérés, par la suite, comme produits de décomposition du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier la thermolyse de ce complexe.

La transformation thermique de clusters de métaux de transition contenant des ligands phosphines a été largement étudiée ces deux dernières décades [47], suite au travail pionnier effectué par Nyholm *et col.* dans les années 70 sur la pyrolyse du cluster carbonylé d'osmium en présence de la triphénylphosphine [48]. La pyrolyse de l'analogue $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ a été étudiée par Ibers *et col.* qui ont isolé et caractérisé trois clusters trinucéaires, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\eta^2, \mu\text{-PPhCH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\eta^3, \mu_3\text{-PPhCH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\eta^2, \mu_3\text{-PPhCH}_2\text{PPh}_2)$, de cette réaction. Lavigne *et col.* ont aussi décrit que la réaction entre $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et dppm génère comme produit secondaire un cluster trinucéaire, le $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-PPh})(\mu\text{-CHPPh}_2)(\text{dppm})$, contenant un ligand phosphinidène en coordination pontant μ_3 .

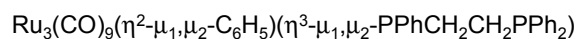
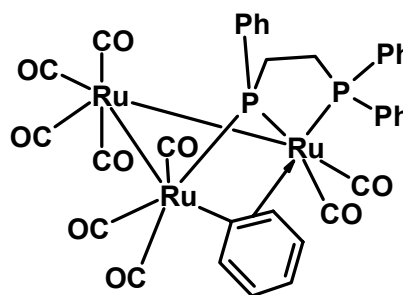
Une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ dans le benzène est chauffée à 120°C dans un tube de Schlenk à pression. La réaction, suivie par spectroscopie infrarouge, est arrêtée quand les absorptions (ν_{co}) caractéristiques de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ ont disparus. La séparation par chromatographie sur colonne de silice donne deux nouveaux composés : $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**5**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**6**).

Le cluster **5** est un complexe tétranucéaire contenant un ligand benzyne, tandis que **6** est un cluster trinucéaire contenant un ligand phénylène. Ces deux ligands, benzyne et phénylène, proviennent de la dégradation du ligand dppe. La génération de ligands benzyne et phénylène par pyrolyse de complexes métalliques contenant des ligands phénylphosphines est bien documentée dans la littérature [47b, 49]. Elle a lieu

généralement via une *ortho*-métallation, suivie par la rupture de la liaison carbone-phosphore.



(5)



(6)

Les clusters contenant des ligands diphénylphosphine ou diphénylphosphido subissent la perte d'une molécule de benzène lors de la pyrolyse, pour donner lieu à de clusters contenant des ligands phénylphosphinidène [50]. En même temps, ce type de ligands peut continuer à évoluer et perdre de nouveau un benzène pour aboutir à un cluster contenant un atome de phosphore encapsulé [51]. La thermolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ a été très bien étudiée et plusieurs produits ont été isolés et caractérisés, tel que nous l'avons décrit précédemment (voir 2.1, p 20, Schéma 7). Il est surprenant que la thermolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ soit alors si différente de celle du cluster analogue $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ [29].

2.4.1 Caractérisation spectroscopique de $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-}\mu_1,\mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\eta^4\text{-}\mu_4\text{-C}_6\text{H}_6)$

Le spectre infrarouge de **5** présente plusieurs bandes dans la région de carbonyles terminaux, et un très faible signal à 1780 cm^{-1} dans la région des carbonyles pontés, ce qui est en accord avec la structure trouvée (voir 2.4.2). Les données spectroscopiques de **5** sont présentées dans le Tableau 10.

La spectroscopie RMN ^1H montre deux triplets de la même intensité à $\delta = 6.04$ et 6.78 ppm respectivement, correspondant aux ^1H du ligand benzyne, ces signaux coïncident avec ceux d'autres ligands analogues sur de clusters tétranucléaires reportés dans la

littérature, tel que $\text{Ru}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)(\mu_4\text{-PR})$ (avec $\text{R} = \text{Ph}$ et CH_2NPh_2) [47d]. Nous trouvons aussi le reste des signaux attendus pour les ligands phényles. Les signaux correspondant à la chaîne CH_2CH_2 produisent deux multiplets à $\delta = 2.72$ et 3.37 ppm qui sont interprétés comme des doublets de triplet de doublets (des irradiations sélectives ont permis de dédoubler les multiplets), c'est à dire comme un système $\text{AB}_2\text{B}'_2\text{D}$. La présence d'un système $\text{AB}_2\text{B}'_2\text{D}$ a été reproduite de manière satisfaisante à l'aide du programme MestRE-C pour l'analyse et simulation des données de RMN (Fig. 11) [52].

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ présente deux signaux très distants : l'un à $\delta = 398,37$ ppm correspondant à la fonction μ_4 -phosphinidène et l'autre à $\delta = 80,27$ ppm assigné à la fonction phosphine. La présence du ligand phosphine en position axiale, formant un métallacycle à cinq membres avec le reste du ligand et un atome de ruthénium, expliquerait son déplacement chimique vers un champ haut. Les deux atomes de phosphore couplent très faiblement entre eux ($^3\text{J}_{\text{PP}} = 3,8$ Hz).

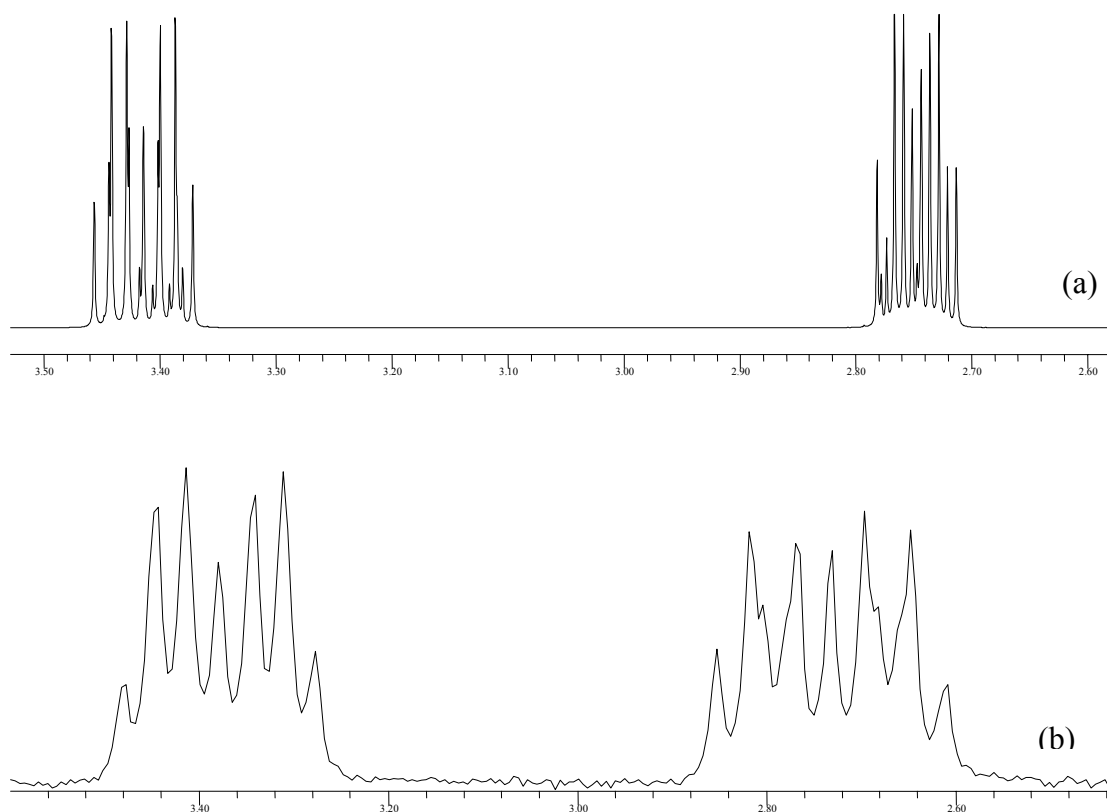


Fig. 11. Fraction du spectre de RMN ^1H de la région CH_2 de **5**, (b) le spectre réel, (a) le spectre simulé

	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]^{\text{a}}$	$\delta [\text{ppm}]^{\text{b}}$	ESI-MS [m+ / z]
5	2070m, 2035m, 2013s, 1976m, 1956sh, 1780vw	RMN ^1H : 2.66 - 2.78 (m, 2H, PCH ₂), 3.32 - 3.42 (m, 2H, PCH ₂), 6.04 (t, 2H, $^2\text{J} = 3.45\text{Hz}$, CH, C ₆ H ₄), 6.78 (m, 2H, CH, C ₆ H ₄), 7.42 - 7.54 (m, 10H, CH, Ph) RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 398.37 (d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 3.8\text{Hz}$), 80.27 (d) RMN ^{31}P : 398.37 (td, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 3.8\text{Hz}$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 22.3\text{Hz}$), 80.27 (sa) RMN ^{13}C : 149.0, 134.5, 134.0, 132.2, 132.1, 131.5, 129.3, 129.2, 32.3, 30.1	1004.6
6	2076m, 2069m, 2058sh, 2038s, 2034s, 20618vs, 2008vs, 1986sh, 1980s, 1963sh, 1956w, 1872w, 1850w	^1H RMN: 1.7 - 2.9 (m, 4H, CH ₂), 6.9 (m, 1H), 7.1- 7.8 (m, 18H CH), 8.1 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3\text{Hz}$, CH) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN : 156.84 (d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 3.1\text{Hz}$), 64.25 (d) ^{31}P RMN : 156.84 (d, $\text{J}_{\text{PH}} = 44.75\text{Hz}$), 64.24 (d) ^{13}C RMN : 200.6, 200.2, 200.0, 166.4, 165.7, 157.7, 156.5, 144.8, 144.4, 134.0, 133.1, 132.5, 131.9, 131.6, 131.1, 130.5, 130.0, 129.8, 129.5, 129.3, 127.9, 127.9, 127.34, 127.1, 122.5, 122.3, 30.7, 30.4	954.7

^a **5** : dans CH₂Cl₂ ; **6** : dans le cyclohexane
^b CDCl₃, 20°C, δ (ppm)

Tableau 10. Données spectroscopiques infrarouge et RMN des clusters Ru₄(CO)₁₀(η^4 - μ_4 -C₆H₄)(η^2 - μ_1 , μ_4 -PCH₂CH₂PPh₂) (**5**) et Ru₃(CO)₉(η^2 - μ_1 , μ_2 -C₆H₅)(η^3 - μ_1 , μ_2 -PPhCH₂CH₂PPh₂) (**6**)

2.4.2 Caractérisation radiocristallographique de $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-}\mu_1,\mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\eta^4,\mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)$

Nous avons cristallisé $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-}\mu_1,\mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\eta^4,\mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)$ (**5**) dans le dichlorométhane à température ambiante sous forme de mono-cristaux rouges. La structure moléculaire de **5** est présentée à la Fig. 12. Les principales distances de liaison, angles de liaison et angles de torsion sont présentées sur le Tableau 12.

Le composé **5** est un cluster tétranucléaire plan-carré contenant un ligand inhabituel $\eta^2\text{-}\mu_1,\mu_4$ -phosphinidène-phosphine connecté par une chaîne CH_2CH_2 . Les exemples de clusters de ruthénium contenant un ligand phosphinidène-phosphine trouvés dans la littérature sont rares. Ils présentent entre les deux atomes de phosphore une liaison $\text{C}=\text{C}$ [53] ou une chaîne 1,1'-ferrocénylidène [47a]. Une fonction phosphine a perdu ses deux substituants phényles et il est devenu un ligand μ^4 -phosphinidène ; tandis que l'un des substituants phényle libéré est devenu un ligand η^4,μ_4 -benzyne.

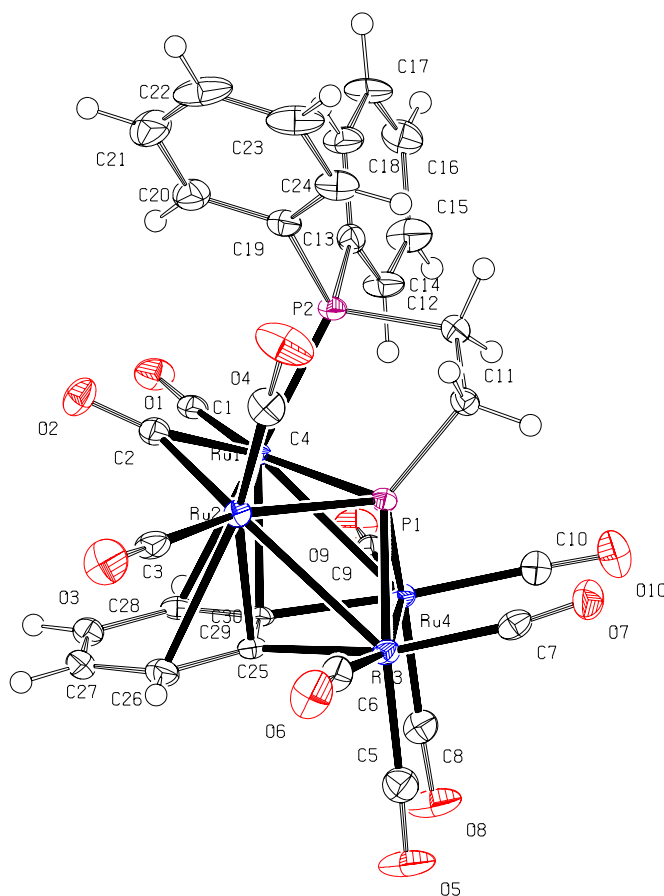


Fig. 12. Représentation schématique de **5**. Ellipsoïdes à 50%

<i>Distances de liaison</i>		<i>Angles de liaison</i>	
Ru(1)-Ru(2)	2.8214(5)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	91.210(13)
Ru(1)-Ru(4)	2.9109(6)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	91.114(13)
Ru(2)-Ru(3)	2.8956(6)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	89.048(13)
Ru(3)-Ru(4)	2.9413(5)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	88.546(13)
Ru(1)-P(1)	2.3846(8)	P(1)-Ru(1)-Ru(2)	54.79(2)
Ru(2)-P(1)	2.4265(9)	P(1)-Ru(1)-Ru(4)	51.69(2)
Ru(3)-P(1)	2.3380(8)	P(1)-Ru(2)-Ru(3)	51.19(2)
Ru(4)-P(1)	2.3566(8)	P(1)-Ru(3)-Ru(4)	51.49(2)
Ru(1)-C(2)	2.023(3)	P(2)-Ru(1)-Ru(2)	104.21(2)
Ru(1)-P(2)	2.3173(8)	P(2)-Ru(1)-Ru(4)	107.50(2)
Ru(1)-C(29)	2.569(3)	P(2)-Ru(1)-P(1)	81.14(11)
Ru(1)-C(30)	2.293(3)	C(2)-Ru(1)-P(2)	100.57(9)
Ru(2)-C(2)	2.118(3)	C(2)-Ru(1)-C(29)	90.53(11)
Ru(2)-C(25)	2.301(3)	C(2)-Ru(1)-C(30)	98.98(12)
Ru(3)-C(25)	2.130(3)		
Ru(4)-C(30)	2.105(3)	<i>Angles de torsion</i>	
Ru(1)-C(1)	1.887(3)	Ru(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(2)	-162.97(10)
Ru(2)-C(4)	1.861(3)	Ru(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(25)	-41.45(8)
Ru(2)-C(3)	1.900(4)	C(29)-Ru(1)-Ru(2)-C(25)	110.68(7)
Ru(3)-C(6)	1.918(4)	C(30)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	44.47(8)
Ru(3)-C(7)	1.928(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-P(1)	38.55(2)
C(2)-O(2)	1.175(4)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	-2.174(8)

Tableau 11. Principales distances de liaison (Å), angles de liaison (°) et angles de torsion de $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)$

Le complexe **5** est un cluster tétranucléaire de ruthénium, les métaux sont disposés dans un arrangement plan-carré. Le ligand benzyne à six électrons est coordonné $\eta^4\text{-}\mu_4$ aux quatre atomes de ruthénium en dessous du plan Ru_4 , en conséquence nous pouvons décrire ce ligand comme un benzène *ortho*-dimétalé. Les distances métal-métal ainsi que les distance métal-benzyne correspondent bien aux analogues décrits dans la

littérature $\text{Ru}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)(\mu_4\text{-PR})$ (avec $\text{R} = \text{Ph}$ et CH_2NPh_2). Nous trouvons également que la distance carbone-carbone des atomes non coordonnés du ligand benzyne [C(27) et C(28)] est la plus petite du cycle [1.371(5) Å], ce qui est en accord avec les données trouvées dans la littérature [54]. Le ligand benzyne est orienté à $51.13(6)^\circ$ par rapport au plan Ru_4 .

Le nouveau ligand $\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4$ -phosphinidène-phosphine est coordonné de deux manières différentes : du côté du groupement phosphinidène, l'atome de phosphore est coordonné comme un ligand μ_4 à 4 e^- aux quatre atomes de ruthénium de manière équidistante. Du côté du groupement phosphine, l'atome de phosphore est seulement coordonné μ_1 à Ru(1). Ce nouveau ligand est disposé par rapport au plan Ru_4 du côté opposé au ligand benzyne.

Les ligands carbonyles sont tous en position terminale à l'exception de [C(2), O(2)], qui est pontant entre les atomes Ru(1) et Ru(2) et qui par conséquent présente des distances métal-carbone plus importantes [Ru(1)-C(2) 2.023(3) Å et Ru(2)-C(2) 2.118(3) Å].

2.4.3 Caractérisation spectroscopique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (6)

Tous les essais de cristallisation de $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (6) ont échoué, mais une structure a pu être proposée sur la base des analyses spectroscopiques de RMN ^1H , COSY, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C , HETCOR ($^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$), FT-IR, ESI-MS et AE (Tableau 11).

L'analyse de toutes les données spectroscopiques nous permet d'exclure une structure analogue aux produits de pyrolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ décrits précédemment. Le complexe 6 est proposé comme un cluster trinuécléaire ouvert à 50 e^- contenant un squelette $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$, un nouveau ligand tridenté phosphuro-phosphine à 5 e^- , le $\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, et un ligand $\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-C}_6\text{H}_5$ à 3 e^- (dessin à la page 42).

Le ligand $\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ est proposé sur la base des données RMN ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et HETCOR $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre deux doublets (système

AB). Le signal à $\delta = 64.24$ ppm est attribué à l'atome μ_1 -P, alors que le signal à $\delta = 156.84$ ppm est attribué à l'atome μ_2 -P à cause du plus grand déblindage des signaux produits par les ligands phosphore et par la formation d'un métalacycle à cinq membres [23, 35, 53].

Le ligand η^3 - μ_1, μ_2 -C₆H₅ peut être identifié dans le spectre RMN ¹H par COSY, leurs signaux attribués à $\delta = 6.99$ (m), 7.24 (m), 8.12 (d, br) ppm. Dans le spectre RMN ¹³C par HETCOR nous pouvons distinguer certains des carbones de ce ligand, tel que les signaux à $\delta = 166.4, 165.7$ ppm que nous interprétons comme ceux impliqués dans la coordination du ligand aux métaux par leur déplacement vers un champ plus haut. Cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus par Ros *et col.* avec le composé Fe₂(CO)₆(μ -COEt)[μ -CPhCH(μ_1, μ_3 -C₆H₅)] qui contient un ligand phényle à trois électrons [55].

Le cluster **6** est probablement un intermédiaire de réaction dans la formation du complexe tétranucléaire **5**, car l'augmentation du temps de pyrolyse de Ru₃(CO)₁₀(dppe) augmente le rapport **5** : **6** en faveur de **5**. En prenant comme base les travaux publiés par Bonnet, Mathieu, Deeming, Leong, Sappa et Knox [29, 47, 49, 56], pour les réactions de pyrolyse de clusters contenant des ligands phénylphosphines, nous pouvons proposer la route suivante de pyrolyse de Ru₃(CO)₁₀(dppe) (Schéma 8).

La première étape est l'*ortho*-métallation d'un des substituants phényle sur un atome de ruthénium. Ceci implique la formation simultanée d'un hydrure en pont entre deux atomes de ruthénium et perte d'un carbonyle, donnant lieu au composé formulé comme HRu₃(CO)₉[(η^2 -C₆H₄)PPhCH₂CH₂PPh₂] (**A**).

L'étape suivante est la décooordination du phényle de la fonction phosphine pour devenir un ligand benzyne η^2, μ_2 -C₆H₄ (à 2 e⁻). Donc, l'évolution conséquente du ligand diphosphine vers un ligand η^2 - μ_1, μ_2 -phosphuro-phosphine (à 5 e⁻), donnant lieu au complexe présumé HRu₃(CO)₈(η^2, μ_2 -C₆H₄)(η^2 - μ_1, μ_2 -PPhCH₂CH₂PPh₂) (**B**).

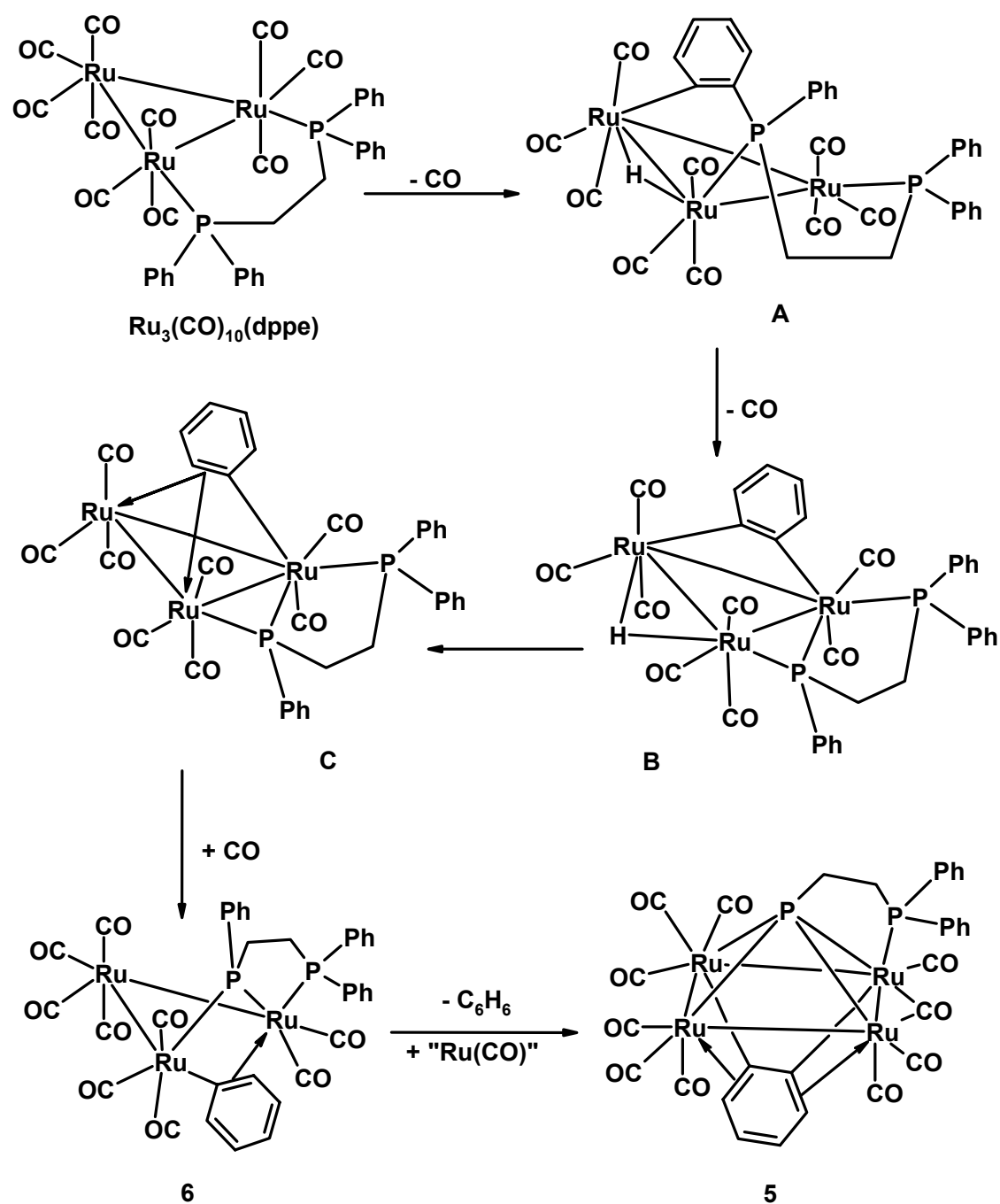


Schéma 8. Proposition d'une route réactionnelle de la pyrolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$

Par la suite, une évolution du ligand benzyne en mode $\eta^3\text{-}\mu_1,\mu_2\text{-C}_6\text{H}_4$ (ligand à 3 e⁻) est imaginée par récupération de l'hydrogène et coordination $\eta^3\text{-}\mu_1,\mu_2$. L'intermédiaire supposé $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\eta^3\text{-}\mu_1,\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^2\text{-}\mu_1,\mu_2\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (C) donne lieu, par récupération d'un carbonyle et ouverture du cluster, à 6 ; puis la perte d'une molécule de benzène du demi-ligand phosphuro origine le nouveau ligand $\eta^2\text{-}\mu_1,\mu_4\text{-}$

phosphinidène-phosphine (à 6 e⁻), et pour conclure, l'inclusion d'un fragment de dégradation "Ru(CO)" donne finalement le cluster tétranucléaire **5**.

2.5 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré que l'utilisation de ligands diphosphines stériquement encombrants donne naissance à de nouveaux clusters, Ru₃(CO)₁₀(F-dppe) (**1**), Ru₃(CO)₈(F-dppe)₂ (**2**), Ru₃(CO)₁₀(dcpm) (**3**) et Ru₃(CO)₈(dcpm)₂ (**4**), présentant des caractéristiques inattendues : Entre autre, les modes de coordination des ligands ou l'apparition de forces intermoléculaires qui n'ont pas été observés dans des composés analogues.

Nous avons également fait la thermolyse des produits **1 - 4**, mais aucun produit n'a été obtenu. Nous n'observions que la dégradation partielle du cluster dans des conditions drastiques (140°C, 24h). Par contre, la thermolyse du cluster Ru₃(CO)₁₀(dppe) donne accès aux clusters Ru₄(CO)₁₀(η⁴,μ₄-C₆H₄)(η²-μ_{1,μ}₄-PCH₂CH₂PPh₂) (**5**) et Ru₃(CO)₉(η²-μ_{1,μ}₂-C₆H₅)(η³-μ_{1,μ}₂-PPhCH₂CH₂PPh₂) (**6**).

Références chapitre 2

- 1 E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 135.
- 2 C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 2248.
- 3 P. Michelin-Lauserot, G. A. Vaglio, M. Valle, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 36, 213.
- 4 F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, P. J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, 185.
- 5 S. A MacLaughlin, A. L. Carty, N. J. Taylor, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 87.
- 6 E. J. Forbes, N. Goodhand, D. L. Jones, T. A. Hamor, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 143.
- 7 M. I. Bruce, J. G. Matison, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1983**, 2375.
- 8 A. W. Coleman, D. F. Jones, P. H. Dixneuf, C. Brisson, J.-J. Bonnet, G. Lavigne, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 952.
- 9 M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, M. R. Snow, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 235, 83.
- 10 A. J. Deeming, D. M. Speel, M. Stchedroff, *Organometallics*, **1997**, 16, 6004.
- 11 M. I. Bruce, J. G. Matison, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 247, 321.
- 12 I. Godefroy, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 247.
- 13 G. O. Spessard, G. L. Miessler, *dans "Organometallic Chemistry"*, **1997**, Prentice Hall (New Jersey), 134.
- 14 a) F. Klamberg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3296 ; b) C. A. Udovich, R. J. Clark, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 36, 355 ; c) M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2094 ; d) M. I. Bruce, M. J. Liddell, O. bin Shawkataly, I. Bytheway, B. W. Skeleton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 369, 2375.
- 15 H. A. Mirza, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1327.
- 16 K.-B. Shiu, S.-M. Peng, M.-C. Cheng, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 453, 133.
- 17 E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunninham, D. Pons, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 421.
- 18 F. Langer, K. Püntener, R. Stürmer, P. Knochel, *Tetrahedron: Asym.*, **1997**, 8, 715.

- 19 S. Cartwright, J. A. Cluscas, R. H. Dawson, D. F. Foster, M. M. Harding, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 302, 403.
- 20 J.-L. Le Grand, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 373, C1
- 21 J. J. De Boer, J. A. van Doorm, C. Masters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 1005.
- 22 S. Rivomanana, C. Mongin, G. Lavigne, *Organometallics*, **1996**, 15, 1195.
- 23 E. Lozano Diz, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Süss-Fink, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2771.
- 24 R. A. Harding, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 117.
- 25 G. Lavigne, B. Bonneval, dans "Clusters Catalysis", F.A. Cotton, R. D. Adams, Eds, VCH (New York) **1998**, 39.
- 26 B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 160, 263.
- 27 a) M. I. Bruce, D. C. Kehoe, J. G. Matison, B. K. Nicholson, P. H. Rieger, M. L. Willians, *J. Chem. Soc., Chemm. Commun.*, **1982**, 442.
- 28 G. Lavigne, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4647.
- 29 a) N. Lugan J. A. Ibers, J.-J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4484; b) N. Lugan, J. A. Ibers, J.-J. Bonnet, *Organometallics*, **1988**, 7, 1538.
- 30 M. I. Bruce, *Coord. Chem Rev.*, **1987**, 76, 1.
- 31 J. C. Tebby, dans "Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis. Organic compounds and metal complexes" J. G. Verkade, L. D. Quin (Eds), VCH, Florida , **1987**, 25.
- 32 M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2094.
- 33 G. A. Foulds, B. F. G. Jonhson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 294, 123.
- 34 a) T. Venalainen, J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, 1348 ; b) M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 314, 311.
- 35 a) M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, J. R. Shapley, S. I. Richter, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1277. b) S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *Inorg Chem.*, **1974**, 13, 1095.
- 36 J. S. Holmgren, J. R. Shapley, S. R. Wilson, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 508.

- 37 H. J. Kakkonen, M. Ahlgren, T. A. Pakkanen, J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 203.
- 38 H. Shen, T. J. Williams, S. G. Bott, M. G. Richmond, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 505, 1.
- 39 J. Puga, A. Arce, D. Braga, N. Centritto, F. Grepioni, R. Castillo, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 867.
- 40 J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 309, 187.
- 41 B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, J. Puga, P. R. Raithby, M. J. Rosales. M. McPartin, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 227.
- 42 M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1950.
- 43 A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, C34.
- 44 a) D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3156 ; b) D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 81.
- 45 C. Renouard, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1875.
- 46 a) B. Fontal, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, J. C. Diaz, *J. Mol. Cat.* **1999**, 149 87-97 ; b) G. Lavigne, N. Lugan, J. J. Bonnet, *Acta Cryst.*, **1982**, B38, 1911.
- 47 a) M. B. Bruce, P. A. Humphrey, O. bin Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Organometallics*, **1990**, 9, 2910 ; b) A. J. Deeming, S. E. Kabir, N. I. Powell, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 1529 ; c) S. A. R. Knox, B. R. Lloyd, A. G. Orpen, J. M. Viñas, M. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 1498 ; d) S. A. R. Knox, B. R. Lloyd, D. A. V. Morton, S. M. Nicholls, A. G. Orpen, J. M. Viñas, M. Weber, G. K. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 385 ; e) P. E. Gaede, B. F. G. Johnson, J. F. Nixon, M. Nowotny, S. Parsons, *Chem. Comm.*, **1996**, 1455 ; f) J. S. Field, R. J. Haines, F. Mulla, *J. Organomet. Chem.*, **1990** 389, 227 ; g) L. Manojlovic-Muir, D.A. Brandes R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 332, 201.
- 48 a) C. W. Bradford, R. S. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Gass, P. R. Ireland, R. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1972**, 87 ; b) G. J. Gainsford, J.M. Gass, P. R. Ireland, R. Mason, C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 40, C70 ; c) C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 529.

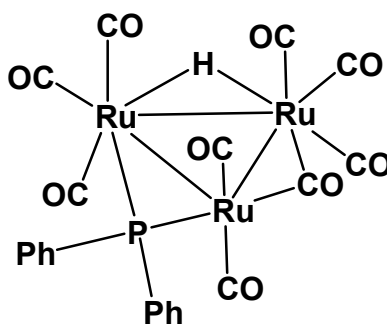
-
- 49 S. Brait, S. Deabate, S. A. R. Knox, E. Sappa, *J. Cluster Science*, **2001**, *12*, 139.
- 50 K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *220*, 365.
- 51 J. Lunniss, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, E. Sappa, *Organometallics*, **1985**, *4*, 2066.
- 52 MestRE-C 2.2, Universidad de Santiago de Compostela (Espagne), **2000**.
- 53 M. D. Soucek, C. C. Clubb, E. P. Kyba, D. S. Price, V. G. Scheuler, H. O. Aldaz-Palacios, R. E. Davis, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1120.
- 54 A. J. Deeming, S. E. Kabir, N. I. Powell, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1529.
- 55 J. Ros, R. Mathieu, X. Solans, M. Font-Altaba, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *260*, C40.
- 56 a) G. Chen, M. Deng, C. K. Lee, W. K. Leong, *Organometallics*. **2002**, *21*, 1227;
b) A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, J. D. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1879.

Chapitre 3. Réactivité du cluster électrodéficient $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$.

3.1 Clusters trinucéaires de ruthénium déficitaires en électrons – connaissances actuelles

Les clusters triruthénium respectent normalement la règle de configuration électronique de gaz rares, or ils comportent généralement un décompte électronique de $48e^-$, mais de clusters Ru_3 à 47 , 46 ou même de $44e^-$ ont été décrits.

Récemment la chimie des clusters déficitaires en électrons a connu un essor considérable. Cet intérêt est dû au fait que ces composés sont généralement plus réactifs que les complexes avec un décompte en électrons selon la règle des gaz rares [1]. Cependant, le premier cluster trinucéaire déficient en électrons (à $46e^-$), $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$, a été décrit par Carty *et col.* déjà en 1982 [2].



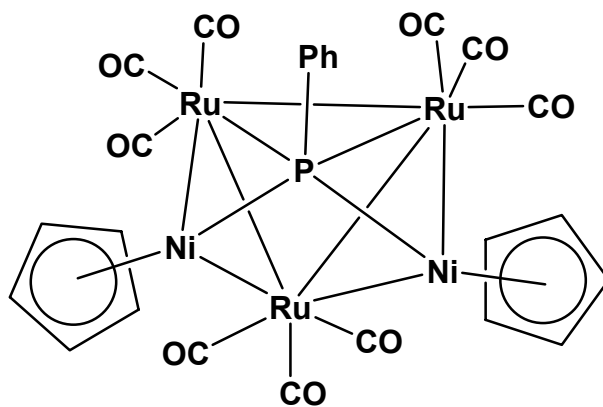
$\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$

Les complexes connus présentant un décompte électronique de $47e^-$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CMe})]^+$ [3] et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{CX})(\text{CO})_{9-n}\text{L}_n]^+$ ($\text{X} = \text{OMe}$, $n = 0-3$, $\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{X} = \text{SEt}$, $n = 3$, $\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{X} = \text{NMeBz}$, $n = 3$, $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{SbPh}_3$) [4], sont tous générés par oxydation chimique ou électrochimique du composé correspondant correct en électrons ; Ces composés paramagnétiques présentent un intérêt particulier du point de vue

mécanistique, car ils permettent de mieux comprendre la réactivité des composés insaturés.

Le décompte électronique le plus courant parmi les clusters trinocléaires de ruthénium électrodéficients est de $46e^-$. Mis à part $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$ les autres clusters triruthénium sont : $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ et $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)$ [5], $\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PhCCPh})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ [6], $\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\text{C}_{12}\text{H}_{10})$ [7], $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{NSOMePh})$ [8] et $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{S})(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ [9].

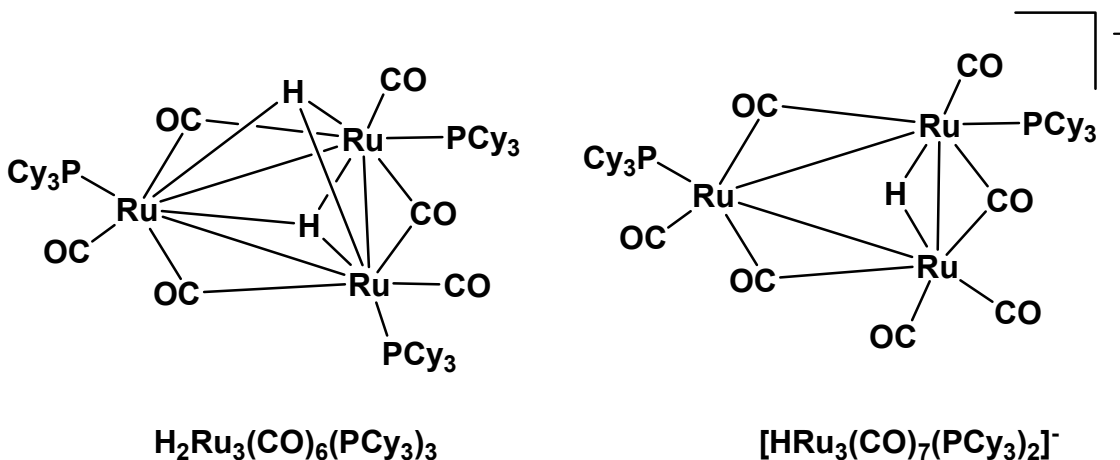
La réactivité de certains de ces complexes déficitaires a déjà été étudiée, par exemple Carty *et col.* ont trouvé que $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$ réagit avec les phosphinoalkynes $\text{Ph}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, ^i\text{Bu}, ^i\text{Pr}$), donnant lieu au complexe correct en électrons $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)(\text{PhC}\equiv\text{CR})$ [10]. Le cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$ s'est également avéré très réactif envers d'autres phosphines PR_3 ($\text{R} = ^i\text{Bu}, ^i\text{Pr}$) ou envers le CO, pour donner lieu aux clusters à $48e^-$ correspondants [11]. Ils ont d'autre part montré que le complexe $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$ peut réagir avec $[\text{CpNi}(\text{CO})_2]_2$ pour donner naissance au cluster mixte ruthénium-nickel : $\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})$ [10].



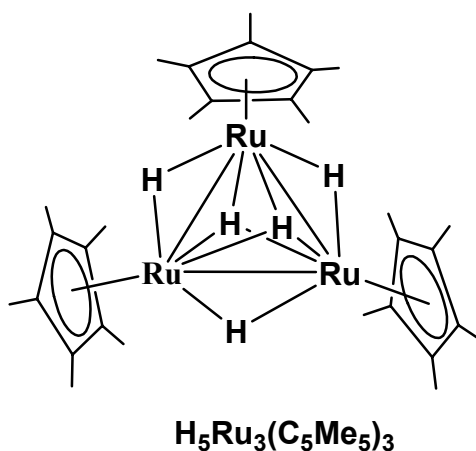
$\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})$

Il y a même des clusters triruthénium qui comportent seulement $44e^-$: $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ et $[\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\text{PCy}_3)_2]^-$ [12], $\text{H}_5\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$, $[\text{H}_6\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]^+$ et $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{BR})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CN}, \text{OMe}, \text{OEt}$) [13, 15]. Les clusters carbonylés $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ et $[\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\text{PCy}_3)_2]^-$ sont obtenus par réaction du complexe anionique $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ avec un excès de tricyclohexylphosphine dans le méthanol. Les

ligands tricyclohexylphosphine et *tert*-butylphosphine sont des ligands stériquement encombrants, ce qui peut stabiliser des configurations électroniques inattendues pour des raisons stériques [12, 14].



Les autres clusters connus à $44e^-$ ont tous été synthétisés par Suzuki *et col.* [13, 15]. Il s'agit de complexes trinucéaires de ruthénium sans ligand carbonyle : $\text{H}_5\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$, $[\text{H}_6\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]^+$ et $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{BR})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CN}, \text{OMe}, \text{OEt}$). Le cluster $\text{H}_5\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ est particulièrement réactif, il s'est montré efficace pour l'activation des liaisons C-H d'alcane [9, 15], d'alcènes [16], ainsi que dans la réaction d'hydrodésulfuration [17]. Cependant, ce cluster présente une stabilité thermique surprenante ; en effet, $\text{H}_5\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ a été récupéré intact après un reflux dans le 1,3,5-triméthylcyclohexane pendant 14 jours à 200°C [15].



Le produit de réaction de $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ avec le thiophénol donne lieu à un nouveau complexe déficitaire en électrons (à $46e^-$): $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{S})(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$. Ce complexe est également efficace dans la réaction d'activation de liaisons C-H des alcanes (Schéma 1) [15b].

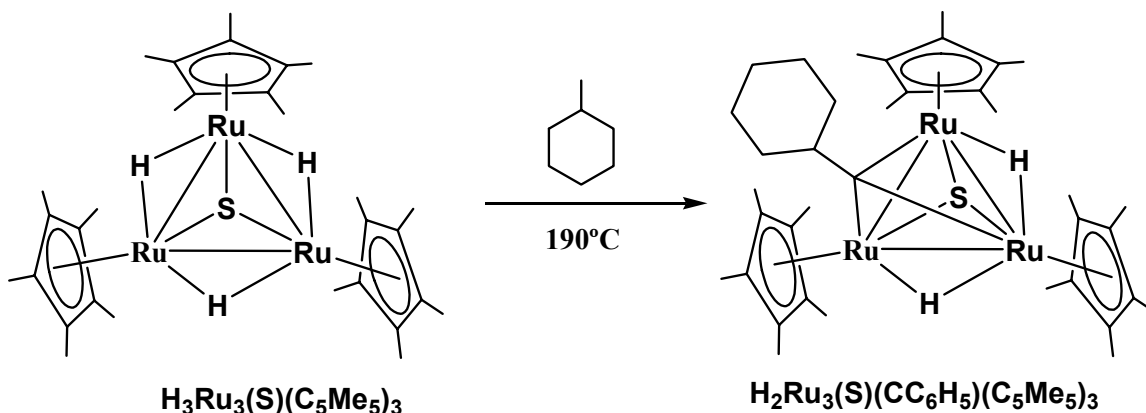


Schéma 1. Exemple de l'activation C-H par le cluster $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{S})(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$

Les autres complexes à $44e^-$ ont aussi une réactivité très intéressante : Par exemple, $[\text{H}_6\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]^+$ réagit avec NaBH_2R ($\text{R} = \text{H}, \text{CN}$) pour donner naissance aux dérivés $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{BR})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CN}$) (à $44e^-$), lesquels à son tour sont à l'origine des dérivés $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{BR})$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}$), également dérivés à $44e^-$ [13].

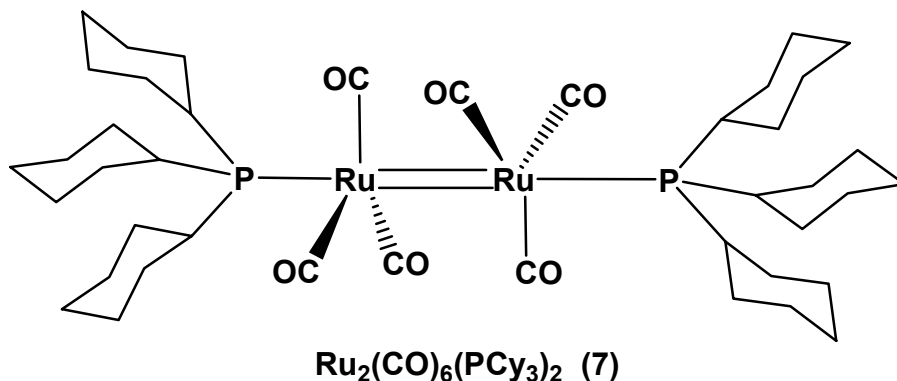
En résumé, en vue des connaissances actuelles sur les clusters déficitaires en électrons, notre étude de la réactivité du cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ est basée sur le fait que ce type de composés a montré une réactivité intéressante, donnant lieu à des réactions tel que l'activation C-H et l'hydrodésulfuration. Les clusters trinuécléaires de ruthénium déficitaires en électrons se sont montrés aussi capables de réagir envers d'autres complexes métalliques pour donner lieu au cluster mixte ruthénium-métal.

3.2 Réaction de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

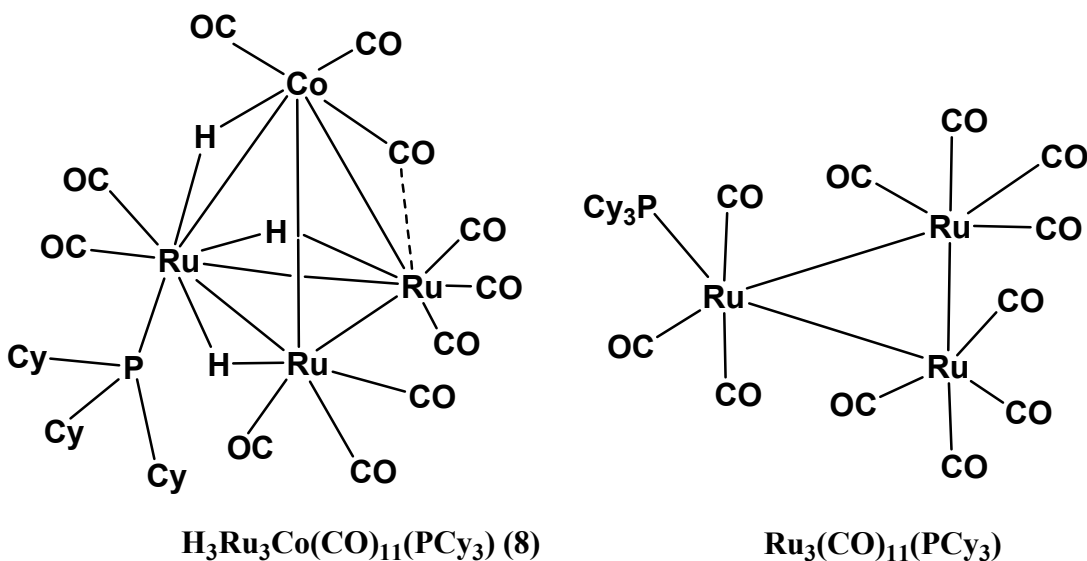
I. Godefroy a étudié la réactivité du cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ vis-à-vis du monoxyde de carbone [18]. Cette réaction donne lieu au cluster intermédiaire $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PCy}_3)_3$, qui finalement se dégrade pour donner naissance au cluster saturé $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PCy}_3)_3$. Nous avons donc trouvé intéressant de faire réagir $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec d'autres molécules tel que l'hydrogène, le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

En se basant sur le travail de Carty *et col.* sur la réactivité du cluster à $46e^-$ $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2)$ qui ont observé la formation du cluster mixte $\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})$ avec le réactif de nickel $[\text{CpNi}(\text{CO})_2]_2$ [10], nous avons fait réagir $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, dans le but d'obtenir des clusters mixtes Ru-Co. Les clusters mixtes Ru-Co présentent un intérêt particulier comme catalyseurs d'hydroformylation d'oléfines [19].

La réaction de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le thf à reflux conduit aux produits suivants : le complexe dinucléaire de ruthénium $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**), le cluster mixte tétranucléaire $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$ (**8**) ainsi que le cluster trinuéaire connu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$ [20]. La réaction se manifeste par la précipitation abondante d'un solide pourpre. Le complexe dinucléaire **7** se trouve dans le précipité, alors que les composés $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$ et **8** sont isolés de la solution réactionnelle par chromatographie sur colonne de silice.



Le produit majoritaire de la réaction est le cluster dinucléaire insaturé **7** ; son rendement dépend du temps de réaction et de la quantité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ajoutée. Pour un rendement maximal, un rapport de 1 : 1 des réactifs est nécessaire ; un excès ou un défaut de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ fait chuter le rendement considérablement. La présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est indispensable pour la formation de **7** ; nous avons testé la réaction en l'absence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et isolé seulement le complexe de départ $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$. En effet, le cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ est très stable. Nous avons étudié son comportement thermique dans des conditions de réaction drastiques : il survit à un échauffement prolongé (24h) à 180°C dans le cyclohexane, l'hexane ou l'octane.



Depuis les travaux pionniers de Cotton [21], les complexes à liaisons métal-métal multiples ont attiré beaucoup d'intérêt à cause de leurs propriétés inattendues et leur potentiel catalytique [22]. La double liaison $\text{Ru}=\text{Ru}$ est généralement supportée par des ligands pontants entre les deux atomes métalliques. Des exemples typiques sont les complexes $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu_2, \eta^2\text{-PhCCPh})$ [23] et $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu_2, \eta^2\text{-dppm})$ [24], dans lesquels la liaison métal-métal est pontée par des ligands hydruure ou phosphure. Rares sont les exemples trouvés dans la littérature où la double liaison est nue ; seulement cinq exemples sont cités dans la *Cambridge Crystallographic Data Base*, et tous les complexes sont des composés de Ru(II) contenant des macrocycles polyazotés [25].

3.2.1 Caractérisation spectroscopique de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**)

Le spectre infrarouge de **7** (Tableau 1) présente seulement des absorptions dans la région des carbonyles terminaux. L'allure de la courbe ainsi que les fréquences d'absorption sont les mêmes en solution (thf) et à l'état solide (KBr), contrairement à ce qui a été observé pour $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ [14a] ; celui-ci présente un comportement différent en solution et à l'état solide, alors que **7** est un complexe stable qui garde toujours sa structure.

Le spectre RMN ^1H de **7** montre seulement les signaux attendus pour les substituants cyclohexyle (Tableau 13). Aucun signal n'est détecté dans la région des hydrures, ce qui exclu la présence de ligands hydrures pontant les deux atomes métalliques comme c'est le cas du complexe $\text{H}_6\text{Ru}_2\text{N}_2(\text{PPh}_3)_4$, décrit par Chaudret *et col.* [26].

Le spectre RMN ^{31}P présente un seul singulet à $\delta = 80.30$ ppm, correspondant aux deux atomes de phosphore de deux ligands phosphines équivalents. Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre le même signal sans dédoublement, donc il n'y a pas de couplage $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, c'est pourquoi l'hypothèse de ponts hydrures dans **7** est à rejeter.

ν_{CO} [cm^{-1}] ^a	δ (^1H) [ppm] ^b	δ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) [ppm] ^b	ESI-MS (m/z)
2024w, 1962sh, 1936vs	1.25-2.1 (m)	80.31	955.3 [(M+Na) ⁺]

^a dans KBr ; ^b dans CDCl_3 ; 20°C .

Tableau 13. Données spectroscopiques de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$

3.2.2 Caractérisation radiocristallographique de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$

Nous avons cristallisé **7** sous forme de mono-cristaux rouges dans le dichlorométhane par diffusion lente dans le méthanol. La structure moléculaire de **7** est présentée à la Fig. 13. La détermination de la structure a présenté des difficultés, car la présence de molécules de solvant de cristallisation empêche une bonne résolution. Les principales distances de liaison, angles de liaison et angles de torsion sont présentés dans Tableau 14. L'unité asymétrique montre seulement la moitié de la molécule, l'autre moitié étant générée par un centre d'inversion cristallographique.

Dans **7**, les deux atomes de ruthénium sont liés à trois ligands carbonyles équatoriaux et à un ligand phosphine dans une position axiale, les deux phosphines étant *trans* l'une par rapport à l'autre. La molécule présente une symétrie interne D_{3d} , donc les ligands carbonyle et les substituants cyclohexyle sont en dispositions alternés.

Les deux ligands phosphines en position axial-*trans* présentent un angle dièdre P-Ru-Ru-P de $176.8(1)^\circ$. Les distances Ru-C [(C1) 1.778(13), (C2) 1.779(14) et (C3) 1.781(15) Å] ainsi que la distance Ru-P [2.206 Å] sont légèrement plus courtes que les distances trouvées dans d'autres complexes multinucléaires de ruthénium contenant ces ligands. Les angles entre les ligands CO, proches de 120° , correspondent bien à une géométrie trigonale-bipyramidale [C(2)-Ru(1)-C(1) $117.2(6)^\circ$, C(2)-Ru(1)-C(3) $118.3(6)^\circ$, C(1)-Ru(1)-C(3) $121.7(6)^\circ$].

La géométrie trigonale-bipyramidale des ligands autour des centres métalliques trouvée dans **7**, bien que connue pour les complexes mononucléaires, est tout à fait inattendue pour les composés dinucléaires ; en effet, **7** est le premier exemple d'un cluster dinucléaire avec cette géométrie.

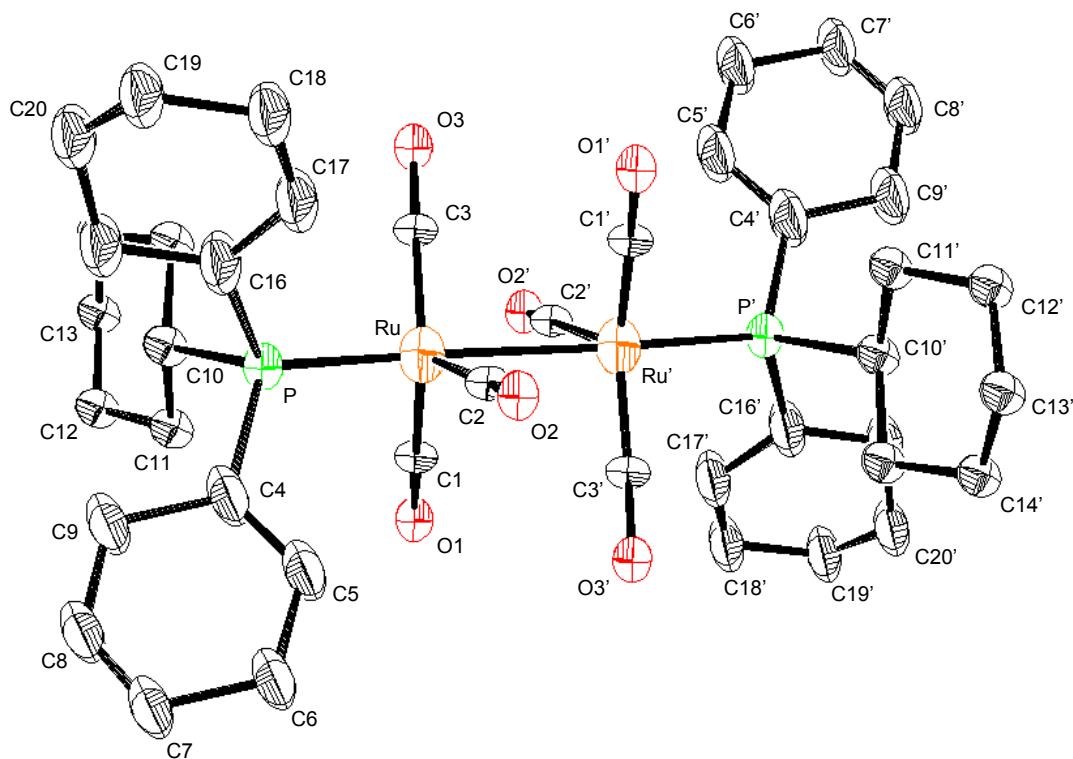


Fig. 13. Représentation ORTEP de 7, ellipsoïdes à 50%

La distance ruthénium-ruthénium [2.681(3) Å] correspond bien à une double liaison métal-métal. En effet, cette valeur est en accord avec les distances Ru=Ru décrites dans la littérature pour une double liaison, comme par exemple dans $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{dppm})$ [2.6486(6) Å] [24]. La liaison métal-métal ne présente pas de ligands en pont ; c'est le premier exemple d'un composé avec une double liaison entre deux atomes de ruthénium à l'état d'oxydation zéro sans ligand en pont.

<i>Distances de liaison</i>		<i>Angles de liaison (cont.)</i>	
Ru(1) - Ru(1')	2.681(3)	C(1) - Ru(1) - Ru(1')	83.5(5)
Ru(1) - P(1)	2.207(3)	C(1) - Ru(1) - P(1)	94.3(6)
Ru(1) - C(1)	1.770(18)	C(2) - Ru(1) - P(1)	94.2(6)
Ru(1) - C(2)	1.778(12)	C(3) - Ru(1) - P(1)	98.8(5)
Ru(1) - C(3)	1.87(2)		
O(1) - C(1)	1.15(2)	<i>Angles de torsion</i>	
O(2) - C(2)	1.140(15)	C(4) - P(1) - Ru(1) - Ru(1')	49(2)
O(3) - C(3)	1.04(2)	C(10) - P(1) - Ru(1) - Ru(1')	180(100)
		C(16) - P(1) - Ru(1) - Ru(1')	-68(2)
<i>Angles de liaison</i>			
P(1) - Ru(1) - Ru(1')	174.94(12)		
C(1) - Ru(1) - Ru(1')	88.3(6)		
C(2) - Ru(1) - Ru(1')	80.8(3)		

Tableau 14. Principales distances de liaison (Å), angles de torsion (°) et angles de torsion de Ru₂(CO)₆(PCy₃)₂

3.2.3 Caractérisation spectroscopique de H₃Ru₃Co(CO)₁₁(PCy₃)

Les produits minoritaires Ru₃(CO)₁₁(PCy₃) et H₃Ru₃Co(CO)₁₁(PCy₃) (**8**) sont isolés de la solution réactionnelle par chromatographie sur colonne de silice. Le cluster trinuécléaire Ru₃(CO)₁₁(PCy₃) a été décrit précédemment par Bruce *et col.*[20] ; à noter que son rendement augmente avec la quantité de Co₂(CO)₈ ajouté.

Le cluster mixte **8** présente sur le spectre infrarouge plusieurs bandes ν_{CO} dans la région des carbonyles terminaux et pontés ce qui est en accord avec la structure trouvée (voir

3.2.4). Le spectre RMN ^1H montre les signaux correspondants aux protons des substituants cyclohexyles du ligand phosphine, dans la région des hydrures il y a également trois signaux différents qui sont attribués aux trois ligands hydrures pontants les atomes de ruthénium et dans le spectre RMN ^{31}P le ligand phosphine se manifeste par une résonance très large à $\delta = 66.06$ ppm, le signal est large à cause du couplage entre les trois ligands hydrure, ce qui est mis en évidence par le découplage de protons. Les données spectroscopiques de **8** sont présentées dans le Tableau 15.

ν_{CO} [cm^{-1}] ^a	δ (^1H) [ppm] ^b	δ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) [ppm] ^b
2086.5 (w), 2068 (sh), 2059 (m), 2055 (s), 2036 (s), 2018 (m), 2011 (w), 2002 (w), 1989 (s), 1870 (m), 1770 (m).	1.25-2.1 (m), -16.95 (m), -19.30 (m), -20.26 (m)	66.18 (s)

^a dans le cyclohexane ; ^b dans CDCl_3 ; 20°C .

Tableau 15. Données spectroscopiques de $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$

3.2.4 Caractérisation radiocristallographique de $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$

La structure de **8** a été déterminée par une analyse cristallographique au rayons-X d'un mono-cristal rouge obtenu par cristallisation dans un mélange acétone / hexane (8 : 2) à température ambiante. La structure moléculaire de $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$ est présentée en Figure 14. Les principales distances de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion sont présentés dans le Tableau 16.

Le squelette métallique de **8** est constitué par trois atomes de ruthénium – formant la base d'un tétraèdre – et d'un atome de cobalt qui est au sommet du tétraèdre. Les distances Ru-Ru et Ru-Co [Co(1)-Ru(1) 2.3645(11) Å ; Ru(1)-Ru(2) 2.9408 Å ; Ru(1)-Ru(3) 2.9243(6) Å ; Ru(2)-Ru (3) 2.8330(6)Å] correspondent bien aux distances décrites par Hidai *et col.* pour le complexe analogue $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ [27].

Dix des onze ligands carbonyle sont terminaux, tandis que le ligand CO(19) est en position semipontant entre les atomes de Co et de Ru(2), les distances de C(19)-Ru(2) étant de 2.394(5) Å et C(19)-Co(1) de 1.842(6) Å, avec un angle Co(1)-C(19)-Ru(2) de 78.0(2)°. Ces valeurs sont également en accord avec les données cristallographiques de $\text{HRu}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ décrit par Farrugia [28].

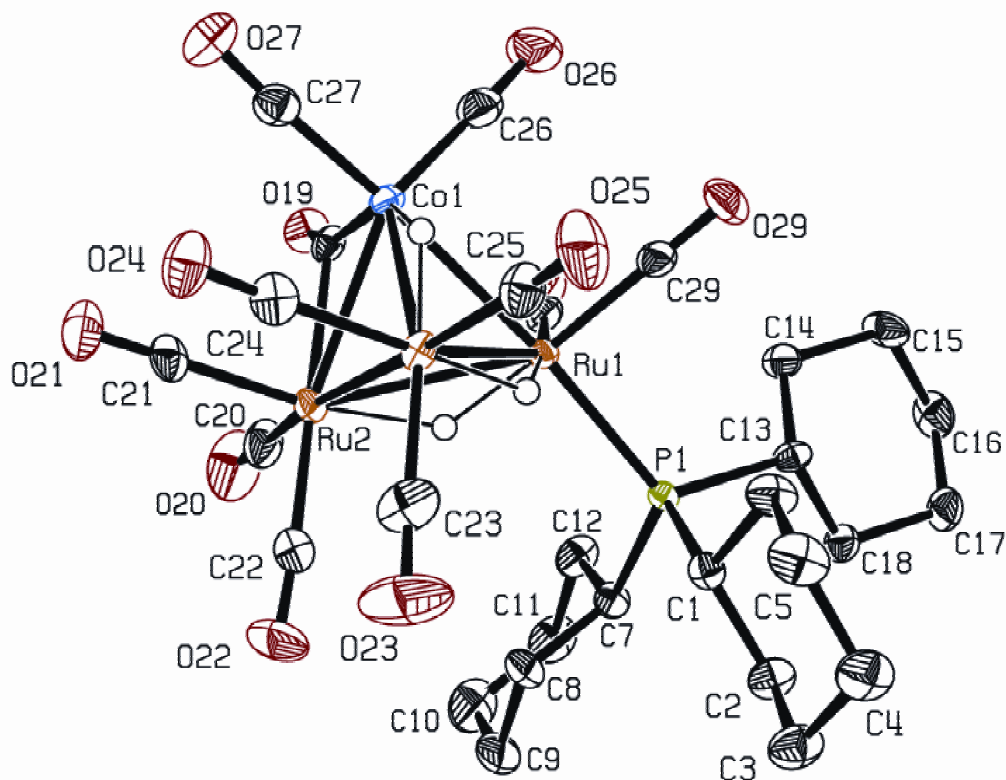


Fig. 14. Représentation ORTEP de **8**, ellipsoïdes à 50%

Le ligand phosphine est coordonné de façon apicale à l'atome Ru(1), la distance de Ru(1)-P(1) étant de 2.3645(11) Å, et l'angle de torsion P(1)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) de -104.66(4)°. Les ligands hydrures ont été localisés dans la carte de densité électronique : ils pontent les liaisons Co(1)-Ru(2), Ru(1)-Ru(2) et Ru(1)-Ru(3).

<i>Distances de liaison</i>		<i>Angles de liaison (cont.)</i>	
Ru(1) - Ru(2)	2.9408(6)	Co(1) - Ru(3) - Ru(1)	57.058(15)
Ru(1) - Ru(3)	2.9243(6)	Co(1) - Ru(1) - Ru(2)	56.915(17)
Ru(2) - Ru(3)	2.8330(6)	P(1) - Ru(1) - Ru(3)	116.02(3)
Ru(1) - Co(1)	2.7184(7)	C(19) - Ru(2) - Co(1)	41.82(15)
Ru(2) - Co(1)	2.7037(7)	O(19) - C(19) - Co(1)	153.8(5)
Ru(3) - Co(1)	2.7594(7)	O(19) - C(19) - Ru(2)	128.0(5)
Ru(1) - P(1)	2.3645(11)		
Ru(2) - C(19)	2.394(5)	<i>Angles de torsion</i>	
Co(1) - C(19)	1.842(6)	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Co(1)	-175.50(4)
Ru(1) - H(2)	1.6132	Ru(3) - Ru(1) - Ru(2) - Co(1)	-70.841(19)
Ru(1) - H(3)	1.6769	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	-104.66(4)
Ru(2) - H(1)	1.6032	Ru(1) - Ru(2) - Ru(3) - Co(1)	-67.126(18)
Ru(2) - H(2)	1.7282	C(19) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	63.98(12)
Ru(3) - H(1)	1.5476	Ru(3) - Ru(1) - Co(1) - Ru(2)	69.714(17)
Ru(3) - H(3)	1.6673	P(1) - Ru(1) - Co(1) - C(19)	95.7(4)
		Ru(2) - Ru(1) - Co(1) - C(19)	57.77(17)
<i>Angles de liaison</i>			
Ru(3) - Ru(1) - Ru(2)	57.766(14)		
Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	61.409(13)		
Ru(2) - Co(1) - Ru(3)	65.527(17)		

Tableau 16. Principales distances de liaison (Å), angles de torsion (°) et angles de torsion de $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$

Seulement trois autres exemples de dérivés phosphorés de $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{12}$ sont connus de nos jours: $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ [29], et deux isomères du $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_9[\text{HC}(\text{PPh}_2)_3]$ [30].

3.3 Réaction de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec l'hydrogène

Dans le cadre de notre étude de réactivité de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$, nous l'avons fait réagir avec de l'hydrogène moléculaire. Dans les conditions douces (20°C , 1 bar H_2), le complexe de départ se dégrade, sans que l'on puisse isoler les produits formés. Si la réaction est faite à 110°C sous une pression d'hydrogène de 30 bar, le produit majoritaire de la réaction est le cluster tétranucléaire $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**), qui est isolable par chromatographie sur colonne de silice. Nous l'avons également obtenu par réaction de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ avec H_2 , ou par réaction de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_6$ avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$, mais les rendements sont plus faibles dans ce cas-là.

Les clusters tétranucléaires de ruthénium sont généralement formés par la dégradation thermique de clusters de nucléarité différente. C'est ainsi que nous avons obtenu les complexes $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**5**) et **9**.

3.3.1 Caractérisation spectroscopique de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**)

Le cluster tétranucléaire $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ ne présente dans son spectre infrarouge que des bandes d'absorption ν_{CO} caractéristiques de carbonyles terminaux (Tableau 17). La spectroscopie RMN montre les signaux attendus pour les substituants cyclohexyle. Il y a en plus quatre signaux pour les quatre ligands hydrure non équivalents. La présence des ligands cyclohexylphosphine impose une grande rigidité à la structure, par conséquent les quatre ligands hydrures ne sont plus équivalents comme c'est le cas dans $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ [31].

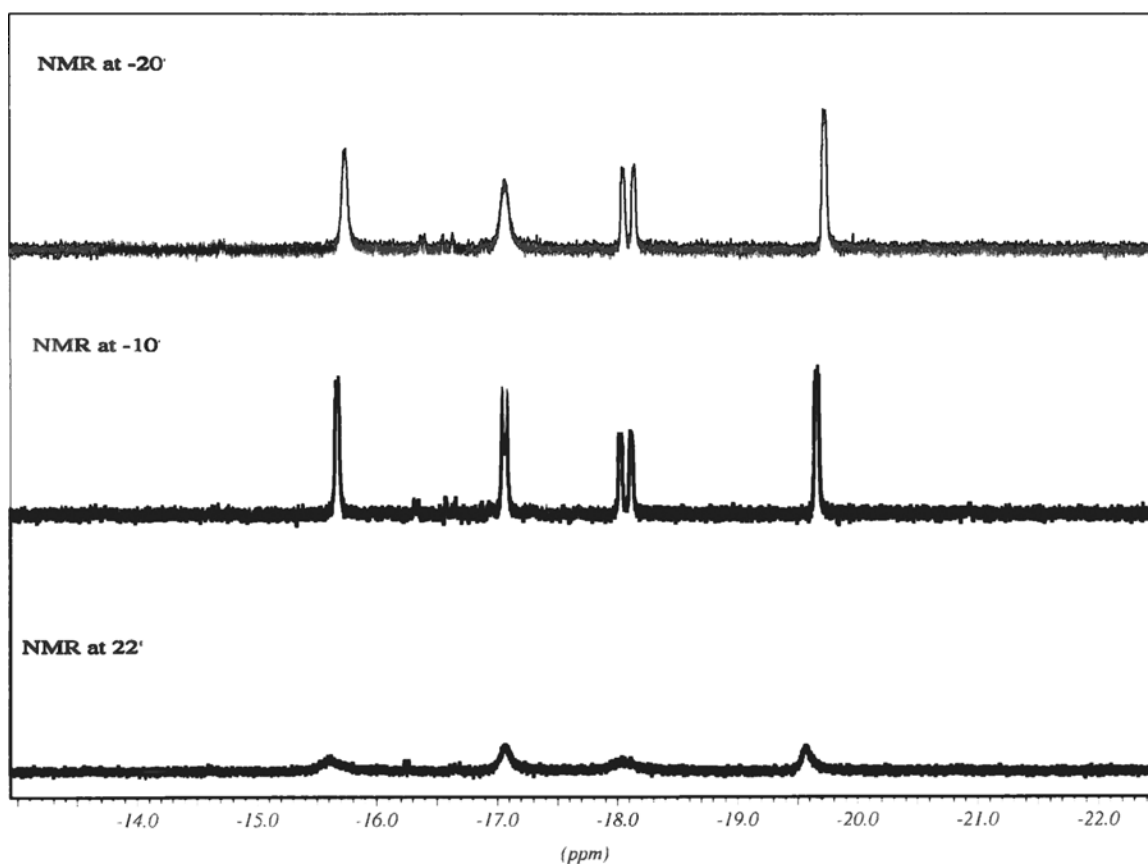
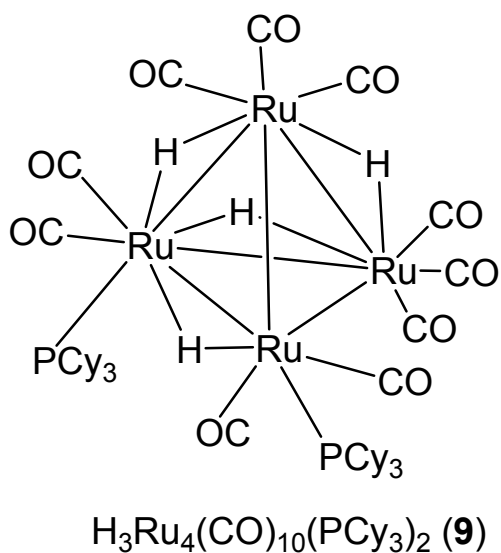


Fig. 15. Spectres RMN ^1H de $\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ à 22, -10 et -20°C

Les signaux des ligands hydrures sont larges et peu intenses à 22°C, nous avons donc réalisé des études de RMN ^1H à basse température pour essayer d'observer les

différents couplages. Nous avons enregistré des spectres à 22°, 0°, -10° et -20°C (Fig. 15). La meilleure résolution est obtenue à -10°C, les spectres à une température plus basse n'améliorent pas la résolution. Les signaux sont ainsi dédoublés et nous pouvons en conséquence voir les couplages ^1H - ^{31}P : -15.67 ($^2J_{\text{HP}} = 9.05$ Hz), -17,07 ($^2J_{\text{HP}} = 12.62$ Hz), -18.07 ($J_{\text{HP}} = 31.68$ Hz), -19.66 ($^2J_{\text{HP}} = 6.20$ Hz). La différence des couplages s'explique par le fait que les quatre ligands hydrures sont différents et indépendants. Le signal à -18.07 est attribué à l'hydrure H(1) entre les atomes Ru(4)-Ru(1) (voir Fig. 16, dans la section 3.3.2) à cause du couplage le plus important. Les autres trois ligands hydrures H(2), H(3) et H(4) qui se trouvent à la base du tétraèdre présentent des couplages plus faibles, ses constantes de couplage correspondent bien aux valeurs 2J cités pour le composé analogue $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}[\text{P}(\text{OMe}_3)_3]_2$ publié par Kaesz *et col.*[32]. Le signal qui reste à -18.07 est donc attribué à l'hydrure H(1) situé entre les atomes Ru(4)-Ru(1) (voir Fig. 16, dans la section 3.3.2) qui présente le couplage le plus important.

ν_{CO} [cm^{-1}] ^a	δ (^1H) [ppm] ^b	δ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) [ppm] ^b	ESI-MS (m/z)
2069w, 2062w, 2040s,	1.25-2.1 (m),		
2022vs, 2003w, 1993s,	-15.7s, -17.1s,	57.31s, 53.17s	1248.0 [M^+]
1982m, 1971w, 1966w	-18.0s, -19.6s		

^a dans le cyclohexane ; ^b dans CDCl_3 , 22°C.

Tableau 17. Données spectroscopiques de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$

3.3.2 Caractérisation radiocristallographique de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$

La structure de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ a été déterminée par l'étude de diffraction de rayons-X d'un monocristal rouge obtenu par recristallisation à température ambiante dans un mélange méthanol / CH_2Cl_2 (3 : 7). La structure de **9** est présentée dans Figure 16. Les

principales distances de liaison, les angles de liaison ainsi que les angles de torsion sont présentés dans Tableau 18.

Le complexe **9** présente un squelette métallique formé par quatre atomes de ruthénium dans une disposition tétraédrique. Les distances Ru-Ru [Ru(1)-Ru(2) 3.0484(12), Ru(1)-Ru(3) 3.0267(7), Ru(1)-Ru(4) 3.0031(9), Ru(2)-Ru(3) 2.9600(7) Å] ainsi que les angles Ru-Ru correspondent bien avec cette structure. La molécule présente deux ligands phosphine coordonnés sur les atomes de ruthénium Ru(1) et Ru (2), étant les distances Ru(1)-P(1) de 2.3894(12) Å et de Ru(1)-P(1) 2.3824(11) Å. Les ligands carbonyles sont tous terminaux et les distances Ru-CO sont en accord avec les distances décrites pour le cluster analogue contenant deux ligands triphénylphosphine $H_4Ru_4(CO)_{10}(PPh_3)_2$ [33].

Les quatre ligands hydrure ont été localisés dans la carte de densité électronique : ils pontent les liaisons Ru(1)-Ru(2), Ru(1)-Ru(3), Ru(1)-Ru(4) et Ru(2)-Ru(3), étant les distances de Ru(1)-H(1) 1.7783, Ru(1)-H(2) 1.7988, Ru(1)-H(4) 1.7228, Ru(2)-H(3) 1.8110, Ru(2)-H(4) 1.7271, Ru(3)-H(2) 1.7063, Ru(3)-H(3) 1.7670, Ru(4)-H(1) 1.8006 Å. Cette distribution des ligands hydrures diffère de celle trouvée par Bau *et col.* dans $H_4Ru_4(CO)_{10}(PPh_3)_2$ [33] où aucun atome de ruthénium n'est coordonné à trois ligands hydrures. Cependant cette disposition est identique à celle observée pour le dérivé contenant le ligand dppm : $H_4Ru_4(CO)_{10}(dppm)$ [34], où trois ligands hydrures sont coordonnés sur un seul centre métallique. (Bruce *et col.*)

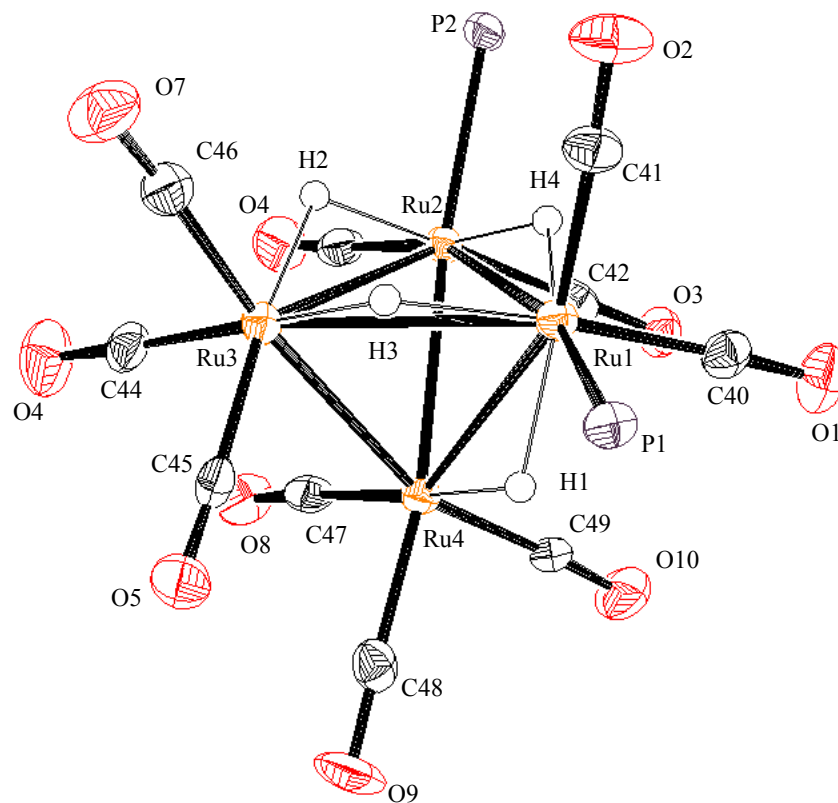


Fig. 16. Représentation ORTEP de **9**, ellipsoïdes à 50%, les substituants cyclohexyles ont été omis pour clarté.

<i>Distances de liaison</i>		<i>Angles de liaison (cont.)</i>	
Ru(1) - Ru(2)	3.0484(12)	Ru(4) - Ru(2) - Ru(1)	61.642(11)
Ru(1) - Ru(3)	3.0267(7)	Ru(3) - Ru(2) - Ru(1)	60.475(14)
Ru(1) - Ru(4)	3.0031(9)	P(1) - Ru(1) - Ru(3)	109.62(3)
Ru(2) - Ru(3)	2.9600(7)	P(1) - Ru(1) - Ru(4)	113.69(3)
Ru(2) - Ru(4)	2.7977(6)	P(2) - Ru(2) - Ru(3)	118.85(3)
Ru(3) - Ru(4)	2.7824(8)	P(2) - Ru(2) - Ru(1)	107.43(3)
Ru(1) - P(1)	2.3894(12)		
Ru(2) - P(2)	2.3824(11)		
		<i>Angles de torsion</i>	
Ru(1) - H(1)	1.7783	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - P(2)	143.60(13)
Ru(1) - H(2)	1.7988	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(4)	-37.12(4)
Ru(1) - H(4)	1.7228	P(1) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	29.91(3)
Ru(2) - H(3)	1.8110	Ru(4) - Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	66.93(6)
Ru(2) - H(4)	1.7271	P(2) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(4)	-167.92(13)
Ru(3) - H(2)	1.7063	P(2) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	-94.65(12)
Ru(3) - H(3)	1.7670	Ru(4) - Ru(2) - Ru(3) - Ru(1)	73.27(16)
Ru(4) - H(1)	1.8006	Ru(2) - Ru(3) - Ru(4) - Ru(1)	71.76(11)
<i>Angles de liaison</i>			
Ru(4) - Ru(1) - Ru(3)	54.96(3)		
Ru(3) - Ru(1) - Ru(2)	58.316(16)		
Ru(4) - Ru(1) - Ru(2)	55.07(2)		

Tableau 18. Principales distances de liaison (Å), angles de liaison (°) et angles de torsion (°) de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$

3.4 Autres voies de synthèse de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$

Dans le cadre de ce chapitre sur la réactivité du cluster insaturé $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$, vu le succès de la réaction avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, nous avons étudié aussi la réaction avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Nous avons utilisé les mêmes conditions que pour la réaction avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (thf, 90°C, 30 min). Le seul produit que nous avons pu isoler de cette réaction a été le cluster tétranucléaire $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**) et avec un faible rendement (4%).

Nous avons également testé la réactivité de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**) envers l'hydrogène. A nouveau le seul produit que nous avons pu isoler était le cluster tétranucléaire **9**, et aussi avec de faibles rendements (5%).

3.5 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré que le cluster déficitaire en électrons $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ est réactif envers d'autres molécules tel que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et H_2 . Nous avons réussi à isoler et à caractériser plusieurs nouveaux composés : $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**), $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)_3$ (**8**) et $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**). Parmi ces nouveaux complexes, le complexe **7** est le premier complexe dinucléaire à présenter une géométrie bipyramide trigonale et une liaison Ru=Ru non pontée.

Références chapitre 3

- 1 E. Rosenberg, M. J. Abedin, D. Rokhsana, D. Osella, L. Milone, C. Nervi, J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300-302, 769.
- 2 S. A. MacLaughlin, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 87
- 3 N. G. Connelly, N. J. Forrow, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1985**, 16.
- 4 a) D. J. Bierdeman, J. B. Keister, D. A. Jelski, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 633, 51 ; b) W. G. Feighery, H. Yao, A. F. Hollenkamp, A. D. Allencloot, J. B. Keister, *Organometallics* **1998**, 17, 872 ; c) M. R. Churchill, C. H. Lake, W. G. Feighery, J. B. Keister, *Organometallics.*, **1991**, 10, 2384.
- 5 N. E. Leadbeater, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 543, 251.
- 6 S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J.-J. Bonnet, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4110.
- 7 N. Nagashima, T. Fukahori, K. Aoki, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10430.
- 8 G. Süss-Fink, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3081.
- 9 A. Inagani, T. Takemori, M. Tanaka, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 404.
- 10 a) F. Van Gastel, S. A. MacLaughlin, M. Lynch, A. J. Carty, E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 326, C65 ; b) S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics.*, **1984**, 35, 392.
- 11 a) S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 87 ; b) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 310, 225.
- 12 a) G. Süss-Fink, I. Godefroy, V. Ferrand, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 515 ; b) I. Godefroy, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 247.
- 13 R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics*, **2001**, 20, 4772.
- 14 a) H.-C. Böttcher, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 469, 163 ; b) H.-C. Böttcher, H. Thönnesen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520, 15.

- 15 K. Matsubara, A. Inagaki, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7421.
- 16 a) H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10779 ; b) T. Takemori, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4346.
- 17 K. Matsubara, R. Okamura, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1108.
- 18 I. Godefroy, thèse doctorale, Université de Neuchâtel, **1999**.
- 19 P. Braunstein, J. Rosé, dans “*Metal Clusters in Chemistry*”, eds. P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Wiley, 1999, 616.
- 20 M. I. Bruce, J. G. Matison, B. K. Nicholson, P. H. Riegger, M. L. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, **247**, 321.
- 21 F. A. Cotton, R. A. Walton, dans “*Multiple Bonds Between Metal Atoms*”, 2d ed., Wiley, Cambridge, 1992.
- 22 M. McCann, dans “*Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*”, eds. R. D. Adams, F. A. Cotton, Wiley, 1998, 145.
- 23 H. Omori, H. Suzuki, T. Takinago, Y. Moro-oka, *Organometallics*. 1992, **11**, 989.
- 24 H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiller, C. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 2001, **628**, 144.
- 25 a) P. N. Swepston, J. A. Voers, C. E. Barnes, J. P. Collman, *Am. Cryst. Assoc. Ser.* **2**, **1983**, *11*, 32 ; b) J. P. Collman, C. E. Barnes, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3500 ; c) J. Heschbrouk, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, *J. Organomet. Chem.* 2000, **596**, 77 ; J. P. Collman, S. T. Harford, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4152.
- 26 B. Chaudret, J. Devillers, R. Poilblanc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 641.
- 27 M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Koyasu, T. Kodam, Y. Uchida, *Organometallics.*, **1983**, *2*, 2569.
- 28 L. J. Farrugia, *Acta Cryst. C*, **1988**, *44*, 219.
- 29 J. Pursiainen, T. A Pakkanen., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *309*, 187.

- 30 a) H. J. Kakkonen, M. Ahlgrèn, J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 507, 147 ; b) H. J. Kakkonen, M. Ahlgrèn, J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 203.
- 31 a) M. I. Bruce, M. L. Willians, *Inorg. Synth* , **1989**, 26, 262, b) J. W. S. Jamieson, J. V. Kingston, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1966**, 569.
- 32 S. A. R. Knox, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 75, 4594.
- 33 a) R. D. Wilson, S. M. Wu, R. A. Love, R. Bau, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1271 ; b) K. Sasvari, P. Main, F. H. Cano, M. Martinez-Ripolli, p. Frediani, *Acta Crystallog B*, **1979**, 35, 87.
- 34 M. I. Bruce, E. Horn, O. S. Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 316, 187.

élevée. Ce sont ces raisons qui ont attirés l'attention de chercheurs sur les catalyseurs à base de ruthénium.

Les dérivés de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ contenant des ligands hétérocycliques azotés tel que la bipyridine (bipy), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{bipy})$, se sont également montrés actifs pour l'hydroformylation des oléfines terminales. Pakkanen *et col.* ont décrit l'utilisation de ce complexe principalement sur des supports inorganiques [15]. Ils l'ont testé également comme catalyseur homogène, mais l'espèce active semble être de nature hétérogène (supposé un polymère de formule $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bipy})]_n$) [16, 17].

Mitsudo *et col.* ont utilisé le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / 1,10-phenanthroline (phen) dans l'hydroformylation de diverses oléfines. Ils ont obtenu des aldéhydes avec de hauts rendements en utilisant différents solvants aminés. Ils ont observé sur des spectres infrarouge réalisés *in situ*, la formation de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, mais également la formation d'autres espèces supposées de complexes trinuécléaires de 1,10-phénanthroline. Les auteurs n'ont pas spécifié si la nature de ce composé est homogène ou hétérogène dans le milieu réactionnel, certainement en raison des faibles quantités de catalyseur utilisées* [18].

Wilkinson *et col.* ont été les premiers à mettre en évidence le potentiel catalytique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et de ses dérivés phosphorés [19]. Ils ont observé que l'addition de ligands phosphorés change drastiquement la réactivité et la sélectivité de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Les ligands alkylphosphine diminuent le taux de conversion vers l'aldéhyde, tandis que des ligands phosphorés plus basiques (arylphosphines et phosphites) l'augmentent. Les auteurs ont réussi à isoler plusieurs espèces polynucléaires, parmi lesquelles les complexes majoritaires de formule $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8\text{L}_4$ [avec $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh}_3), \text{P}(\text{O}-2\text{-naphtyle})$].

Schultz *et col.* ont travaillé sur l'activité catalytique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ généré directement sous pression de CO à partir d'oxydes de ruthénium. Aucune présence de $\text{Ru}(\text{CO})_5$ n'a été détectée, mais l'analyse des espèces formées montre la présence de $\text{H}_4\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et $\text{H}_4\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ [20].

* Ce point n'as pas été clarifié par les auteurs, mais par des réactions faites dans notre groupe impliquant ce système-là, nous avons pu constater la présence dans le milieu réactionnel d'un polymère de type $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{phen})]_n$. Nous évoquons donc la possibilité que la réaction ait lieu par un processus hétérogène plutôt qu'homogène.

Jenner a montré que le système binaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{PCy}_3$ est actif en hydroformylation d'oléfines en utilisant la dégradation du formate de méthyle en solution aqueuse pour générer *in situ* le monoxyde de carbone et l'hydrogène nécessaire à la réaction catalytique (Schéma 9) [21]. Il a également montré que la réaction implique le cluster anionique $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$. Ce cluster avait déjà été identifié par Ford *et col.* comme catalyseur de la réaction "water-gas-shift" [22].

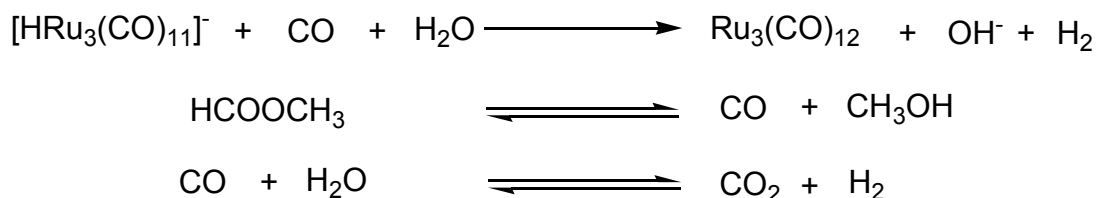


Schéma 9. Réactions de formation de gaz de synthèse

Les clusters contenant des ligands diphosphine, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ et $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\text{dppe})_2$, ont été testés comme catalyseurs homogènes pour l'hydroformylation par Fontal *et col.* [7]. Les deux composés sont stables dans le milieu réactionnel et la non-présence d'espèces métalliques consécutive de la dégradation du cluster a été prouvée. Le dérivé contenant un seul le ligand dppe se montre légèrement plus actif que le composé avec deux ligands diphosphine. Par contre, la sélectivité envers les aldéhydes augmente avec le nombre de ligands phosphorés présents dans le cluster. Les auteurs proposent que l'encombrement stérique des ligands soit la cause de cette augmentation de la sélectivité.

Cooper a déposé un brevet pour l'utilisation de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ comme catalyseur homogène pour la synthèse de cétones en utilisant les conditions d'hydroformylation d'oléfines. En effet, il utilise un système contenant de l'éthylène, du CO et de l'hydrogène ainsi que l'acide acétique comme solvant, pour ainsi obtenir comme produit principal l'acétone ; l'acétaldéhyde que est obtenu seulement comme produit secondaire [23].

L'utilisation de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en combinaison avec d'autres métaux dans l'hydroformylation a été illustrée par Hidai *et col.* [24]. Ils ont étudié le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Co}_2(\text{CO})_8$ qui s'est montré plus actif dans l'hydroformylation de norbornène et de cyclohexène que le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Ils ont également

constaté que plus la concentration de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ augmente, plus l'activité catalytique augmente. Le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est aussi un bon co-catalyseur de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ dans l'hydroformylation d'oléfines internes dans des conditions douces mais demande un grand excès de phosphine ($\text{P/Rh} = 200/1$) [25].

Süss-Fink *et col.* ont montré que le cluster trinuécléaire anionique $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ est un complexe actif dans la réaction d'hydroformylation. Ils ont proposé un cycle catalytique selon lequel la réaction a lieu sans fragmentation du cœur métallique (Schéma 10) [26].

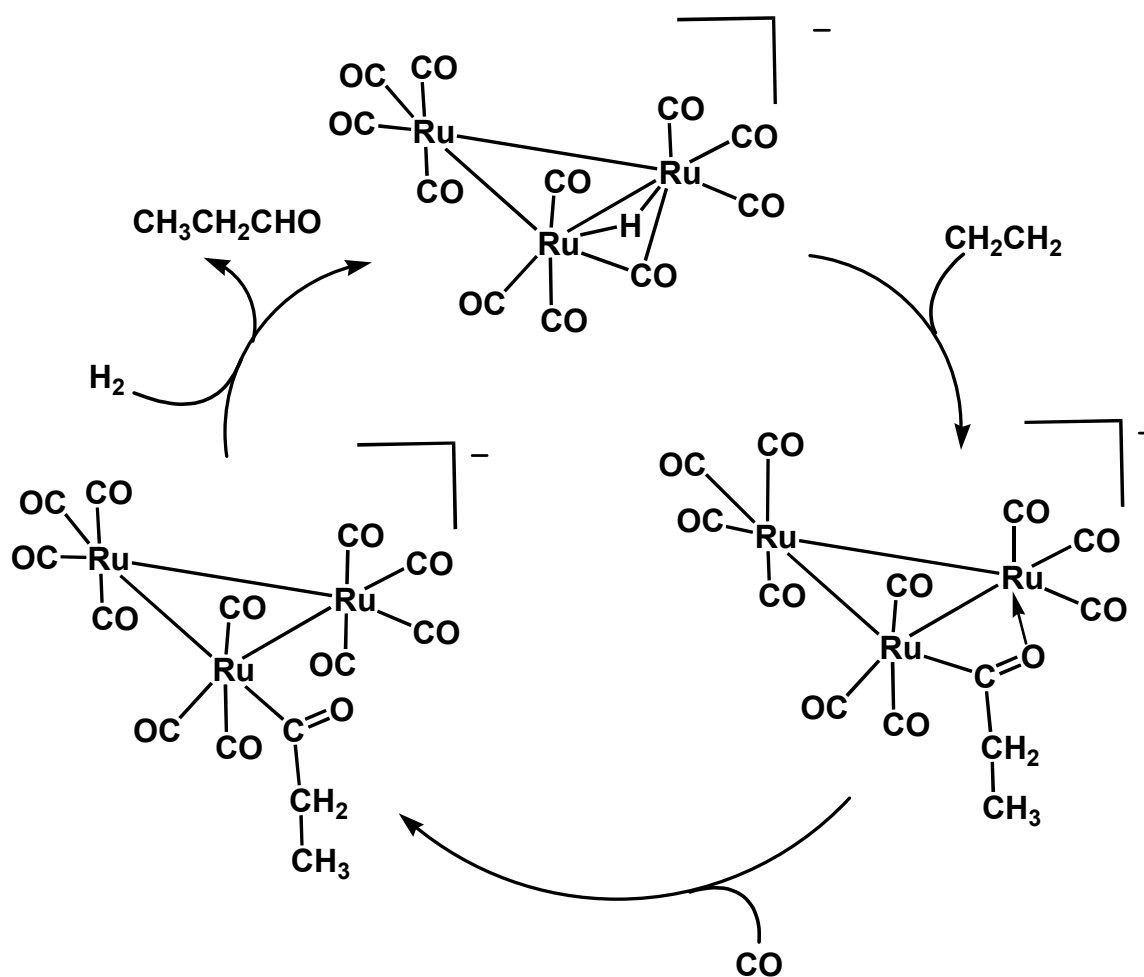


Schéma 10. Cycle catalytique proposé pour le cluster anionique $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ dans l'hydroformylation de l'éthylène

Süss-Fink *et col.* ont aussi étudié l'activité catalytique des dérivés contenant des ligands phosphines : L'addition de PPh_3 fait décroître l'activité catalytique ; ceci est décrit par les auteurs comme la conséquence de la formation d'espèces inactives en

hydroformylation, tel que le composé *ortho*-métalé $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)$. Au contraire, le ligand HPPh_2 augmente la réactivité, car il est à l'origine de complexes plus actifs en catalyse, tel que le $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2$ [27].

La régiosélectivité de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ en hydroformylation du propylène a aussi été étudiée : Ce catalyseur est hautement sélectif envers le *n*-butyraldéhyde, c'est-à-dire l'aldéhyde linéaire qui possède un grand intérêt industriel. Ce catalyseur a trouvé un tel intérêt qu'il a été breveté par R. M. Hanes de la *National Distillers and Chemical Corporation* (N.Y. - USA) [28].

Tanaka *et col.* ont comparé $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en tant que catalyseurs d'hydroformylation pour le 1-pentène et le styrène dans des conditions de haute pression (300 atm). Ils ont trouvé que $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ est plus sélectif que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour la formation de l'aldéhyde linéaire ; le cluster anionique est en général aussi plus actif que le cluster neutre [29]. Par analyse infrarouge on peut montrer que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est stable jusqu'à 100°C ; au-delà, il se transforme en $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ sous les conditions d'hydroformylation. Avec les deux catalyseurs on observe aussi des produits secondaires dû à l'isomérisation du 1-pentène en 2-pentène ou bien dû à l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène [29].

Des études mécanistiques ont abordé la question fondamentale, si le processus catalytique catalysé par un cluster se déroule en impliquant des complexes mononucléaires obtenus par fragmentation du cluster, ou s'il est vraiment catalysé par des clusters intacts. Même si cette controverse persiste encore, Dyson *et col.* ont pu mettre en évidence, en utilisant du para-dihydrogène, une catalyse par clusters intacts, l'hydrogénation d'oléfines catalysée par $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ [30]. Laine a formulé des critères pour distinguer des réactions catalytiques impliquant de clusters intacts en milieu homogène de celles impliquant des colloïdes ou nanoparticules formés par dégradation de clusters [31].

Sasaki *et col.* ont remarqué que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ catalyse l'hydroformylation de cyclohexène en utilisant CO_2 comme source de carbone au lieu de CO (Schéma 11) [32]. La réaction a aussi besoin de sels tel que LiCl. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ évolue au cours de la réaction pour donner le cluster tétranucléaire $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$, si bien que les auteurs supposent des

complexes anioniques tri- et tétranucléaires, $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ et $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$, comme les espèces actives dans la catalyse. La réaction ne s'arrête pas à de l'aldéhyde mais continue jusqu'à l'alcool correspondant.

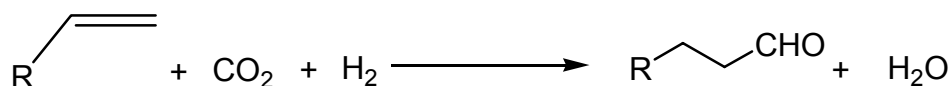


Schéma 11. Hydroformylation d'oléfines en utilisant CO_2 comme source de carbone

L'hydroformylation de fluoroalcènes avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a été examinée par Ojima *et col.* La présence des atomes de fluor sur les alcènes (avec un effet de retro-donation très important) change complètement la régiosélectivité de la réaction donnant majoritairement l'*iso*-aldéhyde [33].

Des clusters carbonylés dinucléaires ou tétranucléaires ont aussi été étudiés en hydroformylation. Piacenti *et col.* puis Fredianni *et col.* ont étudié l'activité catalytique de quelques complexes carbonyle-carboxylate, entre autre les clusters di- et tétranucléaires : $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{MeCOO})_2(\text{PR}_3)_2$ et $\text{Ru}_4(\text{CO})_4(\text{MeCOO})_4(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$), [34]. Le complexe dinucléaire donne, sous les conditions catalytiques, lieu à des complexes mononucléaires qui sont considérés comme les espèces actives $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]$, $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$; par contre, le cluster tétranucléaire reste intact mais montre seulement une faible activité catalytique. D'autres composés dinucléaires de formule général $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})_2\text{L}_2$ [$\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}, \text{CMe}_3, \text{CF}_3$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{PPh}_2\text{Et}$] ont également été testés de façon satisfaisante en hydroformylation d'oléfines par divers auteurs [35].

Le cluster tétranucléaire $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ est aussi actif pour l'hydroformylation, de même que l'anion $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$, mais ils se sont montrés moins actifs que les composés trinucéaires $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [36]. Piacenti *et col.* ont étudié le comportement catalytique de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{diop})_2$ [diop = 2,3-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)-butane] dans l'hydroformylation de propylène. Ils ont trouvé que les taux de conversion en butanal sont plus faibles qu'avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, mais la régiosélectivité en faveur du *n*-butanal est plus grande [37].

Les clusters anioniques tétranucléaires se sont montrés les plus sélectifs. Le complexe $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ qui présente un taux de conversion modeste (27 % pour le 1-pentène en hexanal) a par contre une sélectivité de 97.5% en faveur du *n*-hexanal. Ce composé a été étudié en même temps que d'autres clusters anioniques tel que $[\text{HRu}_4(\text{CO})_{13}]^-$ et $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ par Chang *et col.* [38]. La sélectivité de tous ces clusters est très élevée mais diminue avec le temps réactionnel.

Au cours de ces dernières années, plusieurs groupes de recherche, notamment dans l'industrie, cherchent des méthodes qui pourraient résoudre les principaux inconvénients de la catalyse homogène, c'est-à-dire la séparation des produits formés du milieu réactionnel et la récupération du catalyseur. Ces projets visent également des systèmes réactionnels moins polluants, comme des solvants "verts" tel que l'eau. Pour atteindre ce but, deux méthodes se sont dessinées : D'abord, la catalyse biphasique qui permet une séparation facile du catalyseur des produits réactionnels par décantation (le catalyseur reste dans une des phases, et les produits dans l'autre phase) [39]. Puis, l'utilisation de fluides supercritiques (principalement le dioxyde de carbone supercritique) comme milieu réactionnel qui permet par simple décompression du réacteur, la récupération des produits et le catalyseur sans solvant [40].

En ce qui concerne l'hydroformylation d'oléfines dans des conditions biphasiques, le procédé Ruhrchemie / Rhône Poulenc est déjà opérationnel à l'échelle industrielle pour le propylène [41] et le butylène [42], grâce aux catalyseurs hydrosolubles à base de rhodium. Récemment, Gao *et col.* ont publié l'utilisation du cluster trinuécléaire de ruthénium contenant le ligand phosphine hydrosoluble sodium diphenylphosphino-benzene-*m*-sulfonate (tppms) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{tppms})_3$, comme un précurseur catalytique pour l'hydroformylation d'oléfines dans un milieu biphasique [43]. Jusqu'ici c'est la seule étude qui fait intervenir des clusters hydrosolubles comme catalyseurs d'hydroformylation ; les résultats montrent un TON maximal de 490 pour l'hydroformylation du propylène avec une sélectivité de 89.5% envers le 1-butanol. Il y a donc une recherche de nouveaux complexes solubles dans des solvants "verts" ; mentionnons par exemple le complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-P}_5\text{Ph}_5)$, contenant le ligand pentaphénylcyclopentaphosphane qui est également hydrosoluble [44], ou nos complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**) qui sont solubles dans les solvants perfluorés [45].

L'autre stratégie pour séparer les produits du milieu réactionnel (c'est-à-dire l'utilisation de fluides supercritiques) n'avait pas encore été essayée avec les clusters de métaux de transition comme catalyseurs homogènes à l'exception du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, qui se dégrade en complexes mononucléaires, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, dans les conditions réactionnelles [46].

En résumé, en vue des différents exemples cités, nous pouvons baser notre travail sur les points suivants :

- Avec des clusters de ruthénium comme catalyseurs, l'hydroformylation d'oléfines n'est pas restreinte aux solvants organiques ; il serait intéressant d'étudier cette réaction avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans un solvant "vert" comme le CO_2 supercritique [47].
- Il serait intéressant d'étudier le potentiel catalytique des complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**) comme catalyseurs d'hydroformylation dans des solvants organiques classiques.
- Il serait intéressant d'étudier la réactivité catalytique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en présence d'un co-catalyseur comme l'anion bispyrazolylborohydrure (Kbp) ; cet anion pourrait transformer le cluster neutre en cluster anionique qui est peut-être plus actif pour l'hydroformylation d'oléfines.

4.2. Hydroformylation d'éthylène catalysée par $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans le CO_2 supercritique

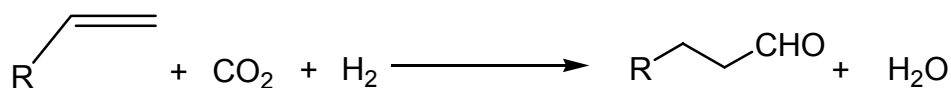
En se basant sur les travaux pionniers de Rathke *et col.* [40], les fluides supercritiques sont devenus une alternative aux solvants organiques classiques. Parmi les fluides supercritiques, le CO_2 supercritique (scCO_2) est particulièrement intéressant, car il est non-toxique, bon marché et non-inflammable ; d'un autre point de vue, dans la plupart des réactions il est inerte envers les réactifs et/ou les produits. Les conditions d'utilisation ne présentent pas de problèmes techniques spéciaux (point critique pour le CO_2 : $T_c = 31.3^\circ\text{C}$; $P_c = 72.9 \text{ atm}$; $d_c = 0.466 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [48].

Les gaz de synthèse (CO et H₂) utilisés pour l'hydroformylation, soit bien solubles dans scCO₂ ; par exemple, l'hydrogène présente une solubilité de 0.01% à 17°C et 1 atm dans l'hexane, pendant que l'hydrogène à la même température est complètement miscibles dans le CO₂ à 209 atm [49]. Par conséquent, si nous pouvions avoir de plus hautes concentrations de gaz de synthèse dans le milieu réactionnel, nous pourrions avoir un effet sur les équilibres de réaction et donc sur la réactivité et la sélectivité. De plus, les conditions physiques de densité, de viscosité, de polarité, de diffusion et de solvation peuvent être facilement modifiées par simples changements de pression et/ou de température.

Nous avons étudié le cluster Ru₃(CO)₁₂ en scCO₂ en collaboration avec le Professeur Can Erkey de l'Université de Connecticut (Etats-Unis d'Amérique). Nous avons vérifié préalablement la solubilité de Ru₃(CO)₁₂ dans scCO₂, pour cela nous avons utilisé la technique décrite par Sherman *et col.* [50] ; cette technique consiste à introduire un pilulier contenant une grande quantité de la substance à mesurer (avec une masse précise connue) et un petit barreau magnétique. Le pilulier est fermé avec un filtre perméable et le réacteur est chargé avec le CO₂. Nous portons le système aux conditions supercritiques, avec une agitation constante, et nous laissons le système se stabiliser pendant 24h pour nous assurer que l'équilibre de solubilité est total. Après nous dégazons simplement le CO₂ et nous récupérons le pilulier, lequel nous donne par différence la masse de substance soluble dans le volume de CO₂ du réacteur.

Pour la plupart des complexes carbonylés utilisés comme catalyseurs d'hydroformylation la solubilité dans scCO₂ n'est pas connue. Seulement pour Co₂(CO)₈, la solubilité dans scCO₂ a été déterminé par Rathke comme $42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (80°C ; $d = 0.5 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$). Pour Ru₃(CO)₁₂, nous avons trouvé la solubilité de $4.06 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à 50°C et 273 atm ($d = 0.855 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$) dans scCO₂. Cette solubilité est assez surprenante, car la solubilité d'une molécule dans ce milieu décroît généralement avec la masse molaire. Il est connu, que plus la masse molaire d'un complexe augmente, moins le produit est soluble dans scCO₂. Certains ligands comme les groupes perfluoroalkyles ou les polysiloxanes augmentant la solubilité du complexe métallique dans scCO₂. C'est pourquoi nous pouvons considérer le ligand CO comme groupe "CO₂-phile".

Noyori *et col.* ont étudié l'hydrogénation de CO₂ pour obtenir de l'acide formique sous conditions supercritiques. Cette étude a été centrée sur des complexes mononucléaires de ruthénium, mais ils ont également fait un test avec le cluster Ru₃(CO)₁₂, lequel a montré une faible activité catalytique dans scCO₂, mais cette activité est plus importante que dans les solvants organiques classiques [51].



Nous avons fait réagir l'éthylène avec CO et H₂ (14.6 : 14.6 : 14.6 atm) dans scCO₂ avec Ru₃(CO)₁₂ comme catalyseur dans un intervalle de pression entre 47.6 et 81.65 atm et des températures comprises entre 70° et 125°C. Nous avons étudié la variation de la réactivité (TON = turnover number = moles produit / mol catalyseur) en fonction du temps, pour deux températures différentes : 105° et 115°C (Fig. 17).

La réaction présente une longue période d'induction, comprise entre les 10 et 12h, après quoi le TON augmente exponentiellement, la forme des deux courbes étant similaire. Une augmentation de la température de réaction, implique une formation plus rapide des espèces catalytiques actives.

L'effet de la température sur le nombre de cycles catalytiques (TON) est présenté dans la Fig. 18. Le catalyseur se montre inactif à des températures en dessous de 70°C et l'activité augmente de manière exponentielle en dessus de 70°C. A 125°C le catalyseur perd sa sélectivité et il y a formation de quantités considérables de *n*-propanol et d'autres produits qui n'ont pas été identifiés.

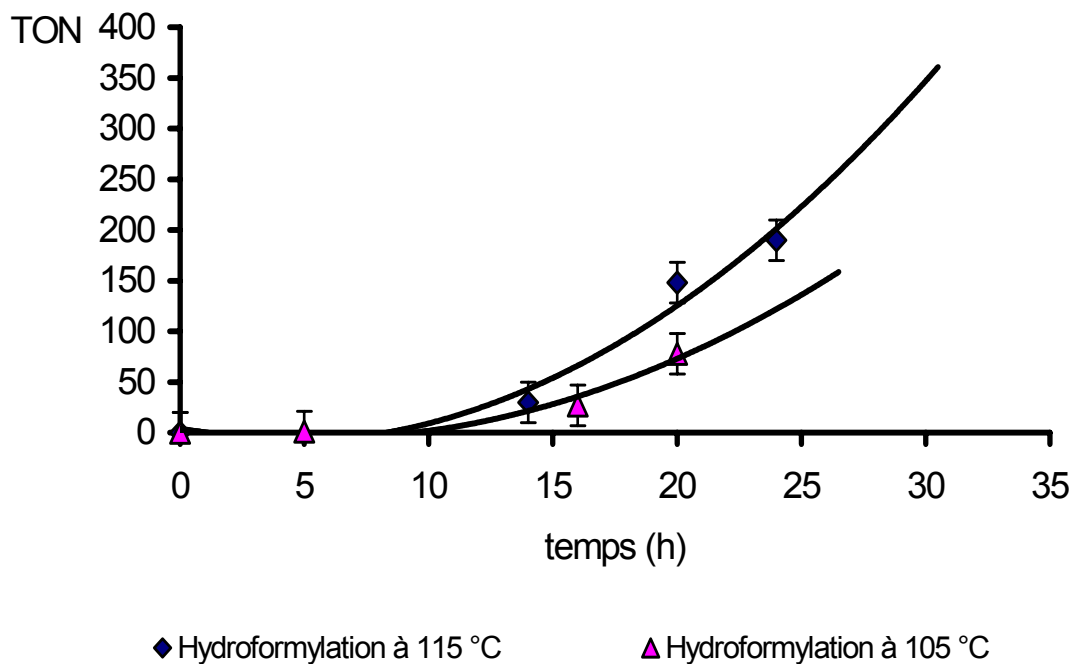


Fig. 17. Effet de la température et du temps pour la réaction d'hydroformylation de l'éthylène à 105° et à 115°C

Nous avons comparé l'activité catalytique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans scCO_2 avec la même réaction dans le diméthylformamide (dmf) [10 ml de dmf ; C_2H_4 : CO : H_2 (1 : 1 : 1 ; 10 atm), 80°C ; 24h ; TON = 157]. Nous observons que le catalyseur est légèrement plus actif dans scCO_2 [TON = 190, 115°C, 24h), mais qu'il a besoin d'une plus haute température de réaction. La principale différence que nous observons avec les solvants organiques demeure dans le fait qu'avec les solvants organiques il n'y a pas de période d'induction ; Braca *et col.* ont déterminé un TON de 250 après seulement 1.5h pour l'hydroformylation du propylène, catalysé par $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans le toluène à 150°C [14b].

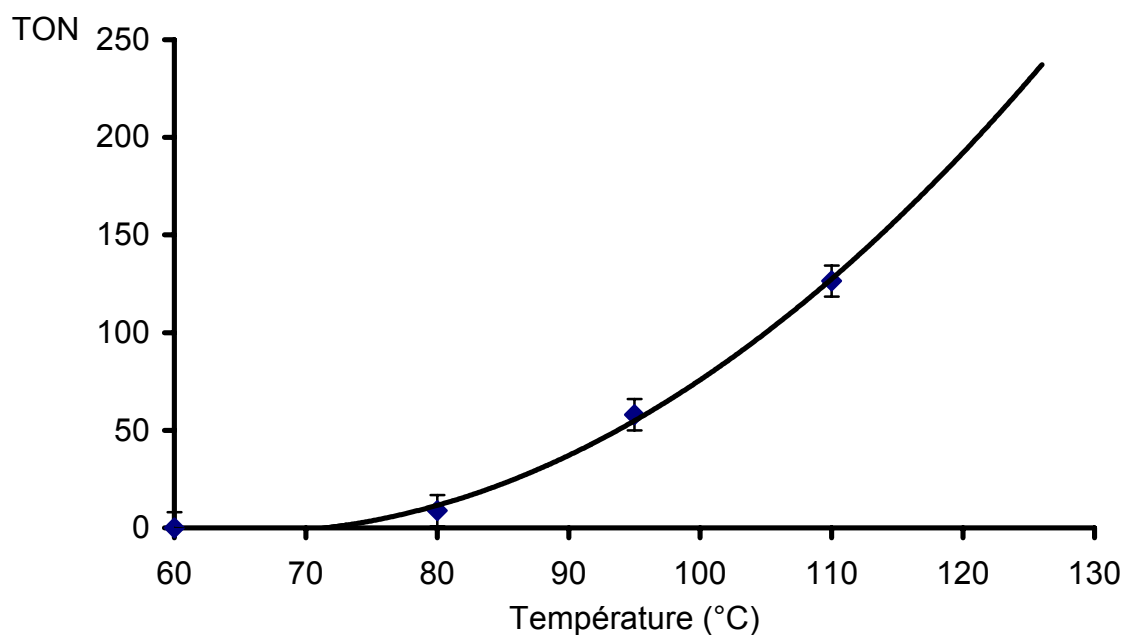


Fig. 18. Effet de la température pour l'hydroformylation de l'éthylène avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ comme catalyseur dans le scCO_2

Une étude infrarouge *in situ* de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans les conditions réactionnelles est limitée par les limites de température et pression de la sonde IR utilisée (75°C et 200 atm), ce qui est insuffisant pour l'hydroformylation de l'éthylène. C'est pourquoi nous avons étudié par cette technique le comportement de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans l'hydrogénation de 1-octène. Ce choix est fait sur la base d'une étude existante comprenant les complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ dans l'hydrogénation du 1-hexène [7b]; nous avons en conséquence une base pour comparer le comportement du catalyseur dans les solvants organiques et dans scCO_2 .

Nous avons donc étudié l'hydrogénation catalytique de 1-octène par $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (2 ml, 0.04 mmol de catalyseur, 10 atm H_2 , 245 atm CO_2 , 1h, 60°C). La réaction est quantitative et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est partiellement transformé en $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ [ν_{CO} (cm^{-1}): 2081 m, 2066 s, 2025 s, 2010 m; ^1H -RMN δ (CDCl_3 , ppm) : -17.04]. Ce comportement du catalyseur est également observé dans les solvants organiques [7b] mais, contrairement à la réaction "classique", l'isomérisation des oléfines demeure la réaction principale, mais la transformation du catalyseur reste la même. Le catalyseur $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est donc beaucoup plus actif et sélectif pour l'hydrogénation dans scCO_2 , tout en gardant le même comportement. Ces résultats nécessitent encore des études plus

approfondies car pendant la réaction il y a précipitation partielle du $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ et nous n'avons pas pu vérifier si la réaction a lieu par un processus catalytique homogène ou hétérogène. Nous avons essayé l'hydroformylation du 1-octène avec le catalyseur $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans scCO_2 et nous avons suivi la réaction par infrarouge. Nous avons pu constater que, dans des conditions douces, il reste intact (Fig. 19).

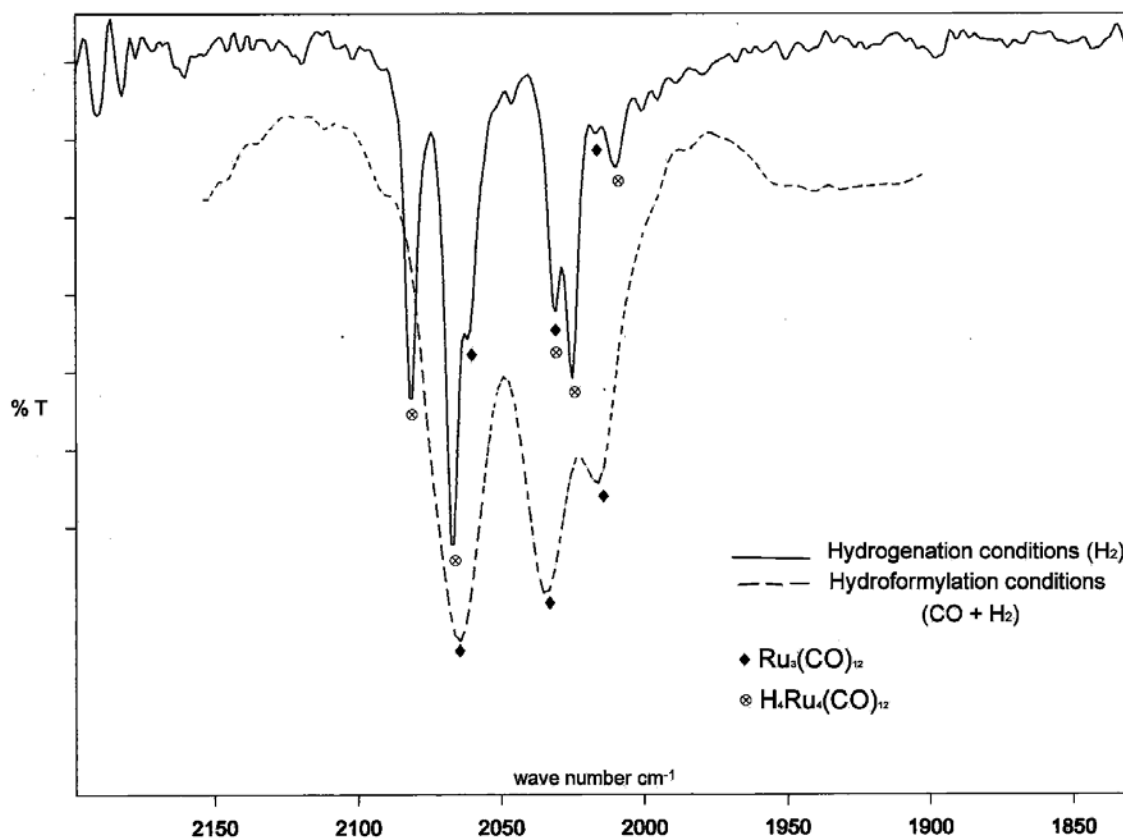


Fig. 19. Spectres FT-IR (région ν_{CO}) du milieu réactionnel supercritique après 24h de : réaction d'hydroformylation (CO / H_2) de 1-octène (ligne discontinue) et de la réaction d'hydrogénation (H_2) de 1-octène (ligne continue).

Même si la plupart du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est récupéré intact après 24h à 110°C , nous supposons que l'espèce active est une autre espèce, car nous observons un changement de couleur pendant la réaction (d'orange à verdâtre). Cependant, après exposition à l'air, le résidu redevient orange, et le spectre infrarouge nous confirme la présence de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. La réutilisation du résidu catalytique nous donne à nouveau une solution verdâtre sous conditions catalytiques dans scCO_2 . Nous obtenons un TON de 46 après 16h, il y a donc de nouveau une période d'induction.

Des composés contenant des ligands hydrure sont supposés être intermédiaires de la réaction d'hydroformylation d'oléfines [14c, 42]. Il a été prouvé par Süss-Fink *et col.* qu'une des espèces actives dans l'hydroformylation d'oléfines terminales est le cluster anionique $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ [26c]. Dans scCO_2 ce composé s'est montré insoluble –les tests de solubilité des différents sels (Na^+ , PPN^+ et Et_4N^+) ont été tous négatifs– et aucune trace n'a pu être détectée par spectroscopie RMN ^1H du résidu de réaction. Par contre, d'autres signaux très faibles sont détectés à $\delta = -8.7$ (s), -9.07 (s) ppm, mais ils disparaissent très rapidement. Ces signaux suggèrent que la réaction dans scCO_2 procède également via des intermédiaires hydrure.

L'effet de la concentration du catalyseur a aussi été également étudié. Les concentrations ont été variées entre 0.032 et 0.072 mmoles. Les résultats sont représentés dans la Fig. 20. Une relation proche de la linéarité a été observée, une relation de premier ordre de la concentration du catalyseur à la vitesse de réaction.

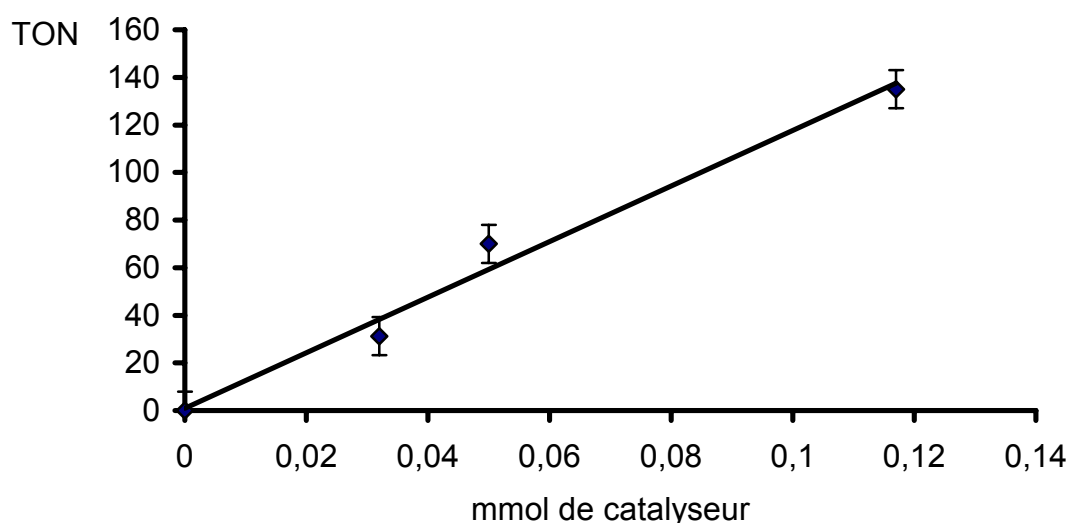


Fig. 20. Effet de la concentration du catalyseur sur la réactivité (TON) dans l'hydroformylation de l'éthylène dans scCO_2

Les études de la dépendance de la densité sur la réactivité catalytique d'un composé donné sont rares. Akgerman *et col.* ont trouvé cette dépendance dans la relation entre les aldéhydes n/i (linéaire / branché) pour l'hydroformylation du propylène avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

[52]. Par contre, Erkey *et col.* ont montré que la pression n'a aucun effet sur la réactivité de $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$ pour l'hydroformylation de 1-octène [53].

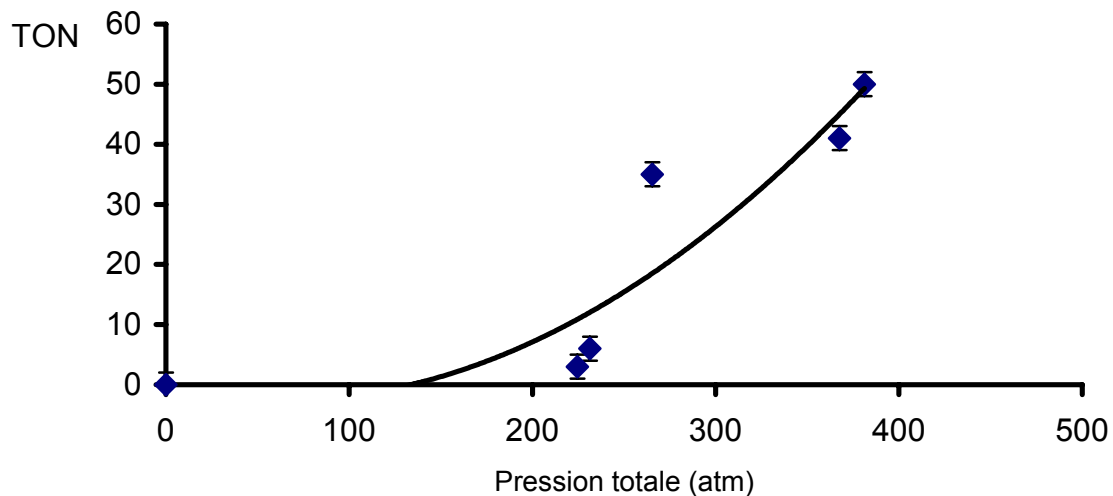


Fig. 21. Effet de la pression total sur la réactivité de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour la réaction d'hydroformylation de l'éthylène dans scCO_2

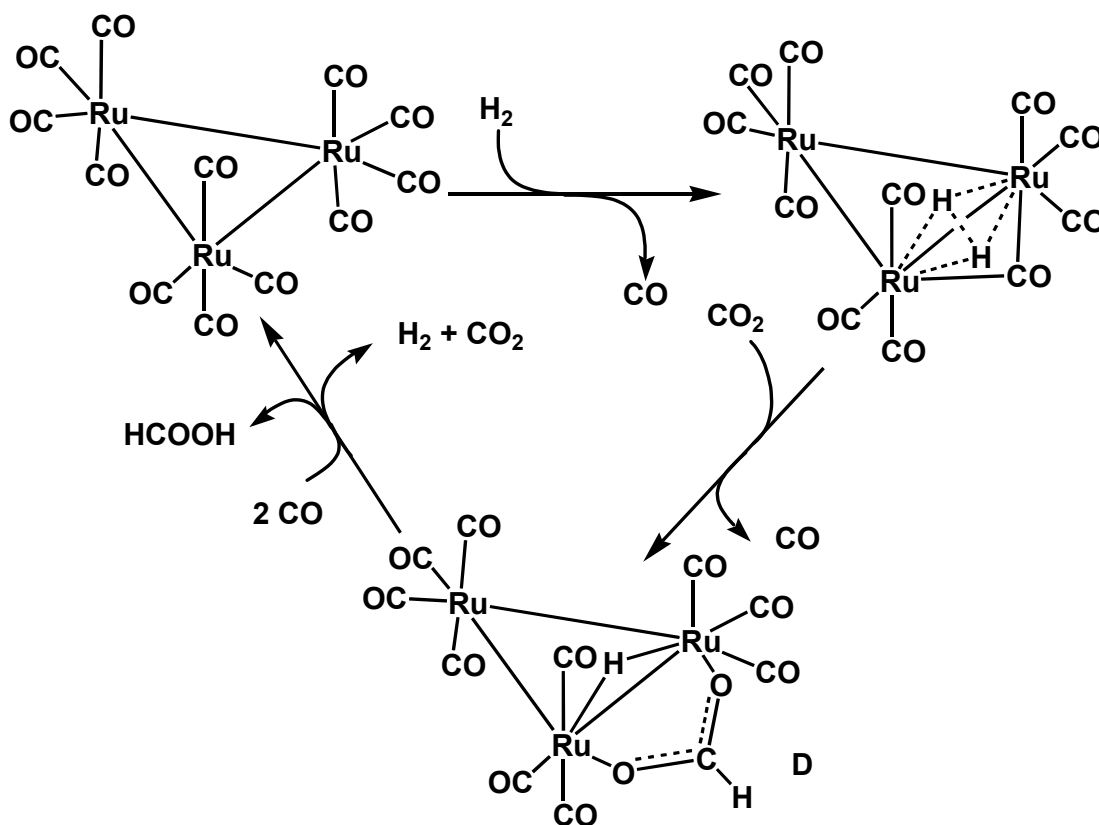


Schéma 12. Formation de l'intermédiaire postulé **D**

Dans notre étude, nous pouvons observer qu'il y a un brusque saut de la réactivité aux alentours de 230 atm de pression totale. L'effet de la densité de scCO_2 sur la réactivité de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est montré dans la Fig. 21. Avec des pressions en dessous de 230 atm, les rendements de réaction sont très faibles, ce qui suggère que le CO_2 joue un rôle principal dans la formation des intermédiaires actifs. Nous avons détecté de très faibles signaux de l'acide formique dans le spectre de RMN ^1H (δ (CDCl_3 , ppm) : 11.01(s), 8.06(s)). En prenant comme base les travaux de Darensbourg *et col.* sur la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec les anions formates, nous pouvons imaginer une espèce neutre du type $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{OOCH})$ (**D**) [54]. Nous pouvons proposer un mécanisme de formation de l'espèce active préconisée **D** (Schéma 12).

4.3. Hydroformylation d'éthylène et de propylène avec des clusters contenant des ligands diphosphine

Nous avons étudié les complexes décrits dans le Chapitre 2 en tant que catalyseurs d'hydroformylation en utilisant l'éthylène et le propylène comme substrat. Pour pouvoir faire une bonne comparaison du potentiel catalytique des clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**) – $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ étant utilisés comme références – nous avons réalisé les réactions catalytiques dans les mêmes conditions. Tous les composés se sont montrés catalytiquement actifs. Les résultats catalytiques ainsi que les sélectivités sont présentés dans le Tableau 19.

Dans tous les essais catalytiques comprenant les catalyseurs **1** - **4** nous avons pu récupérer les clusters intacts. Une fois les catalyseurs récupérés, ils ont pu être réutilisés dans de nouveaux cycles catalytiques, donnant un rendement catalytique du même ordre que pour la première expérience.

Catalyseur	Pression d'éthylène	Pression de propylène	TON ^c	Sélectivité ^d
Ru ₃ (CO) ₁₀ (dcpm) (3)	10 bar	—	274	—
	—	9 bar	130	71/29
Ru ₃ (CO) ₈ (dcpm) ₂ (4)	10 bar	—	127	—
	—	9 bar	72	83/17
Ru ₃ (CO) ₁₀ (F-dppe) (1)	10 bar	—	429	—
	—	9 bar	145	57/41
Ru ₃ (CO) ₈ (F-dppe) ₂ (2)	10 bar	—	143	—
	—	9 bar	130	67/33
Ru ₃ (CO) ₁₂	10 bar	—	157	—
	—	9 bar	63	85/5
Ru ₃ (CO) ₁₀ (dppe)	10 bar	—	289	—
	—	9 bar	128	63/37

Tableau 19. ^a Conditions: 10 ml dmf, 10 bar CO, 10 bar H₂, 80°C, 24h ; ^b 0.01 mmol ; ^c mol produit / mol catalyseur ; ^d *n*-butanal / *i*-butanal (%)

Les composés contenant un seul ligand diphosphine $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) sont plus actifs que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans la réaction avec l'éthylène (TON de 429 et 274 respectivement par rapport à 157 pour $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$). Le complexe **3** contenant le ligand dcpm présente une activité semblable à celle de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$, aussi bien pour l'hydroformylation de l'éthylène que pour celle du propylène. De plus, dans la réaction d'hydroformylation du propène, les complexes **1** et **3** donnent lieu à une sélectivité en faveur du butanal plus faible que celle observée pour $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$.

Le catalyseur **1** est le plus actif de tous : 429 cycles catalytiques. Deelman *et col.* ont mis en évidence le fort caractère π -accepteur des ligands perfluorophosphines à cause de la forte électronégativité des substituants fluorés [45] ; ceci provoque une diminution de la densité électronique du métal qui peut être à l'origine d'une plus grande réactivité envers l'oléfine. Nous supposons que cela est à l'origine de l'activité catalytique plus élevée de **1**.

Nous avons étudié plus en détail l'influence de la température sur l'activité de **1**, les résultats sont présentés à la Fig. 22. Le catalyseur montre une augmentation exponentielle de sa réactivité envers l'hydroformylation d'éthylène en fonction de la température.

Les clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**) sont légèrement moins actifs en hydroformylation de l'éthylène que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Par contre en hydroformylation du propylène, **2** est plus actif que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et que **4** : 130 cycles catalytiques pour **2** contre 63 cycles pour $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, et 72 cycles pour **4**. De la même façon, la présence des ligands perfluorés provoque une plus grande activité.

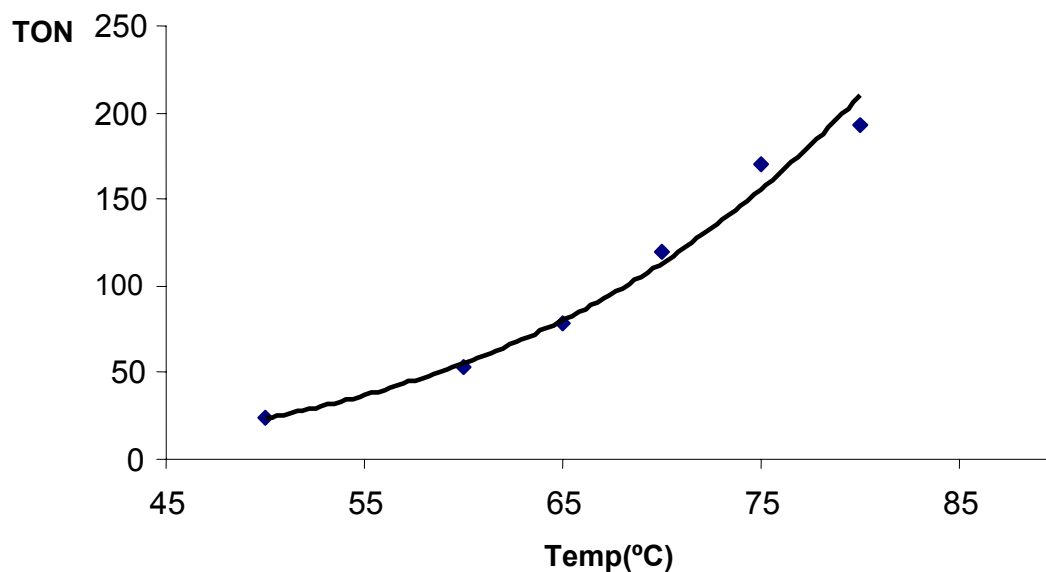


Fig. 22. Solvant: dmf (10ml) ; Pression: 30 bar ($C_2H_4 / H_2 / CO = 10 / 10 / 10$ bar) ; Catalyseur: 0.01 mmol of $Ru_3(CO)_{10}(F-dppe)$; Temps: 6h

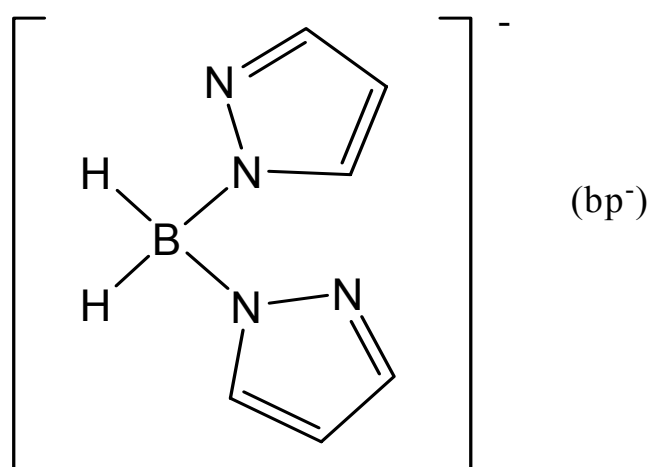
L'idée d'utiliser des ligands diphosphines stériquement encombrants pour augmenter la régiosélectivité ne s'est pas montrée concluante. Il y a toujours une diminution de la sélectivité par rapport à $Ru_3(CO)_{12}$ qui reste le plus sélectif envers le *n*-propanal. Le complexe **4** est le seul qui présentant une sélectivité comparable à celle de $Ru_3(CO)_{12}$: 83 / 17 contre 85 / 5 (*n* / *i* propanal) respectivement. L'utilisation de deux ligands diphosphine augmente la régiosélectivité des clusters contenant ce type de ligands mais sans améliorer celle de $Ru_3(CO)_{12}$.

4.4. Le système binaire $Ru_3(CO)_{12}$ / Kbp dans l'hydroformylation des oléfines

L'utilisation de ligands chélates azotés comme co-catalyseur d'hydroformylation pour modifier le cluster $Ru_3(CO)_{12}$ n'augmente pas la stabilité du cœur métallique mais augmente la réactivité [15, 16, 17]. En général, ces systèmes comprennent comme catalyseur le $Ru_3(CO)_{12}$ et comme co-catalyseur chélatant la bipyridine ou la phénantroline. D'autre part, il est connu que les complexes anioniques sont plus

réactifs que les systèmes neutres [26, 28]. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de tenter une approche différente du processus catalytique : l'utilisation des co-catalyseurs chélatants anioniques.

Dans ce but, nous avons choisi l'anion dihydrobis(1-pyrazolyl)borate (bp^-) accessible sous forme de sel de sodium ou potassium. Ce composé anionique contient deux substituants pyrazole et il a une grande quantité de dérivés [55].



L'étude du comportement catalytique du couple $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Kbp}$ dans l'hydroformylation de l'éthylène a permis d'observer une augmentation de l'activité catalytique par rapport à $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Il s'est avéré que lorsque le rapport $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Kbp}$ est de 1 : 2 (Fig. 23), la réactivité atteint son maximum. Un excès de co-catalyseur produit une chute du taux de conversion.

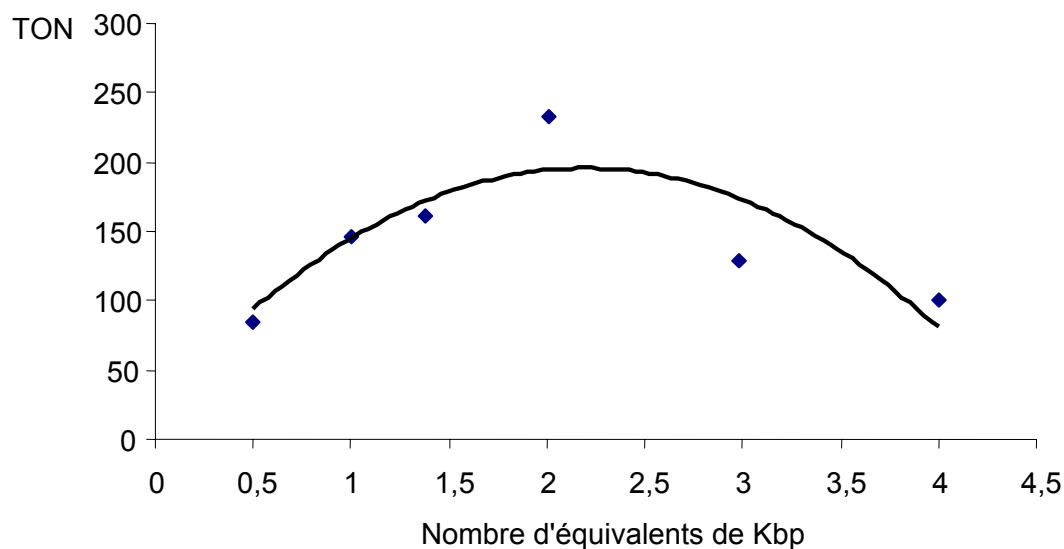


Fig. 23. Hydroformylation d'éthylène par $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp. Conditions: 10 ml dmf, C_2H_4 / CO / H_2 (10:10:10 bar); 72°C ; 14h ; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 0.01 mmol.

Nous avons également étudié l'effet du solvant sur le comportement du système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp (Tableau 20). Les solvants polaires basiques sont ceux qui montrent le plus grand nombre de cycles.

Solvant	TON
CH_3NO_2	49
Dioxane	49
thf	55
N-methylformamide	149
thf/ NEt_3^a	232
dmf	273
Pyridine	306
CH_3CN	445

^a 9.5 ml/0.5 ml

Tableau 20. Effet du solvant sur le TON. Conditions : C_2H_4 / H_2 / CO (10:10:10 bar), 105°C ; 14h ; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp (1:2)

Une étude de l'activité catalytique du système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp en fonction du temps a été également réalisée. Nous voulions voir si une période d'induction était nécessaire comme c'est le cas dans scCO_2 (voir 4.2) (Fig. 24). Nous observons que l'activité catalytique accroît exponentiellement avec le temps, mais une courte période d'induction a été identifiée.

Une fois la capacité catalytique du système envers l'hydroformylation a été mise en évidence, une analyse du résidu catalytique a été faite. L'analyse par RMN ^1H a montré la formation de plusieurs espèces et la décomposition partielle du co-ligand Kbp. Nous avons pu identifier et isoler plusieurs des complexes formés déjà connus, deux composés neutres, $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})$ (**10**) [56] et $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\text{pz})_2$ [57] ainsi que l'anion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})]^-$ (**11**) [58]. Nous n'avons isolé aucun composé contenant le ligand bp.

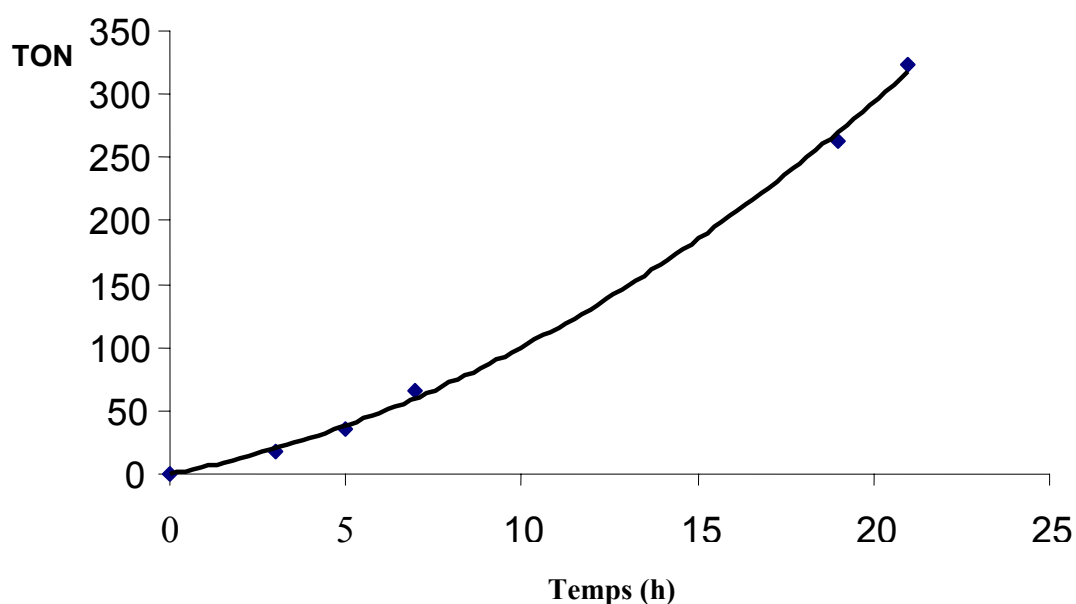
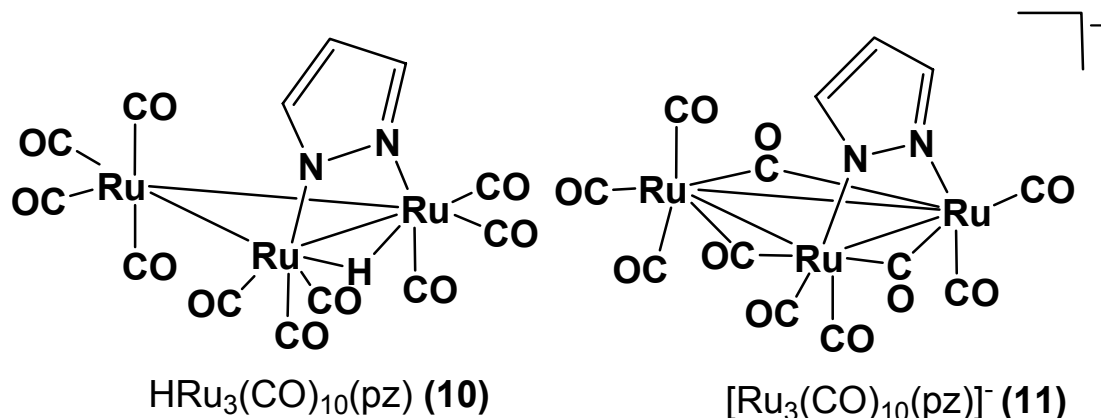


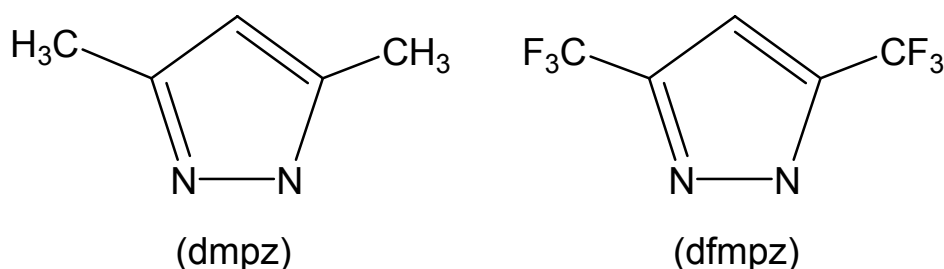
Fig. 24. Effet du temps de réaction sur le TON. Conditions : dmf (10 ml) ; C_2H_4 / H_2 / CO (10:10:10 bar), 105°C ; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp (1 : 2)

Tous les produits détectés ont été réutilisés en catalyse d'hydroformylation et montrent une activité catalytique plus importante que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ou que le système

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp. La formation de ces produits est sûrement due à la réaction entre $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et le co-catalyseur avant le processus catalytique. Des études plus approfondies devraient être poursuivies.



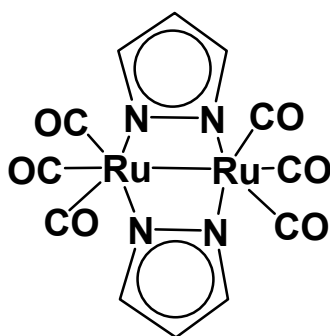
Nous avons étudié en détail la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le Kbp, et nous avons réussi à isoler le produit majoritaire de réaction, le $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})$. Ceci nous a permis d'obtenir une nouvelle voie de synthèse pour le complexe $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})$ avec de bons rendements [59]. Ce complexe avait été synthétisé pour la première fois par Bruce *et col.* [56] par réaction entre $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et le pyrazole dans le cyclohexane à reflux, mais avec des rendements faibles. Par la méthode thermique décrite par Bruce, Cabeza *et col.* ont synthétisé le dérivé contenant le 3,5-di(trifluorométhyl)pyrazole (dfmpz), le $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{dfmpz})$ avec de bons rendements. Ils ont également réalisé une étude de diffraction des rayons X [58].



Nous avons tenté de généraliser cette méthode à d'autres pyrazolylborates, plus précisément, nous avons essayé de synthétiser le complexe analogue $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{dmpz})]$ contenant le ligand 3,5-diméthylpyrazole (dmpz) par réaction avec Kbp* (bp*⁻ étant analogue à bp⁻ mais contenant deux substituants dmpz). Mais la

réaction ne marche pas, ce que nous attribuons à la plus grande stabilité thermique du dérivé Kbp^* [55]. Nous imaginons, que la décomposition thermique de bp^- engendre des pyrazoles libres qui, par la suite, se coordonnent au cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ par une réaction catalysée par bp^- lui-même ou par les résidus de sa dégradation. Des études plus approfondies doivent être faites pour éclaircir ce point.

Nous avons aussi étudié les complexes trinocléaires **10** et le dérivé méthylé de **11** (contenant le ligand dmpz). Le complexe **10** montre une activité catalytique lors de l'hydroformylation de l'éthylène. L'étude catalytique de sa réactivité en fonction de la température (Fig. 25) montre une activité catalytique croissante jusqu'à 115°C mais, passé cette température, son activité décroît ; nous supposons que ceci est dû à la destruction de l'espèce active. La solution passe du jaune au rose pâle pendant la réaction. L'analyse ^1H RMN et infrarouge des résidus catalytiques confirme la dégradation de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})]$, notamment par la disparition du signal ^1H RMN à -13.42 ppm correspondant à l'hydrure pontée de **10**. Nous avons pu isolé des traces du complexe connu $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**) [57].



$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**)

La catalyse avec $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dmpz})]^-$ (**11**) présente un comportement différent de celui de **10**, car il n'y a pas une diminution de l'activité catalytique avec la température (Fig. 26) et le catalyseur est plus actif à des températures de réaction basses. Après la réaction catalytique, le catalyseur ne peut pas être récupéré, et aucun autre complexe n'a pu être isolé.

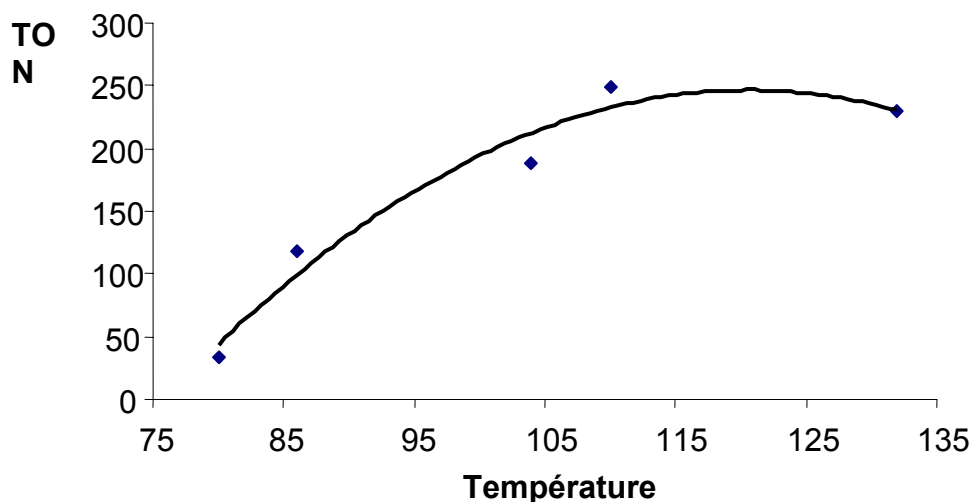


Figure 25. Effet de la température sur la réactivité de **10** ; 10 ml de dmf ; 0.01 mmoles catalyseur ; C₂H₄/H₂/CO (10/10/10 bar) ; 14h

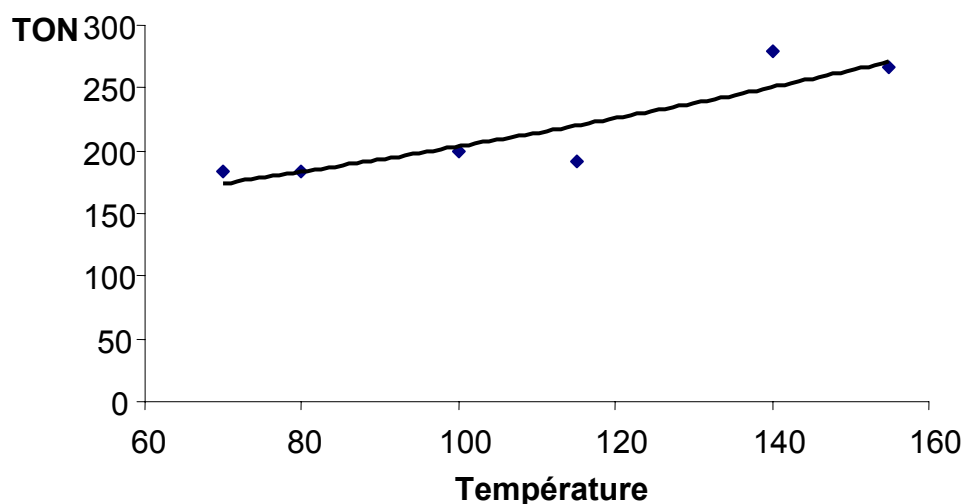


Figure 26. Effet de la température sur la réactivité de **11** : 10 ml de dmf; 0.01 mmoles catalyseur; C₂H₄/H₂/CO (10/10/10 bar) ; 14 h

Nous supposons que, autant dans le cas de Ru₃(CO)₁₂ / Kbp que dans le cas de **10**, une des espèces catalytiques actives, parmi les produits formés, est le complexe dinucléaire Ru₂(CO)₆(pz)₂ (**12**) qui est à l'origine de la catalyse. Dans l'hydroformylation de l'éthylène nous observons un TON de 2800 (C₂H₄/H₂/CO : 10/10/10 bar ; 14 h ; 10 ml dmf, 0.01 mmol catalyseur) pour ce complexe qui est récupéré principalement intact à la fin de la catalyse, ainsi qu'une petite quantité de Ru₃(CO)₁₂. Dans le cas de

11, la dégradation du catalyseur et le fait que nous n'avons réussi à isoler aucun intermédiaire nous empêchent de proposer des mécanismes ou une espèce active.

4.5. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré que l'utilisation du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est valable comme catalyseur homogène pour la réaction d'hydroformylation de l'éthylène dans scCO_2 . C'est la première fois qu'une entité multinucléaire est utilisée comme catalyseur homogène dans CO_2 supercritique.

Nous avons également pu montrer que le choix des ligands diphosphine des composés $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**), s'est révélé correcte. Nous avons observé une amélioration dans la réactivité de ces composés par rapport à $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, spécialement dans le cas de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**). L'utilisation de ligands diphosphine stériquement encombrants ne montre pas une amélioration de la sélectivité envers les aldéhydes linéaires. Au contraire, nous avons observé que le ligand F-dppe, qui a l'angle de Tolman le plus important, est le moins sélectif. Nous pouvons en déduire qu'au niveau de la sélectivité les effets électroniques sont beaucoup plus importants que les effets stériques.

Nous avons trouvé que le système binaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Kbp}$ est plus actif en catalyse que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ seul. Nous avons pu isoler et caractériser trois composés actifs, $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{pz})$ (**10**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})]^-$ (**11**) et $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**) ; nous avons trouvé également une nouvelle voie de synthèse pour **10**.

Références chapitre 4

- 1 P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), "Metal Clusters in Chemistry" 1st Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- 2 a) G. Süss-Fink, G. Meister, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 35 ; b) G. Süss-Fink, M. Jahncke dans "Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes" R. D. Adams, F. A. Cotton (Eds.), 1st Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 167.
- 3 G. Süss-Fink, M. Faure, T. Ward, *Angwe. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 99
- 4 N. Chatami, T. Morimoto, A. Kamitani, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 177.
- 5 a) N. Chatami, T. Morimoto, A. Kamitani, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5335 ; b) Y. Shvo, Y. Blum, D. Reshef, M. Menzin, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 226, C21 ; c) M. Tobisu, N. Chatani, T. Asaumi, K. Amako, Y. Ie, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12663.
- 6 D. Berger, W. Imhof, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2015.
- 7 a) B. Fontal, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, J. C. Díaz, *J. Mol. Cat. A*, **1999**, 149, 75 ; b) K. Dallmann, R. Buffon, *J. Mol. Cat. A*, **2001**, 172, 81 ; c) B. Fontal, M. Reyes, T. Suárez, F. Bellandi, J. C. Díaz, *J. Mol. Cat. A*, **1999**, 149, 87 ; d) D. J. Ellis, P. J. Dyson, D. G. Parker, T. Welton, *J. Mol. Cat. A*, **1999**, 150, 71.
- 8 a) N. Chatani, T. Fukuyama, H. Tatamidani, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4039 ; b) E. J. Moore, W. R. Pretzer, T. J. O'Connell, J. Harris, L. LaBounty, L. Chou, S. S. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 124, 5888.
- 9 H. Nagashima, A. Suzuki, T. Iura, K. Ryu, K. Matsubara, K. Ryu, K. Matsubara. *Organomet.*, **2000**, 19, 3579.
- 10 D. C. D. Butler, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Comm.*, **1999**, 2, 305.
- 11 K. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 2837.
- 12 F. Ragaini, S. Cenini, M. Gasperini, *J. Mol. Cat. A*, **2001**, 174, 51.
- 13 a) K. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, *Chem. Lett.*, **1994**, 1391 ; b) J. C. Bricker, C. C. Nagel, A. A. Bhattacharyya, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 337.

- 14 a) Y. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *37*, 4581; b) G. Braca, G. Sbrana, F. Piacenti, P. Pino, *Chim. Ind. (Milan)* **1970**, *52*, 1091 ; c) H. F. Schulz, F. Bellstedt, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1973**, *12*, 176 ; d) Z. Li, J. Zhang, C. Wang, *Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf. 11th Conf. (Vol. 1)*, **1994**, 736 ; e) P. Kalck, Y. Peres, J. Jenck, *Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, *32*, 121.
- 15 L. Alvila, T. A. Pakkanen, O. Krause, *J. Mol. Cat.*, **1993**, *84*, 145.
- 16 L. Alvila, J. pursiainen, J. Kiviaho, T. A. Pakkanen, O. Krause, *J. Mol. Cat.*, **1994**, *91*, 335.
- 17 M. Auca, T. Venäläinen, P. Hirva, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *509*, 163.
- 18 T. Mitsudo, N. Suzuki, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Mol. Cat. A*, **1996**, *109*, 219.
- 19 R. A. Sanchez-Delgado, J. S. Bradley, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 399.
- 20 H. F. Schulz, F. Bellstedt, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1973**, *12*, 176.
- 21 G. Jenner, *Appl. Cat.*, **1991**, *75*, 289.
- 22 R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 252.
- 23 J. L. Copper, U.S. Patent 4602116, **1985**.
- 24 Y. Ishii, M. Sato, H. Matsuzaka, M. Hidai, *J. Mol. Cat.*, **1989**, *54*, L13.
- 25 R. R. Higgnett, P. J. Davidson, France Patent 2395246, **1978**.
- 26 a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 1356 ; b) G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *193*, C20 ; c) G. Süss-Fink, J. Reiner; *J. Mol. Catal.*, **1982**, *16*, 231 ; d) G. Süss-Fink, G. Herrmann; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1984**, 735.
- 27 G. Süss-Fink, dans "Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions", W. R. Moser, D. W. Slocum (Ed.), ACS, Washington, **1992**, 419.
- 28 R. M. Hanes, US Patent 4633021, **1986**.
- 29 T. Hayashi, Z. H. Gu, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 373.
- 30 D. Blazina, S. B. Duckett, P. J. Dyson, J. A. B. Lohman, *Angwe. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3874.
- 31 R. M. Laine. *J. Mol. Cat.*, **1982**, *14*, 137.
- 32 K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, *Cat. Comm.*, **2000**, *1*, 1.

- 33 a) T. Fuchikami, I. Ojima, U.S. Patent 4370504, **1983** ; b) I. Ojima, K. Kato, M. Okabe, T. Fuchikami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7714 ; c) I. Ojima, T. Fuchikami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3527.
- 34 a) A. Salvini, P. Frediani, D. Rovai, M. Bianchi, F. Piacenti, *J. Mol. Cat. A*, **1994**, *89*, 77 ; b) P. Frediani, A. Salvini, M. Bianchi, L. C. Carluccio, L. Rosi, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *547*, 35.
- 35 a) A. Béguin, H. C. Böttcher, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2133 ; b) P. Kalck, M. Siani, J. Jenck, B. Peyrille, Y. Peres, *J. Mol. Cat.* **1991**, *67*, 19 ; c) G. Huttner, K. Natarajan, *Proc. Indian, Acad. Sci.*, **1982**, *91*, 507.
- 36 R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6451.
- 37 M. Bianchi, G. Menchi, P. Frediani, U. Matteoli, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *2475*, 89.
- 38 a) B. H. Chang, U.S. Patent 4506101, **1982** ; b) B. H. Chang, U.S. Patent 4539306, , **1982** ; c) B. H. Chang, U.S. Patent 4547595, **1982**.
- 39 a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science*, **1994**, *266*, 72 ; b) B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2057.
- 40 J. W. Rathke, R. J. Klinger, T. R. Krause, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1350.
- 41 a) B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organometal. Chem.*, **1995**, *502*, 177; b) B. Cornils, W. A. Herrman, R. W. Eckl, *J. Mol. Cat. A*, **1997**, *116*, 27.
- 42 B. Cornils, W. A. Herrman (Eds), "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- 43 J.-X. Gao, P.-P. Xu, X.-D. Yi, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *J. Mol. Cat. A*, **1999**, *147*, 99.
- 44 H.-G. Ang, L.-L. Koh, Q. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2757.
- 45 E. de Wolf, G. Van Koten, B.-J. Deelman, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 37.
- 46 J. W. Rathke, R. J. Klinger, T. R. Krause, *Organomet.*, **1992**, *11*, 585.
- 47 C. Erkey, E. Lozano Diz, G. Süß-Fink, X. Dong, *Cat. Comm.*, **2002**, *3*, 213.
- 48 a) "International Tables of the Liquids", 4th Ed., McGraw-Hill; New York, **1987**; b) R. Span, W. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 1509.
- 49 a) C. Reid, J.M. Prausnitz, B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids". New York; McGraw-Hill, **1985** ; b) C. Y. Tsang, W. B. Street, *Chem. Eng. Sci.* **1981**, *36*, 993.

-
- 50 G. Sherman, S. Shenoy, R. A. Weiss, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 846.
- 51 P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 344.
- 52 Y. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.* *37* (1997) 4581.
- 53 D. R. Palo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 2163.
- 54 D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5937.
- 55 S. Trofimenko, "Scorpionates, the Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands", ICP, London, **1999**.
- 56 M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T Tiekink, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *314*, 311.
- 57 F. Neumann, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *379*, 152.
- 58 J. A. Cabeza, R. J. Franco, V. Riera, S Garcia-Granda, J. F. van der Maelen, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3342.
- 59 E. Lozano Diz, A. Neels, B. Therrien, H. Steockli-Evans, G. Süss-Fink, *Acta Cryst.*, **2002**. *E58*, 110.

Chapitre 5. Partie expérimentale

Généralités

Toutes les réactions ont été effectuées selon les techniques standard de Schlenk sous atmosphère d'azote. Les réactions de pyrolyse et les réactions sous pression sont effectuées dans des tubes de Schlenk à pression de 100 et 250 ml ou dans des autoclaves en acier de 100 et 250 ml de volume. Les réactions ont été systématiquement agitées mécaniquement à l'aide d'un agitateur magnétique. Le chauffage a été généralement assuré par un bain d'huile sur une plaque chauffante, excepté pour les réactions faites avec des autoclaves où nous avons utilisé des plaques chauffantes avec agitation magnétique spécialement conçues pour les autoclaves. Avant chaque réaction, les autoclaves ont été soigneusement lavés et un tube de verre placé à l'intérieur afin d'éviter le contact entre la solution et la paroi de l'autoclave. Périodiquement (toutes les cinq utilisations) une réaction a été faite sans catalyseur pour vérifier l'inactivité des parois des autoclaves et du verre. Après chaque réaction, l'autoclave a été rapidement refroidi avec de la glace puis dégazé très lentement. Les solutions réactionnelles y ont tout de suite été placées sous atmosphère d'azote. Pour analyser les mélanges réactionnels par chromatographie en phase gazeuse, les échantillons prélevés ont été distillés sous atmosphère réduite et les volatils, récupérés à l'aide d'un piège intermédiaire refroidi à l'azote liquide.

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre FT-IR PERKIN ELMER 1720X en mode transmission. Les fréquences sont données en nombre d'onde (cm^{-1}). Les spectres à l'état solide ont été enregistrés dans des pastilles faites avec du KBr sec. Pour les spectres en solution, des cellules de CaF_2 y ont été utilisées, par la suite elles ont été lavées avec CH_2Cl_2 et séchées par un flux continu d'azote pendant 5 min.

Les spectres RMN ^1H , ^{31}P et $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, ^{13}C , COSY et HETCOR ont été enregistrés avec deux spectromètres différents : VARIAN Gemini 2000 et BRUKER AMX-400. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm ; les signaux ^1H et ^{13}C ont été calibrés par le signal résiduel du solvant deutéré et les déplacements chimiques des atomes de phosphore ont été référencés par rapport à un échantillon externe (un capillaire) de H_3PO_4 85%. Tous les solvants deutérés ont été fournis par *Cambridge Isotope Laboratories Chemicals*. Les spectres de simulation de RMN ^1H ont été réalisés grâce au logiciel Mest-RE-C 2.2 [1].

Les spectres de masse ont été mesurés en mode ESI-MS sur un spectromètre BRUKER FTMS 4.7T BioAPEX II (Université de Fribourg) ou sur un spectromètre LCQ FINNIGAN (Université de Neuchâtel).

Les analyses élémentaires des composés **1** et **2** ont été effectuées au Laboratoire des Microanalyses de l'École Polytechnique Fédérale de Zurich. Toutes les autres analyses élémentaires ont été réalisées par le Service de Microanalyses de la Section de Pharmacie de l'Université de Genève.

Les spectres de chromatographie en phase gazeuse ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre GC DANI 86.10 équipé d'une colonne CHROMPACK (WCOT fused silica 25m x 0.32mm coating CP-WAS 52 CB), la référence interne utilisée lors des mesures étant le toluène.

La cristallisation des différents complexes a été réalisée selon les processus indiqués dans chaque chapitre. Les mesures des monocristaux ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre *Stoe Image Plate Diffraction System* (Stoe & Cie, 1995) en utilisant une radiation Mo-K α et un monochromateur au graphite. La distance du cristal au *imagining plate* étant de 90 mm. Les cristaux oscillant autour de l'axe dans un ordre de Φ (scans d'oscillation) entre 0 et 180°, incrément $\Delta\Phi = 0.5^\circ$; $2\theta : 2.54-45.0^\circ$; $d_{\max}-d_{\min} = 16.00-0.93 \text{ \AA}$. Les données structurales ont été résolues par des méthodes directes en utilisant le logiciel SHELXS-97 [2]. Le raffinement de la structure a été effectué par le logiciel SHELXL-97 [3]. Les figures ont été dessinées grâce aux logiciels PLATON99 [4] et ORTEP-3 [5]. Les positions des ligands hydrures des différentes structures ont été raffinées par différence de Fourier et ont été fixées. Les autres atomes d'hydrogène ont été inclus dans les positions calculées et traitées avec les paramètres par défaut du programme SHELXL-97. Les données cristallographiques ont été déposées au *Cambridge Crystallographic Data Centre, - 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-3360333; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)* -.

Les produits commerciaux ont été utilisés sans autre purification. Les solvants ont été purifiés selon les méthodes décrites dans la littérature [6]. Les complexes Ru₃(CO)₁₂ [7], Ru₃(CO)₁₀(dppm) [8], Ru₃(CO)₁₀(dppe) [9], H₂Ru₃(CO)₆(PCy₃)₃ [10], Na[H₂B(pz)₂] [11], HRu₃(CO)₁₀(pz) [12], Ru₂(CO)₈(pz)₂ [13] et Na[Ru₃(CO)₁₀(dmpz)] [14] ont été synthétisés suivant les procédés publiés.

Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (1) et de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (2)

Méthode thermique

Dans un tube de Schlenk de 250 ml, une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (150 mg, 0.24 mmol) dans le thf (50 ml) est traitée avec F-dppe [179 mg, 0.24 mmol (variante I pour obtenir **1** comme produit majoritaire); 537 mg, 0.72 mmol (variante II pour obtenir **2** comme produit majoritaire)], puis est portée à reflux sous forte agitation. La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge ; dès que la bande caractéristique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à $\nu_{\text{CO}} = 2061 \text{ cm}^{-1}$ disparaît, (après ca. 75 minutes) le reflux est arrêté. La solution initialement orange est devenue rouge foncé. Le solvant est par la suite évaporé sous vide poussé et le résidu rouge foncé est re-dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 (5 ml). Les produits sont séparés par chromatographie sur couche épaisse de silice en utilisant un mélange cyclohexane / CH_2Cl_2 (1 : 1) comme éluant ; ensuite ils sont extraits de la silice avec CH_2Cl_2 . La première bande (orange) fournit ~1% de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, la deuxième bande (rouge) donne $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) et la troisième bande (rouge) donne $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**).

1 :	$\text{C}_{36}\text{H}_4\text{F}_{20}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ M = 1341.55 g/mol	Rendement : 36% (variante I) ; 9% (variante II) Trouvé : C, 32.28 ; H, 0.16 Calculé : C, 32.23 ; H, 0.3
2 :	$\text{C}_{60}\text{H}_8\text{F}_{40}\text{O}_8\text{P}_4\text{Ru}_3$ M = 2043.76 g/mol	Rendement : 7% (variante I) ; 32% (variante II) Trouvé : C, 35.07 ; H, 0.58 Calculé : C, 35.26 ; H, 0.39

Méthode catalytique pour la synthèse de 1

Synthèse du catalyseur (sodium diphenylketyle) : Une solution de benzophénone (91 mg, 0.5 mmol) dans 50 ml de thf (sous atmosphère d'azote) est traitée sous forte agitation avec ~200 mg de sodium métallique. La solution est agitée pendant une heure à température ambiante.

Réaction : Dans un tube Schlenk de 250 ml, une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.15 mmol) dans le thf (30 ml), auquel est ajouté un équivalent de F-dppe (224 mg, 0.15 mmol), est chauffée à 40°C au bain-Marie. Par la suite, cinq gouttes de la solution catalytique de sodium

diphenylketyl sont ajoutées. La température du bain et l'agitation sont maintenues jusqu'à disparition de la bande IR caractéristique du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à $\nu = 2061 \text{ cm}^{-1}$. Ensuite le solvant est évaporé sous vide poussé et le résidu rouge très foncé est re-dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 (environ 5 ml). Les produits sont séparés par chromatographie sur couche épaisse de silice en utilisant un mélange cyclohexane / CH_2Cl_2 (1 : 1) comme éluant et par la suite sont extraits de la silice avec du CH_2Cl_2 . Le cluster **1** est extrait de la principale bande rouge avec un rendement de 79%.

Synthèse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et de $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**)

Méthode thermique

Dans un tube de Schlenk de 250 ml, une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.15 mmol) dans le thf (50 ml) est traité avec dcpm [67 mg, 0.15 mmol (variante I pour obtenir **3** comme produit majoritaire) ; 201 mg, 0.45 mmol (variante II pour obtenir **4** comme produit majoritaire)], puis est portée à reflux sous forte agitation. La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge : dès la disparition de la bande caractéristique de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à $\nu_{\text{CO}} = 2061 \text{ cm}^{-1}$, le reflux est arrêté (après 75 minutes). La solution initialement orange est devenue rouge foncée. Le solvant est, par la suite, évaporé sous vide poussé et le résidu rouge foncé est redissous dans un minimum de CH_2Cl_2 (environ 5ml). Les produits de réaction sont séparés par chromatographie sur couche mince de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane / CH_2Cl_2 (5 : 1) ; par la suite, ils sont extraits de la silice avec CH_2Cl_2 . La première bande (orange) fournit ~3% de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, la deuxième bande (rouge) donne $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et la troisième bande (rouge) donne $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**).

3 :	$\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ M = 991.89 g/mol	Rendement : 42% (variante I) ; 11% (variante II) Trouvé : C, 42.38 ; H, 4.67 Calculé : C, 42,15 ; H, 4.67
4 :	$\text{C}_{58}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{P}_4\text{Ru}_3$ M = 1344.45 g/mol	Rendement : 13% (variante I) ; 47% (variante II) Trouvé : C, 52.07 ; H, 7.01 Calculé : C, 51.81 ; H, 6.90

Méthode catalytique pour la synthèse de 3

Dans un Schlenk de 250 ml, une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (100 mg, 0.15 mmol) dans le thf (30 ml), auquel est ajouté un équivalent de dcpm (67 mg, 0.15 mmol), est chauffée à 40°C au bain-Marie. Par la suite, cinq gouttes de la solution catalytique de sodium diphenylketyl sont ajoutées. La température du bain et l'agitation sont maintenues jusqu'à disparition, dans le spectre infrarouge, de la bande caractéristique du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ à $\nu = 2061 \text{ cm}^{-1}$. Ensuite, le solvant est évaporé sous vide poussé et le résidu rouge très foncé est re-dissout dans un minimum de CH_2Cl_2 (environ 5ml). Les produits sont séparés par chromatographie sur couche mince en utilisant un mélange cyclohexane / CH_2Cl_2 (5 : 1) comme éluant. Le cluster **3** est extrait de la silice avec CH_2Cl_2 de la seule bande rouge. Le produit est séché sous vide et ensuite recristallisé dans le CH_2Cl_2 avec un rendement de 77%.

Synthèse de $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (5) et de $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (6)

Dans un tube de Schlenk à pression, une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ (115 mg, 0.18 mmol) dans 50 ml de benzène est chauffée à 120°C pendant 16h. La réaction est contrôlée par spectroscopie infrarouge et arrêtée dès que les bandes d'absorption de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ ont disparues. Après refroidissement, la solution est évaporée à sec et le résidu rouge foncé redissout dans un minimum de CH_2Cl_2 (2 ml) puis chromatographié sur une colonne de silice (60GF₂₅₄, Merck), préparé dans l'hexane. Un mélange hexane / CH_2Cl_2 (3 : 1) est utilisé comme éluant. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ sort dans la première bande jaune (<1%), puis **6** est extrait de la bande rouge la plus intense, qui est suivie de la bande jaune intense d'où **5** est extrait.

5 :	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_{12}$	Rendement : 16%
	M = 1010.73 g/mol	Trouvé : C, 37.33 ; H, 2.25
		Calculé : C, 37.86 ; H, 2.31
6 :	$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ru}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{C}_6\text{H}_{12}$	Rendement : 47%
	M = 953.72 g/mol	Trouvé : C, 45.35 ; H, 2.93
		Calculé : C, 45.22 ; H, 2.93

Synthèse de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**) et de $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)_2$ (**8**)

A une solution de 100 ml de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ (400 mg, 0.313 mmol) dans le cyclohexane un équivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (120 mg, 0.313 mmol) est ajouté. La solution est portée à reflux pendant 20 min et l'apparition d'un abondant précipité rouge est constatée. La disparition des bandes d'absorption ν_{CO} de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ dans le spectre infrarouge confirme la fin de la réaction. La solution est filtrée sur canule et le résidu rouge est lavé trois fois avec 10 ml de cyclohexane donnant **7** pur. La solution est chromatographiée par CCM (60 GF₂₅₄, Merck) en utilisant l'hexane comme éluant. La deuxième bande (rouge) contient le cluster trinuécléaire connu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)$ (12%) et la troisième bande (orange-rouge) donne **8** en faibles quantités.

7 :	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 1.8 \text{ CyH}$	Rendement : 72%
	M = 943.15 g/mol	Trouvé : C, 58.08 ; H, 7.95
		Calculé : C, 57.96 ; H, 8.01
8 :	$\text{C}_{47}\text{H}_{69}\text{Co}_1\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Ru}_3$	Rendement : 3%
	M = 1234.13 g/mol	Trouvé : C, 45.88 ; H, 5.55
		Calculé : C, 45.74 ; H, 5.64

Synthèse de $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**)

Le complexe **9** a été isolé comme produit de réaction de trois réactions différentes : l'hydrogénation de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$, l'hydrogénation de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ et la réaction de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Synthèse par d'hydrogénation de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$

Le complexe $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ (127 mg, 0.1 mmol) est dissous dans 40ml de cyclohexane dans un autoclave qui est ensuite purgé et chargé avec 30 atm de H_2 . Le réacteur est chauffé à 100°C pendant 18h. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès, la solution réactionnelle est récupérée et évaporée à sec. Le résidu brun est dissout dans un minimum de CH_2Cl_2 (3 ml), puis chromatographié sur colonne de silice (100GF₂₅₄, Merck) préparée avec

de l'hexane. L'éluant utilisé est un mélange hexane / CH₂Cl₂ (4 ; 1). La fraction rouge la plus importante donne H₄Ru₄(CO)₁₀(PCy₃)₂. Rendement : 30%.

Synthèse par hydrogénation de Ru₂(CO)₆(PCy₃)₂

Dans un autoclave, Ru₂(CO)₆(PCy₃)₂ (100 mg, 0.106 mmol) est dissous dans 50ml de cyclohexane sous très forte agitation. L'autoclave est purgé et chargé avec 30 atm de H₂ puis chauffé à 110°C pendant 25h. Après refroidissement et déchargement du gaz en excès, la solution rouge est filtrée pour séparer le résidu noir. La solution est évaporée à sec et le résidu rouge chromatographié par CCM avec pour éluant un mélange hexane / CH₂Cl₂ (4 : 1). Le complexe H₄Ru₄(CO)₁₀(PCy₃)₂ est extrait de la bande rouge avec du CH₂Cl₂. Rendement : 5%.

Synthèse Réaction de H₂Ru₃(CO)₆(PCy₃)₃ avec Mn₂(CO)₁₀

A une solution de 50 ml de H₂Ru₃(CO)₆(PCy₃)₃ (200 mg, 0.156 mmol) dans le thf un équivalent de Mn₂(CO)₁₀ (62 mg, 0.156 mmol) est ajouté. La solution est chauffée à reflux pendant 3.5 h. La solution initialement trouble d'une couleur violette est devenue limpide et rouge. Le spectre infrarouge a montré que la réaction ne contient plus de H₂Ru₃(CO)₆(PCy₃)₃. La solution est alors évaporée à sec puis dissoute dans 5 ml de CH₂Cl₂ et chromatographiée par CCM avec un mélange hexane / CH₂Cl₂ (4 : 1) comme éluant. Le complexe H₄Ru₄(CO)₁₀(PCy₃)₂ est extrait de la seule bande rouge. Rendement : 3%.

9 :	C ₄₆ H ₇₀ O ₁₀ P ₂ Ru ₄	Trouvé : C, 43.66 ; H, 5.62
	M = 1249.27 g/mol	Calculé : C, 44.23 ; H, 5.65

Synthèse de HRu₃(CO)₁₀(pz) (10)

Un mélange de Ru₃(CO)₁₂ (200 mg, 0.31 mmol) et d'un équivalent de dihydrobis(1-pyrazolyl)borate de potassium (Kbp, 58 mg, 0.31 mmol) est dissous dans 30 ml de MeOH sous atmosphère d'azote. La réaction est contrôlée par spectroscopie infrarouge et la réaction est arrêtée après 20min, dès que la bande d'absorption de Ru₃(CO)₁₂ à $\nu_{\text{CO}} = 2061 \text{ cm}^{-1}$ a disparue. Une fois la solution refroidie et concentrée à 2ml, elle est chromatographiée sur

colonne de silice (60 GF₂₅₄, Merck) en utilisant l'hexane puis l'acétone comme éluant. Une première bande jaune sort, contenant un mélange de Ru₃(CO)₁₂ et H₄Ru₄(CO)₁₂ (15%), ensuite une bande orange-rouge sort avec le produit HRu₃(CO)₁₀(pz).

10 :	C ₁₃ H ₄ N ₂ O ₁₀ Ru ₃	Rendement: 52%
	M = 651.39 g/mol	Trouvé : C, 24.05; H, 0.83
		Calculé : C, 23.97; H 0.62

Réactions catalytiques

Toutes les réactions comprenant des fluides supercritiques ont été réalisées dans le laboratoire du Professeur Can Erkey à l'Université de Connecticut (Etats-Unis d'Amérique) dans le cadre d'une collaboration entre nos deux groupes de recherche.

Les deux réacteurs utilisés sont en acier inoxydable: le *réacteur A* a été fabriqué par Moran Tool & Die, Bolton CT (Etats-Unis) et a été équipé d'une seule fenêtre de saphir. Pour chacun des essais catalytiques, le catalyseur a été placé dans le réacteur et ce dernier a été scellé. Puis, le réacteur a été purgé trois fois avec de l'éthylène et ensuite pressurisé avec un mélange de gaz [d'abord l'éthylène et ensuite un mélange 1 : 1 de H₂ / CO et finalement CO₂ jusqu'à la pression désirée, atteinte à l'aide d'une pompe à seringue (ISCO 260D ou ISCO 100B)]. La solution a été alors agitée pendant 20 minutes pour dissoudre le catalyseur puis le réacteur a été placé dans un four pour le chauffer. Un diagramme schématique de l'installation expérimentale avec le *réacteur B* est donné ci-dessous (Schéma 13). L'installation est composée d'un réacteur d'acier inoxydable de 51.5 ml construit avec deux fenêtres de saphir (1" ID, Sapphire Engineering, Inc.), de bagues de poly-éther-éther-cétone (Valco Instruments, Inc.), d'un thermocouple T-type (Omega Engineering, DP41-TC-MDSS), d'un capteur de pression (Omega Engineering, PX300-7.5KGV) et d'une pastille d'éclatement (Autoclave Engineering). La température de réaction est obtenue à l'aide d'un serpentin de chauffage externe (Fisher Scientific). Le réacteur a été pressurisé avec du CO₂ à la pression désirée à l'aide d'une pompe à seringue (ISCO, 260D) équipée d'une chemise de refroidissement. La procédure est presque identique que pour celui du *réacteur A*, sauf que la pression de CO₂ au début de la réaction est seulement de 45-50 atmosphères et quand la température de la réaction a été atteinte, la pression de CO₂ a été ajustée en fonction de la pression désirée.

Pour la spectroscopie infrarouge sous haute pression, une tête FT-IR de haute pression et de haute température a été placée à l'intérieur du corps du réacteur. Des données spectroscopiques ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre FT-IR VECTOR 22 de Bruker avec un système de fibre optique infrarouge REMPEC comportant un faisceau de 19 fibres optiques, qui transmettent dans l'infrarouge, $5000 - 900 \text{ cm}^{-1}$. Un cristal de transfert optique (sulfure de zinc), à l'intérieur de la tête de prélèvements, transmet le signal dans une cellule de double-passe qui est connectée avec le spectromètre. La tête infrarouge est évaluée pour l'usage aux pressions jusqu'aux 200 atm et jusqu'à 75°C .

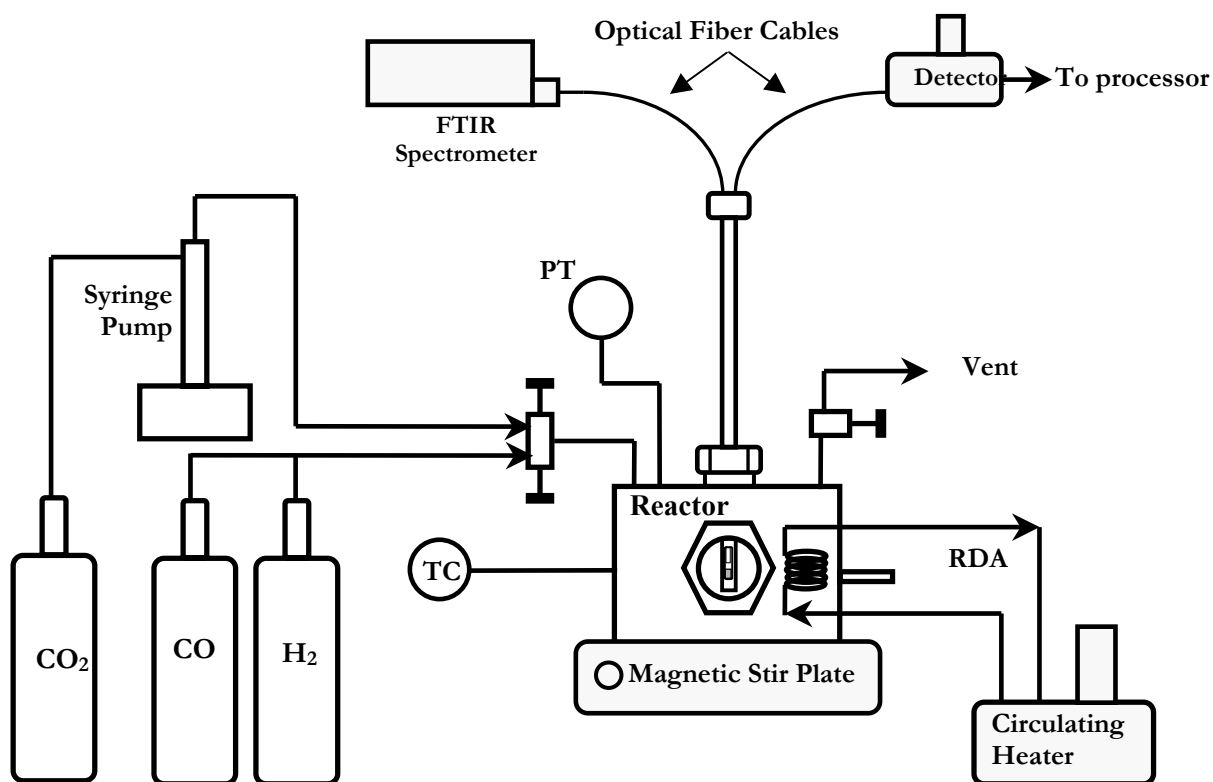


Schéma 13. Schéma du système pour la catalyse dans le CO₂ supercritique

Pour les réactions d'hydroformylation dans les solvants organiques, la procédure générale décrite précédemment a été appliquée de manière systématique. Tous les produits ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (GC) en fonction de leurs temps de rétention (préalablement obtenus par injection en GC des produits purs) et plusieurs échantillons ont

été, en plus, contrôlés par GC-MS. Les rendements ont été calculés par chromatographie de gaz par extrapolation des courbes d'étalonnage. Toutes les mesures ont été contrôlées par un échantillon de contrôle contenant une concentration connue. Les conditions de pression, température, concentration du catalyseur, solvant et temps de réaction ont été indiquées pour chaque catalyse dans le chapitre 4, points 4.2, 4.3 et 4.4.

	1	2
Crystal shape	Rod	Plate
Crystal colour	Red	Yellow
Crystal size (mm)	0.35 x 0.20 x 0.10	0.50 x 0.1 x 0.08
Empirical formula	$C_{36}H_4F_{20}O_{10}P_2Ru_3 \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$	$C_{60}H_8F_{40}O_8P_4Ru_3 \cdot CH_2Cl_2 \cdot 0.25 CH_3OH$
Formula weight	1384.00	2136.69
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P \bar{1}$	$P c 2_1 b$
a (Å)	13.1110(10)	13.1721(7)
b (Å)	17.7259(12)	22.3255(11)
c (Å)	20.8427(15)	25.9838(13)
α (°)	71.947(8)	90
β (°)	79.706(9)	90
γ (°)	71.491(8)	90
Volume (Å ³)	4349.9(5)	7641.2(7)
Reflections measured	31507	58231
Independent reflections	15720	14795
Observed reflections	11602	10569
Angle range	$2.02 < \theta < 25.91$	$1.65 < \theta < 26.05$
Z	4	4
R (int)	0.023	0.0676
Density (calc.in g/cm ³)	2.113	1.857
Radiation used	MoK α	MoK α
μ (mm ⁻¹)	1.305	0.888
hkl ranges	-16 to 16, -21 to 21, -25 to 24	-16 to 16, -27 to 27, -31 to 31
F(000)	2652	4122
R1 [$I > 2\sigma(I)$], R1 (all data) ¹	0.0222; 0.0381	0.0323, 0.0536
wR2 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 (all data) ²	0.0442, 0.0466	0.0550, 0.0588
Goodness of fit on F ^{2,3}	0.820	0.800

¹ $R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$
² $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^4]^{1/2}$
³ $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters), calc w = $1/[s^2(F_o^2)1(0.0431P)^2+0.0000P]$ where $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$

	3	4
Crystal shape	Block	Plate
Crystal colour	Orange	Yellow
Crystal size (mm)	0.45 x 0.45 x 0.25	0.60 x 0.50 x 0.25
Empirical formula	C ₃₅ H ₄₆ O ₁₀ P ₂ Ru ₃	C ₅₈ H ₉₂ O ₈ Ru ₃ x 2CH ₂ Cl ₂
Formula weight	987.84	1514.26
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P c a 2 ₁	P $\bar{1}$
a (Å)	27.1737(12)	12.2135(11)
b (Å)	11.0849(6)	12.8211(11)
c (Å)	52.721(3)	23.344(2)
α (°)	90	82.374(11)
β (°)	90	80.439(11)
γ (°)	90	74.675(10)
Volume (Å ³)	15880.5(14)	3461.3(5)
Reflections measured	21638	27093
Independent reflections	15546	12439
Observed reflections	14561	10874
Angle range	2.29 < θ < 25.77	1.65 < θ < 26.05
Z	16	2
R (int)	0.0309	0.0440
Density (calc.in g/cm ³)	1.659	1.453
Radiation used	MoKα	MoKα
μ (mm ⁻¹)	1.259	0.941
hkl ranges	-23 to 28, -10 to 11, -56 to 55	-14 to 14, -15 to 15, -28 to 28
F(000)	7904	1560
R1 [I>2σ(I)], R1 (all data) ⁴	0.0224, 0.0256	0.0463, 0.0524
wR2 [I>2σ(I)], wR2 (all data) ⁵	0.0531, 0.0541	0.1358, 0.1406
Goodness of fit on F ² ⁶	0.990	1.041

⁴ $R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$
⁵ $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^4]^{1/2}$
⁶ $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters), calc w = $1/[s^2(F_o^2)1(0.0431P)^2+0.0000P]$ where $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$

	5	7
Crystal shape	Plate	block
Crystal colour	Orange	Orange
Crystal size (mm)	0.40 x 0.30 x 0.15	0.40 x 0.30 x 0.30
Empirical formula	C ₃₀ H ₁₈ O ₁₀ P ₂ Ru ₄	C ₂₁ H ₃₃ O ₃ PRu
Formula weight	1004.66	462.49
Crystal system	Triclinic	triclinic
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a (Å)	10.4728(8)	8.784(5)
b (Å)	11.1185(9)	12.627(5)
c (Å)	15.1568(13)	12.619(5)
α (°)	70.473(10)	86.874(5)
β (°)	85.975(10)	70.397(5)
γ (°)	70.809(9)	70.499(5)
Volume (Å ³)	1569.4(2)	1240.3(10)
Reflections measured	11872	
Independent reflections	5686	9031
Observed reflections	4932	4471
Angle range	2.15 < θ < 25.08	2.50 < θ < 25.87
Z	2	2
R (int)	0.0550	0.0605
Density (calc.in g/cm ³)	2.126	1.238
Radiation used	MoK α	MoK α
μ (mm ⁻¹)	2.047	0.710
hkl ranges	-12 to 12, -13 to 13, -18 to 18	-10 to 10, -15 to 15, -15 to 15
F(000)	968	478
R1 [$I > 2\sigma(I)$], R1 (all data) ⁷	0.0276, 0.0327	0.1504, 0.1677
wR2 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 (all data) ⁸	0.0685, 0.0758	0.4098, 0.4191
Goodness of fit on F ² ⁹	1.027	1.137

⁷ $R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

⁸ $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^4]^{1/2}$

⁹ $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters), calc w = $1/[s^2(F_o^2)1(0.0431P)^2+0.0000P]$ where $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$

	8	9
Crystal shape	Plate	Block
Crystal colour	Red	Red
Crystal size (mm)	0.75 x 0.45 x 0.10	0.30 x 0.03 x 0.12
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₆ CoO ₁₁ PRu ₃	C ₄₆ H ₇₀ O ₁₀ P ₂ Ru ₄
Formula weight	953.69	1249.24
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 1/n	P 2 1/c
a (Å)	9.6492(8)	12.461(5)
b (Å)	16.4487(9)	23.934(5)
c (Å)	21.6012(17)	18.541(5)
α (°)	90	90
β (°)	92.583(10)	96.545(1)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	3425.0(4)	5493.5(3)
Reflections measured	23765	38794
Independent reflections	6430	10053
Angle range	2.26 < θ < 25.86	2.03 < θ < 25.91
Z	4	4
R (int)	0.0336	0.0566
Density (calc.in g/cm ³)	1.850	1.510
Radiation used	MoKα	MoKα
μ (mm ⁻¹)	1.875	1.185
hkl ranges	-11 to 11, -19 to 19, -26 to 26	-14 to 15, -29 to 29, -20 to 20
F(000)	1888	2528
R1 [$I > 2\sigma(I)$], R1 (all data) ¹⁰	0.0356, 0.0487	0.0266, 0.0704
wR2 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 (all data) ¹¹	0.0865, 0.0907	0.0394, 0.0446
Goodness of fit on F ² ¹²	0.917	0.745

¹⁰ $R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

¹¹ $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^4]^{1/2}$

¹² $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters), calc w = $1/[s^2(F_o^2)1(0.0431P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

	10
Crystal shape	Block
Crystal colour	Orange
Crystal size (mm)	0.50 x 0.45 x 0.40 mm
Empirical formula	$C_{13}H_4N_2O_{10}Ru_3 \cdot \frac{1}{4}C_6H_{12}$
Formula weight	672.43
Crystal system	Monoclinic
Space group	$I 2/a$
a (Å)	14.2248 (11)
b (Å)	9.1670 (5)
c (Å)	59.834 (5)
α (°)	90
β (°)	90.380 (9)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	7802.1 (10)
Reflections measured	18544
Independent reflections	4743
Angle range	$2.15 < \theta < 22.5$
Z	16
R (int)	0.0412
Density (calc.in g/cm ³)	2.290
Radiation used	MoK α
μ (mm ⁻¹)	2.35
hkl ranges	-15 to 15, -8 to 9, -60 to 63
F(000)	
R1 [$I > 2\sigma(I)$], R1 (all data) ¹³	0.041 ; 0.429
wR2 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 (all data) ¹⁴	0.107 ; 0.1073
Goodness of fit on F ² ¹⁵	1.364

¹³ $R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

¹⁴ $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^4]^{1/2}$

¹⁵ $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = number of reflections, p = number of parameters), calc w = $1/[s^2(F_o^2)1(0.0431P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Références chapitre 5

- 1 C. Cobas, J. Cruces, F. J. Sardina, “*MestRe-C 2.2, Program for NMR Data Processing*”, **2000**.
- 2 G. M. Sheldrick, “*SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*”, *Acta Crystallogr. A* **46**, **1990** 467.
- 3 G. M. Sheldrick, “*SHELXL-97, Program for crystal structure refinement*”, Universität Göttingen, Göttingen, **1999**.
- 4 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **46**, **1990**, C34.
- 5 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, *30*, 565.
- 6 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, dans “*Purification of Laboratory Chemicals*”, 3^{ème} Ed., Pergamon, Oxford, **1989**.
- 7 M. I. Bruce, C. M. Jensen, N. L. Jones, *Inorg Synth.*, **1989**, *26*, 259.
- 8 M. I. Bruce, J. G. Matison, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *247*, 321.
- 9 M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, M. R. Snow, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *235*, 83.
- 10 a) G. Süss-Fink, I. Godefroy, V. Ferrand, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 515 ; b) I. Godefroy, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 247
- 11 a) S. Trofimenko, “*Scorpionates, the Coordination Chemistry of Polypyrazolyl-borate Ligands*”, ICP, London, **1999**; b) S Trofimenko, *Inorg. Synth.*, **1970**. *12*, 99.
- 12 M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T Tiekink, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *314*, 311.
- 13 F. Neumann, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *379*, 152.
- 14 J. A. Cabeza, R. J. Franco, V. Riera, S Garcia-Granda, J. F. van der Maelen, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3342.

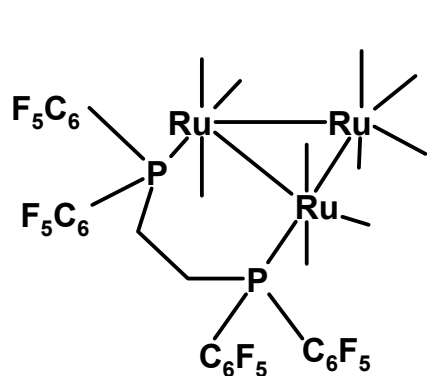
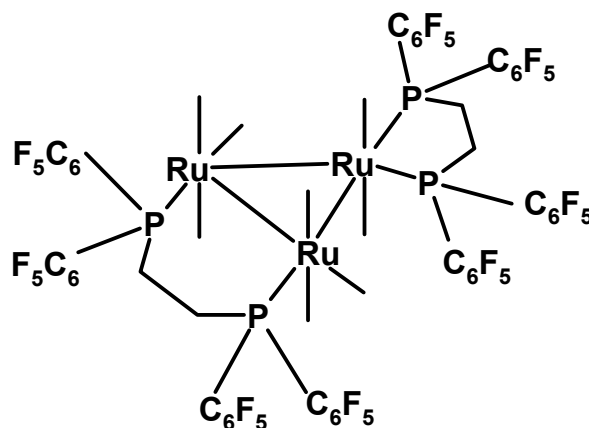
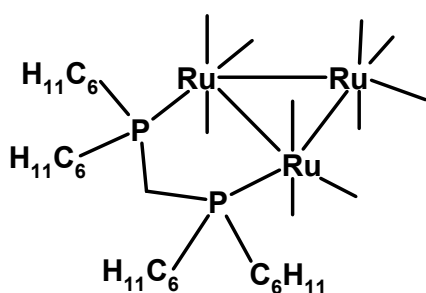
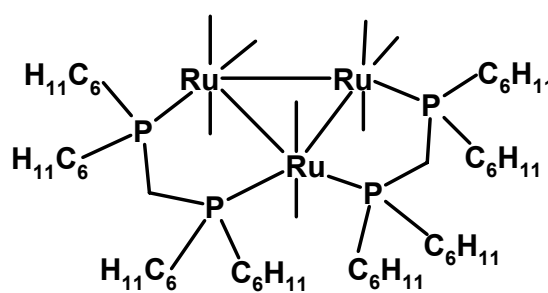
Chapitre 6. Résumé

Dans le cadre de cette thèse, de nouveaux complexes di-, tri- et tétranucléaires de ruthénium à ligands mono-, et diphosphine stériquement encombrants ont été étudiés : synthèse, structure, réactivité et potentiel catalytique pour l'hydroformylation d'oléfines.

La première partie de ce projet de thèse a été consacrée à la synthèse et à l'analyse spectroscopique et structurale des clusters trinucéaires de ruthénium contenant les ligands diphosphine chélatants F-dppe et dcpm. La thermolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ a été étudiée pour comparaison.

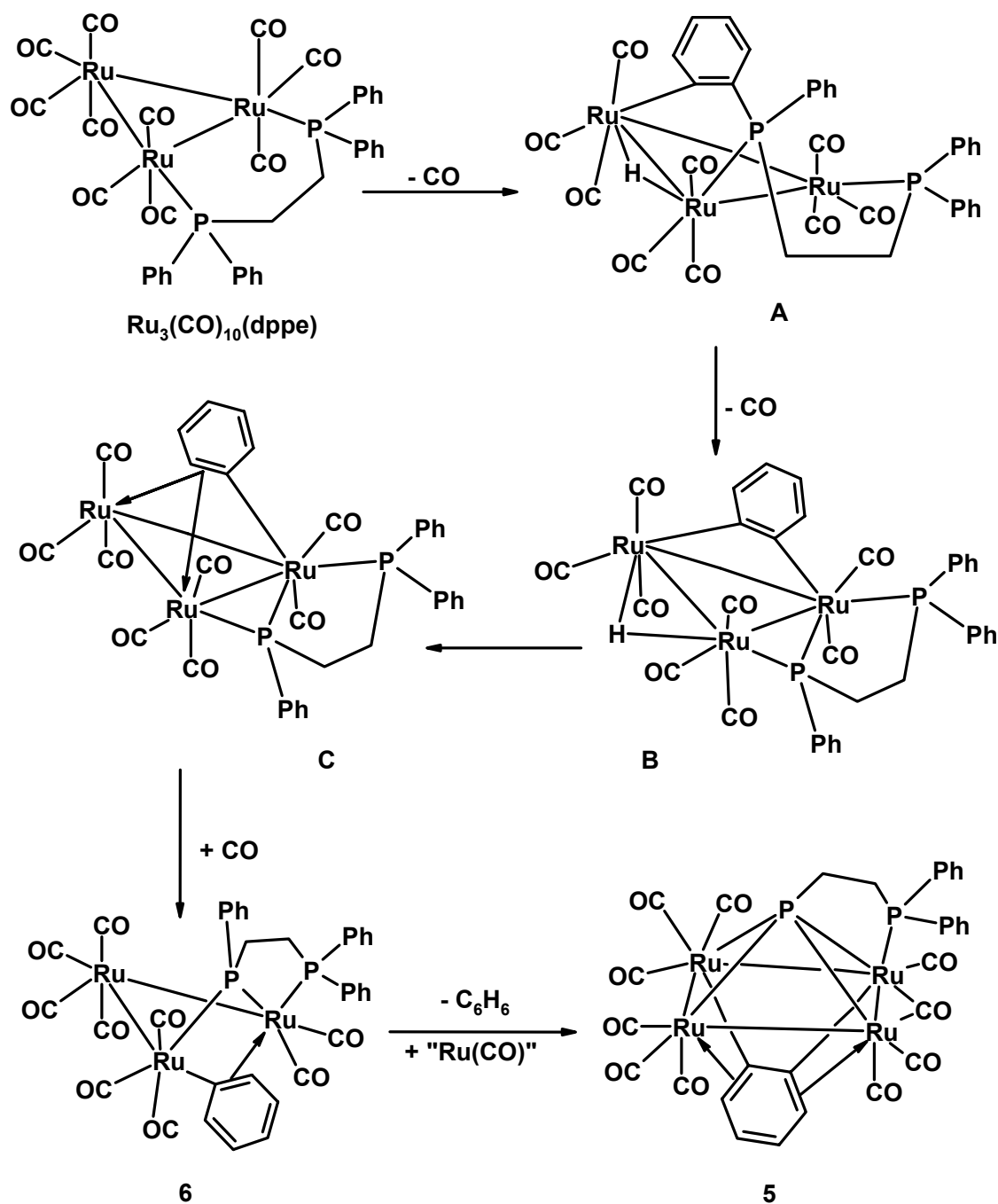
Les complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**) ont été synthétisés par réaction thermique entre le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et la diphosphine correspondant. Dans chaque réaction les dérivés mono- et disubstitués sont formés et leur rapport varie en fonction de la quantité de phosphine ajoutée. La synthèse sélective des dérivés **1** et **3**, contenant un seul ligand diphosphine, est possible par réaction catalytique avec $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$.

L'étude cristallographique des complexes **1**, **3** et **4** a montré que la présence des substituants stériquement encombrants oblige les ligands diphosphine à un plus grand *twist effect* des atomes de phosphore. L'analyse aux rayons-X du complexe **2** montre que celui-ci a une structure comportant deux modes de coordination différentes pour deux ligands diphosphines : un ligand F-dppe est coordonné $\eta^2-\mu_2$ et l'autre de façon $\eta^2-\mu_1$. La coordination $\eta^2-\mu_1$ de l'un des deux ligands F-dppe est certainement imposée par l'encombrement stérique des substituants perfluorephényl. Le complexe **3** est le seul qui présente des interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène entre des ligands carbonyles d'une molécule et des substituants cyclohexyle d'une autre.


 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (1)

 $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (2)

 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (3)

 $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (4)

Dans ce contexte, il était intéressant d'étudier également la thermolyse du cluster analogue connue $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$. Cette réaction a fourni deux nouveaux produits, un cluster tétranucléaire, $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**5**), et un cluster trinucléaire, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**6**).

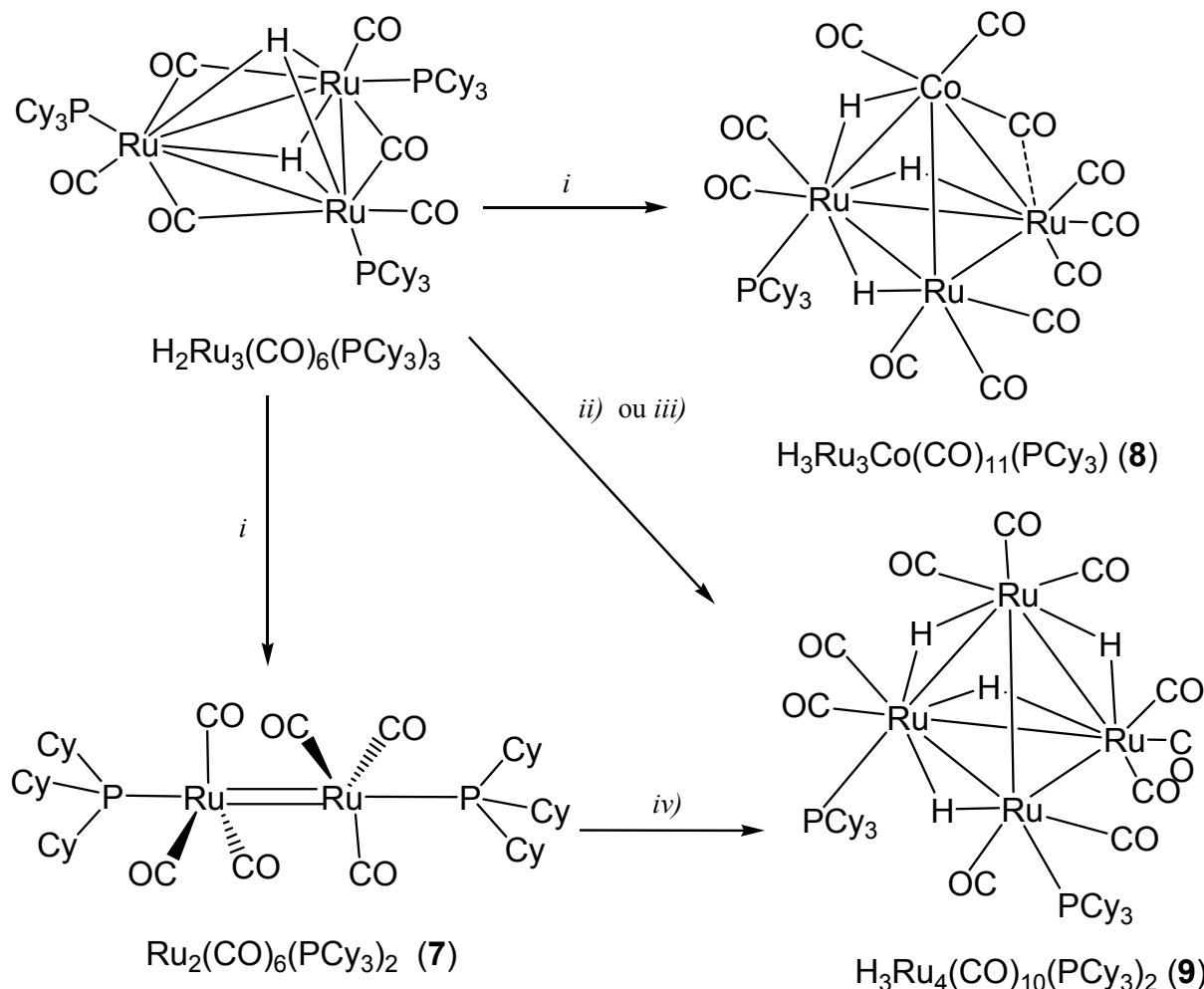
L'analyse aux rayons-X de **5** a mis en évidence la présence d'un ligand benzyne provenant du ligand dppe ; ainsi, une fonction phosphine s'est convertie en fonction phosphinidène, pendant que l'autre fonction phosphine reste intacte. Le cluster trinucléaire **6** est supposé être un intermédiaire de réaction dans la formation du cluster tétranucléaire **5**, car l'augmentation du temps de pyrolyse de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ augmente le rapport **5** : **6** en faveur de **5**. Le mécanisme proposé, impliquant les intermédiaires non caractérisés **A**, **B** et **C** est encore spéculatif.



La deuxième partie de ce projet de thèse a été consacrée à la réactivité du cluster électrodéficient $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$, contenant des ligands phosphine stériquement encombrants. Le comportement de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire, de l'octacarbonyl-dicobalt et du decarbonyl-dimanganèse a été étudié.

La réaction avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ s'est montrée la plus intéressante. Cette réaction a été faite dans le but d'utiliser un cluster insaturé pour l'assemblage de clusters mixtes. En effet, la réaction entre $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ conduit à un cluster triruthénium-cobalt mixte, en

rendement faible, et un complexe diruthénium comme produit majoritaire : $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**) et $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)_2$ (**8**). Le complexe **7** est le premier composé contenant une double liaison $\text{Ru}=\text{Ru}$ [2.681(3) Å] à l'état d'oxydation zéro sans ligands en pont.



i) 1 eqv. de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 72% (**7**), 3% (**8**) ; *ii*) 30 atm H_2 , 30% (**9**) ; *iii*) 1 eqv. de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 4% (**9**) ; *iv*) 30 atm H_2 , 5% (**9**)

La réaction analogue avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ne conduit pas au complexe dinucléaire **7**, cependant le cluster tétranucléaire $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**) a été isolé et caractérisé mais avec des faibles rendements.

La réaction de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ avec H_2 (1 atm) à température ambiante ne donne pas un produit isolable, mais sous des conditions forcées (110°C, 30 atm H_2) elle conduit au cluster tétranucléaire **9** avec des rendements moyens (30%). **9** est également le produit de

l'hydrogénation du complexe dinucléaire **7** dans des conditions de réaction poussées (30 atm, 110°C, 25 h), mais les rendements sont à nouveau très faibles.

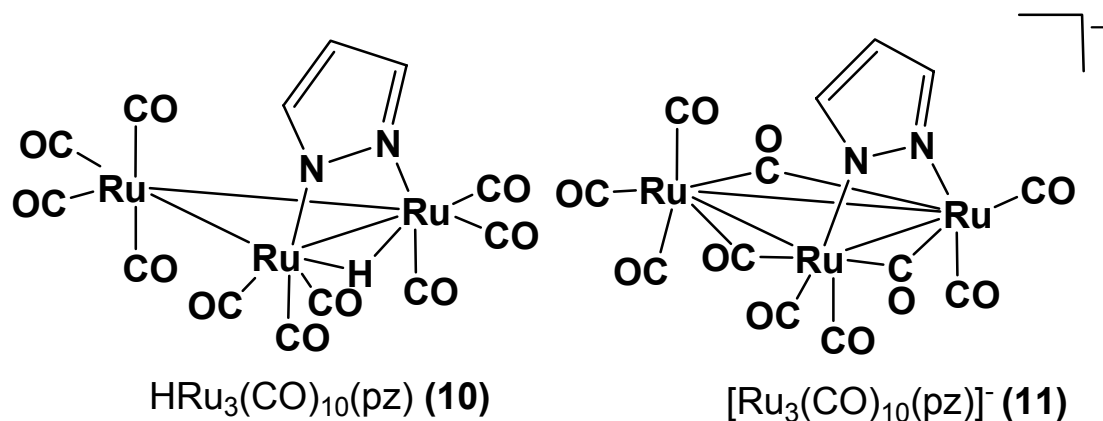
Finalement et comme troisième partie de ce projet de thèse, des études de différents catalyseurs pour la réaction d'hydroformylation d'oléfines ont été réalisés.

Le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a été étudié comme catalyseur d'hydroformylation de l'éthylène dans un solvant dit *vert*, le dioxyde de carbone supercritique (scCO_2). Celle-ci a été la première étude impliquant un cluster métallique dans un fluide supercritique. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur a un comportement différent dans le milieu supercritique que dans les solvants organiques classiques. En effet, dans scCO_2 le catalyseur montre un temps d'induction de 10-12 h qui n'existe pas dans les autres solvants. De plus, la pression de CO_2 joue un rôle principal dans la formation des intermédiaires actifs. Le complexe $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{OOCH})$ (**D**) est proposé comme un possible intermédiaire.

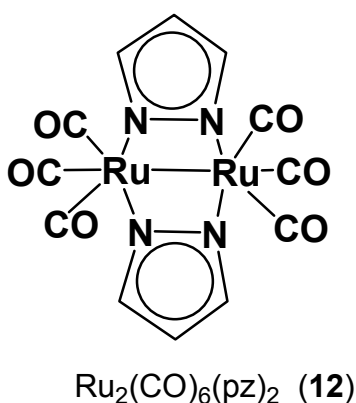
Les clusters **1**, **2**, **3** et **4** ont été employés de manière satisfaisante comme catalyseurs homogènes d'hydroformylation de l'éthylène et du propylène. Les composés $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ ont été utilisés comme références. Les résultats des catalyses montrent que les clusters contenant un ligand diphosphine sont plus actifs que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mais moins sélectifs. Le complexe **1** montre l'activité catalytique la plus importante de tous, avec 429 cycles catalytiques dans l'hydroformylation de l'éthylène, mais il est le moins sélectif dans l'hydroformylation du propylène (TON : 145 ; *n* / *i* propanal : 57/41). Les clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ montrent une activité catalytique similaire, le TON étant de 289 et de 274 respectivement pour l'hydroformylation de l'éthylène, et de 128 et de 130 pour l'hydroformylation du propylène. La sélectivité de tous les dérivés de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est plus faible que pour celui-ci, donc l'idée d'utiliser des ligands diphosphines stériquement encombrants pour augmenter la régiosélectivité envers le *n*-propanal ne s'est pas montré concluante. Les clusters contenant deux ligands diphosphine **2** et **4** sont moins actifs, mais **4** est le seul catalyseur à présenter une sélectivité comparable à celle de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 83 / 17 contre 85 / 5 (*n* / *i* propanal) respectivement. L'utilisation des clusters contenant deux ligands diphosphine augmente la régiosélectivité.

L'étude du comportement catalytique du système binaire $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / Kbp, dans le dmf, dans l'hydroformylation de l'éthylène a permis d'observer une augmentation de l'activité

catalytique par rapport à $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Il s'est avéré que lorsque le rapport $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Kbp}$ est de 1 : 2, la réactivité atteint son maximum. Un excès de co-catalyseur produit une chute du taux de conversion, mais l'utilisation des solvants basiques comme la pyridine augmente le taux de conversion.



L'analyse du résidu catalytique du système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Kbp}$ a permis l'identification et l'isolement de plusieurs complexes déjà connus : $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})$ (**10**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})]^-$ (**11**), $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\text{pz})_2$ (**12**). Tous ces complexes sont actifs en catalyse d'hydroformylation. Avec **10** comme catalyseur dans l'hydroformylation d'éthylène, le complexe dinucléaire $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**) est isolé à la fin de la réaction ; **12** est le complexe le plus actif de tous : dans l'hydroformylation de l'éthylène un TON de 2800 est observé pour **12** qui est récupéré principalement intact à la fin de la catalyse, mis à part une petite quantité de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.



L'étude en détail de la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec Kbp dans le méthanol permet d'isoler comme produit majoritaire de réaction le complexe **10**. Ceci a permis d'obtenir une nouvelle voie de synthèse pour le complexe **10** avec de bons rendements.

Les perspectives concernant les différents projets de recherche de cette thèse sont multiples, autant du point de vue de la synthèse de nouveaux clusters que dans le domaine de la catalyse. En effet, les clusters contenant des ligands phosphine stériquement encombrants se sont montrés très intéressants pour la synthèse de nouveaux composés électroniquement insaturés tel que le complexe dinucléaire $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**). Il serait intéressant d'étudier en détail la réactivité de ce complexe comportant une liaison $\text{Ru}=\text{Ru}$, ainsi que son activité catalytique. Dans le domaine de la catalyse, le potentiel catalytique des clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**) a été mis en évidence pour l'hydroformylation de l'éthylène et du propylène ; leur faible *n*-sélectivité pourrait être un atout pour l'hydroformylation d'isobutène afin de favoriser aldéhyde ramifié. L'utilisation de clusters **1** et **2** en catalyse biphasique, utilisant un solvant organique et un solvant perfluoré, ou en catalyse supercritique, utilisant scCO_2 , serait également intéressante. Le composé $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**) qui s'est avéré comme catalyseur d'hydroformylation le plus actifs mériterait d'être étudié plus en détail.

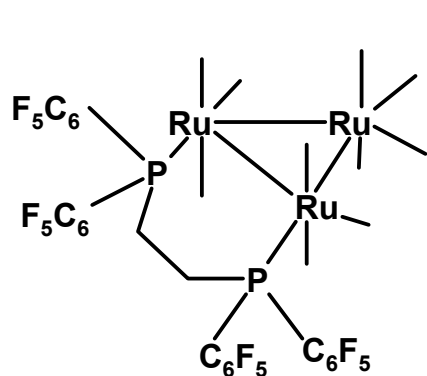
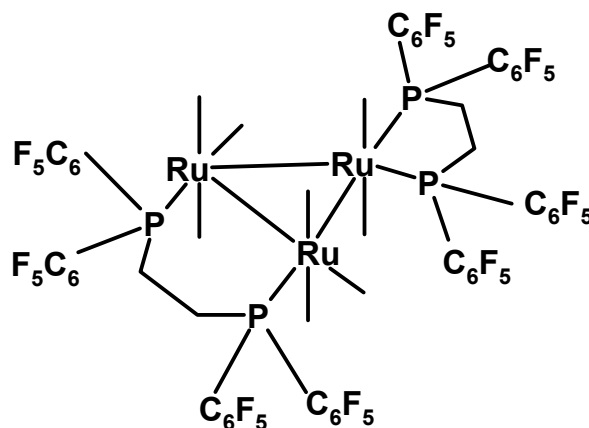
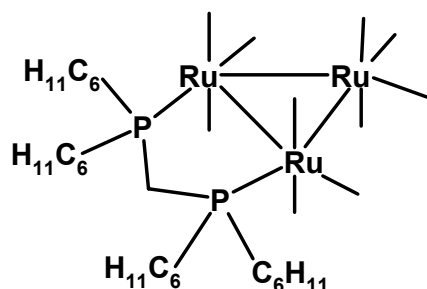
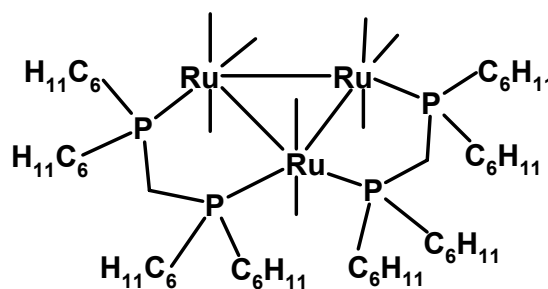
Chapitre 7. Summary

In this thesis new di-, tri- and tetranuclear ruthenium clusters containing mono- and diphosphine ligands have been studied: synthesis, structure and catalytic potential for olefin hydroformylation.

The first part of this thesis is devoted to the synthesis, spectroscopic and X-ray structure analysis of trinuclear ruthenium complexes containing the bulky diphosphine ligands F-dppe and dcpm. In addition, the thermolysis of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ has been studied for comparison.

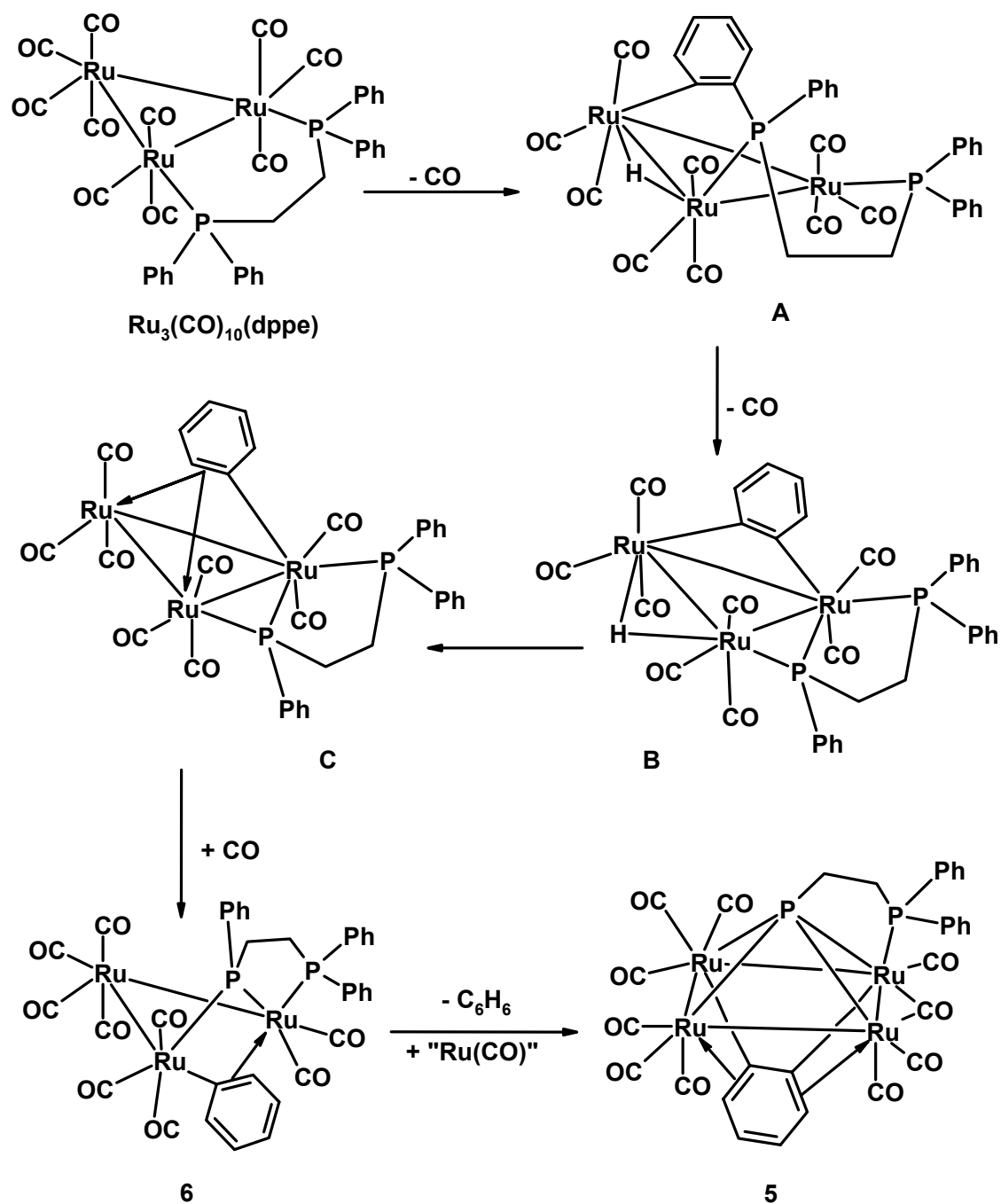
The $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (**4**) complexes have been synthesized by the thermal reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with the diphosphine dcpm or F-dppe. The reaction always produces the mono- and the disubstituted derivatives; their ratio depends on the amount of the diphosphine used. The selective synthesis of **1** and **3**, containing only one diphosphine ligand, is possible by catalytic reaction with $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$.

The crystallographic study of complexes **1**, **3** and **4** shows that the presence of bulky substituents impose on the diphosphine ligands a greater twist effect of the phosphorus atoms. The X-ray structure analysis of **2** shows a molecular structure involving two different coordination modes for two diphosphine ligands: one ligand F-dppe is coordinated $\eta^2\text{-}\mu_2$ and the other one $\eta^2\text{-}\mu_1$. The $\eta^2\text{-}\mu_1$ coordination for one of the two F-dppe ligands is certainly imposed by the steric bulk of the perfluorophenyl substituents. Compound **3** is the only one of this series which presents intermolecular hydrogen bonds between carbonyl ligands of one molecule and cyclohexyl substituents of another one.


 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (1)

 $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (2)

 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (3)

 $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{dcpm})_2$ (4)

In this context it was interesting to study the thermolysis of the known analogous cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$. This reaction provided two new products, a tetranuclear cluster, $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\eta^4, \mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (5), and a trinuclear cluster, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^2\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^3\text{-}\mu_1, \mu_2\text{-PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (6).

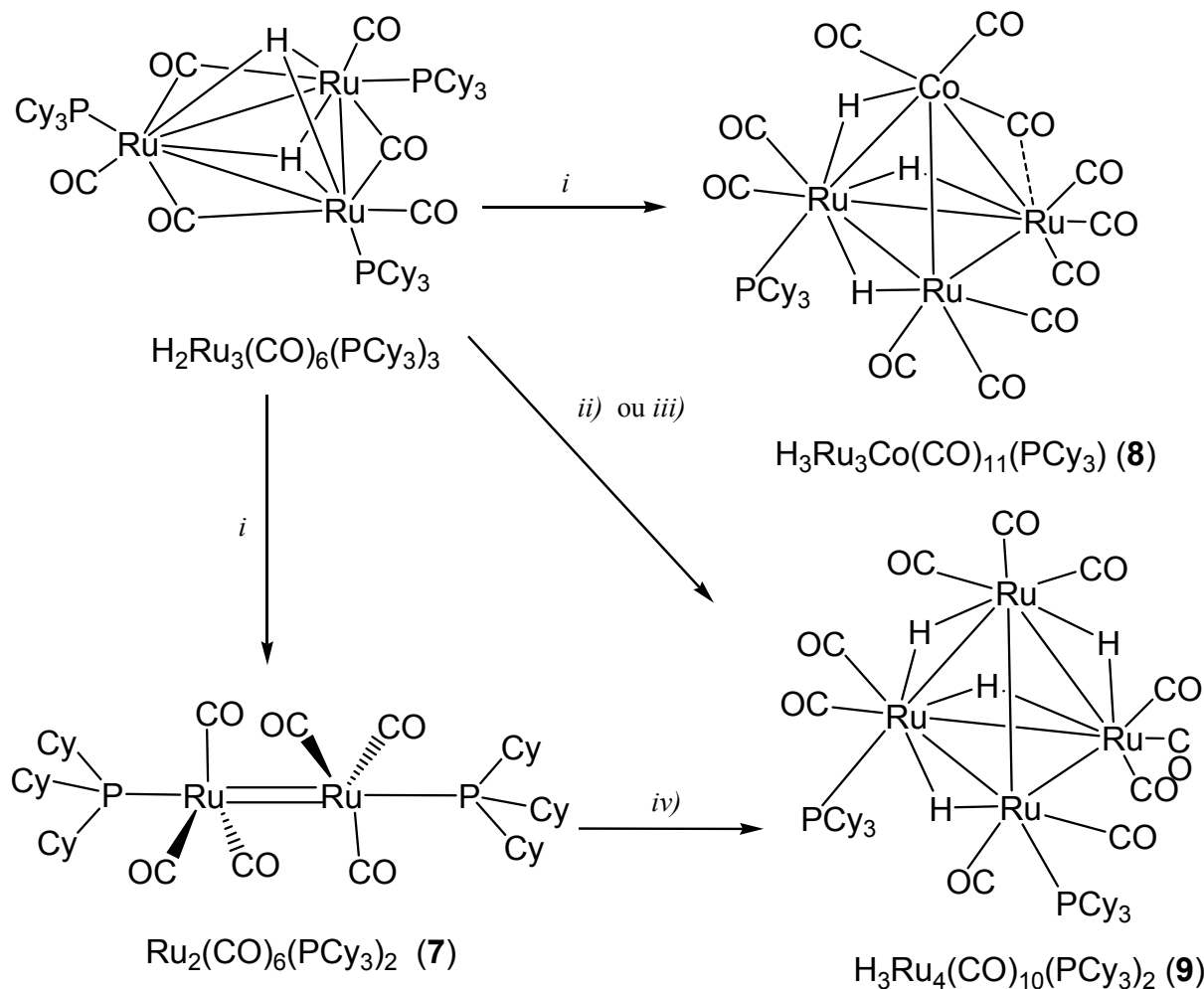
The X-ray analysis of 5 revealed the presence of a benzyne ligand coming from the degradation of dppe ligand, a phosphine group being converted into a phosphinidene group, while the other phosphine group remains intact. The trinuclear cluster 6 is supposed to be an intermediate in the formation of the tetranuclear cluster 5, because an increase of the pyrolysis time of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ increases the 5 : 6 ratio in favour to 5. The mechanism proposed, involving the intermediates A, B and C, uncharacterized so far, still remains speculative.



The second part of this thesis concerns the reactivity of the electro-deficient cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ containing three bulky phosphine ligands. The behavior of $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ was studied towards molecular hydrogen, octacarbonyl-dicobalt and decacarbonyl-dimanganese.

The most interesting reaction was the one involving $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. This reaction was done with the aim to use an unsaturated cluster for the assembly of mixed-metal clusters. Indeed, the reaction between $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ leads to a triruthenium-cobalt cluster, in low yield, and a diruthenium complex as the major product: $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**) and

$\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Co}(\text{CO})_{11}(\text{PCy}_3)_2$ (**8**). Complex **7** is the first one to contain a metal-metal double bond [2.681(3) Å] between two ruthenium atoms in the oxidation state zero without supporting ligand bridges.



i) 1 eqv. de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 72% (**7**), 3% (**8**) ; *ii*) 30 atm H_2 , 30% (**9**) ; *iii*) 1 eqv. de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 4% (**9**) ; *iv*) 30 atm H_2 , 5% (**9**)

The analogous reaction with $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ does not lead to the dinuclear complex **7**, however the tetranuclear ruthenium cluster $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)_2$ (**9**) was isolated in low yields and characterized.

The room temperature reaction between $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_3$ and H_2 (1 atm) does not give any product to be isolated, but the reaction under forcing conditions (110°C, 30 H_2 atm) leads to the tetranuclear ruthenium cluster **9** in moderate yields (30%). Compound **9** is also the

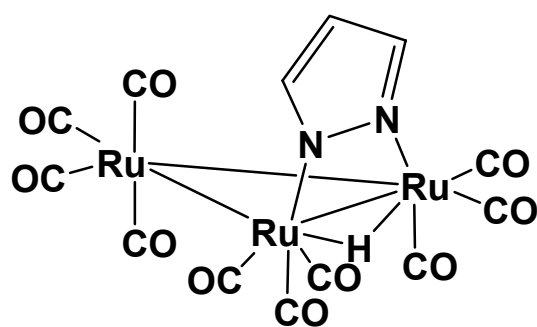
product of hydrogenation of the dinucléaire complex **7** under forcing conditions (30 atm, 110°C), but the yields are again low.

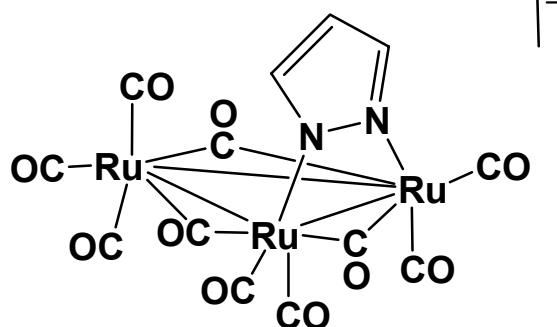
Finally, the third part of this thesis is devoted to the study of ruthenium clusters for the hydroformylation of olefins.

First, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ was studied as catalyst for the hydroformylation of ethylene using supercritical carbon dioxide (scCO_2) as a “green” solvent, involving for the first time a metal cluster in a supercritical fluid. The results obtained show that the catalyst has a different behavior in the supercritical medium than in traditional organic solvents. Indeed, in scCO_2 the catalyst shows a induction period of 10-12 h which does not exist in organic solvents. Moreover, the CO_2 pressure plays a critical role in the formation of the active species. Complex $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{OOCH})$ (**D**) is proposed as a possible intermediate.

Then, the clusters **1**, **2**, **3** and **4** have been used as homogeneous catalysts for hydroformylation of ethylene and propylene. For comparison, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ have been included in this study under the same conditions. The catalytic results show that the clusters containing one diphosphine ligand are more active than $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ but less selective. Complex **1** shows the most significant catalytic activity of all, with 429 catalytic cycles in the ethylene hydroformylation, but it is the least selective in the propylene hydroformylation (TON: 145; *n/i* propanal: 57/41). The clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dcpm})$ (**3**) and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})$ show a similar catalytic activity, the TONs being 289 and 274, respectively, for ethylene hydroformylation, and 128 and 130, respectively, for propylene hydroformylation. The selectivity of all $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ derivatives is lower than $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ itself, therefore the idea to use bulky diphosphine ligands to increase the regioselectivity towards the *n*-propanal derivative was not conclusive. The clusters containing two diphosphine ligands **2** and **4** are less active, however **4** is the only catalyst which has a selectivity comparable to $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 83 / 17 vs. 85 / 5 (*n/i* propanal).

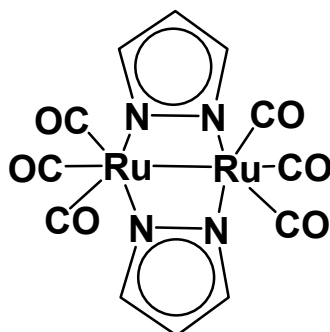
The binary system $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Kbp}$, in dmf solution, shows a higher catalytic activity for ethylene hydroformylation than $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ alone. It turned out that the catalytic activity reaches a maximum for a $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Kbp}$ ratio of 1 : 2. An excess of the co-catalyst causes a decrease of the conversion rate, but the use of basic solvents such as pyridine increases the conversion rate.



$$\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz}) \text{ (10)}$$


$$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})]^- \text{ (11)}$$

The analysis of the catalytic residue of the system $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Kbp}$ led to the identification and isolation of several known complexes: $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})$ (**10**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{pz})]^-$ (**11**), $\text{Ru}_2(\text{CO})_8(\text{pz})_2$ (**12**). All these complexes are active as catalysis in hydroformylation. When the hydroformylation is carried out with **10** as the catalyst, the dinuclear complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**) is formed. This complex is the most active catalyst of all: In the hydroformylation of ethylene a TON of 2800 is observed with **12**, most of which is recovered intact, along with a small quantity of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.



$$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2 \text{ (12)}$$

A detailed study of the reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with Kbp in methanol led to the isolation of **10** as major product. By this route, **10** is easily accessible in good yields.

The perspectives of this thesis are multiple, from a synthetic as well as from a catalytic point of view. Indeed, the clusters containing bulky phosphine ligands have been shown to be interesting for the synthesis of electron-deficient compounds such as the dinuclear complex $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PCy}_3)_2$ (**7**). It would be worth while to study in depth the reactivity of this complex containing a $\text{Ru}=\text{Ru}$ double bond as well as its catalytic behavior. In the field of the catalysis,

the catalytic potential of the clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{F-dppe})$ (**1**) and $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{F-dppe})_2$ (**2**) was demonstrated for ethylene and propylene hydroformylation; their low *n*-selectivity could be an advantage for the isobutylene hydroformylation in order to favor the branched aldehyde. The use of **1** and **2** in biphasic catalysis, using an organic and a perfluorated solvent, or in supercritical catalysis using scCO_2 , would also be interesting. $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2$ (**12**) which turned out to be the most active complex in ethylene hydroformylation should be studied in detail.