
Agrégats trinocléaires arène-ruthénium en tant que
catalyseurs d'hydrogénation : Catalyseurs
moléculaires intacts ou précurseurs de nanoparticules
métalliques catalytiquement actives ?

THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES PAR

LUDOVIC VIEILLE-PETIT

CHIMISTE DIPLOME DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE (FRANCE)

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ès SCIENCES

Directeur de thèse : Prof. Georg Süss-Fink

Commission d'examen :

Prof. Georg Süss-Fink	Professeur à l'Université de Neuchâtel, Président
Prof. Thomas Ward	Professeur à l'Université de Neuchâtel
Prof. Kay Severin	Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Prof. Pierre Dixneuf	Professeur à l'Université de Rennes I, France



INSTITUT DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NEUCHATEL

16 SEPTEMBRE 2005

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Agrégats trinocléaires arène-ruthénium en tant que catalyseurs d'hydrogénation : catalyseurs moléculaires intacts ou précurseurs de nanoparticules métalliques catalytiquement actives ?

Ludovic VIEILLE-PETIT

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse),
T. Ward, K. Severin (EPF Lausanne)
et P. Dixneuf (Rennes F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 29 septembre 2005

La doyenne:



M. Rahier

A ma mère

Remerciements

Les travaux reportés dans la présente thèse ont été effectués au sein du Laboratoire de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Moléculaire de l'Université de Neuchâtel, sous la direction du Professeur Georg Süss-Fink.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur Georg Süss-Fink. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et de m'avoir fait totalement confiance durant ces quatre années. Je le remercie également pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités humaines.

Je tiens également à remercier les Professeurs Thomas Ward, Kay Severin et Pierre Dixneuf d'avoir accepté de prendre connaissance de mon travail de thèse et d'y avoir porté un jugement. Je les remercie également de m'avoir fait part de leurs remarques pertinentes concernant ce manuscrit.

Je remercie très sincèrement les Docteurs Frédéric Chérioux, Bruno Therrien, Sylvain Burger et Christophe Thomas d'avoir accepté de lire ce manuscrit avec attention et de m'avoir fait part de leurs remarques et appréciations. Je les remercie également pour leurs conseils scientifiques avisés. Je remercie particulièrement Bruno pour son aide très précieuse durant la rédaction des publications et pour sa disponibilité, notamment pour les mesures radiocristallographiques.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé de près comme de loin à la réalisation de ce travail de thèse et qui m'ont permis d'avancer plus rapidement dans la joie et la bonne humeur. Un grand merci à Sabine, à Nicolas puis tout particulièrement à Aline, à qui j'adresse ici une pensée très chaleureuse.

Je remercie tous les membres du laboratoire et de l'institut qui ont su faire régner une ambiance conviviale et sincère durant ces quatre années. Un clin d'œil tout particulier à Fred, Brubru, Christophe, Mat, Sylvain, Aline, Sandrine, Sabine, Nico, Solenne et Cyrille.

Je remercie également les personnes responsables des services d'analyse au sein de l'institut de Chimie de Neuchâtel (le Docteur Bruno Therrien pour les analyses RX et Monsieur Heinz Bursian pour les analyses RMN).

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

Enfin, un GRAND MERCI à mes parents, à ma famille et à mes amis proches qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes démarches, depuis mes premiers jours sur les bancs de la fac. Une pensée toute particulière à Christelle, ainsi qu'à Sylvain, Gaëlle, le p'tit Cédric, le grand Cédric, Cyril, Ben, Aurélia, Seb et bien d'autres.

Table des matières

Chapitre I	Introduction générale	1
1	Les complexes arène-ruthénium : Généralités.....	1
1.1	Historique.....	1
1.2	Des espèces mononucléaires aux agrégats métalliques hydrosolubles.....	3
1.3	Aperçu du potentiel catalytique pour l'hydrogénation des arènes.....	6
1.3.1	La catalyse biphasique.....	6
1.3.2	Propriétés catalytiques de $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$	7
1.3.3	Propriétés catalytiques de $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cl}_2]$	9
1.3.4	Hydrodésulfurisation des thioéthers par $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$	10
2	Hydrogénation du benzène : Catalyse moléculaire ou métallique ?	11
2.1	Introduction.....	11
2.2	Méthode discriminatoire : Descriptif, exemples et limites.....	13
2.2.1	Isolement du catalyseur.....	14
2.2.2	Etudes cinétiques.....	14
2.2.3	Tests d'empoisonnement du catalyseur.....	15
2.2.4	Consistance de toutes les données.....	16
2.2.5	Exemples spectaculaires.....	17
2.3	Concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique : Présentation et état actuel des travaux.....	20
2.3.1	Hydrogénation d'arènes par mécanisme d'échange de ligand.....	21
2.3.2	Concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique.....	23
3	But du travail.....	27
Chapitre II	Le complexe trinuéaire arène-ruthénium	
	$[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$	31
1	Synthèse et caractérisation.....	31
2	Oxydation à l'air.....	34
3	Propriétés électrochimiques.....	37
4	Potentiel catalytique et propriétés d'échange de ligand.....	40

Chapitre III	Etude des propriétés supramoléculaires des agrégats trinocléaires arène-ruthénium à coeur Ru₃O	45
1	Isolement et analyse cristallographique des complexes d'inclusion [C ₆ H ₆ ⊂H ₃ Ru ₃ {C ₆ H ₅ (CH ₂) _n OH}(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺ (n = 2, 3)	45
1.1	Synthèse et potentiel catalytique des agrégats trinocléaires [H ₃ Ru ₃ {C ₆ H ₅ (CH ₂) _n OH}(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺ (n = 2, 3)	46
1.2	Description des complexes d'inclusion [C ₆ H ₆ ⊂Ru ₃ O] ⁺	48
2	Propriétés supramoléculaires (« hôte-invité ») de l'agrégat trinocléaire [H ₃ Ru ₃ (C ₆ H ₆)(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺ (1)	57
2.1	Etudes radiocristallographiques (état solide)	58
2.2	Etudes spectroscopiques par CSI-MS (état liquide).....	64
Chapitre IV	Coordination <i>endo</i> et <i>exo</i> de l'indanol : Synthèse, séparation et caractérisation structurale de [H₃Ru₃(<i>endo</i>-indanol)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ et [H₃Ru₃(<i>exo</i>-indanol)(C₆Me₆)₂(O)]⁺	69
1	Synthèse, caractérisation et propriétés en solution aqueuse du complexe [RuCl ₂ (indanol)] ₂	70
2	Synthèse et caractérisation de l'agrégat trinocléaire [H ₃ Ru ₃ (indanol)(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺	72
3	Propriétés catalytiques de l'agrégat trinocléaire [H ₃ Ru ₃ (indanol)(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺	80
Chapitre V	Hydrogénation du benzène par catalyse supramoléculaire par agrégat à coeur Ru₃O : Réalité ou fiction ?	83
1	Isolement du catalyseur.....	84
2	Etudes par microscopie électronique à transmission (TEM)	85
3	Etudes cinétiques.....	88
3.1	Données expérimentales.....	88
3.2	Comparaison expérience / modèle cinétique.....	90
3.3	Etudes catalytiques comparatives : Film métallique / solution post-réactionnelle.....	94

4	Tests d'empoisonnement catalytique.....	96
4.1	Empoisonnement au mercure métallique.....	96
4.2	Empoisonnement par un réactif coordonnant.....	98
4.3	Expérience complémentaire.....	100
5	Réactions d'échange H/D.....	103
6	Dernière alternative.....	106
7	Conclusion.....	107
Chapitre VI	Synthèse et caractérisation de complexes tétraédriques « Ru₃O » intrinsèquement chiraux : Une sonde chirale pour l'étude du concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique.....	109
1	Introduction.....	109
2	Agrégats à ossature Ru ₃ O intrinsèquement chiraux : Méthode générale de synthèse.....	112
3	Synthèse et caractérisation d'un mélange d'énantiomères.....	114
4	Synthèse et caractérisation d'un mélange de diastéréoisomères.....	118
5	Séparation d'un mélange de diastéréoisomères ; Problème : Racémisation de la chaîne chirale.....	122
6	Confirmation de la racémisation de la chaîne chirale par radiocristallographie.....	126
7	Comment éviter la racémisation de la chaîne chirale ?	129
8	Séparation et caractérisation complète d'un mélange de diastéréoisomères optiquement actifs.....	134
8.1	Synthèse du complexe dimérique chloro-ponté précurseur.....	134
8.2	Mise en évidence de la non racémisation de la chaîne chirale.....	135
8.3	Synthèse, séparation chromatographique et caractérisation des diastéréoisomères.....	138
9	Activité catalytique asymétrique des diastéréoisomères à cœur Ru ₃ O énantiopures.....	146
10	Conclusion.....	147
Chapitre VII	Conclusion générale et perspectives.....	149

Chapitre VIII	Partie expérimentale.....	151
1	Remarques générales.....	151
2	Synthèses.....	154
3	Réactions catalytiques.....	184
4	Etudes électrochimiques.....	185
5	Etudes d'échange de ligand.....	186
6	Etudes mécanistiques.....	187
7	Spectroscopie RMN ¹ H en présence de [Eu(hfc) ₃]	189
Chapitre IX	Données radiocristallographiques.....	191
Chapitre X	Liste des Schémas.....	211
Chapitre XI	Liste des Figures.....	213
Chapitre XII	Résumé.....	219
Chapitre XIII	Summary.....	229
Chapitre XIV	Références.....	239
Annexe 1	Liste schématique des nouveaux composés.....	249
Annexe 2	Liste de publications.....	253

CHAPITRE I

Introduction générale

1 Les complexes arène-ruthénium : Généralités

1.1 Historique

Le premier complexe arène-ruthénium fut synthétisé en 1967 par Winkhaus et Singer par réaction du 1,3-cyclohexadiène sur le trichlorure de ruthénium (III) hydraté ($\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Ce complexe diamagnétique, neutre, obtenu sous la forme d'un précipité solide, s'est vu attribuer la formule empirique $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$ (Schéma 1).¹

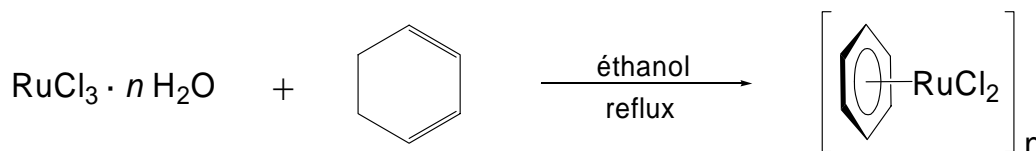


Schéma 1. Synthèse du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$

Des études ultérieures, effectuées par Baird *et al.*² puis par Bennett *et al.*,³ ont montré que ce complexe présentait, en réalité, la structure dimérique $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ et non une structure polymérique. Les deux ligands chlorure pontants relient deux unités mononucléaires $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}$, le ligand benzène, donneur à 6 électrons, étant coordiné de façon η^6 sur chaque atome de ruthénium. Chaque atome de ruthénium est au degré d'oxydation II.

Après cette découverte, toute une série de complexes dimériques de ce type a été isolée par réaction de déshydrogénation de divers dérivés cyclohexadiènes sur $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol à reflux. Par exemple, le complexe $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$, précurseur encore très utilisé de nos jours, a été isolé à partir du (-)-(α)-phellandène.⁴ D'autres

arènes, électroniquement plus riches, comme l'hexaméthylbenzène ou le durène, sont capables de substituer le ligand *p*-cymène au sein du dimère $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymène})]_2$ à haute température (environ 200 °C) et ainsi former les complexes correspondants $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ ⁴ ou $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)]_2$,⁵ inaccessibles par d'autres voies (Schéma 2).

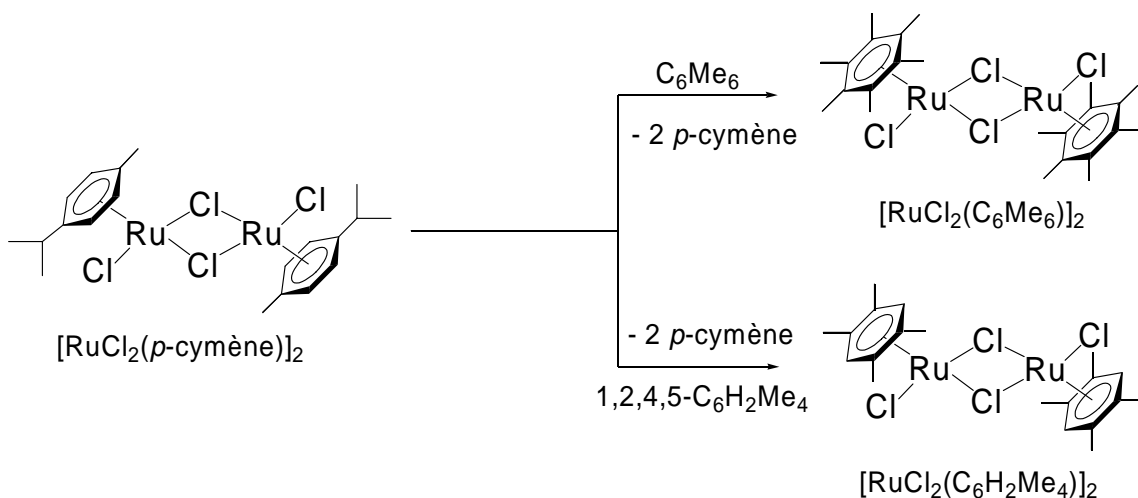


Schéma 2. Synthèse de complexes dimériques arène-ruthénium chloro-pontés possédant des ligands électroniquement enrichis

Au cours des vingt dernières années, différentes études ont porté sur le potentiel catalytique des complexes arène-ruthénium dinucléaires, les réactions d'hydrogénation constituant le principal domaine d'investigation. A titre d'exemple, à 30 °C, en présence d'une base (pyrrolidine, triéthylamine) ou de triphénylphosphine, les complexes dimériques chloro-pontés $[\text{RuCl}_2(\text{arène})]_2$ (arène = benzène, mésitylène, 1,3,5-triphénylbenzène) sont actifs pour l'hydrogénation des oléfines.^{6, 7} Par ailleurs, à 50 °C, sous haute pression d'hydrogène (50 bar), les complexes hydruure $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)]$ et $[\text{Ru}_2(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]\text{Cl}$ (dérivés du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$) catalysent l'hydrogénation du 1-hexène en hexane et du benzène en cyclohexane.^{8, 9} En outre, en 1980, Maitlis a mis en évidence le fait que le complexe $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymène})]_2$ catalyse, en présence d'eau, la dismutation de l'acétaldéhyde en acide éthanoïque et en éthanol.¹⁰

1.2 Des espèces mononucléaires aux agrégats métalliques hydrosolubles

L'un des aspects originaux de la réactivité des complexes arène-ruthénium est leur comportement en solution aqueuse. L'eau est considérée comme un véritable poison pour une grande partie de la chimie organométallique. Par exemple, en raison de l'extrême sensibilité de nombreux composés organométalliques vis-à-vis de l'hydrolyse, les solvants organiques employés dans les réactions et les synthèses sont rigoureusement déshydratés avant toute utilisation.

Cependant, parallèlement, depuis les années 70, la chimie organométallique en milieu aqueux s'est réellement développée par l'essor de la catalyse en milieu biphasique grâce à des complexes hydrosolubles et grâce à la synthèse de nouveaux ligands hydrophiles. L'eau en tant que milieu réactionnel favorise la formation d'espèces ioniques qui se révèlent être de véritables briques de construction pour la synthèse de nouveaux édifices multinucléaires. Deux revues, l'une de Koelle,¹¹ l'autre de Süss-Fink,¹² montrent bien que la chimie des complexes organométalliques hydrosolubles constitue un domaine de recherche à part entière.

Le cation dinucléaire $[\text{Ti}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}]^{2+}$ fut probablement le premier aqua-complexe organométallique.¹³ Isolé en 1954 sous forme de sel de bromure, Wilkinson et Birmingham en proposèrent une formule erronée : $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La structure exacte de ce cation ne fut déterminée qu'en 1978 après une étude radiocristallographique aux rayons X.^{14, 15}

C'est en 1972 que pour la première fois, Zelonka et Baird observent par RMN l'existence d'aqua-complexes de ruthénium, au cours de la réaction de D_2O sur les dimères chlorés $[\text{RuCl}_2(\text{arène})]_2$.² En 1988, Merbach réussit à isoler l'aqua-complexe dicationique $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ et son homologue $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ sous forme de sels de tosylate. La structure du dication triaqua(benzène)ruthénium fut obtenue par

analyse radiocristallographique de son sel de tosylate : cette structure peut être comparée à un « tabouret de piano » (d'où le terme « *piano stool* » en anglais) (Schéma 3).¹⁶

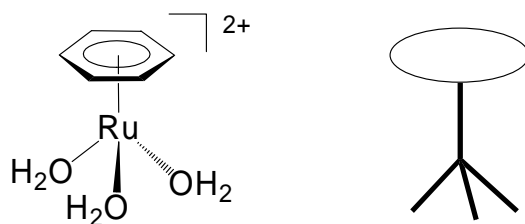


Schéma 3. Structure de type « piano stool » du complexe $[(C_6H_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$

Il a été démontré que, en solution aqueuse, le complexe dinucléaire chloré $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ subit une hydrolyse et donne ainsi naissance à un mélange d'espèces mononucléaires $[(C_6H_6)RuCl_n(H_2O)_{3-n}]^{(2-n)+}$ ($n = 0 - 2$) en équilibre (Schéma 4).¹⁷

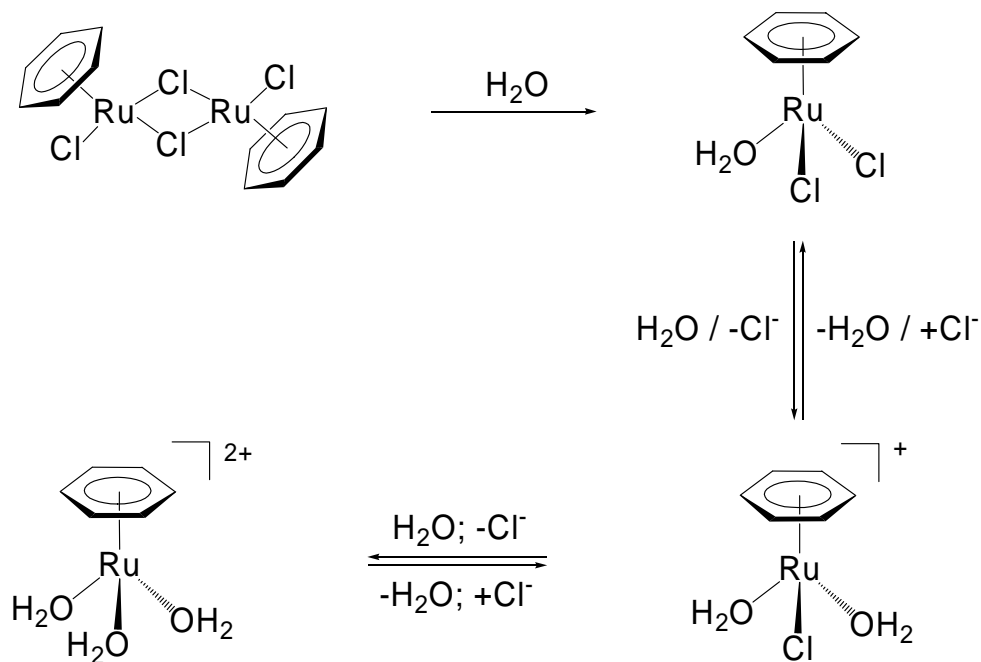


Schéma 4. Hydrolyse du complexe $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$

La réactivité du complexe dinucléaire $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ (et de ses fragments mononucléaires d'hydrolyse) sous pression d'hydrogène en solution aqueuse a été étudiée

en détail par Süss-Fink *et al.*¹⁸ Il a ainsi été montré que, sous faible pression d'hydrogène (1.5 bar), à température ambiante et en présence de NaBF₄, [RuCl₂(C₆H₆)₂]₂ permet d'accéder à l'agrégat tétranucléaire [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺, la structure de ce composé étant analogue à celle des cations [H₄Ru₄(*p*-cymène)₄]²⁺¹⁹ et [H₄Rh₄(C₆H₆)₄]²⁺²⁰ découverts par Maitlis. L'espèce tétrahydure cationique [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ est déficitaire en électrons (58 électrons). Sous des conditions plus drastiques (60 bar de H₂, 55 °C), le produit obtenu est l'agrégat tétranucléaire hexahydure [H₆Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ saturé en électrons (60 électrons). L'espèce hexahydure s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le complexe tétrahydure ; et inversement, l'agrégat tétrahydure réagit avec l'hydrogène pour donner l'espèce hexahydure (Schéma 5).¹⁸

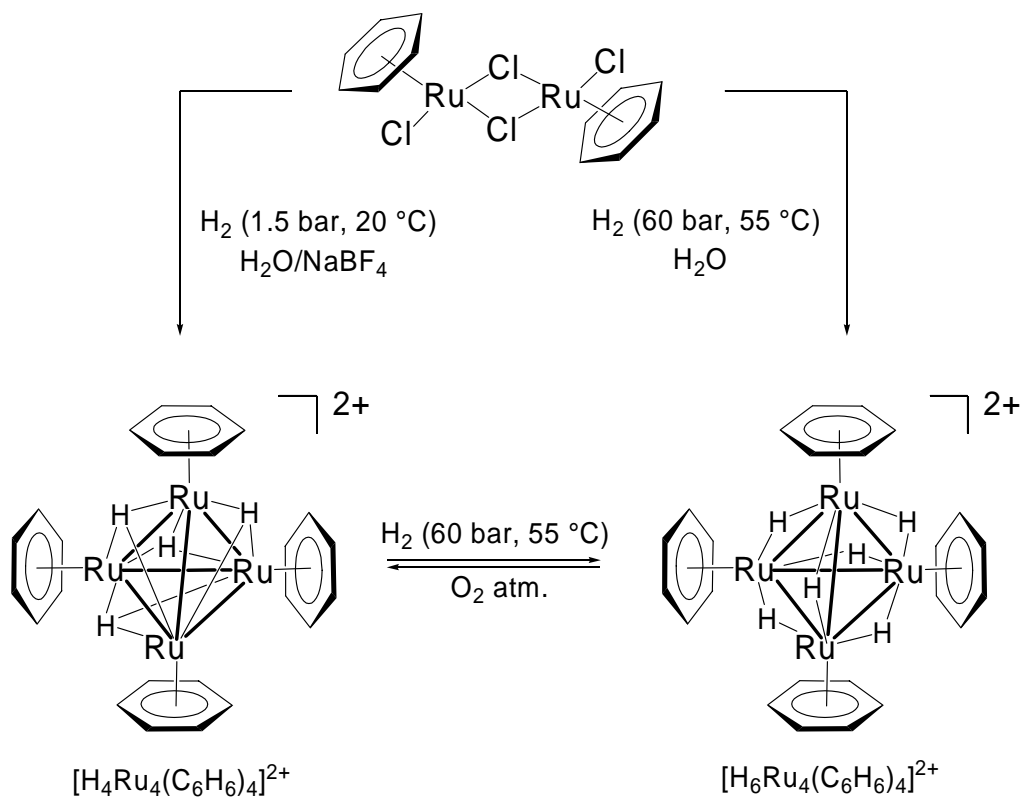


Schéma 5. Synthèse des complexes tétranucléaires [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ et [H₆Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺

En présence de HClO₄, la réaction du complexe dinucléaire [RuCl₂(C₆H₆)₂]₂ sous une faible pression de H₂ (1.5 bar) en solution aqueuse donne naissance à une espèce trinucéaire cationique : le complexe [H₂Ru₃(Cl)(C₆H₆)₃(O)]⁺ (Schéma 6).¹⁸

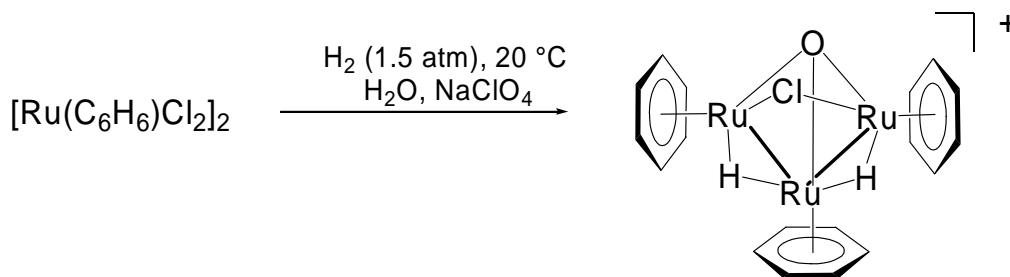


Schéma 6. Synthèse du complexe trinucéaire $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^+$

Cet agrégat, de géométrie tétraédrique, possède une coiffe oxo, ligand tripontant donneur à 4 électrons, deux ligands hydrure en pont, deux liaisons métal-métal et un ligand chlorure pontant les deux atomes de ruthénium non directement reliés par une liaison métal-métal.

1.3 Aperçu du potentiel catalytique pour l'hydrogénation des arènes

1.3.1 La catalyse biphasique

Le principal inconvénient d'un processus catalytique homogène réside dans la séparation finale des espèces catalytiques du produit formé et du solvant. Les différentes techniques de séparation employées incluent généralement des opérations thermiques qui conduisent progressivement à la dégradation du catalyseur. La durée de vie du catalyseur en est nettement réduite. D'autre part, les traitements thermiques donnent rarement lieu à une régénération quantitative du catalyseur, ce qui entraîne une diminution de l'activité catalytique.

La mise en œuvre d'un système biphasique, deux phases séparées non miscibles, peut remédier à ce problème. L'espèce catalytique est en solution dans l'une des deux phases alors que l'autre phase contient le substrat. Durant la réaction, le mélange réactionnel est vigoureusement agité, les interactions catalyseur-substrat sont ainsi facilitées. A la fin de la réaction, l'agitation est coupée, une simple décantation permettant l'extraction de chacune des phases. L'une des deux phases contient le

catalyseur qui peut être réutilisé, l'autre contient le produit, facilement analysable (Schéma 7).

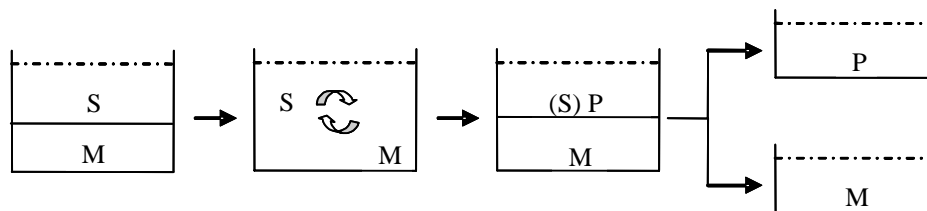
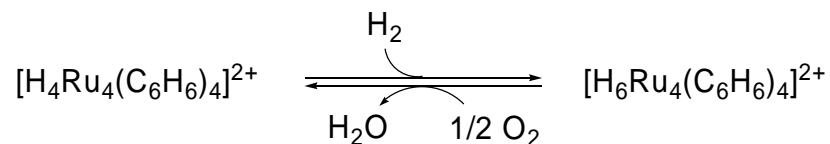


Schéma 7. Procédé de la catalyse biphasique (S = substrat, M = métal ou espèce catalytique, P = produits de la catalyse)

D'un coût relativement faible, non nuisible à l'environnement, non miscible à de nombreux solvants organiques, l'eau représente le solvant de choix pour la catalyse homogène biphasique.^{21, 22} Ce concept fut employé industriellement pour la première fois pour la polymérisation de l'éthylène (*Shell Higher Olefins Process*).²³

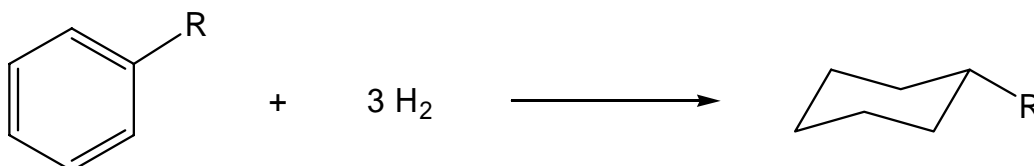
1.3.2 Propriétés catalytiques de $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$

Après avoir montré que les deux espèces tétranucléaires arène-ruthénium tétra- et hexahydrures $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ et $[\text{H}_6\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ pouvaient interconvertir,¹⁸ Süß-Fink *et al.* ont étudié leur comportement catalytique vis-à-vis de l'hydrogénation des substrats aromatiques.²⁴



Il a été montré que l'espèce $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ était un précurseur catalytique (donnant naissance au complexe saturé $[\text{H}_6\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ sous haute pression de H₂) efficace pour l'hydrogénation du benzène et de ses dérivés en cyclohexane et en dérivés du cyclohexane en conditions biphasiques, le catalyseur étant dissout dans la phase aqueuse, elle-même surnagée par le substrat. Le benzène et ses dérivés sont alors

hydrogénés sous une pression de 60 bars de H₂ à 90 °C (catalyseur/substrat 1 : 1000), la meilleure activité catalytique étant obtenue avec le substrat benzène [940 TON (productivité catalytique, *Turn Over Number*), 376 h⁻¹ TOF (activité catalytique, *Turn Over Frequency*)]. En fin de réaction catalytique, les deux complexes [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ et [H₆Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ sont présents au sein de la phase aqueuse.



Après des études approfondies, il a été conclu que le catalyseur [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ hydrogénait les dérivés benzéniques en dérivés du cyclohexane correspondants en conditions biphasiques selon un mécanisme moléculaire. Le mécanisme postulé est basé sur une réaction d'échange de ligand entre le substrat et les ligands arène du catalyseur.²⁴ Par exemple, en conditions catalytiques (90 °C, 60 bar de H₂, milieu biphasique), les quatre ligands benzène des complexes [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ et [H₆Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ sont successivement substitués par le *p*-xylène utilisé comme substrat. Les espèces tétrasubstituées [H₄Ru₄(*p*-xylène)₄]²⁺ et [H₆Ru₄(*p*-xylène)₄]²⁺ sont observées après 40 heures de réaction, le substrat étant ajouté en quantité suffisante, afin que tout ne soit pas converti en dérivé du cyclohexane après ce laps de temps. Cette remarque est importante car il a été montré que les catalyseurs [H₄Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ et [H₆Ru₄(C₆H₆)₄]²⁺ se dégradent complètement en fin de catalyse, une fois que la totalité du substrat a été consommée.

Le Schéma 8 résume le mécanisme proposé dans le cas de l'hydrogénation catalytique du benzène. Dans un premier temps, sous pression d'hydrogène, l'espèce tétrahydrure déficitaire en électrons (58 e) se convertit en espèce hexahydrure saturée en électrons (60 e⁻). Le transfert intramoléculaire de deux atomes d'hydrogène, du squelette métallique vers un ligand benzène, donne l'espèce tétrahydrure A comportant un ligand cyclohexadiène. A son tour, l'espèce A réagit avec H₂ pour former l'espèce hexahydrure B et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'une molécule de cyclohexane soit libérée et remplacée par une nouvelle molécule de benzène pour redonner le complexe de départ. Au vu de ce

cycle, on peut aisément comprendre pourquoi les espèces organométalliques se décomposent une fois que tout le benzène a été converti.²⁴

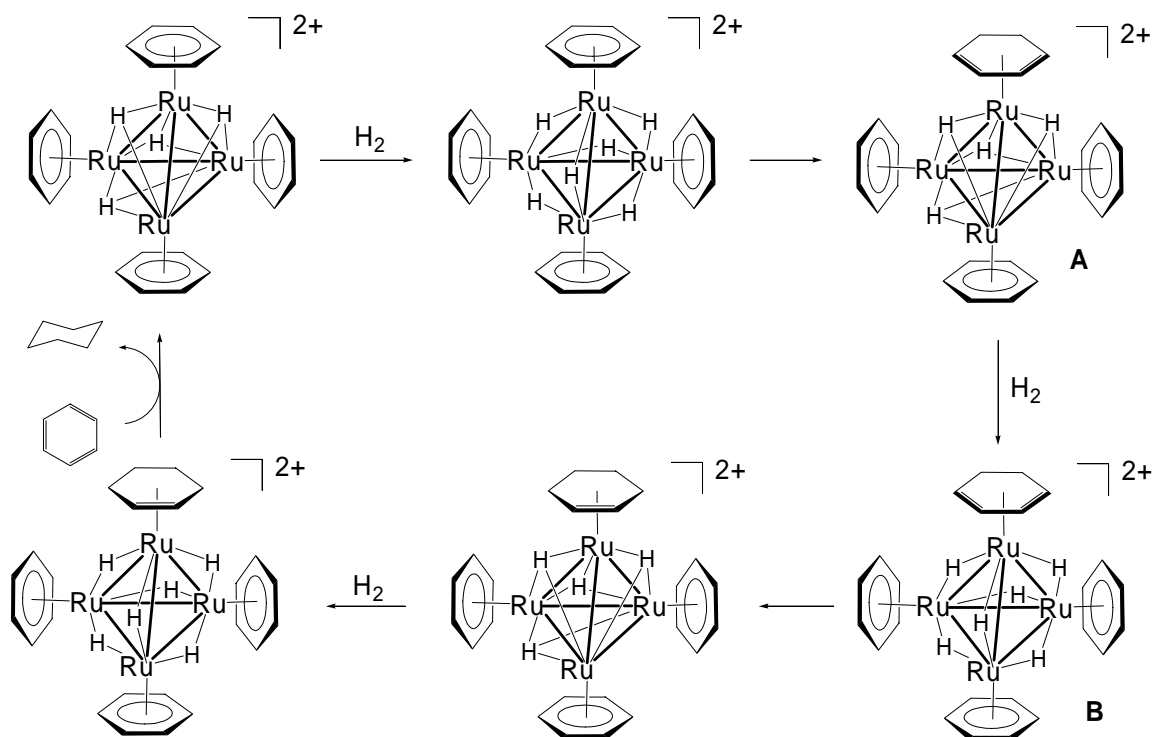


Schéma 8. Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du benzène par $[H_4Ru_4(C_6H_6)_4]^{2+}$

1.3.3 Propriétés catalytiques de $[Ru_2Cl_2(C_6H_6)_2]$

Le complexe dinucléaire $[Ru_2Cl_2(C_6H_6)_2]$ a également été présenté comme un précurseur catalytique efficace pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques.²⁵ Des études ont montré que, après un tour catalytique, la solution aqueuse contenait les deux cations tétranucléaires $[H_4Ru_4(C_6H_6)_4]^{2+}$ et $[H_6Ru_4(C_6H_6)_4]^{2+}$, ce qui paraît tout à fait logique d'après les études de réactivité de ce dimère sous pression d'hydrogène.²⁴ Cependant, le complexe dinucléaire $[Ru_2Cl_2(C_6H_6)_2]$ est considérablement plus actif que le complexe tétranucléaire $[H_6Ru_4(C_6H_6)_4]^{2+}$ sous les mêmes conditions catalytiques (catalyseur/substrat 1 : 1000, 60 bar de H_2 , 90 °C) (TOF de 1998 h^{-1} , comparé à 376). Un intermédiaire, vraisemblablement l'espèce la plus active, avait

été détecté par spectroscopie RMN ^1H en conditions catalytiques, et identifié comme étant le cation trinuécléaire $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^+$ (cf Schéma 6).²⁵

1.3.4 Hydrodésulfurisation des thioéthers par $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$

En conditions biphasiques, outre son activité pour l'hydrogénation catalytique des dérivés du benzène en dérivés du cyclohexane, il a été montré récemment par Chérioux *et al.* que le complexe tétranuécléaire $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ était également actif dans les réactions de désulfurisation de molécules aromatiques hétérocycliques contenant une fonction thioéther.²⁶ Cette réaction fait l'objet de nombreuses études, car ces composés soufrés sont produits lors de la combustion des hydrocarbures et sont à l'origine de l'empoisonnement des catalyseurs présents dans les pots d'échappement des automobiles. Le complexe tétranuécléaire $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ réagit avec deux équivalents de thiophène, de benzothiophène ou de dibenzothiophène en conditions biphasiques (eau/toluène, 110 °C, 4 jours) pour donner l'agrégat organométallique cationique $[\text{H}_2\text{S}_2\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ et le composé organique désulfuré correspondant (respectivement le buta-1,3-diène, le styrène ou le biphényle) (Schéma 9). Il est important de noter que cette réaction ne peut pas être considérée comme une réaction catalytique à part entière dans le sens où les quantités ajoutées de complexe et de substrat sont du même ordre de grandeur ; de plus, le complexe organométallique évolue de manière irréversible au cours de la réaction.

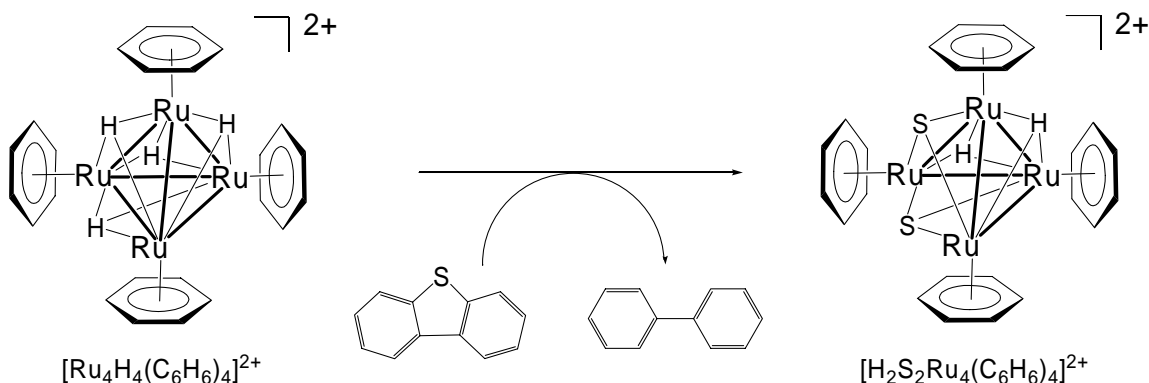


Schéma 9. Formation de $[\text{H}_2\text{S}_2\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ par désulfurisation du benzothiophène

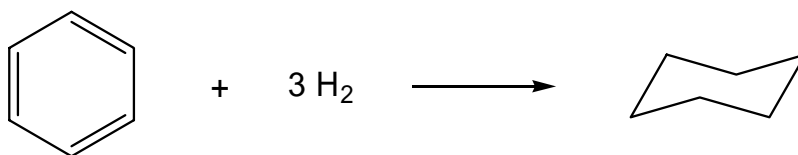
La particularité de cette réaction est la mise en jeu de deux équivalents de substrat par rapport au complexe organométallique, contrairement aux cas décrits dans la littérature où seulement un équivalent de substrat est converti.²⁷ De plus, pour la première fois dans le cadre d'une réaction d'hydrodésulfurisation, la structure moléculaire du complexe résultant a pu être déterminée par radiocristallographie.

2 Hydrogénation du benzène : Catalyse moléculaire ou métallique ?

2.1 Introduction

Le benzène fut hydrogéné pour la première fois il y a environ un siècle par Sabatier et Senderens à l'aide d'un catalyseur à base de nickel.^{28, 29} Pour ses études sur l'hydrogénation des composés organiques en présence de catalyseurs métalliques, Sabatier a reçu le Prix Nobel de Chimie (avec Victor Grignard) en 1912. Aujourd'hui, l'hydrogénation des arènes monocycliques reste un domaine de recherche très actif.³⁰⁻³⁶ La production de dérivés du cyclohexane à partir des arènes substitués correspondants représente un des buts les plus importants de cette recherche.³⁷⁻³⁹ A l'échelle industrielle, l'hydrogénation du benzène en cyclohexane est probablement la réaction prédominante parmi toutes les réactions d'hydrogénation des arènes, le cyclohexane étant utilisé comme matière première pour la production de l'acide adipique, un précurseur du nylon.^{40, 41} L'hydrogénation partielle des arènes en cyclohexènes fait également l'objet de nombreux travaux,^{30, 42-44} comme par exemple la réduction partielle du benzène en cyclohexène, pratiquée industriellement par *Asahi Chemical Industry* (Japon) en utilisant un catalyseur hétérogène à base de ruthénium.⁴⁵ L'hydrogénation des arènes éveille également un vif intérêt face à la demande pressante de diminuer la présence de composés aromatiques dans les essences diesel.⁴⁶ En effet, les composés aromatiques entraînent une diminution de la qualité des carburants ainsi que la formation d'émissions gazeuses indésirables.⁴⁷ D'un point de vue catalytique, bien qu'il ne soit pas encore envisageable que les catalyseurs organométalliques homogènes remplacent un jour les catalyseurs hétérogènes

à l'échelle industrielle, l'utilisation de catalyseurs homogènes sélectifs pour l'hydrogénation des arènes peut être envisagée dans le domaine de la chimie fine.



Alors que la majeure partie des catalyseurs d'hydrogénation des arènes sont des catalyseurs hétérogènes (à base de platine pour la plupart), relativement peu de composés organométalliques ont été présentés comme des catalyseurs moléculaires homogènes, comme le complexe tétranucléaire $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ ²⁴ ou encore le complexe dinucléaire de rhodium $[\text{RhCl}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$, actif en solution dans l'isopropanol en présence de triéthylamine (co-catalyseur).⁴⁸ Or, plusieurs de ces catalyseurs prétendus homogènes se sont par la suite révélés être des précurseurs de nanoparticules catalytiquement actives. Dans ce cas, le complexe de métal de transition ajouté en tant que catalyseur n'est pas la véritable espèce catalytiquement active : il n'est qu'un précurseur ou un pré-catalyseur donnant naissance *in situ* au véritable catalyseur. L'espèce réellement active se trouve être alors soit des espèces colloïdales métalliques « solubles » (nanoparticules ou nanoagrégats) formées par réduction du précatalyseur (sous pression de H_2 par exemple), soit de plus grosses particules métalliques visibles à l'œil nu sous la forme d'un film ou d'une poudre métallique. Par exemple, le catalyseur $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]^+[\text{RhCl}_4]^-$, tout d'abord présenté comme un catalyseur homogène,⁴⁹ a fait l'objet d'une réinvestigation rigoureuse et détaillée et il a été finalement démontré que ce complexe n'agissait pas en tant que véritable espèce catalytique mais qu'il donnait naissance à des nanoparticules de rhodium catalytiquement actives.⁵⁰

Ainsi, pour le chimiste organométallicien, l'identification de la vraie nature d'un catalyseur représente un véritable défi. C'est pourquoi il est important d'être capable de distinguer un phénomène catalytique homogène moléculaire d'un phénomène catalytique hétérogène (particules métalliques agrégées). Cependant, cette distinction n'est jamais triviale, le problème étant encore plus difficile à résoudre lorsque le catalyseur est une

espèce colloïdale « soluble » invisible à l'œil nu. De plus, la faible taille de certains nanoagrégats (environ 1 nm de diamètre) les rend pratiquement indétectables.

2.2 Méthode discriminatoire : Descriptif, exemples et limites

Afin de faire la différence entre un phénomène catalytique moléculaire (homogène) et un phénomène catalytique métallique (hétérogène), Finke *et al.* ont proposé une méthode systématique discriminatoire basée sur différentes observations expérimentales et théoriques.^{51, 52} Tout d'abord, il est important de souligner que l'ensemble de ces expériences ne constitue pas une preuve irréfutable quant à la véritable nature d'un catalyseur, bien qu'elles permettent d'approcher intimement la réalité. De plus, certaines expériences ne peuvent pas être effectuées avec certains systèmes catalytiques. Ces différentes expériences sont regroupées en quatre grandes catégories : l'isolement et la caractérisation du catalyseur, les études cinétiques des réactions catalytiques, l'empoisonnement du catalyseur et les études mécanistiques (Schéma 10).

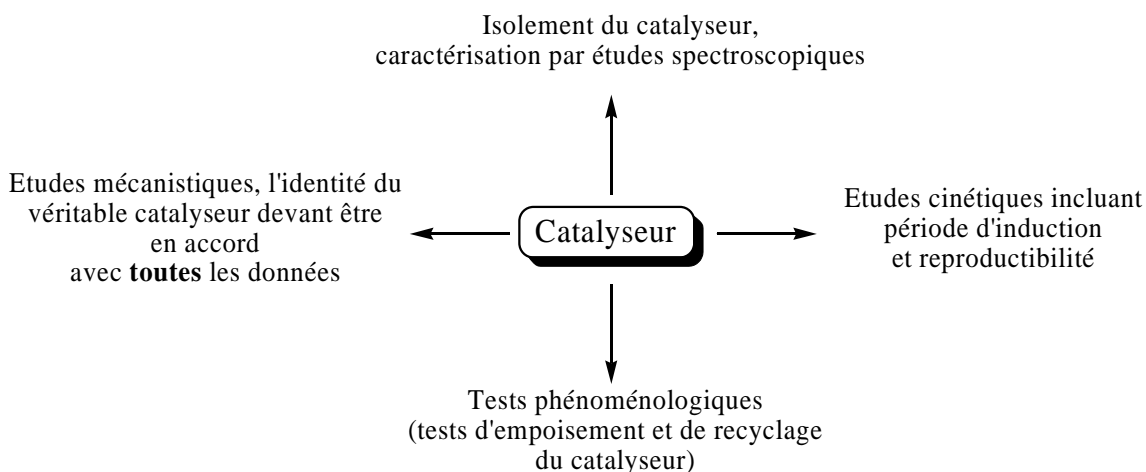


Schéma 10. Approche générale pour distinguer un catalyseur hétérogène (particule métallique) d'un catalyseur homogène (complexe métallique soluble)

2.2.1 Isolement du catalyseur

La première étape de la méthode générale permettant de répondre à la question « est-ce une catalyse homogène ou hétérogène ? » repose sur l'isolement et la caractérisation du catalyseur après la réaction catalytique. Idéalement, on aimerait savoir si l'on a ou non formation de particules métalliques sous les conditions catalytiques. La formation d'un éventuel solide métallique étant facilement repérable à l'œil nu (film ou poudre métallique), il est beaucoup moins facile de repérer la formation de nanoagrégats, une solution de nanoagrégats apparaissant souvent comme homogène.^{51, 53-55} Dans ce cas, la microscopie électronique à transmission (TEM) représente un outil puissant pour l'observation de nanoparticules.^{51, 56} Il est important de noter que la facilité à récupérer la grande majorité d'un catalyseur après réaction ne signifie pas forcément que ce composé soit l'espèce active. En effet, un faible pourcentage de colloïdes métalliques hautement actifs produits par dégradation d'une très faible quantité de précatalyseur peut être responsable d'une catalyse efficace.⁵¹

2.2.2 Etudes cinétiques

La seconde étape de cette procédure est basée sur des études cinétiques. Si une période d'induction est observée (pas d'activité catalytique en début de réaction et ce durant un certain laps de temps), le « catalyseur » ajouté au départ est probablement un précurseur donnant naissance à la véritable espèce catalytique au cours du processus d'induction. Ainsi, une fois cette période écoulée, le véritable catalyseur est formé et la conversion catalytique démarre. De plus, si la courbe cinétique de la réaction catalytique présente un aspect sigmoïdal, un mécanisme hétérogène est également suspecté.⁵⁰ Si un catalyseur présumé est isolé d'une solution catalytique, il est important de vérifier que la nature du composé isolé peut expliquer la cinétique obtenue. De plus, si le composé isolé est bien la véritable espèce active, l'activité catalytique ainsi que le profil de la courbe de cinétique doivent rester sensiblement identiques après isolement et réutilisation de ce composé pour une seconde réaction catalytique (une période d'induction ne doit pas être observée).

2.2.3 Tests d'empoisonnement du catalyseur

Si, au cours d'un processus catalytique, une espèce organométallique forme des nanoparticules métalliques s'avérant être les véritables espèces catalytiquement actives, il est possible d'inhiber ces catalyseurs métalliques à l'aide de plusieurs substances appelées poisons. Une réaction catalytique hétérogène peut ainsi être empoisonnée par divers agents comme le mercure(0), la triphénylphosphine, le disulfure de carbone ou encore l'*ortho*-phénanthroline.

Empoisonnement au mercure

Il est connu que le mercure métallique est capable de désactiver des particules métalliques catalytiquement actives en formant des amalgames avec ces dernières ou en les adsorbant sur sa surface.^{57, 58} Concrètement, une telle expérience d'empoisonnement catalytique est effectuée par addition de Hg(0) à la solution réactionnelle. Une perte d'activité catalytique en présence de ce poison est significative d'une catalyse hétérogène ; *a contrario*, si le mercure n'altère pas la réaction catalytique, une catalyse hétérogène est peu probable. Cette expérience est facile à mettre en oeuvre et à interpréter mais ne représente pas une preuve irréfutable en elle-même ; de plus, elle n'est pas applicable à tous les systèmes catalytiques. En effet, le Hg(0) peut causer des réactions parasites durant le processus catalytique, car il est susceptible de réagir avec un bon nombre de complexes monométalliques.^{57, 59} Par ailleurs, afin d'éviter un empoisonnement partiel et d'en tirer des conclusions erronées, il est indispensable que le mercure soit en contact avec la totalité du mélange réactionnel, c'est pourquoi il doit être ajouté en grand excès sous agitation forte.^{50, 51} Finalement, le Hg(0) reste sans doute le poison le plus efficace envers les métaux facilement capables de former des amalgames tels que le platine, le palladium ou le nickel mais il est plus difficile d'empoisonner des métaux comme l'iridium, le rhodium ou le ruthénium.⁵⁷

Empoisonnement par des substances coordinantes

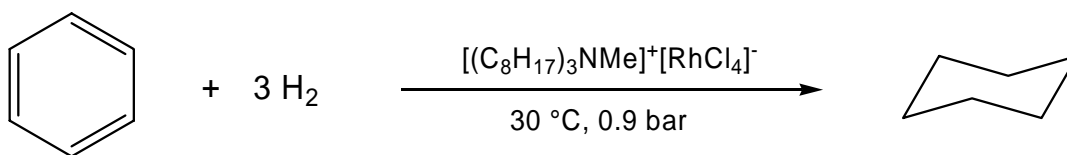
L'empoisonnement de nanoparticules métalliques peut aisément être effectué par addition quantitative de ligands comme la triphénylphosphine, le disulfure de carbone ou encore la phénanthroline au mélange réactionnel.^{51, 59} Ces poisons sont capables de se lier fortement aux centres métalliques superficiels, bloquant ainsi l'accès au substrat vers le site actif. Si un catalyseur perd toute son activité par addition d'un défaut ($\ll 1.0$ eq.) (par atome métallique) d'une telle substance, un mécanisme hétérogène est alors fort probable. L'explication est la suivante : si l'on assimile une nanoparticule à une sphère, il est évident que seulement une fraction des atomes métalliques constituant cette sphère se trouve à la surface. Par exemple, une nanoparticule d'iridium(0) de 2 nm porte environ 50% des atomes d'iridium sur sa surface.^{51, 53} Ainsi, un défaut de ligand suffit pour neutraliser tous les sites actifs sur la surface. Dans ce sens, un équivalent ou plus est nécessaire pour empoisonner complètement un catalyseur moléculaire homogène monométallique. Cette expérience est toutefois limitée : elle doit être effectuée à une température inférieure à 50 °C car les ligands tels que CS₂ se dissocient des nanoparticules à haute température.⁶⁰ Le développement de nouveaux poisons efficaces même à haute température représente alors une voie de recherche importante mais quasiment inexplorée.

2.2.4 Consistance de toutes les données

Enfin, la dernière grande étape de cette démarche est de s'assurer que toutes les données sont en accord avec le mécanisme catalytique proposé (moléculaire ou métallique). En effet, il peut se présenter une situation dans laquelle plusieurs expériences sont en accord avec une catalyse moléculaire, alors que d'autres expériences parlent en faveur d'une catalyse hétérogène par nanoparticules. En de telles circonstances, d'autres expériences plus appropriées au système impliqué sont alors nécessaires. Il peut également se présenter le cas où les deux mécanismes sont en compétition, ce qui complique fortement la compréhension ainsi que la caractérisation du phénomène catalytique.

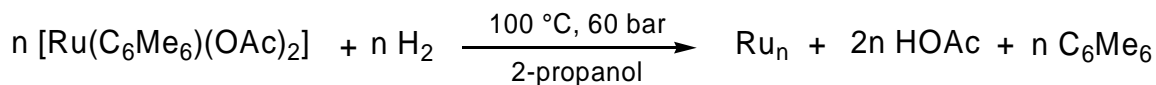
2.2.5 Exemples spectaculaires

En 1983, Blum *et al.* ont découvert que la « paire ionique » $[(C_8H_{17})_3NMe]^+[RhCl_4]^-$, formée à partir de $RhCl_3$ aqueux et d'Aliquat 336,⁶¹ était un catalyseur efficace pour l'hydrogénation des arènes en conditions biphasiques (eau/substrat) sous des conditions de pression et de température particulièrement douces (30 °C, 0.9 bar).⁴⁹ Il a été montré que ce complexe était actif pour l'hydrogénation de nombreux arènes substitués en dérivés du cyclohexane correspondants,⁴⁹ pour la transformation du naphthalène en tétraline,⁶² ainsi que pour la réduction partielle de nombreux substrats aromatiques polycycliques montrant une grande regio- et stéréosélectivité.⁶³ De plus, cette « paire ionique » est capable d'hydrogéner sélectivement des doubles et des triples liaisons non-aromatiques⁴⁹ et sert de catalyseur recyclable pour des réactions de transfert d'hydrogène.⁶⁴ Pour toutes ces raisons, il a été conclu que ce complexe agissait en tant que catalyseur homogène moléculaire.



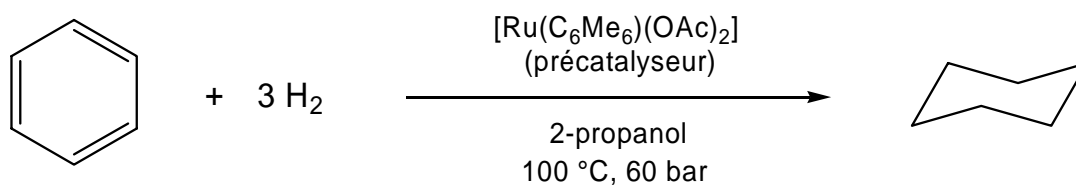
Or, après réinvestigation rigoureuse selon la méthode discriminatoire décrite ci-dessus, Finke *et al.* ont réussi à prouver sans équivoque que ce catalyseur agissait en réalité en tant que précatalyseur, précurseur de nanoparticules de rhodium(0) « solubles », impliquant ainsi un mécanisme hétérogène (métallique) et non homogène (moléculaire).⁵⁰

Un deuxième exemple très parlant est l'hydrogénation du benzène par le complexe mononucléaire de ruthénium(II) $[Ru(C_6Me_6)(OAc)_2]$, présenté par Bennett *et al.* comme un catalyseur moléculaire homogène.⁶⁵ Une fois encore, Finke *et al.* ont été capables de démontrer que des nanoparticules de ruthénium(0), formées par réduction du complexe organométallique sous pression d'hydrogène, étaient les véritables espèces catalytiquement actives (Equation 1).⁶⁶

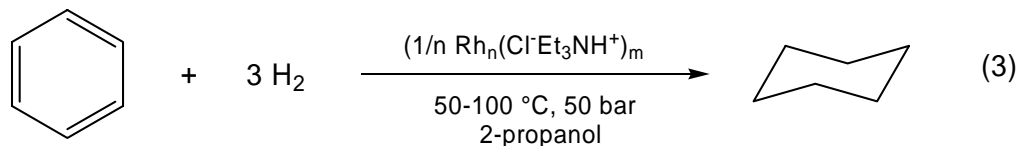
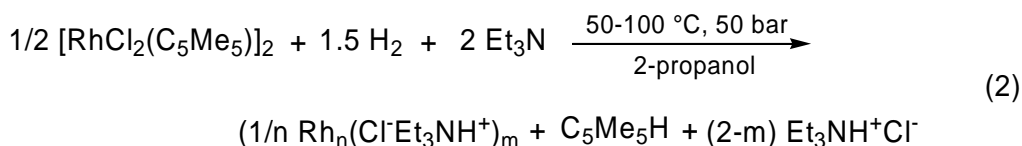


Equation 1. Formation de nanoparticules de Ru(0) à partir de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{OAc})_2]$ sous atmosphère réductrice d'hydrogène

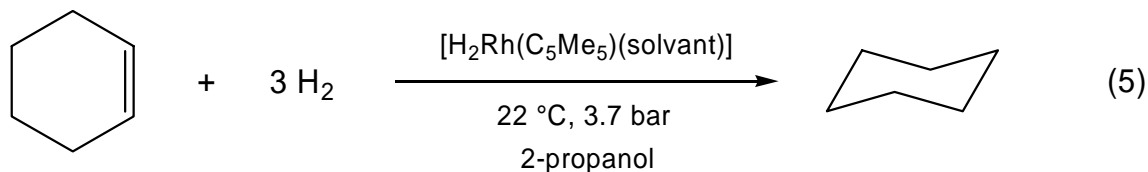
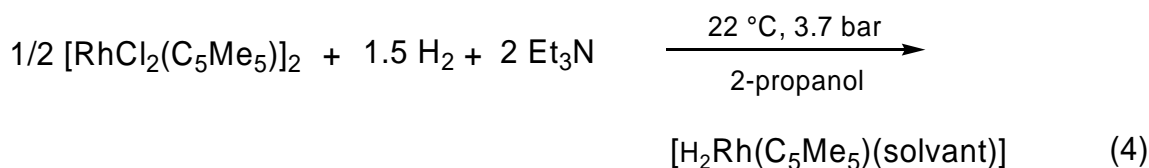
Contrairement au cas précédent, au cours de cette étude, les expériences d'hydrogénation du benzène en cyclohexane en présence du complexe $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{OAc})_2]$ ont été effectuées sous des conditions relativement drastiques (100 °C, 60 bar de H_2) dans l'isopropanol.⁶⁶



Le dernier exemple que nous traiterons ici est un peu différent des exemples précédents. En effet, en suivant la même démarche de discrimination entre catalyse homogène et hétérogène, Finke *et al.* ont démontré que le même complexe organométallique pouvait agir en tant que catalyseur moléculaire homogène pour l'hydrogénation d'un certain type de substrats sous certaines conditions catalytiques, alors qu'il peut agir en tant que précatalyseur précurseur de nanoparticules de façon hétérogène pour l'hydrogénation d'un autre type de substrats sous d'autres conditions catalytiques.⁶⁷ Cette étude s'articule autour du complexe dinucléaire de rhodium $[\text{RhCl}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$, décrit en premier lieu par Maitlis *et al.*⁴⁸ La réinvestigation de ce complexe utilisé comme catalyseur d'hydrogénation a montré qu'il se dégradait partiellement sous pression d'hydrogène (50 bar) pour former des nanoparticules de rhodium(0) catalytiquement actives au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène dans l'isopropanol (50-100 °C) (Equations 2-3).⁶⁷ Ainsi, le complexe ajouté n'est qu'un précurseur métallique, ce qui implique une catalyse hétérogène.



Par contre, il a été montré en parallèle que le même complexe $[\text{RhCl}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$ engendre une catalyse moléculaire homogène dans le cas de l'hydrogénation du cyclohexène sous des conditions de pression et de température considérablement plus douces ($22 \text{ }^\circ\text{C}$, 3.7 bar) (Equations 4 et 5).⁶⁷ Notons tout de même que le complexe $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ n'est pas la véritable espèce catalytique dans le sens où il subit une modification sous pression d'hydrogène pour donner le complexe hydruure $[\text{H}_2\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{solvant})]$ qui lui, représente le véritable catalyseur moléculaire homogène.

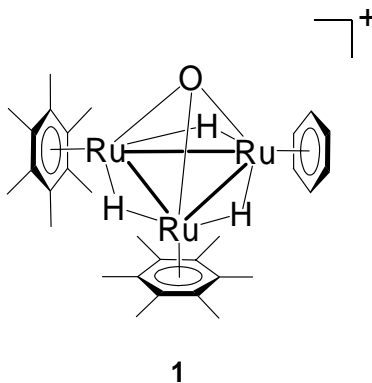


La méthode mise en œuvre par Finke *et al.* paraît donc très efficace pour différencier une catalyse homogène (espèce moléculaire discrète) d'une catalyse hétérogène (nanoparticules métalliques et/ou solide métallique aggloméré). Il est en effet crucial de savoir si un système catalytique donné agit de manière moléculaire ou hétérogène dans le sens où ce critère détermine et prédit les propriétés catalytiques, l'activité, la sélectivité, la stabilité, la reproductibilité ou encore la durée de vie d'un

catalyseur. De plus, en ce qui concerne l'hydrogénation du benzène et de ses dérivés, il existe extrêmement peu de catalyseurs homogènes capables d'effectuer cette réduction ; c'est pourquoi, si l'on pense en tenir un entre nos mains, il est très important de pouvoir le prouver sans équivoque.

2.3 Concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique : Présentation et état actuel des travaux

L'agrégat trinuécléaire arène-ruthénium cationique $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**), isolé pour la première fois en 1999 par Süss-Fink *et al.*, utilisé sous la forme de son sel de tétrafluoroborate hydrosoluble $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]$, s'est avéré être un catalyseur efficace pour l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane en milieu biphasique (eau/substrat), montrant une activité catalytique de 296 h^{-1} sous 60 bar de H_2 à $110 \text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁸ Ce complexe est tout de même moins actif que l'agrégat tétranuécléaire $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ décrit précédemment.²⁴ Süss-Fink *et al.* se sont alors penchés sur l'étude du mécanisme mis en jeu lors de cette réaction catalytique prétendue moléculaire après interprétation des tests préliminaires d'empoisonnement au mercure. Rappelons que, en ce qui concerne l'agrégat tétranuécléaire $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$, il avait été clairement montré que le mécanisme mis en jeu reposait principalement sur le fait que le substrat (le benzène, par exemple), venait substituer les ligands arène du catalyseur au cours du processus catalytique, montrant ainsi un stade de coordination du substrat sur le métal.²⁴



2.3.1 Hydrogénation d'arènes par mécanisme d'échange de ligand

A ce sujet, Paul Dyson, dans sa revue « *Arene hydrogenation by homogeneous catalysts : fact or fiction* »,⁶⁹ décrit ce mécanisme d'échange de ligand pour l'hydrogénation catalytique des arènes, mécanisme le plus souvent postulé pour ce genre de catalyse.³ Ce mécanisme a été postulé en raison de l'aisance d'un grand nombre de complexes arène-métal à subir des réactions d'échange d'arènes.⁷⁰ Le schéma 11 résume ce processus. Au cours de ce procédé catalytique, le centre métallique peut être électroniquement insaturé s'il est coordonné par des espèces partiellement hydrogénées comme le cyclohexadiène (coordination η^4) ou le cyclohexène (η^2). Ces espèces peuvent être libérées du centre métallique avant d'être complètement hydrogénées en cyclohexane. De tels intermédiaires (η^6 -arène-M, η^4 -cyclohexadiène-M et η^2 -cyclohexène-M) ont été caractérisés par radiocristallographie.⁷¹ De telles données structurales constituent alors un grand pas pour l'élucidation du cycle catalytique, bien que les données expérimentales directes de cette réaction n'aient pas encore été révélées : en effet, il serait très intéressant d'observer la présence de diènes cycliques après ou au cours de la réaction catalytique.

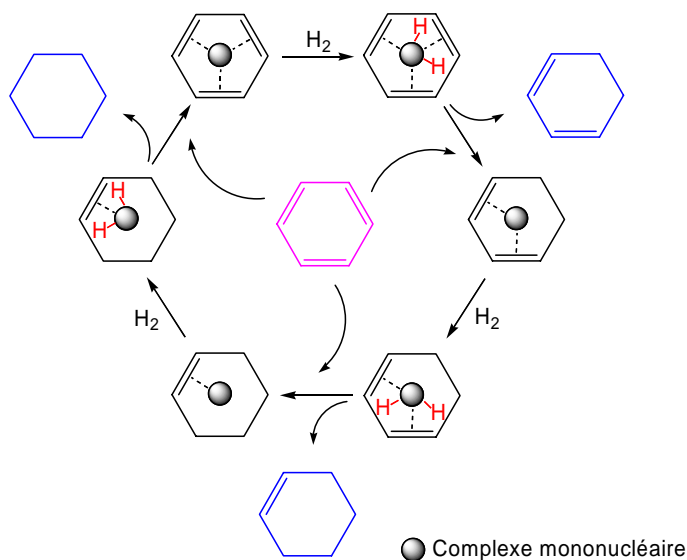


Schéma 11. Mécanisme d'hydrogénation du benzène par échange de ligand en présence d'un complexe mononucléaire. La molécule de benzène entrant (en rose) peut s'associer avec le catalyseur à différents stades et la molécule de benzène (partiellement) hydrogénée (en bleu) peut également se dissocier à différents stades.

Ce qui précède décrit le mécanisme d'hydrogénation des arènes par échange de ligand en présence de complexes organométalliques mononucléaires, mais il peut être extrapolé aux agrégats métalliques, aux nanoparticules métalliques et même aux surfaces métalliques solides.⁶⁹ Dans ce cas, les différents modes de coordination du substrat arène sur les centres métalliques ont été pleinement étudiés, revus et corrigés.⁷²⁻⁷⁵ Ainsi, un mode de coordination particulier en chimie des agrégats métalliques est la coordination du type $\mu_3-\eta^2 : \eta^2 : \eta^2$ (Schéma 12). Ce type de coordination a également déjà été observé sur des surfaces métalliques.⁷⁶

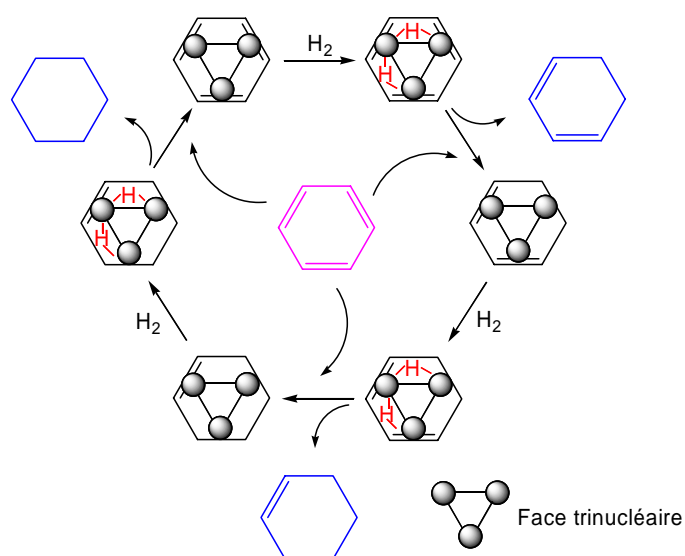


Schéma 12. Mécanisme d'hydrogénation du benzène par échange de ligand se déroulant sur une face métallique trinucéaire d'un catalyseur homogène ou hétérogène.

En admettant qu'un catalyseur organométallique arène-métal moléculaire hydrogène les arènes selon un mécanisme d'échange de ligand, après la réaction catalytique, l'arène coordonné sur le centre métallique ne doit plus être celui de départ mais l'arène utilisé comme substrat, à condition que le ligand arène du composé de départ et le substrat arène soient différents.⁶⁹ Un grand nombre de publications décrivent cette observation mais l'exemple le mieux caractérisé reste sans doute le cas du catalyseur tétranucéaire arène-ruthénium $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$.²⁴ Par contre, l'hydrogénation catalytique du benzène deutéré C_6D_6 en cyclohexane semi-deutééré $\text{C}_6\text{D}_6\text{H}_6$ sous les

mêmes conditions que celles utilisées pour le benzène (60 bar de H₂, 110 °C) en présence du complexe trinuécléaire [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) a montré que la solution aqueuse issue de cette réaction contenait exclusivement le complexe **1**, et aucun complexe dérivé comme [H₃Ru₃(C₆D₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺.⁶⁸ Cette étude montre qu'au cours du processus catalytique, il n'y a pas de phénomène d'échange de ligands, donc pas d'étape de coordination sur l'un des trois centres métalliques. Le mécanisme mis en jeu est donc tout autre.

2.3.2 Concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique

De manière universelle, la catalyse organométallique se déroule selon un cycle catalytique impliquant la coordination du substrat, aussi bien par substitution de ligand que par addition oxydante, la transformation du substrat coordonné, puis la libération du produit, soit par décooordination, soit par élimination réductrice.⁷⁷⁻⁷⁹ Les exemples classiques ayant été étudiés en détail sont l'hydrogénation des oléfines avec le catalyseur de Wilkinson⁸⁰ (Schéma 13) et la carbonylation du méthanol en présence d'iodure de rhodium (procédé Monsanto).⁸¹

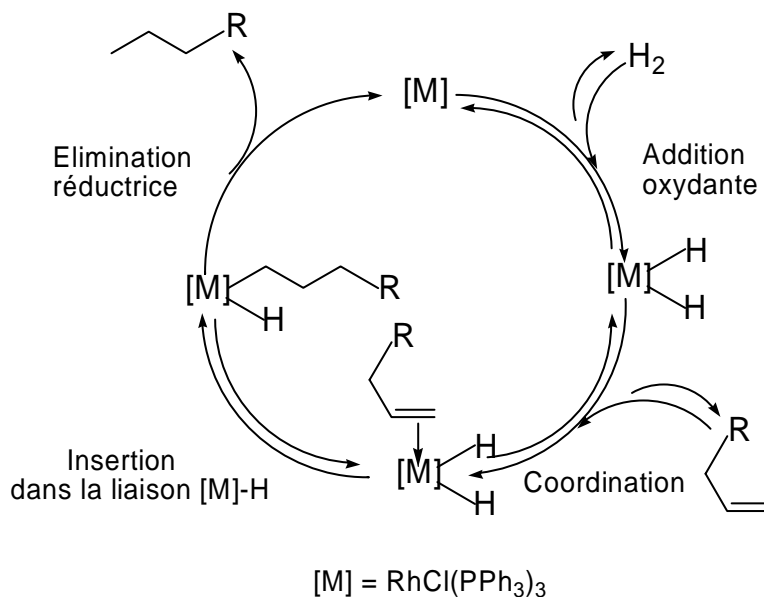


Schéma 13. Hydrogénation des oléfines par le catalyseur de Wilkinson

La caractérisation complète des intermédiaires de ce dernier processus et la présentation d'un cycle catalytique bien établi représentent l'un des triomphes de la chimie organométallique.⁸² Dans toutes ces réactions, les étapes élémentaires du processus catalytique se déroulent au niveau de la première sphère de coordination des catalyseurs organométalliques.^{83, 84} Ce n'est que récemment que certains mécanismes catalytiques n'impliquant pas la coordination du substrat sur le centre métallique du catalyseur ont été présentés.⁸⁵⁻⁸⁷ Par exemple, un transfert d'hydrogène d'un catalyseur moléculaire vers un substrat *via* la formation d'un complexe catalyseur-substrat basé simplement sur des interactions hydrogène a déjà été considéré en tant que mécanisme de réduction des cétones.⁸⁸⁻⁹⁰ Malgré tout, les transformations catalytiques par interactions « hôte-invité » et reconnaissance moléculaire ne sont acceptées, d'une manière générale, que dans le cas de la catalyse enzymatique,^{91, 92} incluant le domaine des métalloenzymes artificielles.⁹³

Rappelons que dans le cas de la catalyse enzymatique, les interactions reliant le substrat et le catalyseur sont exclusivement des interactions supramoléculaires faibles du type «hôte-invité», la poche enzymatique (hôte) étant capable d'accueillir le substrat (invité) *via* des interactions non covalentes pour former ainsi un complexe enzyme-substrat ; la réaction catalytique se déroule ainsi au sein-même de la poche enzymatique.

Or, depuis quelques années, l'interface (la combinaison) entre (de) la chimie supramoléculaire et (de) la catalyse organométallique a suscité beaucoup d'intérêt. Dans ce domaine, l'une des directions de recherche est la construction de catalyseurs hybrides bio-organométalliques présentant une cavité protéinique pouvant fonctionner comme une biocavité supramoléculaire (reconnaissance du substrat et énantiodiscrimination) ainsi qu'un complexe organométallique permettant la réactivité désirée. Ainsi, inspirés par les travaux de pionniers de Kaiser⁹⁴ et Whitesides,⁹³ Reetz⁹⁵ et Ward^{96, 97} ont modifié des enzymes en y incorporant une entité organométallique pour former des métalloenzymes. Dans le cas des travaux développés par Ward *et al.*, ces métalloenzymes se sont avérées d'excellents catalyseurs pour l'hydrogénation énantiosélective des oléfines (Schéma 14).⁹⁷

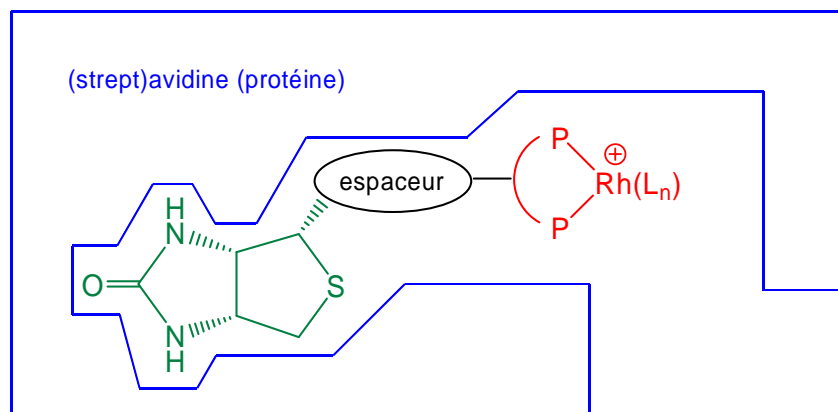
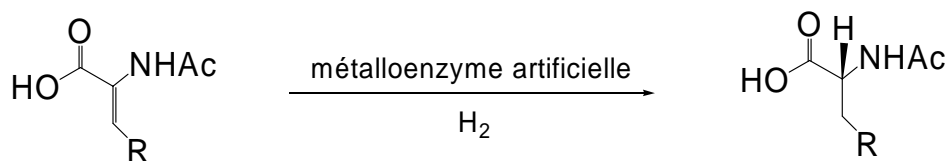


Schéma 14. Métalloenzyme artificielle pour l'hydrogénation énantiosélective. La protéine [(strept)avidine, en bleu] accueille la molécule de biotine (en vert) reliée au complexe de rhodium par l'intermédiaire d'un espaceur.

Dans le cas du complexe trinuécléaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**), compte tenu du fait qu'il n'échange pas ses ligands avec le substrat durant le processus catalytique et d'après d'autres résultats expérimentaux (observation d'un complexe $[\text{benzène}\subset\mathbf{1}]^+$ par spectrométrie de masse) et théoriques (études par modélisation moléculaire) (Figure 1), il a été conclu par Süss-Fink *et al.* que, durant le processus catalytique, la molécule de benzène est incorporée dans la poche hydrophobe induite par les trois ligands arène de l'agrégat tétraédrique **1**, suggérant ainsi que la réaction catalytique se déroule par l'intermédiaire de la formation d'un complexe « hôte-invité » (supramoléculaire) sans que le substrat ne soit coordonné sur les centres métalliques.^{98, 99} Les seules interactions ayant lieu entre le catalyseur (hôte) et le substrat (invité) sont supposées être des interactions hydrophobes et de van der Waals.

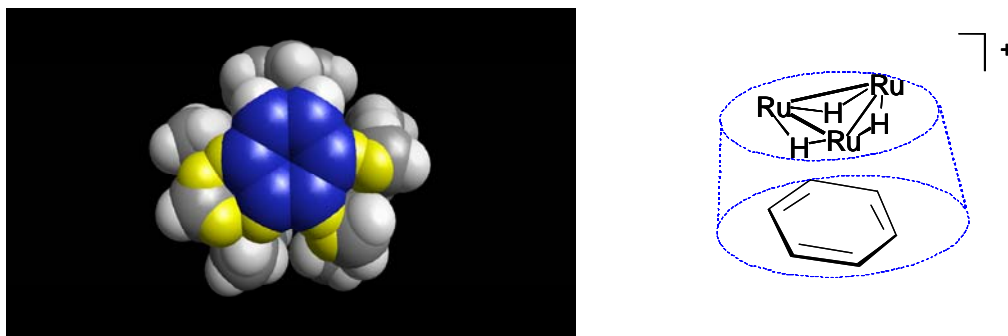


Figure 1. Modélisation moléculaire du complexe d'inclusion $[C_6H_6@I]^+$. Cette modélisation selon laquelle la molécule de benzène (en bleu) s'approche parallèlement à la poche hydrophobe du complexe (au plan Ru_3) entraîne cependant des répulsions stériques entre les atomes d'hydrogène du substrat et ceux des ligands arène (en jaune).

Le mécanisme postulé est représenté par le Schéma 15. La molécule de benzène s'approche de la poche hydrophobe du catalyseur pour être partiellement hydrogénée en cyclohexadiène avec formation d'un complexe monohydrure insaturé. Ce dernier réagit avec l'hydrogène pour régénérer le complexe trihydrure électroniquement saturé et ainsi de suite jusqu'à l'hydrogénation complète du benzène (relâchement d'une molécule de cyclohexane).^{98,99}

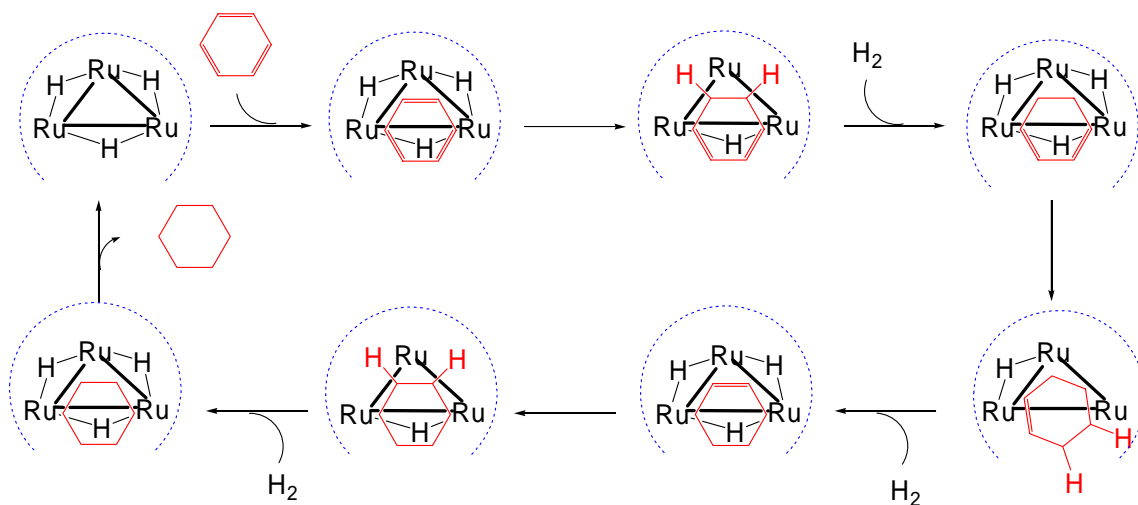
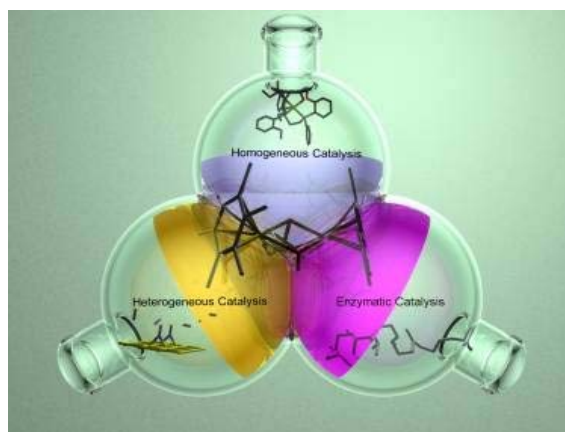


Schéma 15. Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à l'intérieur de la poche hydrophobe (ligne pointillée) induite par les trois ligands arène de l'agrégat trinuécléaire **I** (les ligands aromatiques et la coiffe oxo sont omis pour plus de clarté).

Ce nouveau concept, baptisé « catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques », situé à l'interface de la catalyse homogène (catalyseur soluble), hétérogène (mélange biphasique) et enzymatique (phénomène supramoléculaire), allant à l'encontre de toutes les règles de la catalyse organométallique, fut alors contesté par Finke *et al.*,⁵² une catalyse par espèces colloïdales métalliques solubles (nanoparticules) provenant d'une dégradation partielle du catalyseur ne pouvant pas être exclue au vu des conditions fortement réductrices utilisées (60 bar de H₂, 110 °C, H₂O).



3 But du travail

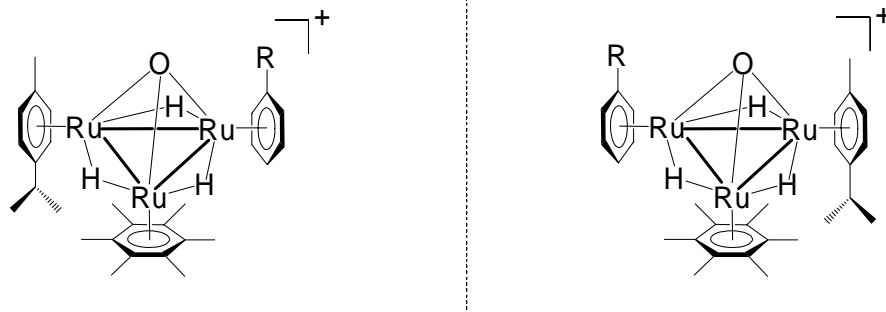
Le concept de catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques est-il vraiment ce qu'il prétend être ou cache-t-il un phénomène de catalyse métallique ? C'est à cette question que ce travail de thèse a été consacré. En effet, ce tout nouveau concept catalytique, au vu des contestations qu'il a suscitées, méritait une révision complète et rigoureuse, dans le but de déterminer sans équivoque le mécanisme mis en jeu.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude approfondie de l'agrégat trinuéaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**). Ses propriétés chimiques et physiques, ainsi que ses propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrogénation des substrats aromatiques seront détaillées. Cette étude nous a paru nécessaire avant de tenter d'élucider le véritable mécanisme catalytique impliqué.

Bien que le mécanisme de catalyse postulé mette en jeu des interactions supramoléculaires entre le substrat et le catalyseur, aucun complexe « hôte-invité » n'a jamais été directement observé. Par la synthèse de complexes trinucéaires analogues à l'agrégat **1**, nous verrons, dans le courant du troisième chapitre, comment nous avons été capables d'isoler et de caractériser sans ambiguïté radiocristallographiquement un tel complexe d'inclusion. Cette observation renforça alors fortement le concept postulé.

Mettant de côté le mécanisme supramoléculaire, nous avons ensuite entrepris une étude plus fondamentale, dans le but de savoir si le complexe trinucéaire **1** agissait véritablement en tant que catalyseur moléculaire intact au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène en conditions biphasiques. Ainsi, en collaboration avec le groupe du Prof. Finke, nous avons entrepris des études cinétiques, des tests d'empoisonnement du catalyseur ainsi que des études de réaction d'échange H/D par spectroscopie RMN sous haute pression afin de prouver ou de réfuter définitivement la formation de nanoparticules catalytiquement actives formées au cours du processus catalytique. Les résultats de cette collaboration sont présentés dans le Chapitre 5.

L'induction catalytique asymétrique de composés organiques en présence d'agrégats organométalliques présentant une ossature chirale serait une preuve incontestable d'une catalyse par agrégat métallique intact. C'est pourquoi nous avons également décidé de construire des complexes trinucéaires Ru_3O tétraédriques, possédant trois ligands arène différents, intrinsèquement chiraux, la chiralité se situant au niveau de l'architecture tétraédrique du complexe. Le but ultime de cette étude est d'espérer obtenir un excès énantiomérique au cours de l'hydrogénation catalytique d'une oléfine prochirale, ce qui prouverait irréfutablement l'implication de la poche chirale. De plus, l'hydrogénation des oléfines demande des conditions de pression et de température beaucoup plus douces que celles nécessaires à l'hydrogénation des arènes, défavorisant ainsi la formation de nanoparticules. La préparation de tels complexes énantiomériquement purs ainsi que leurs propriétés catalytiques asymétriques sont présentées dans le sixième chapitre de la présente discussion.



Tous ces éléments nous permettrons de faire la lumière sur l'implication réelle ou fictive des agrégats trinucéaires arène-ruthénium à ossature Ru_3O (intacts) employés comme catalyseurs d'hydrogénation.

CHAPITRE II

Le complexe trinuéculaire arène-ruthénium



Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, Süss-Fink *et al.* ont, en 1999, observé que l'agrégat arène-ruthénium trinuéculaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**), utilisé sous la forme de son sel de tétrafluoroborate hydrosoluble, était capable de catalyser de manière efficace l'hydrogénation du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques.⁶⁸ Avant de se pencher véritablement sur la question « est-ce une catalyse moléculaire (supramoléculaire) ou métallique (nanoparticules) ? » et après avoir observé que la description synthétique originale⁶⁸ ne permettait pas d'obtenir **[1][BF₄]** sous une forme pure et de façon reproductible, il nous a tout d'abord semblé nécessaire de développer une synthèse améliorée de cet agrégat.¹⁰⁰ En plus de cela, nous avons décidé d'étudier en détail ses propriétés oxydo-réductrices et d'échange de ligand, ainsi que son activité catalytique pour l'hydrogénation de différents substrats aromatiques substitués. C'est à ces études préliminaires mais nécessaires que ce chapitre est consacré.

1 Synthèse et caractérisation

En premier lieu, il est important de signaler que la synthèse du complexe trinuéculaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) s'effectue en solution aqueuse sans que les espèces intermédiaires ne soient isolées. Il est obtenu par réaction du complexe mononucléaire triaqua $[Ru(C_6H_6)(H_2O)_3]^{2+}$, bien connu en chimie organométallique,¹⁶ formé *in situ* à partir du complexe dimérique chloro-ponté $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ ^{2, 3} en solution aqueuse, avec le complexe insaturé dinuéculaire trihydrure $[H_3Ru_2(C_6Me_6)_2]^+$.^{101, 102} Il est précipité sous la forme de sel de tétrafluoroborate par addition d'un large excès de NaBF₄ en fin de réaction. Le complexe trihydrure $[H_3Ru_2(C_6Me_6)_2]^+$, lui, est formé par réduction du complexe mononucléaire $[Ru(C_6Me_6)(H_2O)_3]^{2+}$ par NaBH₄.

Ce paragraphe est consacré à la synthèse améliorée et à la purification de **[1][BF₄]** basée sur des méthodes chromatographiques.¹⁰⁰ Les différentes étapes de synthèse sont résumées par le Schéma 16, les détails étant reportés dans la partie expérimentale.

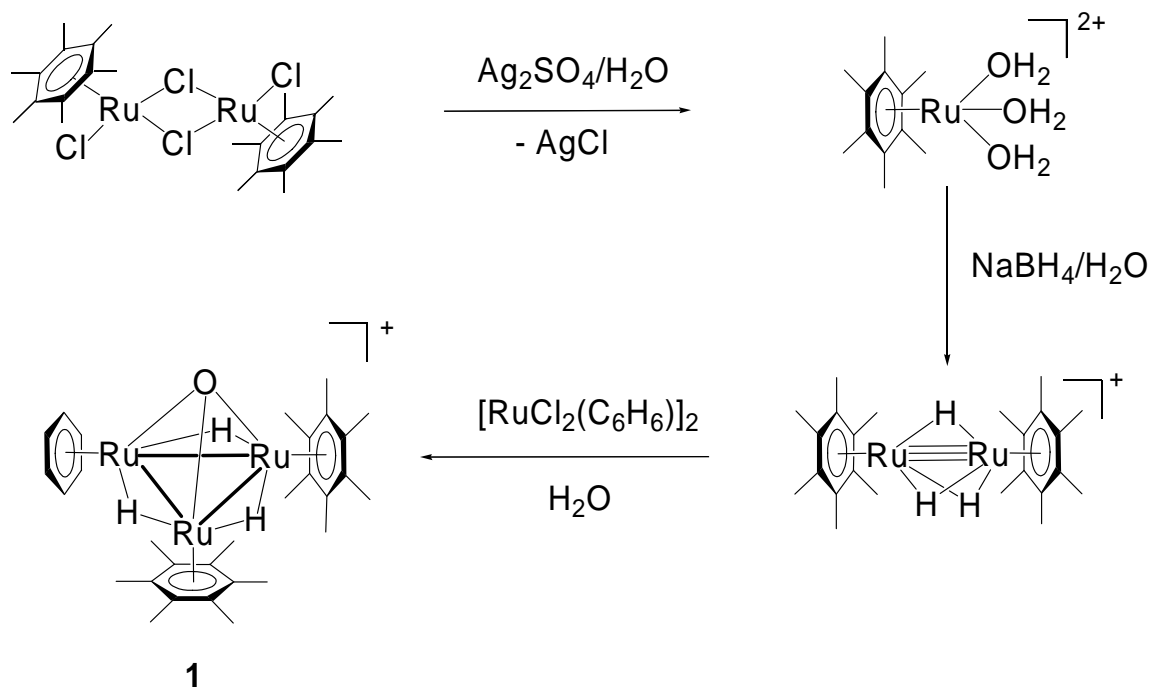


Schéma 16. Synthèse par étape du complexe arène-ruthénium trinuéaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**).

Les principales modifications apportées à la synthèse originale⁶⁸ sont les suivantes : (i) une addition lente (goutte à goutte) à basse température (10 °C) de la solution aqueuse de $NaBH_4$ sous atmosphère inerte *via* une canule de transfert dans le but de limiter la formation de mousse (dégagement de H_2); (ii) la purification du précipité contenant **[1][BF₄]** par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange dichlorométhane/acétone (2/1) comme éluant dans le but d'éliminer le $NaBF_4$ résiduel, les sous-produits de la réaction ainsi que d'autres contaminants. Ainsi, le sel **[1][BF₄]** est obtenu sous la forme d'une poudre rouge-orangé pure avec un rendement supérieur à 50%.¹⁰⁰

Le cation **1** possède une architecture tétraédrique formée par trois atomes de ruthénium, chaque atome métallique étant coordonné par un ligand arène de façon η^6 , et un ligand μ_3 -oxo tripontant constituant le quatrième sommet du tétraèdre et provenant vraisemblablement de l'un des ligands aqua du fragment $[Ru(C_6H_6)(H_2O)_3]^{2+}$. Le triangle métallique formé par les trois atomes de ruthénium montre trois liaisons simples métal-métal et trois ligands hydrure pontants de façon μ_2 -H. La structure moléculaire du complexe **1**, obtenue par radiocristallographie d'un monocristal de **[1][BF₄]**, est donnée Figure 2. Les trois distances Ru-Ru sont en accord avec celle d'une liaison simple métal-métal [Ru(1)-Ru(2) : 2.7992(6) Å, Ru(1)-Ru(3) : 2.7450(6) Å, Ru(2)-Ru(3) : 2.7442 Å]. De plus, la radiocristallographie révèle la présence d'une forte liaison hydrogène intermoléculaire entre la coiffe oxo du cation et l'un des protons d'une molécule d'eau présente dans la maille.⁶⁸

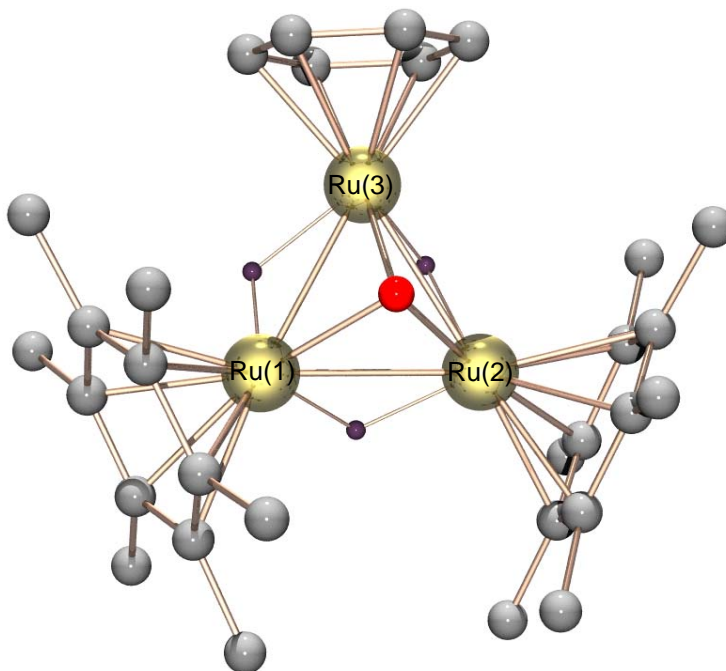


Figure 2. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

Le spectre RMN 1H du cation **1** dans l'acétone deutéré montre un singulet à $\delta = 5.70$ ppm correspondant à la résonance des protons du ligand C_6H_6 , un singulet à $\delta = 2.31$

ppm pour les protons des groupements méthyle des deux ligands C_6Me_6 et dans les champs forts, les ligands hydrure résonnent sous la forme de deux massifs distincts : un doublet centré à $\delta = -19.08$ ppm (intégré pour 2H) et un triplet centré à $\delta = -19.93$ ppm (intégré pour 1H), avec une constante de couplage de 3.84 Hz (Figure 3).

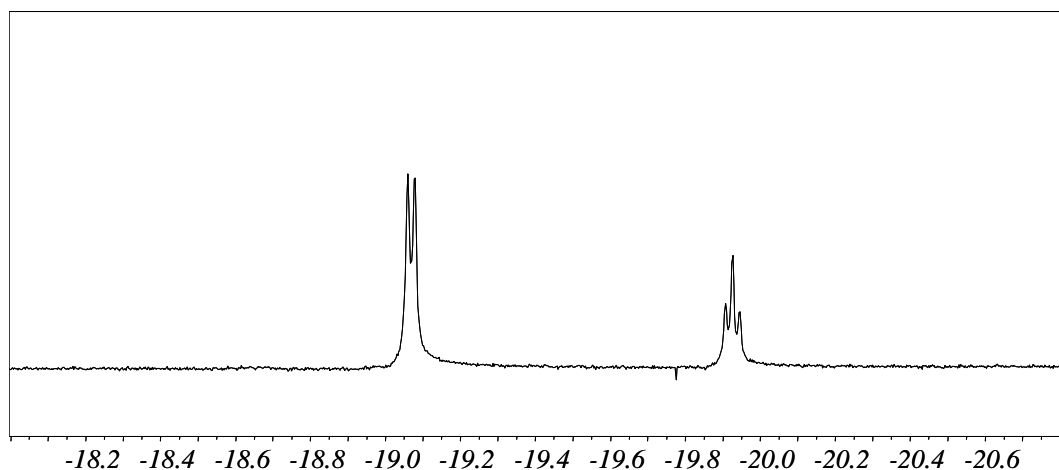
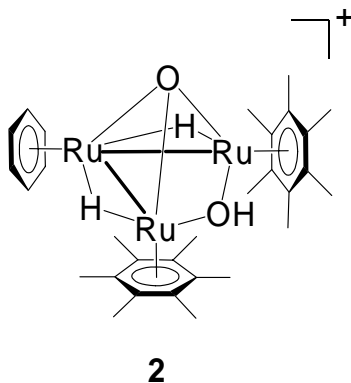


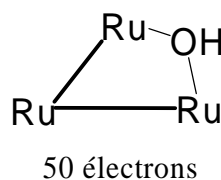
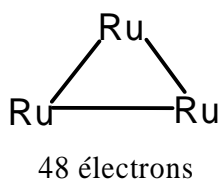
Figure 3. Agrandissement (région des hydrures, champs forts) du spectre RMN 1H (Acétone- D_6 , 400 MHz, 20 °C) du cation trinuéculaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**), utilisé sous forme de $[1][BF_4]$

2 Oxydation à l'air

Bien qu'il soit notablement stable à l'air sous sa forme solide, nous avons découvert qu'une exposition prolongée à l'air d'une solution aqueuse de $[1][BF_4]$ conduisait à l'agrégat cationique oxydé $[H_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)(OH)]^+$ (**2**), au sein duquel le ligand hydrure pontant les deux atomes de ruthénium coordonnés par les ligands C_6Me_6 est remplacé par un ligand pontant hydroxo (μ_2 -OH) donneur à trois électrons, entraînant la coupure d'une liaison métal-métal.^{100, 103}



Contrairement au complexe **1**, qui lui, possède 48 électrons, le complexe **2** possède 50 électrons, mais tous les deux sont électroniquement satisfaits. Seule la liaison reliant les deux entités Ru-C₆Me₆ est affectée par cette réaction d'oxydation, aucun dérivé au sein duquel l'une des liaisons métal-métal reliant une entité Ru-C₆Me₆ à une entité Ru-C₆H₆ aurait été clivée au profit de l'insertion d'un ligand pontant hydroxo n'a été observé. Cette observation peut s'expliquer par l'encombrement stérique engendré par les deux ligands hexaméthylbenzène, fragilisant ainsi la liaison métal-métal.



La structure moléculaire du cation **2**, obtenue par radiocristallographie d'un monocristal de $[2][BF_4]$, est présentée Figure 4. Les deux distances Ru-Ru reliant les entités Ru-C₆Me₆ et Ru-C₆H₆ sont en accord avec celle d'une liaison métal-métal [Ru(1)-Ru(3) : 2.780(1) Å, Ru(2)-Ru(3) : 2.780(1) Å], alors que la distance entre les deux atomes de ruthénium reliés par le ligand hydroxo est beaucoup trop longue pour être considérée comme une liaison métal-métal [Ru(1)-Ru(2) : 3.196(1) Å].¹⁰⁴ Le spectre RMN ¹H du cation **2** montre un singulet à $\delta = 5.82$ ppm correspondant à la résonance des protons du ligand C₆H₆, un singulet à $\delta = 2.15$ ppm pour les protons des groupements méthyle des deux ligands C₆Me₆ ainsi qu'un singulet dans la région des champs forts ($\delta = -13.67$ ppm) correspondant à la résonance des deux ligands hydrure équivalents. Le

proton du groupement OH n'est pas visible sur le spectre RMN dans les conditions utilisées.

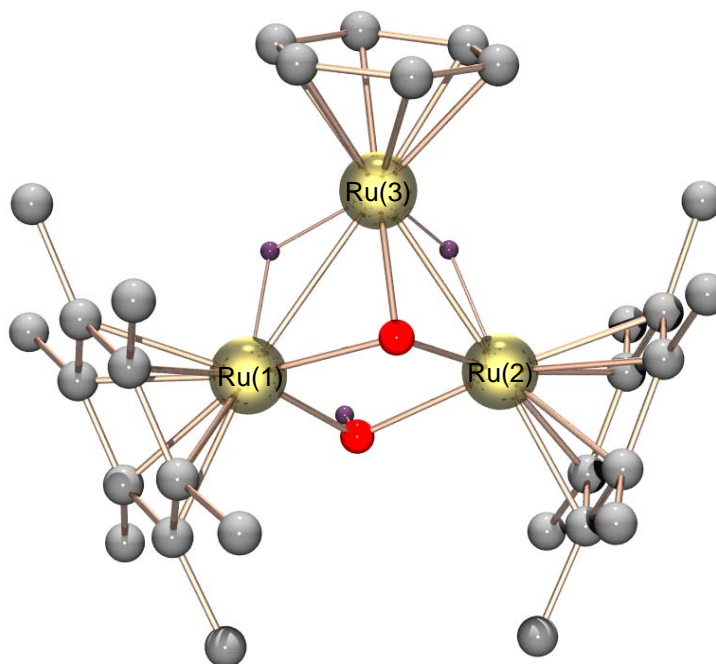


Figure 4. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)(OH)]^+$ (**2**). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des deux ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

La réaction d'oxydation, relativement lente, est optimale en solution aqueuse sous pression atmosphérique d'air, la conversion de **1** en **2** étant complète après environ 4 jours à température ambiante. Le chauffage du mélange réactionnel accélère la réaction mais provoque la formation d'une quantité non négligeable de dégradation métallique et de sous-produits, ce qui impose une purification par chromatographie préparative sur couche mince de silice (CH_2Cl_2 /acétone comme éluant). Une étude *in situ* par RMN 1H de la conversion de **1** en **2**, effectuée à 27 °C dans D_2O en présence approximative de 10 équivalents de O_2 (par rapport à **1**), montre l'absence d'espèces intermédiaires détectables au cours du processus d'oxydation. Par ailleurs, sous pression d'hydrogène (60 bar) à 110 °C, toujours en solution aqueuse, **2** est reconverti quantitativement en **1** en deux heures seulement. Cette réaction est donc réversible (Figure 5).^{100, 103}

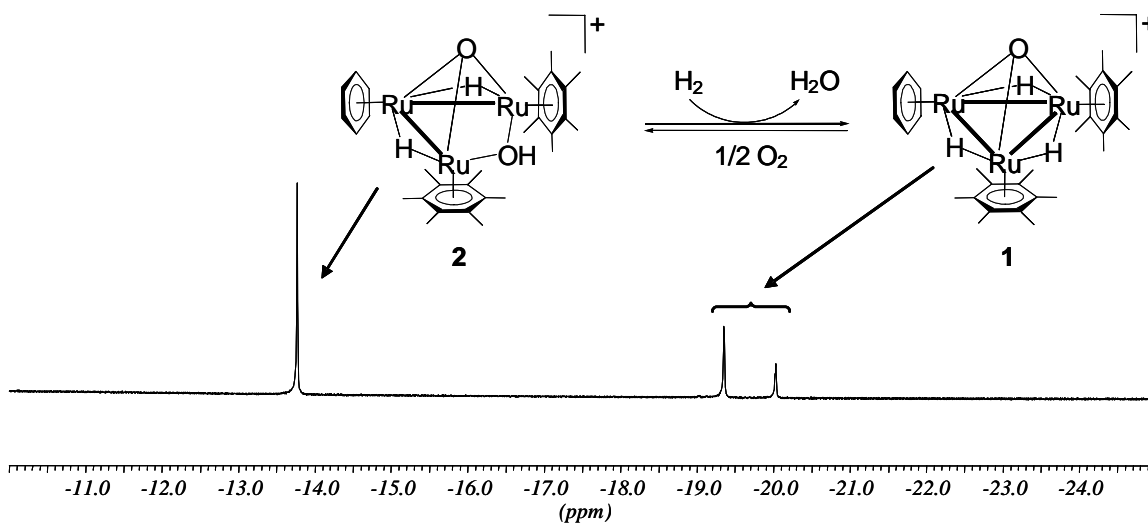


Figure 5. Conversion de **1** en **2** en présence d'oxygène moléculaire et reconversion de **2** en **1** en présence d'hydrogène moléculaire. Le spectre RMN 1H montre une solution d'un mélange des deux cations dans D_2O . Un agrandissement de la région des champs forts montre que le signal correspondant à la résonance des hydrures de **2** sort sous la forme d'un singulet centré à $\delta = -13.77$ ppm, alors que les signaux correspondant à la résonance des hydrures de **1** sortent sous la forme d'un doublet centré à $\delta = -19.35$ ppm et d'un triplet centré à $\delta = -20.03$ ppm, dans un rapport d'intégration 2 :1.

La transformation réversible de **1** en **2** en solution aqueuse sous atmosphère d'oxygène ou d'hydrogène respectivement, suggère d'intéressantes propriétés oxydo-réductrices pour ces agrégats. Par conséquent, nous avons décidé de les étudier par méthodes électrochimiques. Pour ce faire, nous avons collaboré avec le groupe du Prof. Claude Moinet (Université de Rennes I).¹⁰⁰ Le but de cette étude est d'espérer accéder au cation **2** à partir du cation **1** et inversement par voie électrochimique.

3 Propriétés électrochimiques

La voltamétrie cyclique du complexe trinuéculaire trihydrure $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) (Figure 6) en solution dégazée dans l'acétonitrile montre, dans le

domaine de potentiel de 0 à +1.5 V (*vs* ECS), trois pics anodiques successifs ($E_{pa_1} = +0.52$ V *vs* ECS ; $E_{pa_2} = +0.90$ V *vs* ECS et $E_{pa_3} = +1.29$ V *vs* ECS). Or, seul le premier pic correspond à un système réversible ($E_{pa_1} = +0.52$ V *vs* ECS ; $E_{pc_1} = +0.45$ V *vs* ECS). L'utilisation indépendante de deux électrodes différentes (électrode de carbone vitreux et électrode de platine) en présence de deux électrolytes différents (LiClO₄ 0.1 M et Bu₄NClO₄ 0.1 M) a conduit aux mêmes résultats. L'étude électrochimique du cation **1** en milieu aqueux phosphaté (pH 7) a conduit à un voltamogramme mal défini.¹⁰⁰

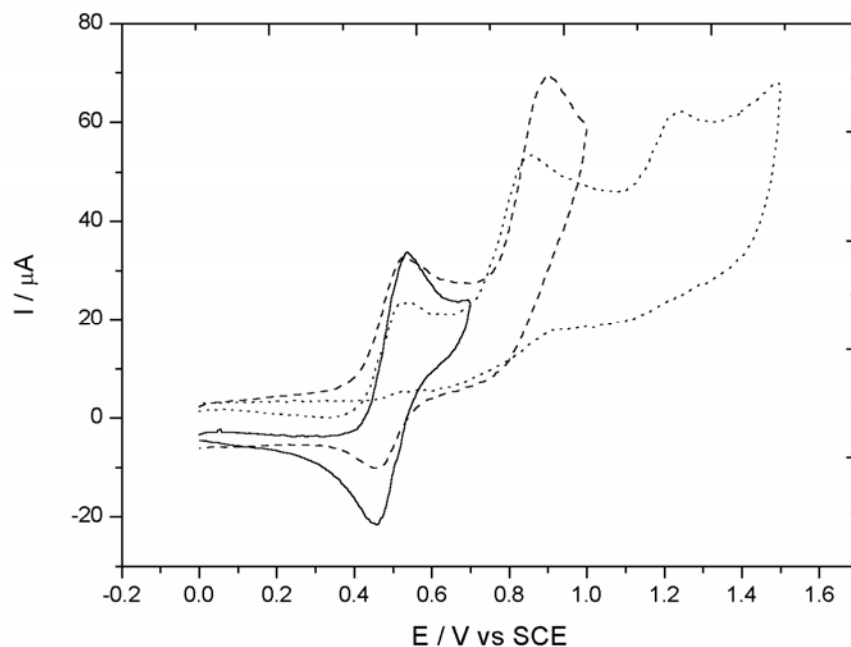


Figure 6. Voltamétrie cyclique d'une solution saturée de $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) dans l'acétonitrile sur électrode de carbone vitreux en présence de Bu₄NClO₄ 0.1 M, le potentiel variant de 0 V_{ECS} à 0.7 V_{ECS} (—), 1 V_{ECS} (----) et 1.5 V_{ECS} (....). La vitesse de balayage est de 0.1 V s⁻¹.

Le complexe trinuéculaire dihydrure $[H_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)(OH)]^+$ (**2**), dans l'acétonitrile, est oxydé de manière irréversible à un potentiel proche de celui du cation **1** (+0.46 V *vs* ECS) (Figure 7). Par conséquent, le produit final résultant de l'oxydation anodique du complexe **1** ne peut pas être le complexe **2**, contrairement à ce que l'on aurait pu envisager. D'autres vagues irréversibles plus ou moins bien définies sont observées à des potentiels plus élevés. De plus, **1** et **2** ne sont pas réduits dans le domaine de potentiels 0 à -2 V *vs* ECS.¹⁰⁰

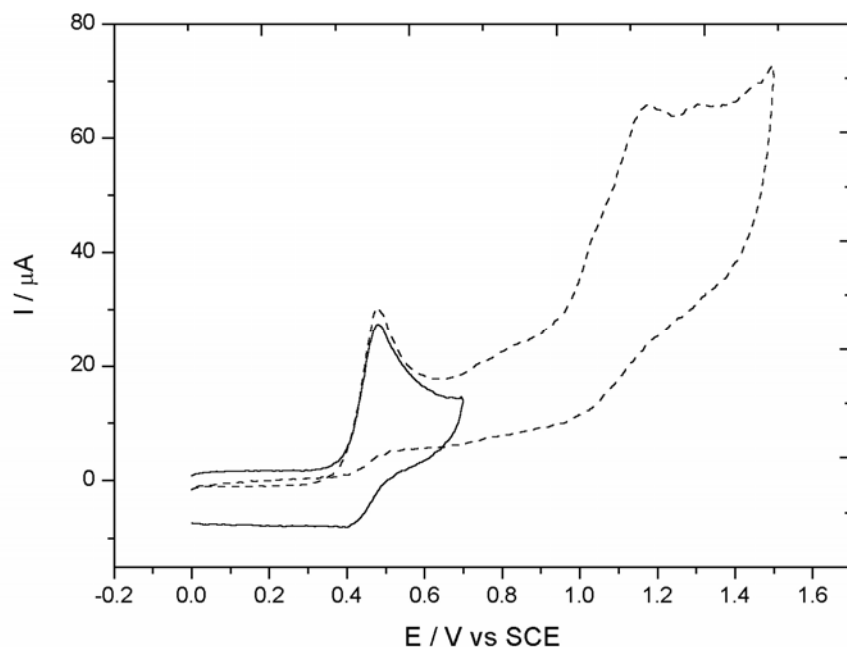


Figure 7. Voltamétrie cyclique d'une solution saturée de $[H_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)(OH)]^+$ (**2**) dans l'acétonitrile sur électrode de carbone vitreux en présence de Bu_4NClO_4 0.1 M, le potentiel variant de 0 V_{ECS} à 0.7 V_{ECS} (—) et 1.5 V_{ECS} (----). La vitesse de balayage est de 0.1 Vs^{-1} .

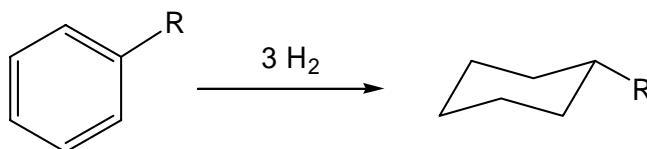
L'électrolyse des cations **1** et **2** à un potentiel de travail correspondant à la première vague anodique (+0.6 V vs ECS) dans l'acétonitrile dégazé implique environ 2 à 3 Faraday par mole. L'électrolyse de **1** est suivie par voltamétrie sur une électrode de platine à disque tournant. La première vague anodique ($E_{1/2} = +0.48$ V vs ECS) diminue pendant l'électrolyse sans apparition de vague cathodique attendue observée par voltamétrie cyclique. Une vague cathodique de transition ($E_{1/2} = -0.03$ V vs ECS) disparaissant totalement à la fin de l'électrolyse est observée.¹⁰⁰

Ainsi, à l'échelle de temps de l'électrolyse, le produit résultant de l'oxydation anodique de **1** n'est pas assez stable pour être isolé. Après traitement, le complexe dinuéculaire $[(C_6Me_6)_2Ru_2(OH)_3]^+$, décrit dans la littérature,¹⁰⁵ a été identifié dans le mélange de produits de décomposition. Après l'électrolyse du cation **2**, le même sous-produit a été identifié par RMN 1H et par spectrométrie de masse.¹⁰⁰

En résumé, le comportement redox des cations **1** et **2** est plus compliqué que ce qu'il n'y paraît d'après l'oxydation aérobie de **1** en **2** en solution aqueuse : dans les conditions électrochimiques et en l'absence de source de proton, les agrégats **1** et **2**, de façon surprenante, ne sont pas interconvertis, contrairement à nos attentes.¹⁰⁰

4 Potentiel catalytique et propriétés d'échange de ligand

Rappelons que le cation **1**, utilisé comme sel de tétrafluoroborate en conditions biphasiques, a été décrit comme étant un catalyseur efficace (ou possiblement un pré-catalyseur) pour l'hydrogénation du benzène et de ses dérivés mono- ou polysubstitués en conditions biphasiques.^{68, 98, 99}



Nous avons alors vérifié les propriétés catalytiques du cation **1** : il catalyse l'hydrogénation du benzène en cyclohexane sous 60 bar d'hydrogène à 110 °C, montrant une activité catalytique de 296 h⁻¹ (TOF), en accord avec ce qui avait été reporté.^{68, 98, 99} Par contre, dans le cas des dérivés méthyl-substitués du benzène, les valeurs de productivité catalytique (TON) et de TOF obtenues après un contrôle rigoureux et une répétition des tests se sont avérées un peu différents de ceux préalablement reportés.⁶⁸ Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 1.¹⁰³ Dans tous les cas, **[1][BF₄]** a pu être récupéré intact quasiment quantitativement (> 95%) de la phase aqueuse après la réaction catalytique.

Cette étude montre que l'activité catalytique du cation **1** pour l'hydrogénation des dérivés du benzène en conditions biphasiques dépend majoritairement de l'encombrement stérique du substrat : bien que les substituants méthyle accroissent la densité électronique du système aromatique, ce qui pourrait favoriser l'activité catalytique, l'accroissement de la taille du substrat ralentit la réaction catalytique. Ainsi,

la plus haute activité catalytique est observée dans le cas du benzène (TOF 290 h⁻¹). L'activité catalytique est réduite pour le toluène possédant un seul substituant méthyle (TOF 200 h⁻¹) et pour les substrats xylène possédant deux substituants méthyle (TOF 172-180 h⁻¹). Le système tolère jusqu'à trois substituants méthyle (TOF 20 h⁻¹ pour le *pseudo-cumène*), mais avec quatre substituants (*durène*), aucune conversion n'est observée.¹⁰³ Si l'on admet que la réaction catalytique se déroule au sein de la poche hydrophobe du catalyseur, cette sélectivité par rapport au substrat semble être en accord avec une reconnaissance moléculaire du substrat par le catalyseur, apportant un point positif au concept de catalyse supramoléculaire postulé.^{98, 99} Mais cette différence d'activité entre les différents substrats peut aussi être tout simplement expliquée par des raisons cinétiques.

Substrat	Produit	Rdt (%) ^a	TON ^b	TOF ^c
Benzène	Cyclohexane	74	740	296
Toluène	Méthylcyclohexane	50	500	200
<i>p</i> -Xylène	1,4-Diméthylcyclohexane ^d	45	450	180
<i>m</i> -Xylène	1,3- Diméthylcyclohexane ^d	43	430	172
<i>o</i> -Xylène	1,2- Diméthylcyclohexane ^d	44	440	176
<i>pseudo</i> -Cumène	1,2,4-Triméthylcyclohexane ^d	5	50	20
Durène	1,2,4,5-Tétraméthylcyclohexane ^d	0	0	0

Tableau 1. Hydrogénation du benzène et de ses dérivés catalysée par $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) en conditions biphasiques. Conditions : 10 mL de H₂O, 0.01 mmol de catalyseur [**1**][BF₄], 10 mmol de substrat, 60 bar de H₂, 110 °C. ^aDéterminé par chromatographie en phase gazeuse. ^bTON : quantité de produit formé par quantité de catalyseur. ^cTOF : quantité de produit formé par quantité de catalyseur par unité de temps. ^dMélange des isomères *cis* et *trans*.

Qu'en est-il du catalyseur récupéré après un cycle catalytique ? Nous avons observé que l'hydrogénation du benzène deutéré, C₆D₆, en présence de $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) en conditions biphasiques (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000, 110 °C, 60 bar), donne, comme attendu, le cyclohexane deutéré, alors que l'agrégat organométallique résiduel contient toujours un ligand C₆H₆ et deux ligands C₆Me₆ (mais

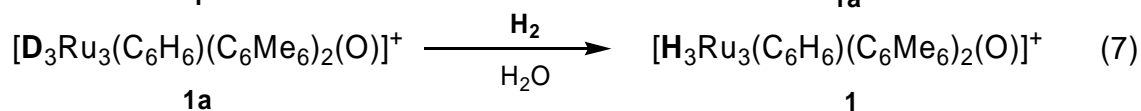
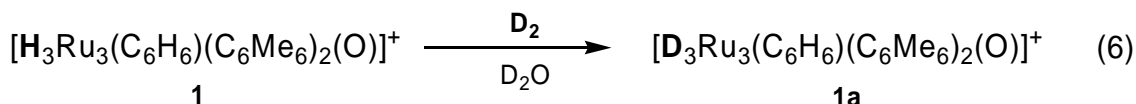
pas de C_6D_6 coordiné) après la réaction catalytique, d'après les données RMN et de spectrométrie de masse.^{68, 103}

C'est pourquoi il était intéressant d'étudier les réactions d'échange de ligand de **1** avec d'autres arènes : dans le cas de l'hydrogénation du toluène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000, 110 °C, 60 bar), un faible échange du ligand benzène par une molécule de toluène est en effet observé. Alors que le spectre RMN 1H du résidu organométallique obtenu après évaporation à sec de la phase aqueuse ne montre que les signaux attendus pour le cation **1**, son spectre de masse révèle une faible quantité de cation $[H_3Ru_3(C_6H_5Me)(C_6Me_6)_2(O)]^+$, obtenu par remplacement du ligand benzène par une molécule de toluène. Etant donné que cet agrégat n'est pas détectable sur le spectre RMN 1H , nous pouvons estimer sa présence comme étant inférieure à 5%. Le même échange (moins de 5%) prend également place par chauffage d'un mélange de toluène avec une solution aqueuse de **1** (1000 : 1) pendant deux heures à 110 °C sans pression d'hydrogène.¹⁰³ Cela signifie que ce faible échange de ligand n'est pas caractéristique du phénomène catalytique. *A contrario*, dans le cas du complexe $[H_4Ru_4(C_6H_6)_4]^{2+}$, employé comme catalyseur d'hydrogénation des substrats aromatiques, il avait été montré que l'échange de ligand ne se produisait que dans les conditions catalytiques, un chauffage d'une solution aqueuse de catalyseur surmontée d'un large excès de substrat arène sans présence de H_2 n'entraînant aucun échange.²⁴

D'autre part, l'activité catalytique du cation **1** pour l'hydrogénation des arènes évoque la question de savoir si oui ou non les ligands hydrure sont impliqués dans le processus catalytique. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier les réactions d'échange entre les ligands hydrure de **1** et l'hydrogène moléculaire ainsi qu'avec l'eau.¹⁰⁰

La réaction du cation $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) avec D_2 dans D_2O et du dérivé deutéré $[D_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1a**) avec H_2 dans H_2O a été étudiée *in situ* par spectroscopie RMN 1H sous haute pression dans le but de découvrir les éventuelles réactions d'échange H/D et D/H affectant les ligands hydrure et deutérure, respectivement (Equations 6 et 7). Notons que le dérivé deutéré **1a** a été préparé de

manière analogue à **1** en remplaçant $NaBH_4$ par $NaBD_4$ et en remplaçant l'eau par D_2O en tant que solvant réactionnel.¹⁰⁰ Les détails sont donnés dans la partie expérimentale.



Sous une pression de 50 bar de D_2 (ou respectivement H_2), il s'est avéré que l'échange H/D (D/H) (comme décrit par les Equations 6 et 7) était total après 6 heures (Figure 8). Cependant, la réaction d'échange ne se produit pas à des températures inférieures à 80 °C. Comme le montre la Figure 8, les dérivés $[H_2DRu_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ et $[HD_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$, partiellement deutérés, ne sont pas observés à l'échelle de détection de la RMN.¹⁰⁰

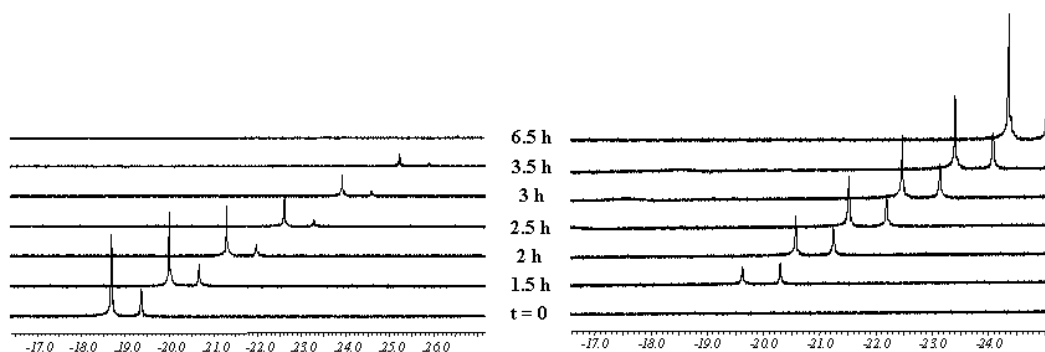


Figure 8. Spectres RMN 1H (champs forts) montrant la réaction d'échange H/D affectant les ligands hydrure de **1** (à gauche) et la réaction d'échange D/H affectant les ligands deutérure de **1a** (à droite). Les conditions sont les suivantes : 90 °C sous 50 bar de D_2 dans D_2O (50 bar de H_2 dans H_2O).

La pression d'hydrogène (ou de deutérium) s'est avérée nécessaire pour le procédé d'échange H/D : une étude RMN 1H du cation **1** dans D_2O sans pression de D_2 (ou **1a** dans H_2O sans pression de H_2) révèle que les signaux hydrure (deutérure) du

cation restent inchangés, même à 90 °C après 24 heures de réaction. Cela signifie que, dans l'eau à 90 °C, aucun échange n'affecte les ligands hydrure du cation **1**.¹⁰⁰

Ces observations sont en accord avec le mécanisme proposé dans le cadre du concept de la catalyse supramoléculaire par agrégat métallique (cf. Schéma 15, p. 26), mais elles n'excluent pas un mécanisme de catalyse métallique par nanoparticules. Par contre, le mécanisme par échange de ligand arène (Schémas 11 et 12, p. 21 et 22) peut être éliminé face à ces résultats.

CHAPITRE III

Etude des propriétés supramoléculaires des agrégats trinuécléaires arène-ruthénium à cœur Ru₃O

1 Isolement et analyse cristallographique des complexes d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_6\text{C}\text{H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH}\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ ($n = 2, 3$)

Comme nous l'avons mentionné au cours du premier chapitre, après différentes études expérimentales et théoriques, il a été conclu, dans le cas de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques, que le cation trinuécléaire hydrosoluble $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) agissait en tant que catalyseur moléculaire restant intact tout au long du processus catalytique.^{68, 98, 99} Le mécanisme catalytique mis en jeu (catalyse supramoléculaire par agrégat métallique) implique alors que le substrat benzène est incorporé à l'intérieur de la poche hydrophobe induite par les trois ligands arène coordonnés sur les trois atomes métalliques, suggérant que la réaction catalytique se déroule au sein-même du complexe « hôte-invité » sans coordination du substrat sur les centres métalliques.^{98, 99} Dans ce cas, les seuls liens entre le substrat et le catalyseur reposent sur des interactions supramoléculaires (principalement hydrophobes), comme c'est le cas pour la catalyse enzymatique en biologie^{91, 92} ou pour la catalyse supramoléculaire par des métalloenzymes artificielles.⁹³⁻⁹⁷

Jusqu'ici, tous les résultats expérimentaux sont en accord avec le concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique à cœur Ru₃O, lui-même basé sur des résultats de modélisation moléculaire.^{98, 99} Par contre, aucune observation n'a jamais prouvé irréfutablement la véritable existence du complexe d'inclusion « hôte-invité »

([C₆H₆⊂**1**]⁺) (Schéma 17). Or, en introduisant une chaîne latérale (CH₂)_nOH en tant que substituant sur l'un des trois ligands arène pour former les agrégats cationiques [H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)_nOH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (*n* = 2, 3), nous avons été capables de cristalliser des complexes « hôte-invité » avec une molécule de benzène à l'intérieur de la poche hydrophobe.¹⁰⁶

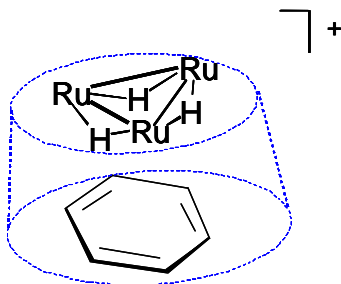


Schéma 17. Représentation schématique d'un complexe d'inclusion [C₆H₆⊂Ru₃O]⁺

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la synthèse de ces deux agrégats cationiques ainsi qu'à l'étude radiocristallographique des complexes d'inclusion (sous forme de sels d'hexafluorophosphate ou de tétrafluoroborate) [C₆H₆⊂H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)₂OH}(C₆Me₆)₂(O)][PF₆] et [C₆H₆⊂H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)₃OH}(C₆Me₆)₂(O)][BF₄]. Le potentiel catalytique de ces deux complexes sera également présenté.

1.1 Synthèse et potentiel catalytique des agrégats trinucléaires

[H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)_nOH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (*n* = 2, 3)

L'assemblage de tels agrégats, dont l'un des trois ligands arène est lié par l'intermédiaire d'un espaceur à une fonction alcool, repose sur la synthèse des complexes arène-ruthénium dimériques chloro-pontés suivants : [RuCl₂{C₆H₅(CH₂)_nOH}]₂ (**3** : *n* = 2, **4** : *n* = 3). Ces précurseurs sont préparés par réaction de déshydrogénation des 1,4-cyclohexadiènes correspondants (le dihydro-2-phényl-éthanol dans le cas de **3** et le dihydro-3-phényl-propanol dans le cas de **4**) par RuCl₃ · *n* H₂O dans l'éthanol à reflux (Schéma 18). Les deux cyclohexadiènes sont accessibles à partir du 2-phényl-éthanol et du 3-phényl-propanol par réduction de Birch en présence de sodium métallique dans l'ammoniac liquide.¹⁰⁷

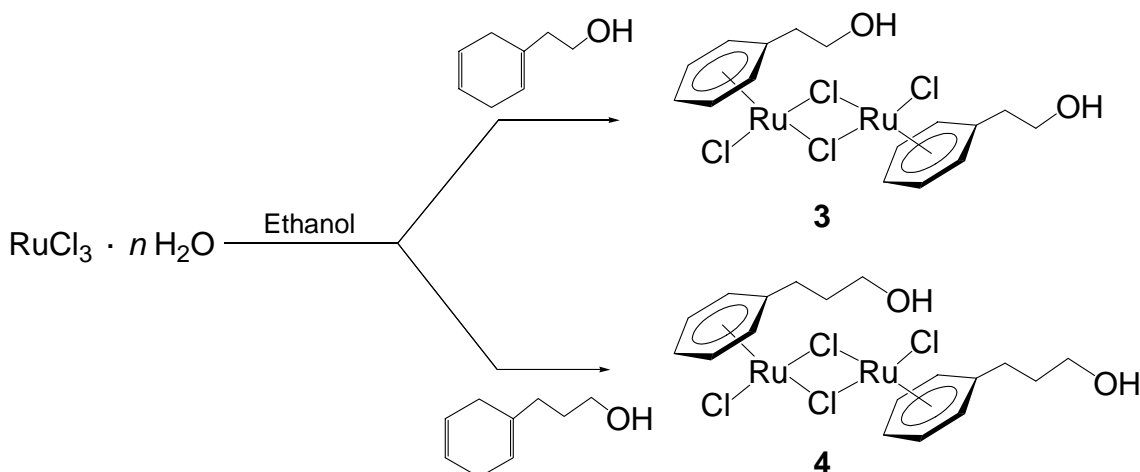


Schéma 18. Synthèse des dimères chloro-pontés précurseurs $[RuCl_2\{C_6H_5(CH_2)_nOH\}]_2$ (**3** : $n = 2$, **4** : $n = 3$) par réaction des cyclohexadiènes correspondants sur $RuCl_3 \cdot n H_2O$

Le complexe trihydrure dinucléaire $[H_3Ru_2(C_6Me_6)_2]^+$ ^{101, 102} réagit *in situ* en solution aqueuse avec les complexes mononucléaires triaqua $[\{C_6H_5(CH_2)_nOH\}-Ru(H_2O)_3]^{2+}$ ($n = 2, 3$) formés à partir de **3** ou de **4** pour donner les cations trinucéaires $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_nOH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**5** : $n = 2$, **6** : $n = 3$), analogues à **1** (Schéma 19). Les cations **5** et **6** ont été isolés en tant que sels de tétrafluoroborate ou d'hexafluorophosphate.¹⁰⁶

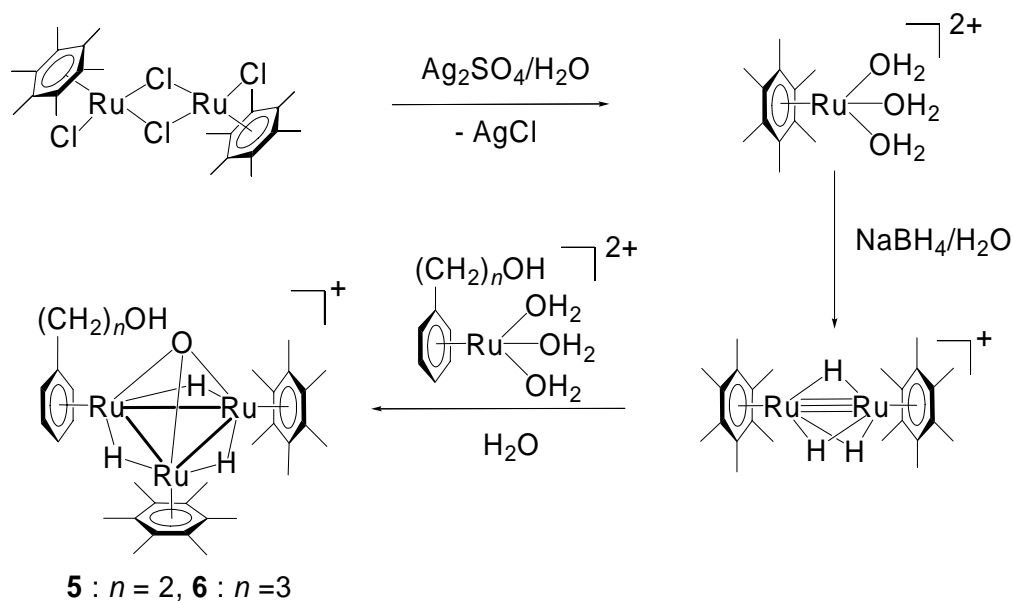


Schéma 19. Synthèse des agrégats trinucéaires cationiques **5** et **6** possédant un bras latéral alcoolique lié à l'un des trois ligands arène

Les deux cations **5** et **6**, utilisés sous la forme de leur sel hydrosoluble de tétrafluoroborate, sont catalytiquement actifs pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques, bien qu'ils soient moins actifs que le cation **1** (TOF 140 h⁻¹ pour **5**, 125 h⁻¹ pour **6**, comparé à 296 h⁻¹ pour **1**) sous les mêmes conditions (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000, 110 °C, 60 bar de H₂).¹⁰⁶

1.2 Description des complexes d'inclusion [C₆H₆⊂Ru₃O]⁺

A partir de solutions de chacun des cations **5** et **6** dans l'acétone en présence de benzène, les complexes « hôte-invité » (catalyseur-substrat) tant attendus ont été isolés à l'état solide sous la forme de monocristaux des sels d'hexafluorophosphate et de tétrafluoroborate [C₆H₆⊂**5**][PF₆] et [C₆H₆⊂**6**][BF₄].¹⁰⁶ Pour comparaison, le cation **5** a été cristallisé seul (sans présence de benzène) sous la forme de son sel d'hexafluorophosphate [**5**][PF₆]. Une étude radiocristallographique comparative des monocristaux de [C₆H₆⊂**5**][PF₆], de [C₆H₆⊂**6**][BF₄] et de [**5**][PF₆] peut alors nous permettre d'analyser les intermédiaires « hôte-invité » postulés pour la catalyse supramoléculaire par agrégat métallique.^{98,99}

Les structures moléculaires de **5** et de [C₆H₆⊂**5**]⁺, obtenues par radiocristallographie de monocristaux de [**5**][PF₆] et de [C₆H₆⊂**5**][PF₆], sont données respectivement Figures 9 et 10 et celle de [C₆H₆⊂**6**]⁺, obtenue par radiocristallographie de [C₆H₆⊂**6**][BF₄], est donnée Figure 11. Dans tous les cas, le cœur métallique consiste en trois atomes de ruthénium, les trois distances Ru-Ru étant en accord avec celle d'une liaison simple métal-métal. Les trois atomes métalliques sont coiffés par un ligand μ₃-oxo symétriquement coordiné. Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons est rassemblée dans le Tableau 2. Dans tous les cas, l'architecture Ru₃O est comparable, montrant des paramètres géométriques similaires, la différence apparaissant seulement à la périphérie.¹⁰⁶

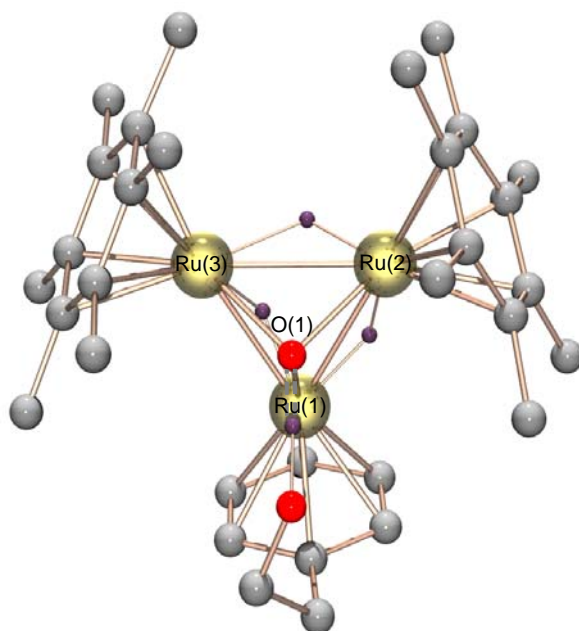


Figure 9. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_2OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (5). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

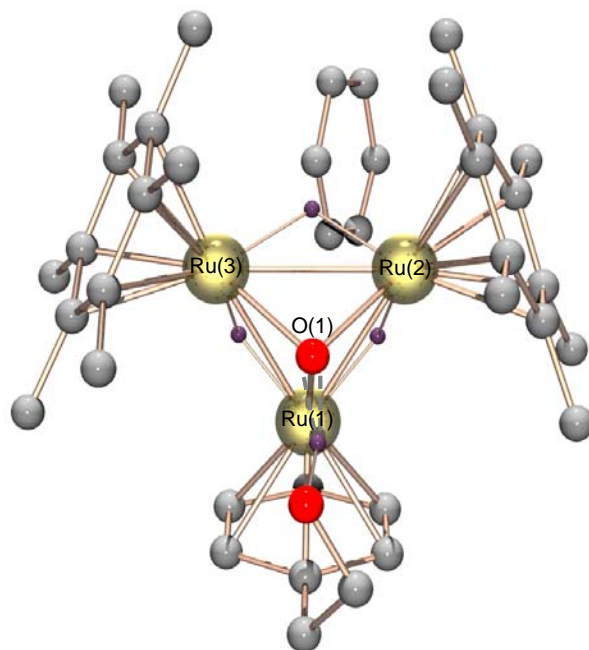


Figure 10. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[C_6H_6C-H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_2OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[C_6H_6C_5]^+$). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

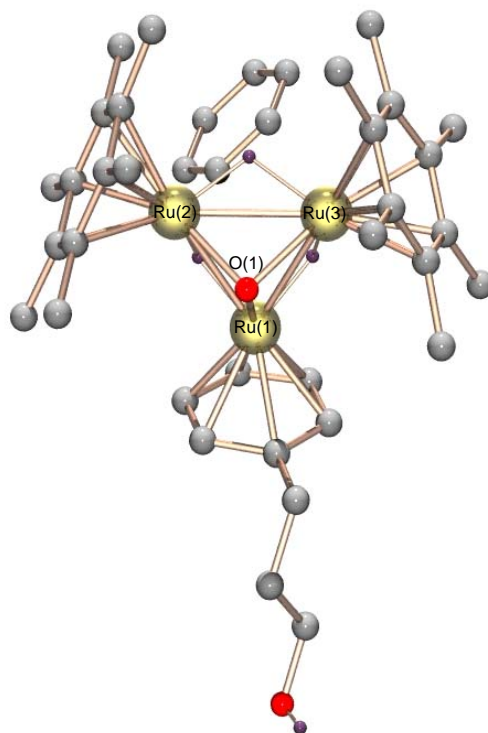


Figure 11. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_3OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[C_6H_6\subset 5]^+$). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

	5	$[C_6H_6\subset 5]^+$	$[C_6H_6\subset 6]^+$
Distances interatomiques			
Ru(1)-Ru(2)	2.7463(5)	2.7508(3)	2.7488(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.8090(5)	2.7938(4)	2.7904(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.7535(5)	2.7528(3)	2.7534(5)
Ru(1)-O(1)	2.007(3)	2.007(2)	2.012(2)
Ru(2)-O(1)	2.002(2)	2.004(2)	2.012(2)
Ru(3)-O(1)	2.002(3)	2.007(2)	2.011(2)
Angles			
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.41(1)	59.530(7)	59.608(14)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.16(1)	59.458(7)	59.446(13)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.43(1)	61.012(8)	60.946(12)
Ru(1)-O(1)-Ru(2)	86.47(10)	86.58(6)	86.18(7)
Ru(1)-O(1)-Ru(3)	86.77(11)	86.59(6)	86.38(8)
Ru(2)-O(1)-Ru(3)	89.11(10)	88.29(6)	87.82(7)

Tableau 2. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles de liaisons (°) pour 5, $[C_6H_6\subset 5]^+$ et $[C_6H_6\subset 6]^+$

A l'état solide, les cations **5** et **6** diffèrent par l'existence de liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires : la présence de la chaîne CH_2CH_2OH permet au cation **5** de former une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre le proton de la fonction alcool et le ligand oxo, les distances $O\cdots O$ étant de 2.672(4) Å dans le cas de **5** seul et de 2.698(2) Å dans le cas du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset 5]^+$ avec des angles $O-H\cdots O$ respectifs de 171.9° et de 161.5° .

De façon intéressante, une telle liaison hydrogène intramoléculaire n'est pas observée avec la chaîne $CH_2CH_2CH_2OH$ dans le cas de $[C_6H_6\subset 6]^+$. Par contre, à l'état solide, le cation **6** existe sous la forme d'un dimère centrosymétrique, les deux entités étant liées entre elles par liaisons hydrogène $\mu_3-O\cdots H_2O\cdots HO-CH_2-$, une molécule d'eau étant liée par interaction hydrogène au ligand oxo (distance $O\cdots O$ de 2.760(3) Å, angle $O-H\cdots O$ de 169.7°) et au bras $(CH_2)_3OH$ (distance $O\cdots O$ de 2.785(3) Å, angle $O-H\cdots O$ de 167.2°). Par conséquent, deux molécules d'eau sont présentes au sein de la structure moléculaire du dimère (Schéma 20 et Figure 12).¹⁰⁶

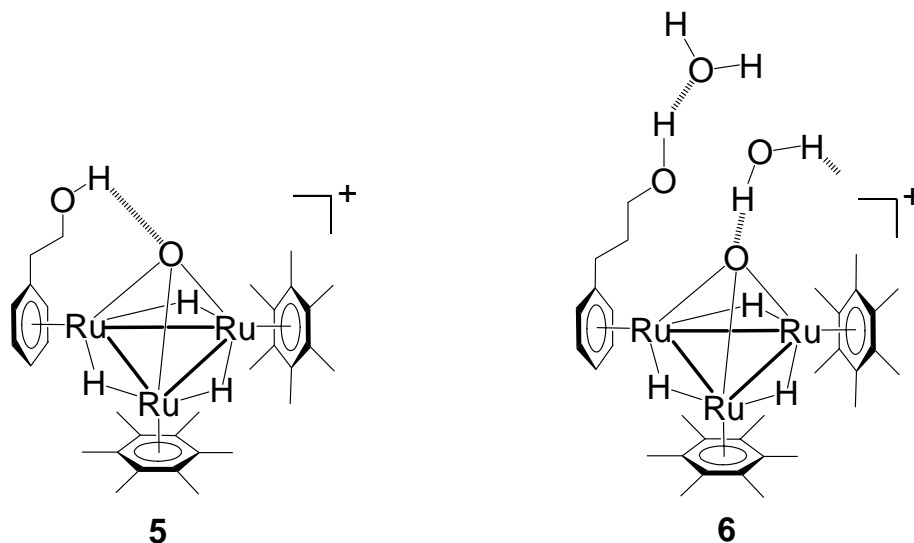


Schéma 20. Liaisons hydrogène dans les agrégats trinucéaires **5** (intramoléculaire) et **6** (intermoléculaire)

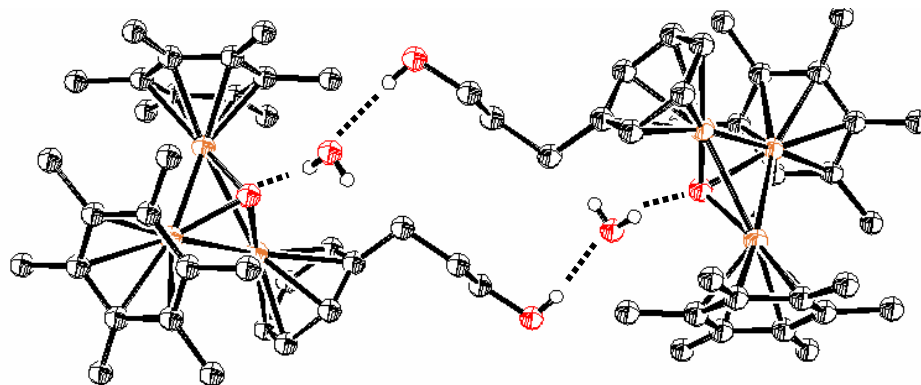


Figure 12. Structure moléculaire (représentation ORTEP) du dimère $\{C_6H_6C_6 \cdot H_2O \cdot 0.5 C_6H_6\}_2$ formé par interactions hydrogène intermoléculaires. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des protons des groupements OH) ainsi que les contre ions ont été omis par soucis de clarté.

Dans le cas des complexes d'inclusion $[C_6H_6C_5]^+$ et $[C_6H_6C_6]^+$, une molécule de benzène est observée à l'intérieur de la poche hydrophobe.¹⁰⁶ Il est bien connu que les systèmes π possèdent une très grande influence sur les structures moléculaires et cristallines tridimensionnelles ; ainsi, des molécules de benzène peuvent interagir avec des entités aromatiques voisines par interactions π (π -stacking).¹⁰⁸ Par contre, au sein des structures moléculaires de $[C_6H_6C_5]^+$ et $[C_6H_6C_6]^+$, aucune interaction π n'a été détectée : dans les deux cas, la molécule invitée interagit fortement avec le complexe hôte exclusivement par forces hydrophobes et de van der Waals.¹⁰⁶

Cependant, au sein de la structure cristalline de $[C_6H_6C_6][BF_4] \cdot H_2O \cdot 0.5 C_6H_6$, une seconde molécule de benzène est présente à l'extérieur de la poche hydrophobe. Cette seconde molécule de benzène, elle, interagit par interaction CH- π avec la molécule de benzène invitée dans la poche hydrophobe (*T-shaped mode*) ainsi qu'avec l'un des deux ligands hexaméthylbenzène (*slipped parallel mode*) ; les distances observées entre les centres des systèmes π interagissant (5.26 et 3.77 Å) concordent avec les valeurs théoriques calculées pour ce mode d'interactions π (Figure 13).¹⁰⁸

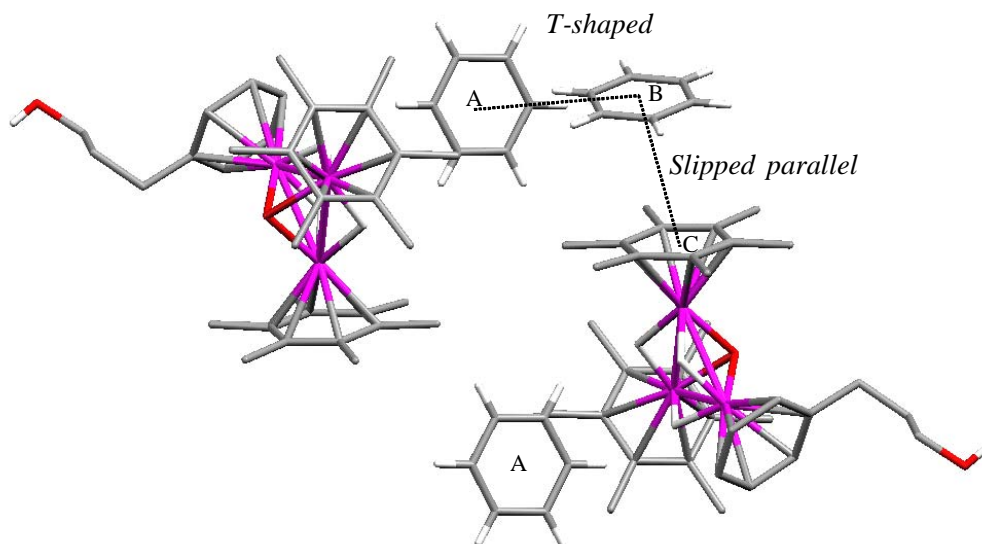


Figure 13. Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) montrant les interactions π prenant place au sein du cation **6**. (A) molécules de benzène invitées dans la poche hydrophobe ; (B) molécule de solvant (benzène) ; (C) ligand hexaméthylbenzène.

D'après les études de modélisation moléculaire préalablement publiées par Süss-Fink *et al.*,^{98, 99} lesquelles suggéraient que la molécule de benzène était incorporée au sein de la poche hydrophobe parallèlement au plan Ru_3 durant le processus catalytique, de fortes répulsions stériques entre les atomes d'hydrogène du substrat benzène et ceux des ligands arène avaient été observées dans le cas du cation **1** (Figure 14). Une orientation inclinée de la molécule de benzène par rapport à la poche hydrophobe et donc au plan Ru_3 semble donc plus réaliste.

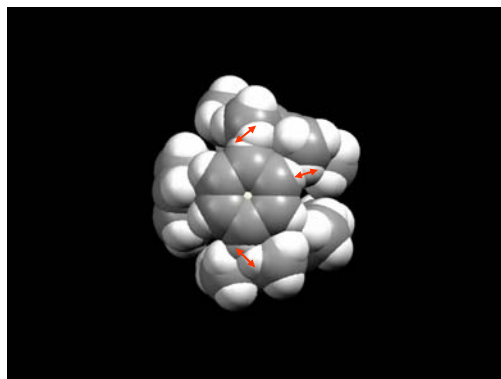


Figure 14. Modélisation moléculaire (représentation « space filling ») du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset \mathbf{1}]^+$. La molécule de benzène (devant) est parallèle au plan Ru_3 . Cette Figure montre bien les répulsions stériques entre les hydrogènes de la molécule de benzène et ceux des ligands arène.

Nos résultats cristallographiques confirment cette hypothèse : dans le cas de $[C_6H_6\subset 5]^+$, l'angle formé par le plan C_6 (substrat benzène) et le plan Ru_3 est de $66.78(7)^\circ$, et il est de $88.63(9)^\circ$ dans le cas de $[C_6H_6\subset 6]^+$, la molécule de benzène étant alors placée presque perpendiculairement à la poche hydrophobe (Figure 15).¹⁰⁶

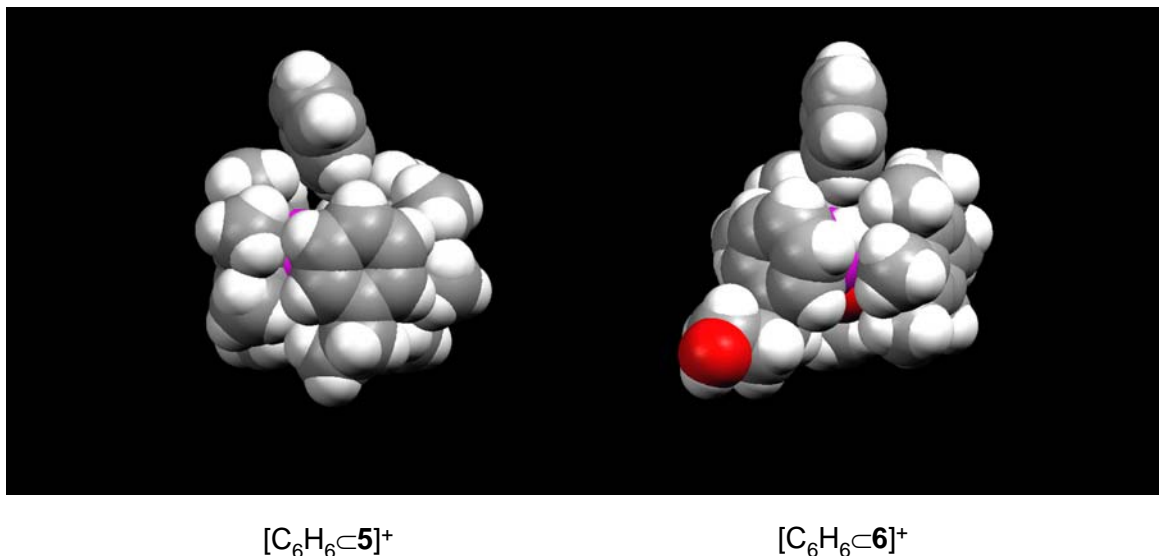


Figure 15. Structures moléculaires (représentations « space filling ») des complexes d'inclusion $[C_6H_6\subset 5]^+$ et $[C_6H_6\subset 6]^+$, basées sur les données radiocristallographiques, montrant le substrat benzène (au dessus) entrant dans la poche hydrophobe de **5** et **6** de manière inclinée

Les plus courtes distances observées entre les ligands hydrure du cation et les plus proches atomes de carbone de la molécule de benzène invitée sont de 3.49 et de 3.69 Å dans le cas de $[C_6H_6\subset 5]^+$ puis de 3.26 et de 3.77 Å dans le cas de $[C_6H_6\subset 6]^+$ (Figures 16 et 17).

Ces proches contacts entre la molécule invitée et le complexe hôte au sein de la poche hydrophobe peuvent ainsi favoriser le transfert d'hydrogène du catalyseur vers le substrat durant le procédé catalytique d'hydrogénation, en supposant bien sûr que le mécanisme postulé^{98,99} reflète la réalité.

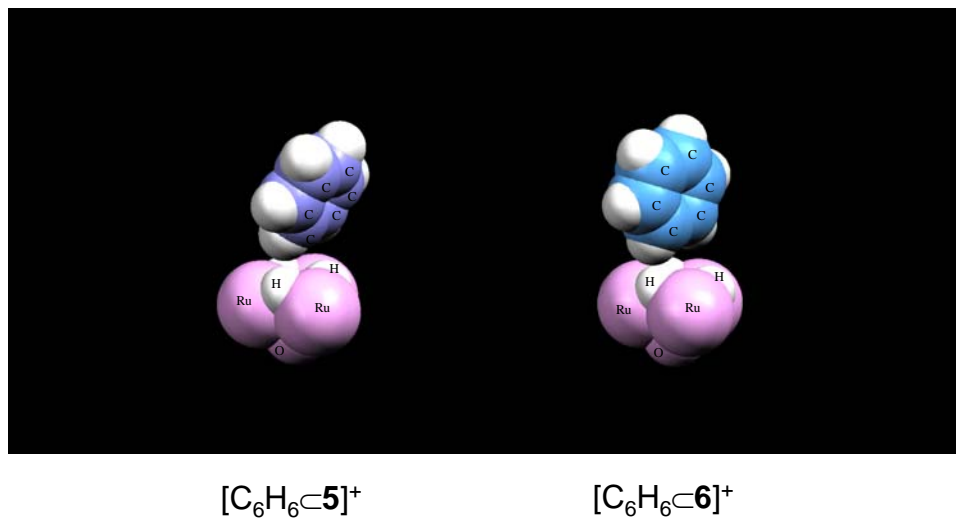


Figure 16. Structures moléculaires (représentations « space filling ») des complexes d'inclusion $[C_6H_6\subset 5]^+$ et $[C_6H_6\subset 6]^+$, la molécule de benzène (au-dessus) s'approchant du plan Ru_3 , les ligands arène ont été omis par soucis de clarté.

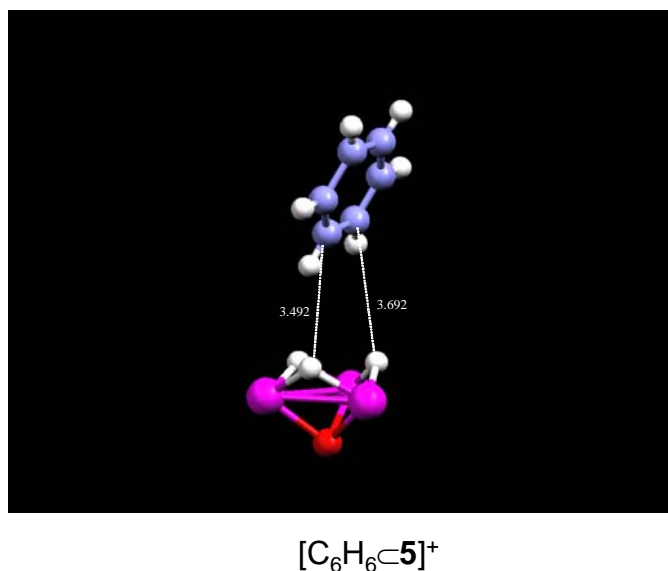


Figure 17. Structure moléculaire (représentation Mercury) de $[C_6H_6\subset 5]^+$ montrant les plus courtes distances entre les ligands hydrure du cation et les plus proches atomes de carbone de la molécule de benzène invitée dans le cas de $[C_6H_6\subset 5]^+$. Les ligands arène ont été omis par soucis de clarté.

En résumé, nous avons réussi à isoler et à caractériser les complexes d'inclusion [C₆H₆⊂H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)_nOH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**5** : n = 2, **6** : n = 3) sous la forme de leurs sels de tétrafluoroborate ou d'hexafluorophosphate. Les résultats des analyses radiocristallographiques montrent clairement que la molécule de benzène prend place au sein de la poche hydrophobe induite par les trois ligands arène des agrégats avec un angle d'approche entre le plan Ru₃ et le plan aromatique de 67° dans le cas de **5** et de 89° dans le cas de **6**.¹⁰⁶ Bien que ces complexes d'inclusion ne soient pas des intermédiaires catalytiques directs, étant donné qu'ils ont été isolés à partir d'une solution des cations **5** et **6** dans l'acétone en présence de benzène et non pas de la réaction catalytique proprement dite, on peut tout de même affirmer que ce type de complexes arène-ruthénium (à cœur Ru₃O) possède de grandes affinités supramoléculaires envers le benzène. Quoi qu'il en soit, ces résultats représentent un argument de poids quant à la validité du mécanisme d'hydrogénation postulé, à savoir la catalyse supramoléculaire par agrégat métallique.^{98, 99} En effet, ces observations renforcent la théorie selon laquelle, au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène en présence des agrégats à cœur Ru₃O, la molécule de benzène se lie au catalyseur *via* des interactions supramoléculaires (hydrophobes et de van der Waals) et non par coordination sur les centres métalliques.

Au vu de ces résultats, nous avons alors décidé d'étudier en détail les propriétés supramoléculaires du cation trinuécléaire [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) (plus actif que les cations **5** et **6**) par méthodes radiocristallographiques (état solide) ainsi que par méthodes spectroscopiques (état liquide). Nous montrerons alors, dans la deuxième partie de ce chapitre, que ce cation possède d'intéressantes propriétés supramoléculaires. Nous verrons comment il peut interagir avec différents types de substrats *via* sa poche hydrophobe (interactions hydrophobes), ses ligands arène (interactions π) et sa coiffe oxo (interactions hydrogène). De plus, dans le cadre des études supramoléculaires en solution, nous présenterons une technique relativement nouvelle et inhabituelle : la spectroscopie de masse par ionisation à froid.

2 Propriétés supramoléculaires (« hôte-invité ») de l'agrégat trinuéculaire [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**)

La chimie supramoléculaire, « hôte-invité » plus précisément, représente un secteur de recherche très florissant, en particulier dans le domaine de l'ingénierie de l'état cristallin ; les phénomènes les plus étudiés sont l'auto-assemblage et l'encapsulation.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Ils sont gouvernés par de multiples facteurs tels que les interactions hydrogène,¹¹² les interactions π - π ,^{113, 114} et les interactions C-H... π ,¹¹⁵⁻¹¹⁷ mais la prédiction sur la formation d'un complexe « hôte-invité » reste une tâche difficile. L'inclusion de petites molécules organiques telles que l'acétonitrile, le nitrométhane ou l'éther dans la cavité formée par les ligands organiques de complexes organométalliques a été observée dans le cas de [(1,5-cod)₆Ir₆W₄O₁₆]²⁻,¹¹⁸ de [(*p*-MeC₆H₄Pr')Ru(ctv)]²⁺ ainsi que dans le cas de [(C₆Me₆)Ru(ctv)]²⁺ (ctv = 2,3,7,8,12,13-hexaméthoxy-5,10-dihydro-15*H*-tribenzo[*a,d,g*]-cyclononène).¹¹⁹

Concernant le cation [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**), il avait déjà été montré par radiocristallographie que, à l'état solide, le ligand oxo était fortement lié à une molécule d'eau par liaison hydrogène.⁶⁸ De plus, nous venons de montrer d'une part que les cations **5** et **6** faisaient apparaître des liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires dues à la présence de la coiffe oxo, et que d'autre part une molécule de benzène était capable de prendre place au sein de la poche hydrophobe induite par les trois ligands arène de ces agrégats *via* des interactions de type hydrophobe et de van der Waals.¹⁰⁶ C'est pourquoi nous avons des raisons de penser qu'en présence du cation **1**, des molécules possédant un cycle phényle et un groupe fonctionnel doté d'un hétéroatome nécessaire pour la formation de liaisons hydrogène pourront s'auto-assembler de façon prévisible.

Dans ce qui suit, nous décrivons diverses expériences de cristallisation du cation [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) en tant que sel de tétrafluoroborate en présence de

chloroforme, de dioxane, de phénol ou encore d'acide benzoïque et nous exposerons nos résultats sur l'analyse radiocristallographique des produits obtenus.

2.1 Etudes radiocristallographiques (état solide)

Le complexe trinuéculaire [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**), utilisé sous la forme de son sel de tétrafluoroborate, est bien soluble dans l'acétone, le diméthylsulfoxyde, le dichlorométhane ainsi que dans l'éthanol ; par contre, il est relativement peu soluble dans l'eau, le méthanol et le chloroforme et complètement insoluble dans l'hexane ou l'éther. De plus, d'après les études de modélisation moléculaire,^{98, 99} la poche hydrophobe de **1** induite par les trois ligands arène est capable d'accueillir de petites molécules. Ainsi, dans un premier temps, nous avons tenté de cristalliser [**1**][BF₄] avec des molécules simples telles que le méthanol, l'éthanol, le tétrahydrofurane, le dioxane, le dichlorométhane et le chloroforme. En présence de méthanol, d'éthanol, de tétrahydrofurane et de dichlorométhane, aucun cristal contenant une molécule invitée n'a pu être obtenu. Seul le complexe contenant une molécule d'eau liée à la coiffe oxo par liaisons hydrogène a été observé.⁶⁸ Par contre, de façon très intéressante, en présence de chloroforme et de dioxane, des assemblages supramoléculaires ont été obtenus.¹²⁰

La cristallisation de [**1**][BF₄] dans un mélange acétone/chloroforme a donné naissance au complexe d'inclusion [CHCl₃⊂**1**][BF₄] · CHCl₃ (Figure 18). Dans le cristal, deux molécules de chloroforme par unité asymétrique sont présentes, l'une étant accueillie au sein de la poche hydrophobe du cation **1**, l'autre étant impliquée dans une liaison hydrogène avec l'anion tétrafluoroborate. La molécule de chloroforme invitée est parfaitement assise dans la poche hydrophobe, son atome d'hydrogène étant encapsulé à l'intérieur de la cavité. La distance entre l'atome de carbone de la molécule de chloroforme incorporée et le plan métallique Ru₃ est de 4.144(7) Å. Au sein du système d'inclusion [CHCl₃⊂**1**]⁺, les atomes Ru(1), O(1), C(1), C(9) et Cl(2) forment un plan miroir, minimisant ainsi les répulsions stériques (Figure 19).¹²⁰

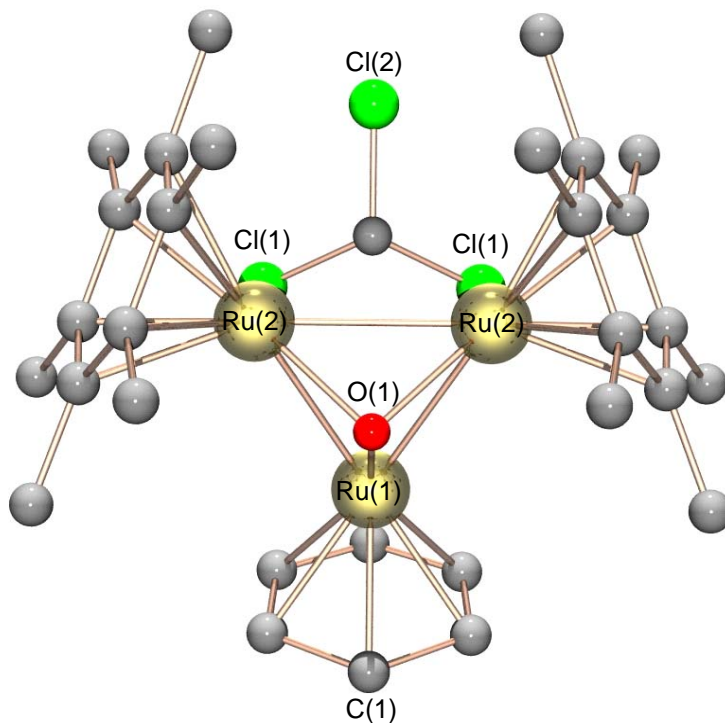


Figure 18. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[CHCl_3 \cdot H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[CHCl_3 \cdot Cl]^+$). Les atomes d'hydrogène ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

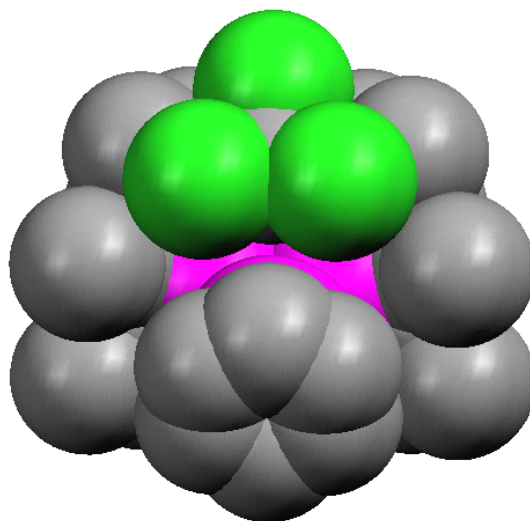


Figure 19. Structure moléculaire (représentation « space filling») du complexe d'inclusion $[CHCl_3 \cdot H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[CHCl_3 \cdot Cl]^+$). Les atomes d'hydrogène ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

En ce qui concerne les cristaux obtenus en présence de dioxane, aucune molécule de solvant n'a été observée dans la poche hydrophobe du cation **1**. Par contre, une molécule de dioxane, située sur le centre de symétrie, forme un réseau avec deux molécules d'eau par liaisons hydrogène, ces deux molécules d'eau étant elles-mêmes liées à la coiffe oxo du cation par liaisons hydrogène également (Figure 20).¹²⁰

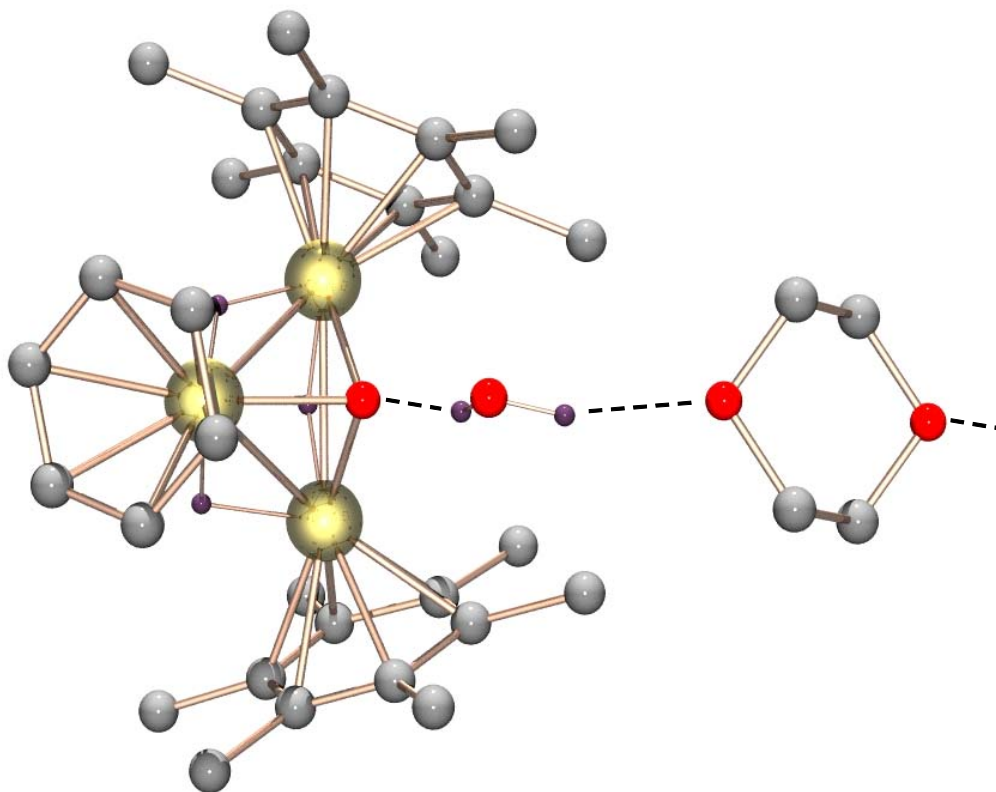


Figure 20. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) de $1 \cdot H_2O \cdot 0.5 C_4H_8O_2$. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des ligands hydrure et des protons de la molécule d'eau) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

Ainsi, par interactions hydrogène, une chaîne μ_3 -oxo- H_2O -dioxane- H_2O - μ_3 -oxo est obtenue. Les distances O...O sont, respectivement, de 2.753(6) Å entre le ligand oxo et H_2O , et de 2.807(6) Å entre le dioxane et la molécule d'eau. La distance totale entre deux ligands oxo est de 11.27(1) Å. De plus, à l'état solide, la cavité hydrophobe n'est pas totalement inoccupée. En effet, un ligand benzène d'un agrégat voisin est partiellement incorporé dans la poche hydrophobe de **1**. De plus, ce ligand benzène est

impliqué dans des interactions de type π - π parallèles avec un autre cation, formant ainsi un multimère de cations (Figure 21). Le ligand benzène incorporé et la poche hydrophobe hôte interagissent par l'intermédiaire de forces hydrophobes et de van der Waals. Les distances les plus courtes entre les ligands hydrure du cation et les plus proches atomes de carbone du ligand benzène sont de 3.41 et 3.90 Å. De plus, la distance observée entre les systèmes π interagissant (3.65 Å) est en parfait accord avec les valeurs théoriques calculées pour ce genre de mode d'interaction.¹⁰⁸

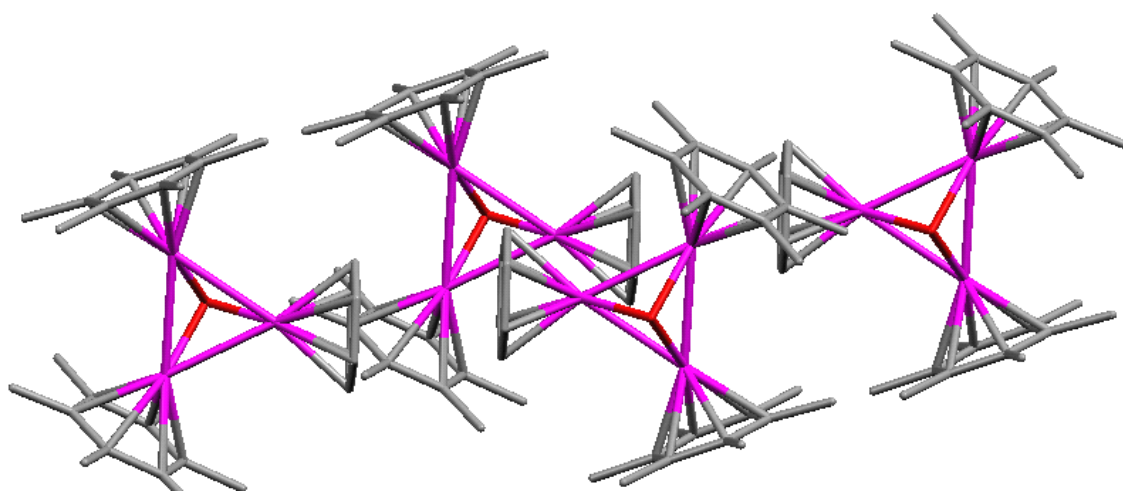


Figure 21. Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) de la chaîne infinie formée par les entités $1 \cdot H_2O \cdot 0.5 C_4H_8O_2$. Les atomes d'hydrogène, les molécules de dioxane et les contre ions ont été omis pas soucis de clarté.

Dans une seconde série d'expériences de cristallisation, des molécules contenant un substituant phényle telles que l'aniline, l'anisole, le benzaldéhyde, l'acide benzoïque, le benzoate de méthyle, le phénol et le styrène ont été ajoutées à une solution de $[1][BF_4]$ dans l'acétone. Des monocristaux analysables par radiocristallographie ont été obtenus seulement avec le phénol et l'acide benzoïque.¹²⁰

De façon assez surprenante, l'addition de phénol à une solution de $[1][BF_4]$ dans l'acétone donne naissance à la formation de $[1][BF_4] \cdot H_2O \cdot C_6H_5OH$, dans lequel le

cycle aromatique n'est pas incorporé dans la poche hydrophobe de **1**. En fait, comme on l'a déjà observé dans le cas du dioxane, une molécule d'eau est insérée entre la coiffe oxo du cation et le groupement OH du phénol, formant ainsi par liaisons hydrogène le monomère $\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO-C}_6\text{H}_5$ (Figure 22).¹²⁰

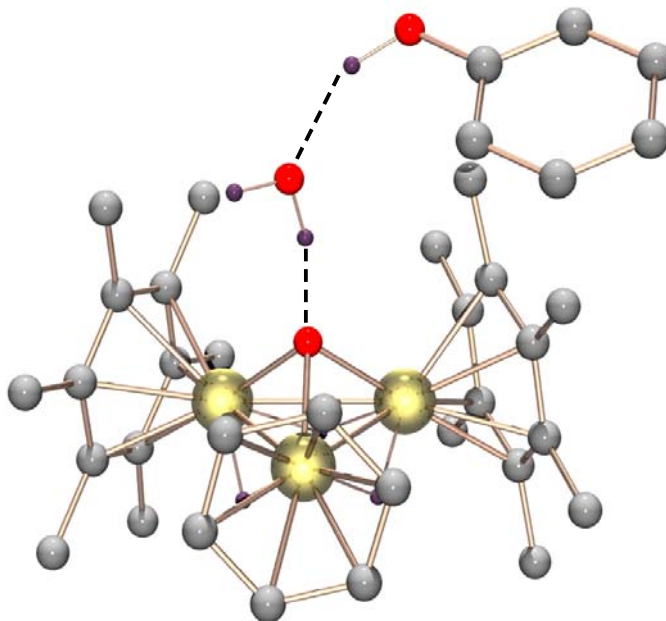


Figure 22. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) de $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des ligands hydrure, du proton du groupement OH et des protons de la molécule d'eau) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

Finalement, avec l'acide benzoïque, le cycle aromatique se comporte, de façon attendue, comme une molécule invitée incorporée dans la poche hydrophobe du cation **1** pour former le complexe d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\subset\mathbf{1}]^+$. La fonction acide interagit avec la coiffe oxo d'un cation voisin, donnant ainsi naissance à une chaîne de complexes d'inclusion (Figures 23 et 24).¹²⁰

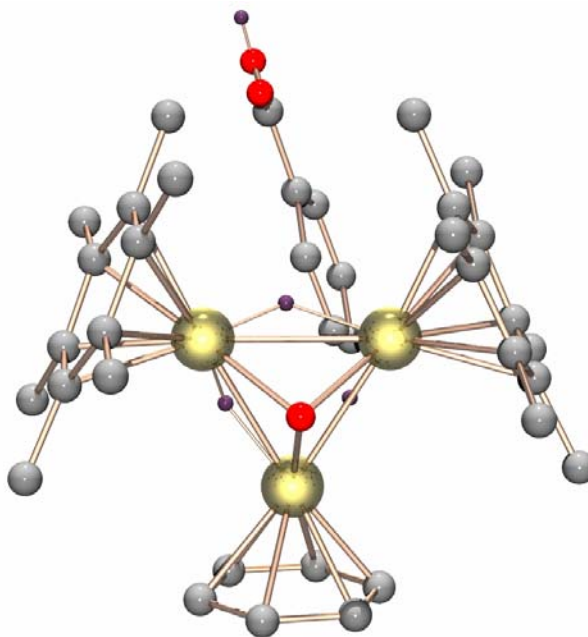


Figure 23. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) de $[C_6H_5COOH\subset 1]^+$. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

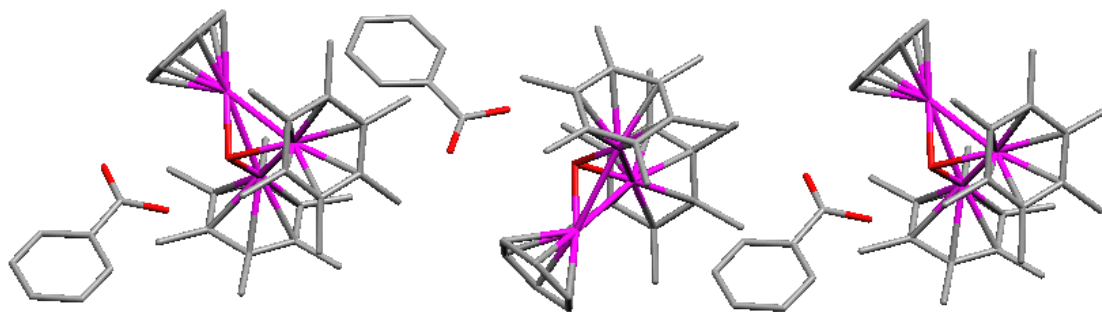


Figure 24. Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) de la chaîne infinie formée par les entités $[C_6H_5COOH\subset 1]^+$. Les atomes d'hydrogène ainsi que les contre ions ont été omis par soucis de clarté.

Au sein du complexe d'inclusion $[C_6H_5COOH\subset 1]^+$, la molécule d'acide benzoïque s'approche de la poche hydrophobe du cation presque perpendiculairement, formant un angle de $86.81(9)^\circ$ entre le plan C_6 et le plan Ru_3 .¹²⁰

A travers ces exemples, nous avons pu montrer que l'agrégat cationique [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) possède d'intéressantes propriétés supramoléculaires « hôte-invité ». La poche hydrophobe induite par ses trois ligands arène peut être considérée comme une cage à petites molécules, alors que sa coiffe oxo, elle, est susceptible d'être à l'origine de liaisons hydrogène. De façon intéressante, nous avons montré que ces deux différents sites d'interaction peuvent être satisfaits par une molécule d'acide benzoïque : le groupement phényle, lui, étant incorporé dans la poche hydrophobe alors que le groupement acide est lié à la coiffe oxo d'un cation voisin par liaison hydrogène, donnant ainsi naissance à une chaîne infinie de complexes d'inclusion.¹²⁰ Or, rappelons que tous ces résultats proviennent d'études radiocristallographiques à l'état solide : par exemple, la spectroscopie RMN ne révèle aucune interaction supramoléculaire entre le cation **1** et l'acide benzoïque, même à basse température, les signaux de l'acide benzoïque restant inchangés en présence du cation. C'est pourquoi, dans le but de découvrir si de telles interactions supramoléculaires existent également en solution, nous avons décidé d'étendre nos études en utilisant la spectroscopie de masse à ionisation froide (*cold-spray ionisation mass spectrometry*, *CSI-MS*), en collaboration avec le groupe du Prof. Kentaro Yamaguchi, Université de Tokushima Bunri, Japon.

2.2 Etudes spectroscopiques par CSI-MS (état liquide)

Ces cinq dernières années, la spectroscopie de masse à ionisation froide a été beaucoup utilisée pour étudier la structure de biomolécules en solution,¹²¹⁻¹²⁴ de molécules organiques labiles,¹²⁵⁻¹²⁸ de catalyseurs asymétriques¹²⁹ ou encore de supramolécules.¹³⁰⁻¹³² Cette méthode permet une caractérisation rapide et précise de composés possédant des interactions non covalentes comme la liaison hydrogène. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier les propriétés supramoléculaires du cation **1** en solution en présence de différents acides monocarboxyliques par cette méthode douce.

Par CSI-MS, nous avons étudié toute une série de mélanges du cation **1** avec des monoacides carboxyliques en solution dans l'acétone. Les acides que nous avons choisis

pour mener cette étude sont les suivants : l'acide benzoïque (A), l'acide 4-bromobenzoïque (B), l'acide 3-bromobenzoïque (C), l'acide 2,5-dibromobenzoïque (D), l'acide 3,5-dichlorobenzoïque (E), l'acide 4-méthoxybenzoïque (F), l'acide cyclohexanecarboxylique (G), l'acide naphthoïque (H), ainsi que l'acide mandélique (I). Dans toutes ces expériences, 1 μmol de **1**][BF₄] a été dissoute dans 3 mL d'acétone en présence de 10 μmol d'acide. Ensuite, après dissolution complète des produits, la solution a été injectée à -20 °C dans la source d'ionisation du spectromètre. Dans tous les cas, le pic correspondant au cation **1** seul ($m/z = 725$) a été observé majoritairement. Les adduits [**1** + B]⁺, [**1** + D]⁺, [**1** + E]⁺ et [**1** + F]⁺, ont été clairement identifiés sur le spectre de masse, montrant une distribution isotopique caractéristique d'un système Ru₃ (Figure 25).¹³³

De manière surprenante, aucun adduit n'a pu être observé en présence d'acide benzoïque, même en augmentant la concentration. Cependant, sur les spectres de **1** en présence de B et de C, les pics centrés à $m/z = 926$, correspondants aux adduits [**1** + acide]⁺ ont été observés. De façon similaire, des adduits ont été observés avec l'acide 2,5-dibromobenzoïque ($m/z = 1005$), l'acide 3,5-dichlorobenzoïque ($m/z = 916$) et l'acide 4-méthoxybenzoïque ($m/z = 877$).¹³³

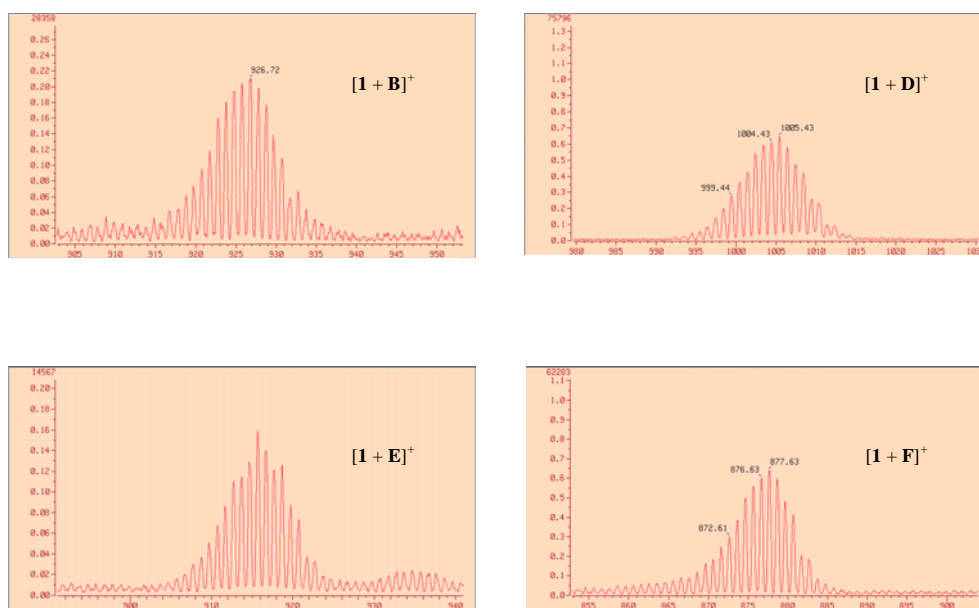


Figure 25. Spectres CSI-MS des adduits [**1** + B]⁺, [**1** + D]⁺, [**1** + E]⁺ et [**1** + F]⁺ en solution dans l'acétone

Par ailleurs, avec l'acide 4-bromobenzoïque (B), l'acide 4-méthoxybenzoïque (F) et l'acide naphthoïque (H), des cristaux contenant une molécule invitée ont été obtenus. Dans le cas de l'acide 4-bromobenzoïque (B), le cycle aromatique se comporte en tant que molécule invitée dans la poche hydrophobe, alors que la fonction acide interagit avec la coiffe oxo d'un second agrégat **1**, donnant naissance à une chaîne cristalline (Figure 26).

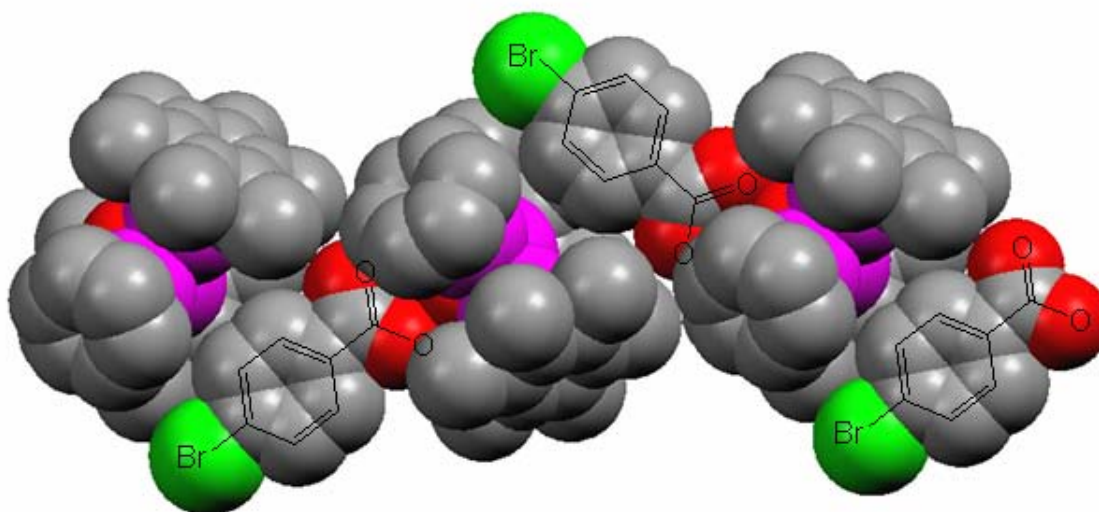


Figure 26. Structure moléculaire (représentation « space filling ») de la chaîne infinie formée par les entités $[4-BrC_6H_4COOH\subset 1]^+$. Les atomes d'hydrogène et les contre ions ont été omis pas soucis de clarté.

Finalement, dans le cas de l'acide naphthoïque, le ligand oxo de l'agrégat **1** est également lié par liaison hydrogène à la fonction acide de la molécule invitée. De plus, de façon intéressante, la molécule invitée est entourée de quatre agrégats **1** (Figure 27).

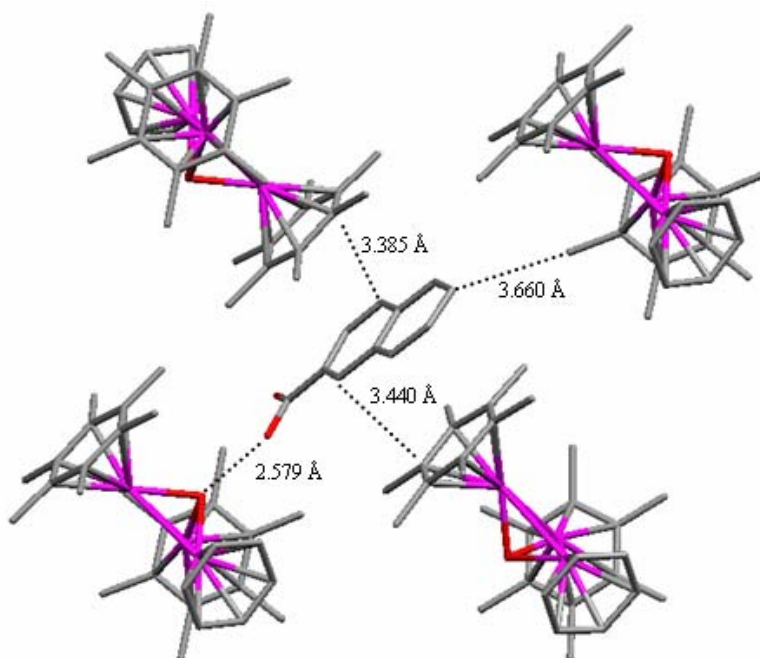


Figure 27. Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) de $[1][BF_4] \cdot 2-C_{10}H_7CO_2H$. Les atomes d'hydrogène ainsi que les contre ions ont été omis par soucis de clarté.

Toutes ces études nous amènent à conclure que l'agrégat $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) possède d'intéressantes propriétés supramoléculaires, à l'état solide comme en solution. Plus particulièrement, nous avons découvert que les interactions hydrogènes liant la coiffe oxo de **1** à des molécules voisines possédant un hétéroatome, observées à l'état solide, peuvent également exister à l'état liquide. Nous verrons, dans le paragraphe qui suit, que la présence de telles liaisons hydrogène a permis la séparation de deux agrégats cationiques à cœur Ru_3O isomériques, la géométrie de seulement l'un des deux isomères permettant la formation d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre un substituant de l'un des ligands arène et la coiffe oxo. Cette démonstration sera illustrée par la coordination de l'indanol sur ce type d'agrégats.¹³⁴

CHAPITRE IV

Coordination *endo* et *exo* de l'indanol : Synthèse, séparation et caractérisation structurale de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\textit{endo}\text{-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\textit{exo}\text{-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$

Bien que nous ayons réussi à isoler et à caractériser par radiocristallographie les complexes d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH}\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**5** : $n = 2$, **6** : $n = 3$),¹⁰⁶ leur observation ajoutant à la validité du concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique,^{98, 99} nous ne pouvons toujours pas exclure une catalyse par particules métalliques « solubles » (nanoagrégats ou colloïdes). Dans ce contexte, nous avons décidé de concevoir d'autres nouveaux complexes trinucéaires arène-ruthénium contenant des substituants fonctionnalisés sur l'un des trois ligands arène. En effet, ce type d'agrégats peut donner naissance à des catalyseurs plus stables pouvant être particulièrement actifs ou sélectifs, ceci nous permettant d'approfondir nos recherches quant à la nature du mécanisme catalytique mis en jeu pour l'hydrogénation du benzène en présence d'une entité arène-ruthénium à ossature Ru_3O en conditions biphasiques.

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation d'un nouveau dimère arène-ruthénium chloro-ponté, le complexe $[\text{RuCl}_2(\textit{indanol})]_2$ (**7**), lui-même utilisé pour préparer un agrégat trinucéaire au sein duquel l'indanol représente l'un des trois ligands arène : $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\textit{indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9**). De façon surprenante, le cation **9** a été obtenu sous la forme d'un mélange de deux isomères, **9a** et **9b**, que nous avons aisément réussi à séparer par chromatographie préparative sur couche mince de silice. Dans le but de caractériser et d'établir sans équivoque la structure moléculaire de chaque isomère, une étude radiocristallographique a été menée. Les différentes activités catalytiques de **9a** et de **9b** seront également présentées et discutées. Il semble également important de noter

que c'est la toute première fois que l'indanol est utilisé en tant que ligand en chimie de coordination du ruthénium et qui plus est, que les deux isomères *endo* et *exo* des complexes correspondants ont été caractérisés par radiocristallographie.¹³⁴

1 Synthèse, caractérisation et propriétés en solution aqueuse du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{indanol})]_2$

La réaction du 2,3,4,7-tétrahydro-1*H*-indène-2-ol, accessible à partir de l'indanol par réduction de Birch,¹⁰⁷ avec $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol à reflux, donne le dimère arène-ruthénium chloro-ponté $[\text{RuCl}_2(\text{indanol})]_2$ (**7**), obtenu quantitativement sous la forme d'une poudre orangée (Schéma 21).¹³⁴

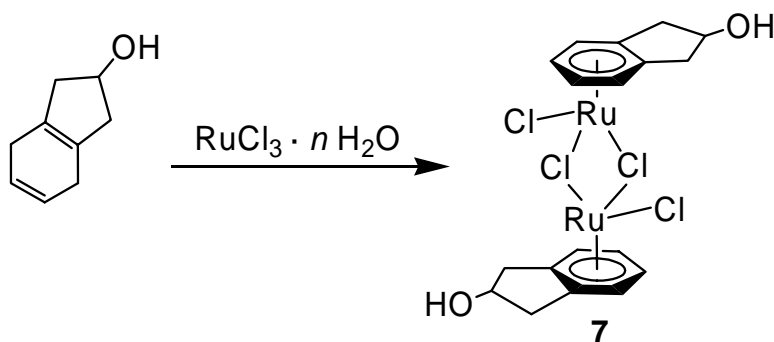


Schéma 21. Synthèse du dimère $[\text{RuCl}_2(\text{indanol})]_2$ (**7**) par réaction de déshydrogénation

Le complexe **7** est soupçonné d'exister sous la forme d'un mélange de trois isomères, puisque les groupements OH des deux ligands indanol peuvent être orientés vers l'extérieur (*exo*) ou vers l'intérieur (*endo*) de l'architecture métallique. Malheureusement, il est insoluble dans tous les solvants organiques, excepté le DMSO, lequel provoque sa décomposition en espèces mononucléaires. C'est pourquoi nous ne pouvons pas affirmer si la poudre orangée isolée contient un seul isomère ou alors les trois isomères *exo-exo-7*, *exo-endo-7* et *endo-endo-7* et en quelle proportion. Bien que, statistiquement parlant, on puisse deviner que tous les isomères soient présents, leurs proportions respectives ne peuvent pas être déterminées. La formule moléculaire

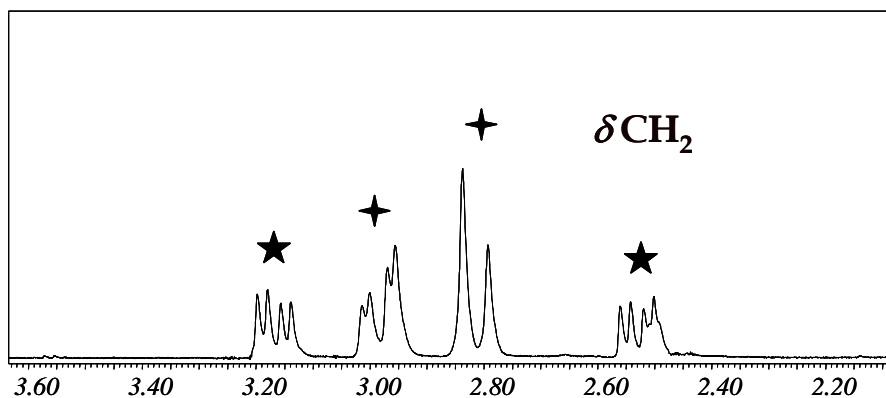


Figure 28. Agrandissement du spectre RMN ^1H (D_2O , 20 °C, in situ) du mélange de $[\text{Ru}(\text{endo-indanol})(\text{D}_2\text{O})_3]^{2+}$ (**8a'**) et $[\text{Ru}(\text{exo-indanol})(\text{D}_2\text{O})_3]^{2+}$ (**8b'**). Cet agrandissement montre la résonance des protons des groupements CH_2 du ligand indanol : en raison de la coordination de l'arène sur le métal, les deux faces de l'indanol (intérieure et extérieure) deviennent inéquivalentes, donnant naissance à quatre signaux distincts pour le mélange isomérique.

2 Synthèse et caractérisation de l'agrégat trinucéaire

$[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$

En solution aqueuse, le complexe intermédiaire mononucléaire **8** (mélange des deux isomères **8a** et **8b**) réagit avec le complexe dinucléaire trihydrure $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$,^{101, 102} pour former un agrégat trinucéaire arène-ruthénium sous la forme d'un mélange de deux isomères, les cations $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**), dans un rapport 1 : 1. La coiffe oxo des deux agrégats **9a** et **9b** provient vraisemblablement de l'un des ligands aqua de l'intermédiaire **8**. Dans le cas de l'isomère $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**), la fonction alcool du ligand indanol est orientée vers la coiffe oxo, alors que dans le cas de l'isomère $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**), elle est pliée vers l'extérieur de l'architecture tétraédrique (Schéma 22).¹³⁴

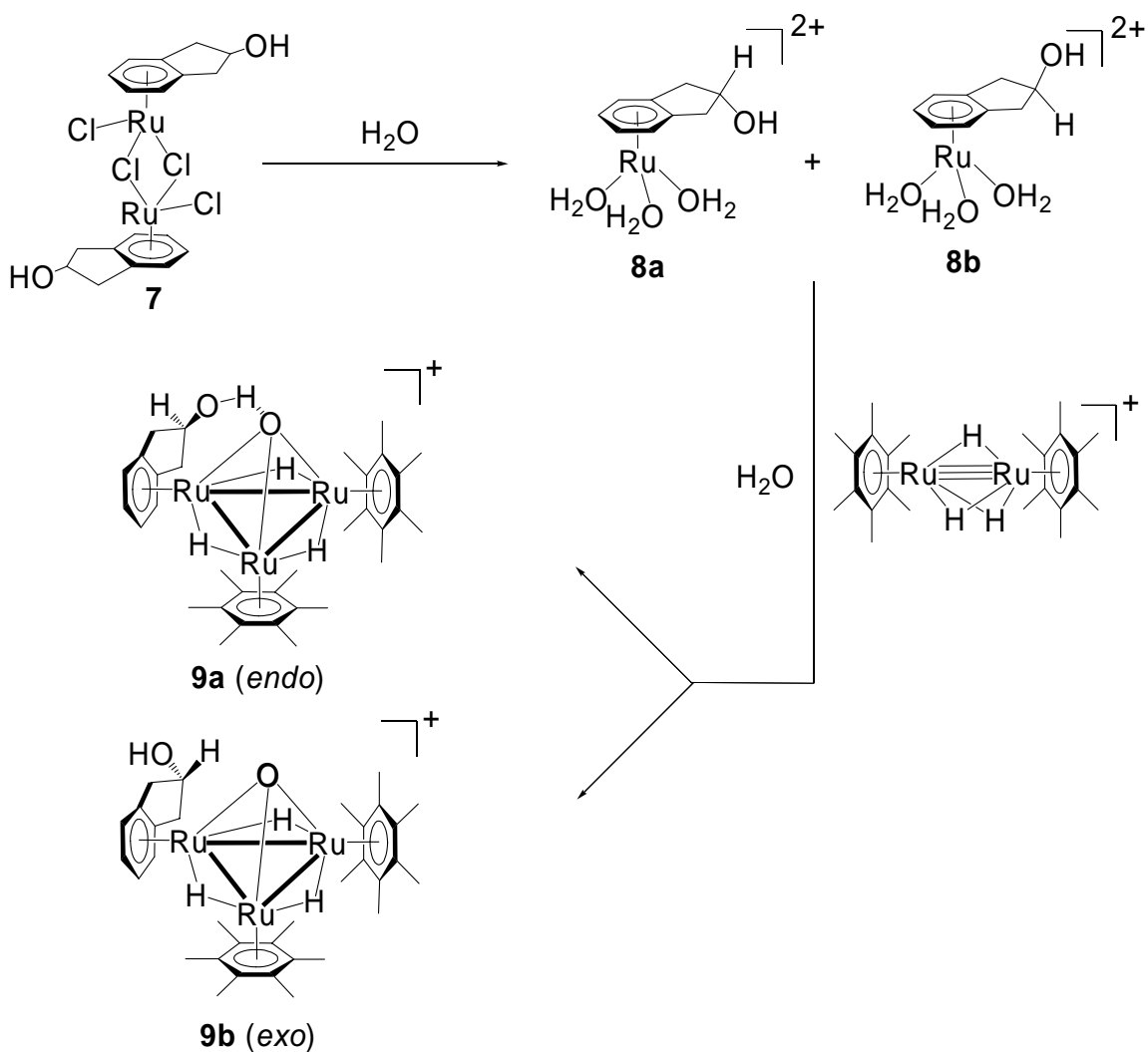


Schéma 22. Synthèse en solution aqueuse des agrégats trinucéaires $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**)

De façon intéressante, les composés **9a** et **9b** ont été aisément séparés par chromatographie préparative sur couche mince de silice en utilisant un mélange dichlorométhane/acétone comme éluant (Figure 29). Logiquement, les deux fractions séparées présentent des spectres de masse identiques (Figures 30 et 31) et des spectres RMN ^1H et ^{13}C légèrement différents (Figures 32 et 33).



Figure 29. Photographie de la plaque préparative de gel de silice obtenue après élution complète de **9a** et **9b**

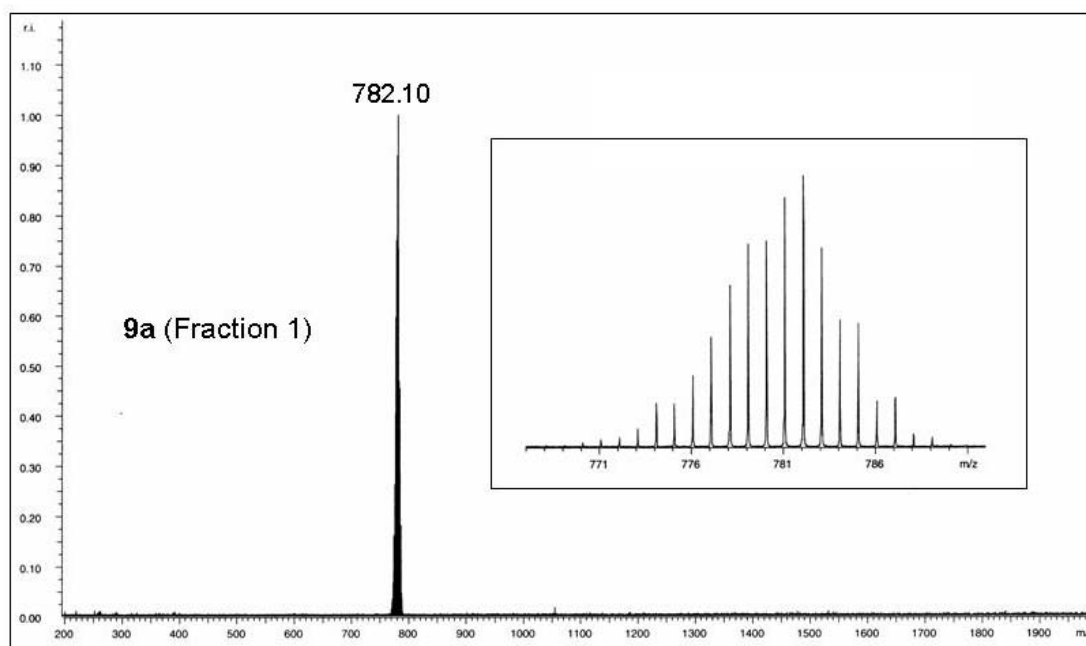


Figure 30. Spectre de masse (ESI-MS, acétone) de $[H_3Ru_3(\text{endo-indanol})(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**9a**) (première des deux fractions séparées)

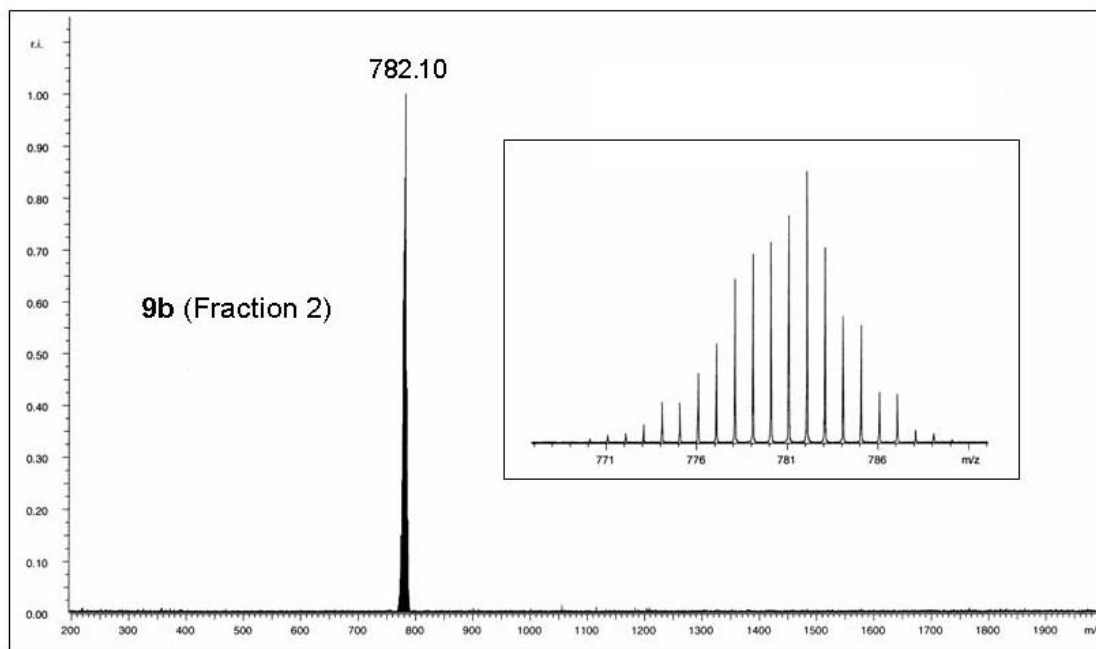


Figure 31. Spectre de masse (ESI-MS, acétone) de $[H_3Ru_3(\text{exo-indanol})(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**9b**) (seconde des deux fractions séparées)

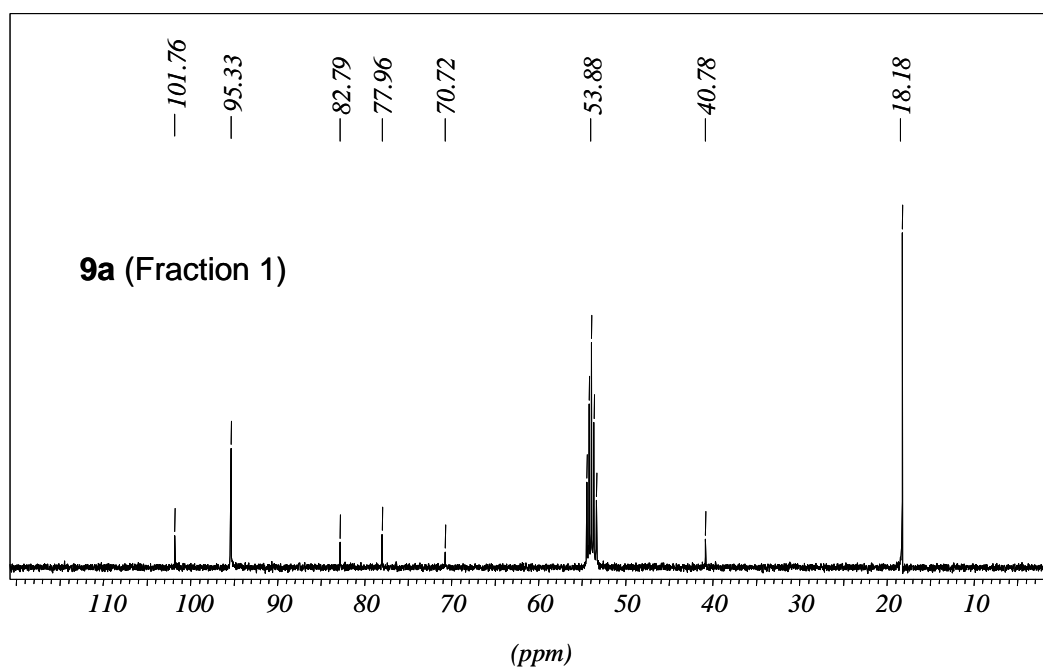


Figure 32. Spectre RMN ^{13}C $\{^1H\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) de $[H_3Ru_3(\text{endo-indanol})(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**9a**) (première des deux fractions séparées)

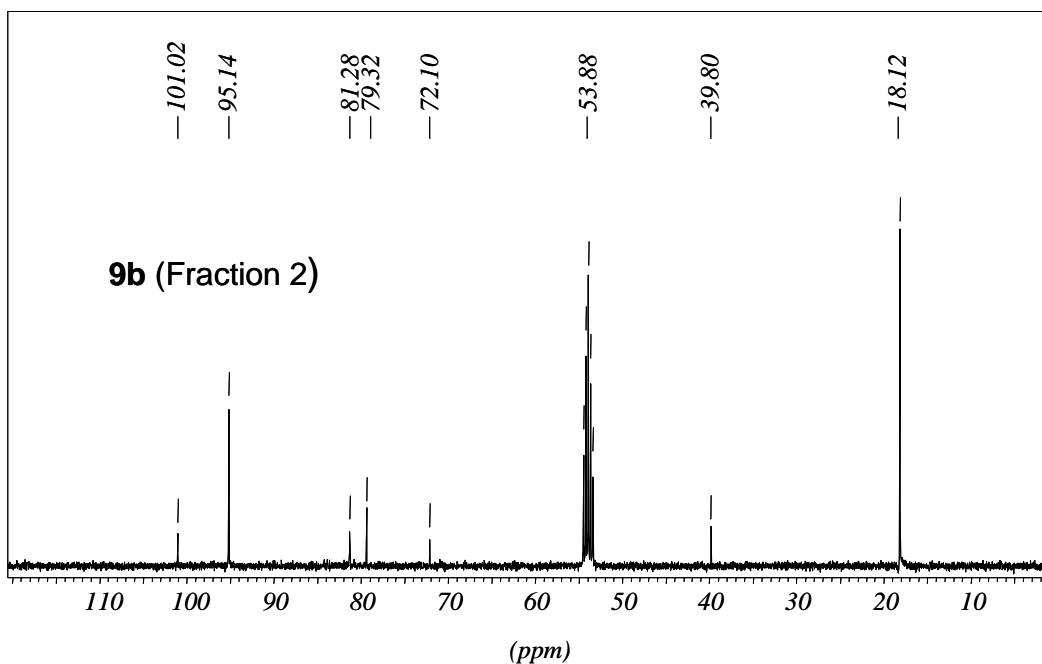


Figure 33. Spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})-(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**) (seconde des deux fractions séparées)

En RMN ^1H , tout comme leurs analogues $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\eta^6\text{-arene})(\eta^6\text{-arene}')_2(\text{O})]^+$,^{68, 106, 135-137} les composés isomériques **9a** et **9b** donnent naissance à deux signaux hydrure dans les champs forts, un triplet centré à $\delta = -19.92$ ppm pour **9a** et $\delta = -20.07$ ppm pour **9b** et un doublet centré à $\delta = -19.30$ ppm pour **9a** et $\delta = -19.41$ ppm pour **9b**, intégrés respectivement pour un et deux protons. Les sels de tétrafluoroborate [**9a**][BF_4] (première fraction isolée) et [**9b**][BF_4] (deuxième fraction isolée) ont donné naissance à des monocristaux, ce qui nous a permis de les analyser par radiocristallographie afin de les caractériser et de les distinguer sans ambiguïté. Les structures moléculaires de **9a** et **9b** sont données respectivement Figures 34 et 35.¹³⁴

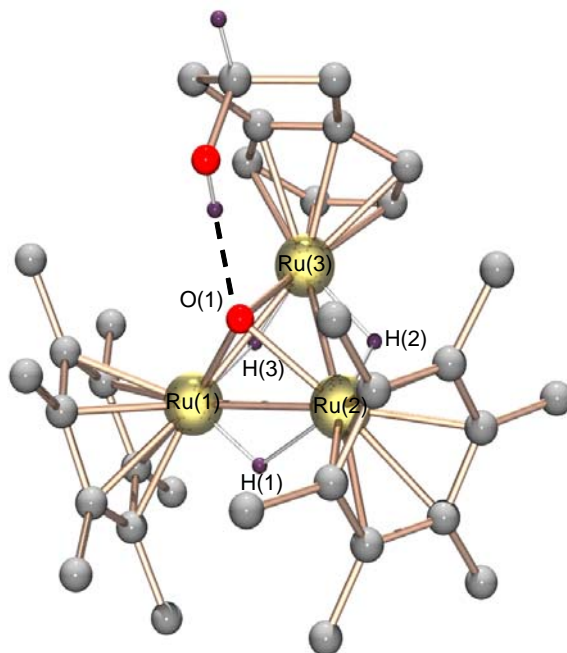


Figure 34. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_3Ru_3(\text{endo-indanol})(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**9a**). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

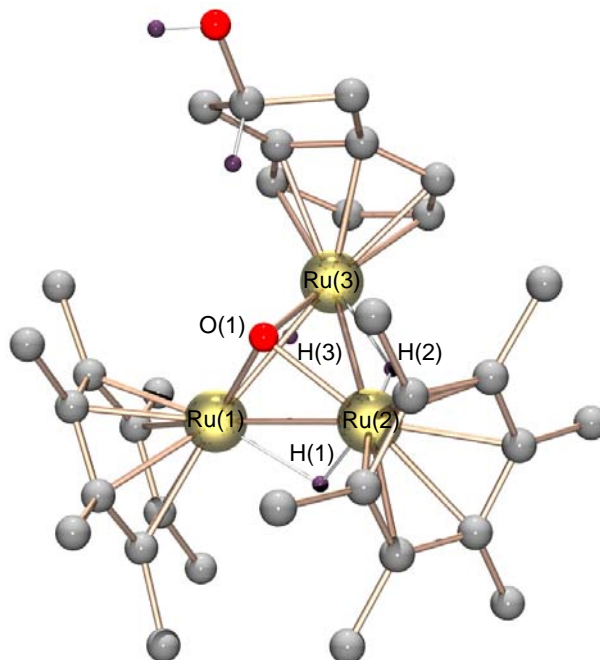


Figure 35. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_3Ru_3(\text{exo-indanol})(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**9b**). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des ligands hydrure et du proton du groupement OH) ainsi que le contre ion ont été omis par soucis de clarté.

Alors que **[9b][BF₄]** cristallise selon un groupe spatial monoclinique contenant un cation et un contre ion au sein de l'unité asymétrique, dans le cas de **9a** (groupe d'espace triclinique), l'unité asymétrique comprend deux cations indépendants et deux contre-ions, ainsi que deux molécules de dichlorométhane provenant du solvant de cristallisation et une demi-molécule de CH₂Cl₂ désordonnée avec une demi-molécule d'eau. Seulement l'une des deux molécules identiques de **9a** est montrée Figure 34.

Dans les deux cas, le cœur métallique consiste en trois atomes de ruthénium, les trois distances Ru-Ru étant en accord avec celle d'une liaison simple métal-métal. Les trois atomes de ruthénium sont coiffés par le ligand μ_3 -oxo symétriquement coordiné. Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons est regroupée dans le Tableau 3 pour **9a**, dans le Tableau 4 pour **9b**.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.7892(7)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.053(17)
Ru(2)-Ru(3)	2.7565(7)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.069(18)
Ru(1)-Ru(3)	2.7332(6)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.878(17)
Ru(1)-O(1)	2.014(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	87.70(14)
Ru(2)-O(1)	2.012(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	85.43(14)
Ru(3)-O(1)	2.015(4)	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	86.41(14)
Ru(1)-H(1)	1.4313	H(1)-Ru(1)-H(3)	92.8
Ru(2)-H(1)	1.9805	H(1)-Ru(2)-H(2)	86.5
Ru(2)-H(2)	1.8025	H(2)-Ru(3)-H(3)	85.9
Ru(3)-H(2)	1.6113		
Ru(1)-H(3)	1.6563		
Ru(3)-H(3)	1.6218		

Tableau 3. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour **[9a][BF₄]** · 1.25 CH₂Cl₂ · 0.25 H₂O.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.7717(9)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.59(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.7437(9)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.72(2)
Ru(1)-Ru(3)	2.7405(8)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.70(2)
Ru(1)-O(1)	1.994(5)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	88.4(2)
Ru(2)-O(1)	1.980(5)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	86.7(2)
Ru(3)-O(1)	1.997(5)	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	87.2(2)
Ru(1)-H(1)	1.8944	H(1)-Ru(1)-H(3)	89.9
Ru(2)-H(1)	1.5997	H(1)-Ru(2)-H(2)	90.6
Ru(2)-H(2)	1.2305	H(2)-Ru(3)-H(3)	95.4
Ru(3)-H(2)	1.7800		
Ru(1)-H(3)	2.0056		
Ru(3)-H(3)	1.3846		

Tableau 4. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour **[9b][BF₄]**

De plus, dans chaque cas, le ligand indanol adopte une conformation en portefeuille dans laquelle le cycle à cinq est plié vers l'architecture métallique. Comme dans le cas de $[\text{H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**5**) précédemment décrit,¹⁰⁶ la configuration *endo* du ligand indanol permet au cation **9a** de former une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre le proton du groupement OH et la coiffe oxo ($d \text{O}\cdots\text{O} = 1.90 \text{ \AA}$). Dans le cas de **9b**, le groupement OH du ligand indanol étant plié vers l'extérieur de l'architecture Ru_3O , le proton OH ne peut pas interagir avec la coiffe oxo, par conséquent, aucune liaison hydrogène intramoléculaire n'est observée à l'état solide. Par contre, le proton OH forme une liaison hydrogène intermoléculaire avec l'ion tétrafluoroborate ($d \text{H}\cdots\text{F} = 2.44 \text{ \AA}$).

La forte liaison hydrogène intramoléculaire observée à l'état solide dans le cas du cation **9a** semble persister en solution dans l'acétone. Cette affirmation est reflétée sur le spectre RMN ¹H de **[9a][BF₄]** dans l'acétone deutéré : le spectre montre un doublet bien défini centré à $\delta = 6.77 \text{ ppm}$, attribué au proton du groupement OH couplé avec le proton *alpha* du ligand indanol avec une constante de couplage de 13 Hz. D'autre part, le spectre RMN ¹H de **9b** dans l'acétone deutéré montre un doublet mal défini centré à $\delta = 4.44 \text{ ppm}$ pour le groupement OH avec une constante de couplage de 4.48 Hz (Figure 36). Cette observation montre bien que le proton OH du ligand indanol est moins libre

dans le cas de l'isomère *endo* (forte liaison hydrogène) que dans le cas de l'isomère *exo*.¹³⁴

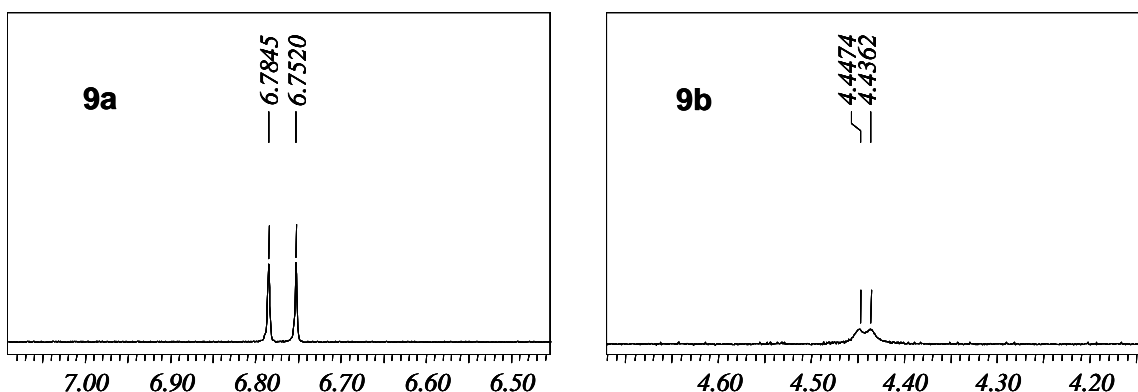


Figure 36. Spectres RMN ^1H (signaux OH) des cations $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**) (Acétone D_6 , 400 MHz, 20 °C)

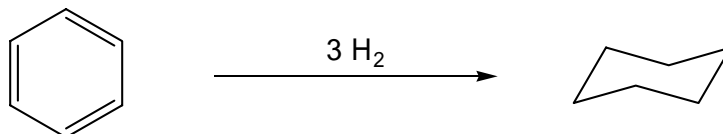
Nous avons de fortes raisons de penser que la liaison hydrogène intramoléculaire présente au sein de l'isomère $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) entre le proton du groupement OH du ligand indanol et la coiffe oxo est à l'origine de l'aisance que nous avons eue à séparer les deux isomères. En effet, elle différencie assez les deux isomères **9a** et **9b** pour que leur affinité respective envers la silice en soit remarquablement différente.

3 Propriétés catalytiques de l'agrégat trinuécléaire

$[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$

Comme prévu, les cations hydrosolubles **9a** et **9b** se sont avérés actifs envers l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques. Or, de façon surprenante, ils présentent des activités catalytiques remarquablement différentes : le cation *endo* est en effet deux fois moins actif que le cation *exo* (TOF 67 h^{-1} pour **9a**, comparé à 125 h^{-1} pour **9b**) sous les mêmes conditions (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000, 60 bar de H_2 , 110 °C, 3 heures). L'activité catalytique de **9a** et de **9b** n'est cependant pas aussi élevée que celle de l'analogue benzénique $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)-$

$(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**), montrant une activité catalytique de 296 h^{-1} sous les mêmes conditions.¹³⁴



Après une réaction catalytique, les agrégats cationiques **9a** et **9b** peuvent être récupérés inchangés (> 95%) de la phase aqueuse. Or, une très faible quantité de solide noir (probablement du ruthénium métallique) est formée durant le processus catalytique, se manifestant sous la forme d'un film métallique accroché aux parois du réacteur en verre. Il semble alors possible que la réaction catalytique implique des espèces métalliques hautement dispersées (« nanoparticules ») formées par dégradation partielle du précurseur catalytique sous pression d'hydrogène. Ainsi, en admettant l'hypothèse que des nanoparticules catalytiquement actives soient produites, la différence entre les activités catalytiques de **9a** et **9b** pourrait être due à la différence de stabilité entre ces deux espèces isomériques, la liaison hydrogène intramoléculaire stabilisant l'isomère *endo* nettement moins actif que l'isomère *exo*.

Finalement, nous avons montré au cours de ce chapitre que les agrégats arène-ruthénium trinucéaires du type « Ru₃O » montraient de très intéressantes propriétés supramoléculaires, par la présence de la coiffe *oxo*.

D'un point de vue catalytique, les résultats obtenus jusqu'ici ne nous permettent pas de tirer une conclusion définitive quant au mécanisme mis en jeu pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques en présence de « Ru₃O ». En effet, alors que l'observation des complexes d'inclusion formés par l'incorporation du substrat benzène au sein de la poche hydrophobe des complexes **5** et **6** parlent en faveur d'une catalyse supramoléculaire par agrégat métallique, l'hypothèse d'une catalyse hétérogène par nanoparticules formées par dégradation partielle de l'agrégat sous atmosphère d'hydrogène semble de plus en plus probable au vu des

résultats obtenus avec les agrégats isomériques **9a** et **9b**. C'est pourquoi il nous a paru judicieux d'entreprendre une collaboration avec le groupe du Professeur Richard Finke, Fort Collins, Colorado (USA), spécialiste en chimie des nanoparticules et de leur comportement catalytique, dans le but de répondre sans équivoque à la question : « est-ce une catalyse moléculaire ou métallique ? ».

CHAPITRE V

Hydrogénation du benzène par catalyse supramoléculaire par agrégat à cœur Ru₃O : Réalité ou fiction ?

Après avoir écarté la possibilité d'un mécanisme catalytique par échange de ligand (Chapitre I, § 2.3.1, p. 21) ^{100, 103} dans le cas de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane en présence de l'agrégat trinuécléaire [H₃Ru₃(C₆H₆)-(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) en conditions biphasiques, une catalyse supramoléculaire par agrégat métallique (Schéma 15 p. 26) ^{98, 99} semble probable. Or, il n'est pas exclu que ce postulat, renforcé par l'obtention et la caractérisation des complexes d'inclusion « hôte-invité » (catalyseur-substrat) [C₆H₆⊂H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)_nOH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**5** : n = 2, **6** : n = 3) (Chapitre III), ¹⁰⁶ puisse cacher une catalyse métallique par nanoparticules formées au cours du processus catalytique.

En effet, les conditions catalytiques utilisées, relativement drastiques (60 bar de H₂, 110 °C), ^{68, 103} semblent assez favorables à la réduction du complexe trinuécléaire de départ pour former des nanoagrégats catalytiquement actifs.⁵² De manière générale, la probabilité de formation de telles nanoparticules « solubles » à partir de complexes organométalliques employés comme catalyseurs peut être fortement augmentée sous certaines conditions : emploi d'un complexe organométallique facilement réductible, utilisation de conditions réactionnelles drastiques ou présence de stabilisants de nanoparticules, comme les halogénures, les carboxylates ou encore les solvants polaires.¹³⁸

C'est pourquoi nous avons décidé d'entreprendre une réinvestigation complète dans le but de prouver ou de réfuter sans équivoque la participation du cation [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) en tant que catalyseur intact pour l'hydrogénation

catalytique du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques. Cette étude est basée sur la méthode générale de discrimination (catalyse moléculaire homogène/catalyse métallique hétérogène) développée par Finke *et al.* (Schéma 10, Chapitre I).^{51, 52} Les résultats issus de cette collaboration sont décrits dans le présent chapitre. Cette réinvestigation rigoureuse s'articule principalement autour d'études spectroscopiques (TEM), cinétiques, d'empoisonnement au mercure métallique ainsi qu'à la 1,10-phenanthroline et d'échange H/D sous haute pression.¹³⁹

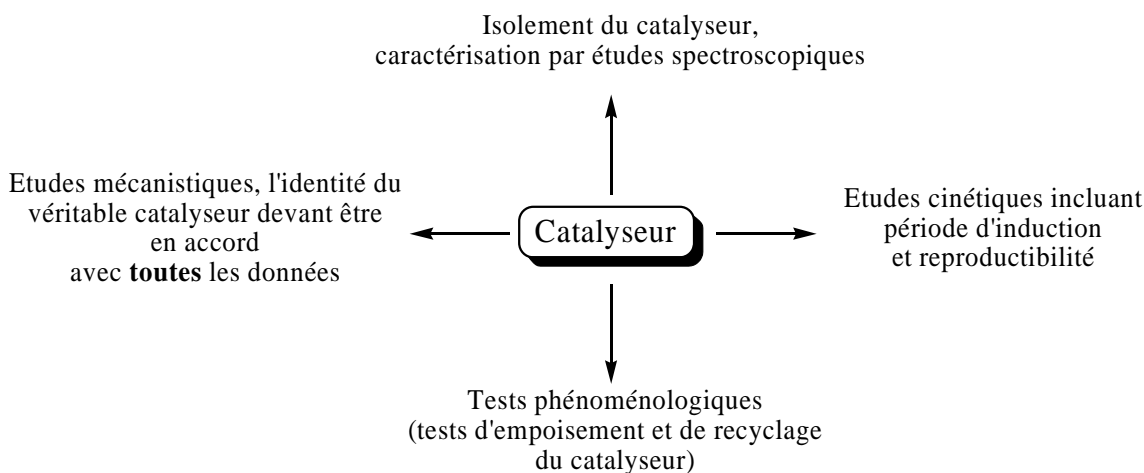


Schéma 10. Approche générale pour distinguer un catalyseur hétérogène (particule métallique) d'un catalyseur homogène (complexe métallique soluble)

1 Isolement du catalyseur

Après chaque réaction d'hydrogénation catalytique du benzène en présence de l'agrégat $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) utilisé sous la forme $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]$ (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000, 60 bar de H_2 , 110 °C, biphasique), le catalyseur trinuécléaire est récupéré intact à plus de 95% (RMN ^1H , ESI-MS, étude massique) et peut être réutilisé pour une nouvelle réaction.^{103, 139} Cependant, un fin film métallique, à peine visible à l'œil nu, est détecté sur les parois en verre du réacteur catalytique en contact direct avec la solution. Par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS),¹⁴⁰ cette

dégradation métallique a pu être identifiée [Ru(0)]. Notons que cette dégradation métallique peut être due à l'agglomération de nanoparticules catalytiquement actives préalablement formées.

Afin d'étudier le potentiel catalytique de ce résidu, la solution post-réactionnelle a été écartée et le réacteur tapissé du film métallique a été utilisé pour une nouvelle réaction. Ce film s'est alors avéré capable de convertir le benzène en cyclohexane avec une activité catalytique (TOF) de 62 h^{-1} (comparé à 296 h^{-1}), ce qui représente une forte activité catalytique si l'on suppose que ce film provient de la dégradation d'une très faible partie du complexe trinoléaire de départ (moins de 5%). D'autre part, la solution post-réactionnelle, limpide, a été conservée pour analyse ultérieure par microscopie électronique à transmission (TEM) afin de découvrir ou non la présence de nanoparticules.¹³⁹

2 Etudes par microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) représente un outil puissant pour la détection et l'étude de nanoparticules « solubles » potentiellement formées au cours d'une réaction catalytique.^{51, 56} Cependant, cette méthode, aussi révélatrice soit-elle, possède un gros désavantage dans le sens où le bombardement électronique lui-même peut causer la formation de nanoparticules. Par exemple, Manners *et al.* ont montré qu'un bombardement électronique hautement énergétique (75 kV) sur une solution de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ fraîchement préparée provoquait une décomposition de ce dernier donnant ainsi naissance à des nanoparticules de rhodium.^{141, 142} Une telle expérience ne permet donc pas de conclure quant à l'origine de la formation de nanoparticules observées par TEM après une réaction catalytique. Par contre, dans le même cas, ils ont montré qu'un tel phénomène pouvait être évité par l'utilisation d'un bombardement électronique incident de plus faible énergie (30 kV).¹⁴² Dans ce cas, les analyses TEM post-catalytiques permettent de porter des conclusions fondées.

Au vu des observations effectuées par Manners *et al.*,^{141, 142} il nous a semblé primordial d'effectuer un contrôle préliminaire afin d'éviter de tirer des conclusions erronées d'une analyse TEM qui serait non appropriée à notre système catalytique. Ce contrôle a été effectué par bombardement électronique (120 kV) sur une solution aqueuse de [1][BF₄] fraîchement préparée. Les micrographes résultant de cette analyse, enregistrés après différents temps d'exposition, montrent la présence de nanoparticules de ruthénium [Ru(0)] d'une taille située entre 1.1 et 2.8 nm (moyenne de 1.5 ± 5 nm) (Figure 37). Au fil du temps, la taille des nanoparticules observées n'évolue pas.¹³⁹

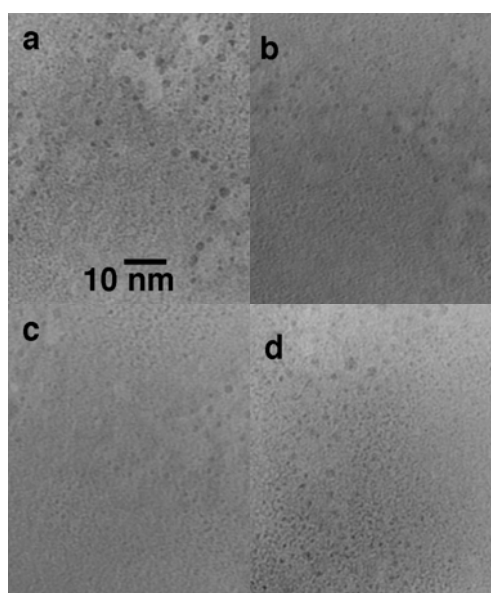


Figure 37. Micrographes résultant du bombardement électronique (120 kV) (en fonction du temps d'exposition) sur une solution aqueuse de [1][BF₄] fraîchement préparée (contrôle TEM). a) échantillon après 5 minutes d'exposition ; b) échantillon après 25 minutes d'exposition ; c) échantillon après 45 minutes d'exposition ; d) échantillon après 65 minutes d'exposition

Cette expérience préliminaire nous permet de tirer deux conclusions importantes : le bombardement électronique lui-même (120 kV) provoque la formation de nanoparticules à partir de [1][BF₄], par contre, la taille de ces nanoparticules n'évolue pas avec le temps d'exposition. Cette méthode, avec une telle énergie électronique, n'est donc pas adaptable à notre système.¹³⁹

Afin de palier à ce problème, d'autres expériences TEM similaires mais beaucoup plus douces ont été effectuées en utilisant une énergie incidente plus faible (40 kV) et également des conditions cryogéniques (-168 °C) (40 et 120 kV). Malheureusement, le résultat est le même que dans le cas précédent : les micrographes montrent la formation de nanoparticules dans tous les cas (Figure 38).¹³⁹

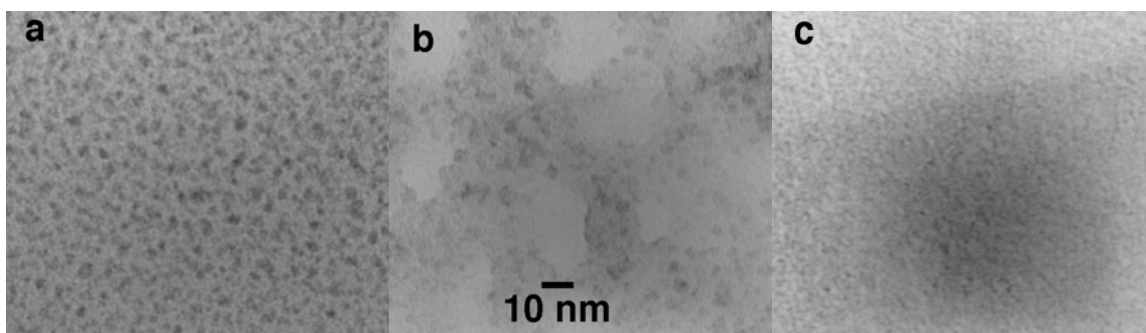


Figure 38. Micrographes TEM de contrôle en conditions douces. a) échantillon bombardé en conditions cryogéniques (-168 °C) sous 120 kV : formation de particules de taille variant de 1.1 à 2.8 nm ; b) échantillon bombardé à température ambiante sous 40 kV : formation de particules de taille variant de 1.8 à 4.5 nm ; c) échantillon bombardé en conditions cryogéniques (-168 °C) sous 40 kV : formation de particules de taille variant de 1.2 à 2.4 nm.

Logiquement, une solution aqueuse de $[1][BF_4]$ obtenue après réaction catalytique d'hydrogénation du benzène révèle la présence de nanoparticules (analyse TEM) (Figure 39).¹³⁹

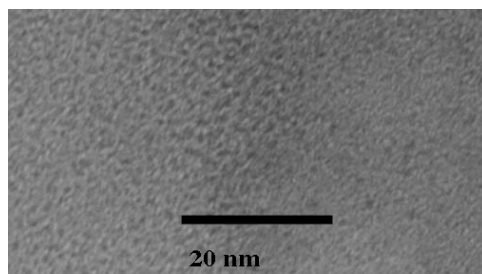


Figure 39. Micrographie TEM (120 kV) obtenu d'après une solution aqueuse de $[1][BF_4]$ post-catalytique : présence de nanoparticules de taille variant de 0.6 à 2.8 nm (moyenne de 1.4 ± 0.5 nm)

La conclusion la plus importante que l'on peut tirer de cette étude est que la microscopie électronique à transmission (TEM) n'est pas adaptable à notre système catalytique. Elle ne permet pas de conclure quant à la formation ou non de nanoparticules au cours du processus catalytique d'hydrogénation du benzène, dans le sens où la technique d'analyse elle-même induit la formation de nanoagrégats. Après ces observations, nous avons entrepris des études cinétiques de la réaction catalytique d'hydrogénation du benzène en présence de l'agrégat trinucéaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**).¹³⁹

3 Etudes cinétiques

3.1 Données expérimentales

L'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane en présence de l'agrégat trinucéaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) a été conduite selon deux protocoles différents.¹³⁹ Selon le premier protocole, l'allure cinétique de la réaction a été déterminée d'après une seule réaction catalytique, par enregistrement régulier de la valeur de la pression au sein du réacteur (voir partie expérimentale pour plus de détails). Pour cette expérience, pour des raisons pratiques, le catalyseur a été ajouté en proportion 1 : 1600 par rapport au substrat benzène (Figure 40). La deuxième méthode a consisté à effectuer huit réactions complètement indépendantes et isolées, conduites durant différents laps de temps, le pourcentage de conversion ayant été déterminé après chaque réaction par chromatographie en phase gazeuse. Dans ce cas, le catalyseur a été ajouté en proportion 1 : 1000 par rapport au substrat (Figure 41).

Dans les deux cas, les réactions ont été effectuées en conditions que nous qualifierons de « standard » (60 bar de H_2 , 110 °C, conditions biphasiques benzène/ $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]_{\text{aq}}$). Les différences observées entre les deux courbes résultant de ces deux expériences peuvent être dues à la différence du réacteur utilisé (différence de volume, d'agitation et de système de chauffage) en plus de la différence de rapport catalyseur/substrat.¹³⁹

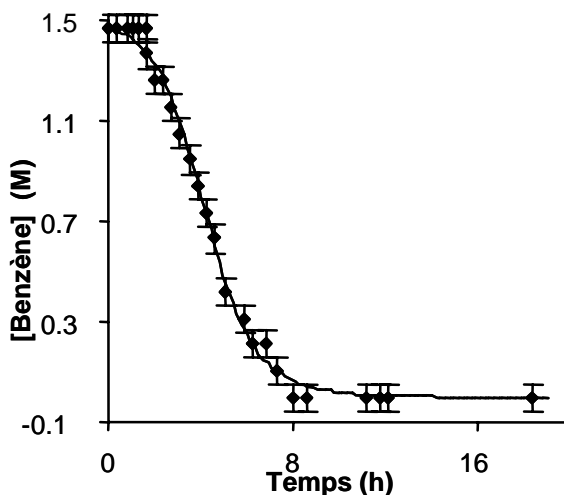


Figure 40. Allure cinétique de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane. La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction (une seule réaction suivie par enregistrements de la pression). Conditions utilisées : 30 mg de [1][BF₄] dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1600), 60 bar de H₂, 110 °C.

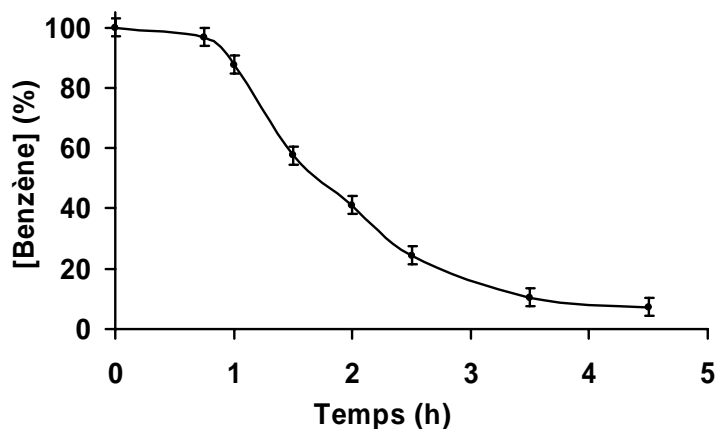


Figure 41. Allure cinétique de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane. La proportion de benzène par rapport au cyclohexane (%) est reportée en fonction du temps de réaction (huit réactions indépendantes). Conditions utilisées : 8.3 mg de [1][BF₄] dans 10 mL d'eau, 0.9 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000), 60 bar de H₂, 110 °C.

Dans les deux cas, une période d'induction (pas ou très peu d'activité catalytique), variant entre une heure et une heure et demie, est observée. Après cette période d'induction, l'activité catalytique augmente rapidement, puis la conversion du benzène en cyclohexane est complète après environ dix heures dans le premier cas et après environ

cinq heures dans le deuxième cas, cette différence étant principalement due à la différence de rapport catalyseur/substrat entre les deux expériences.¹³⁹ Cette période d'induction, en plus de l'allure sigmoïdale des courbes de cinétique, est caractéristique d'une catalyse par nanoparticules catalytiquement actives formées à partir du précurseur catalytique (cf. paragraphe 3.2). Ces observations suggèrent que, pendant la période d'induction (pas d'activité catalytique), le précurseur catalytique $[1][BF_4]$ se dégrade partiellement pour donner des nanoagrégats responsables d'un fort accroissement de l'activité catalytique. Ainsi, l'agrégat cationique **1** ne serait pas la principale espèce catalytiquement active pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane sous ces conditions (60 bar de H_2 , 110 °C, H_2O).

3.2 Comparaison expérience / modèle cinétique

Sous pression d'hydrogène, la formation de nanoagrégats de métaux de transition ou de précipité métallique à partir d'espèces discrètes moléculaires organométalliques est régie par des lois cinétiques bien définies.^{143, 144} Ce modèle cinétique est composé de trois étapes élémentaires : une étape de nucléation lente ($A \rightarrow B$), suivie d'une étape rapide autocatalytique d'accroissement de surface ($A + B \rightarrow 2 B$), puis d'une étape d'agrégation ($B + B \rightarrow 2 C$) (A = complexe moléculaire organométallique précurseur, B = nanoparticule métallique « soluble », C = précipité ou film métallique) (Schéma 23).^{143, 144} Notons que l'équation $A + B \rightarrow 2 B$ est la définition cinétique d'une réaction d'autocatalyse¹⁴⁵ et que $2 B$ ne correspond pas à deux nanoagrégats de même taille.

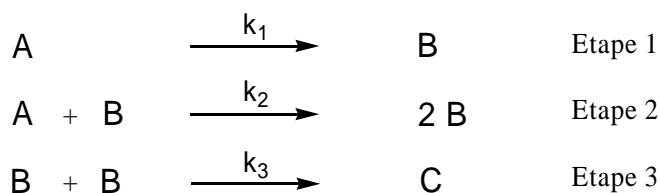


Schéma 23. Modèle cinétique de formation de nanoparticules (B) [et/ou de précipité métallique (C)] à partir d'un complexe organométallique moléculaire (A) sous pression réductrice d'hydrogène

Illustrons ces équations par un exemple concret décrit tout récemment par Finke *et al.* : la formation de nanoparticules de platine [Pt(0)] sous pression de H₂ à partir du complexe organométallique mononucléaire [Pt(cod)Cl₂] (Schéma 24).¹⁴⁶ Le complexe de départ (A) (platine au degré d'oxydation II) subit une réduction sous pression d'hydrogène pour donner l'espèce B (nanoparticule) (étape de nucléation). Cette espèce B croît en présence de A pour donner 2 B (étape autocatalytique de croissance de surface). Deux espèces B réagissent ensemble pour donner une nouvelle espèce C, assimilée à un précipité métallique (étape d'agglomération). On peut également supposer que B réagit avec 2 B pour donner C. En résumé, le complexe de départ subit une réduction pour donner un précipité métallique par l'intermédiaire de formation de nanoagrégats, espèces instables. Chacune de ces réactions est cinétiquement gouvernée par sa constante de vitesse (k₁, k₂ et k₃).

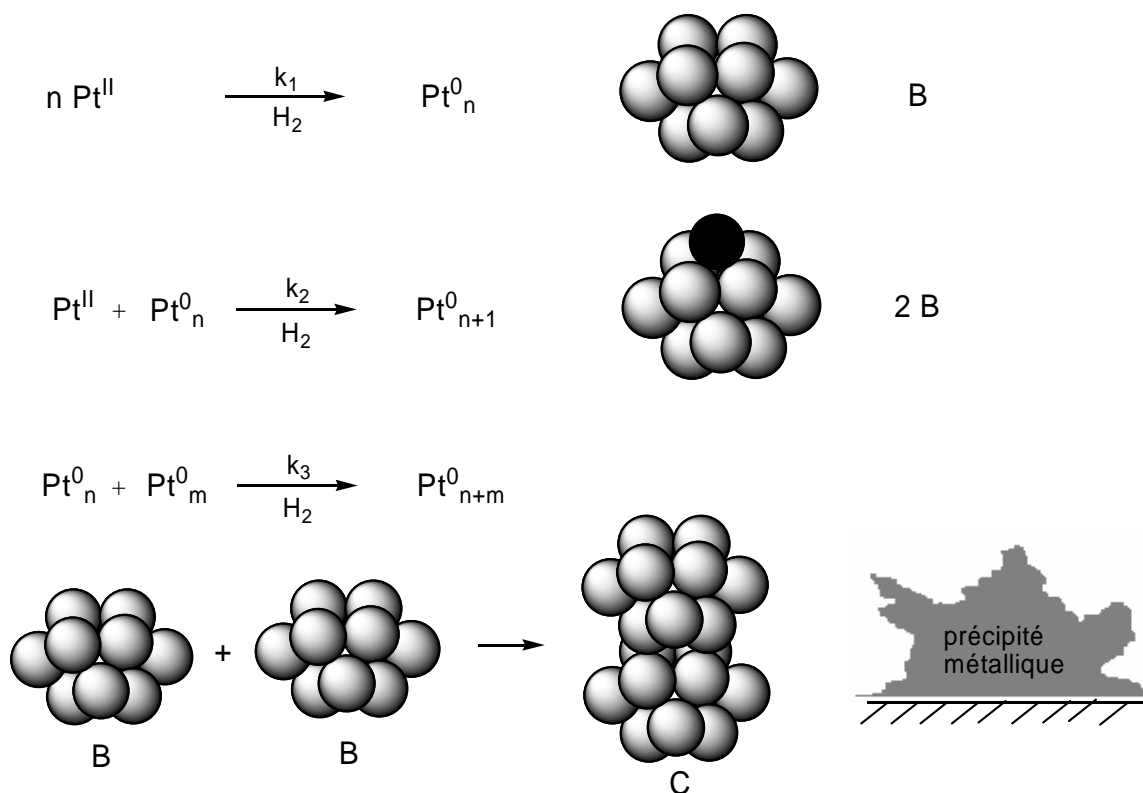


Schéma 24. Formation de nanoparticules puis de précipité métallique de platine [Pt(0)] par réduction du complexe [Pt(cod)Cl₂] sous pression d'hydrogène

En catalyse, il a été montré qu'une allure sigmoïdale de la cinétique de la réaction catalytique pouvait être reportée au modèle décrit ci-dessus.⁵⁰ Ainsi, une telle courbe cinétique est significative d'une catalyse par nanoagrégats et non par espèce moléculaire. Dans notre cas, l'allure cinétique de la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane en présence de **1** a été ajustée suivant ce modèle (Figure 42).¹³⁹

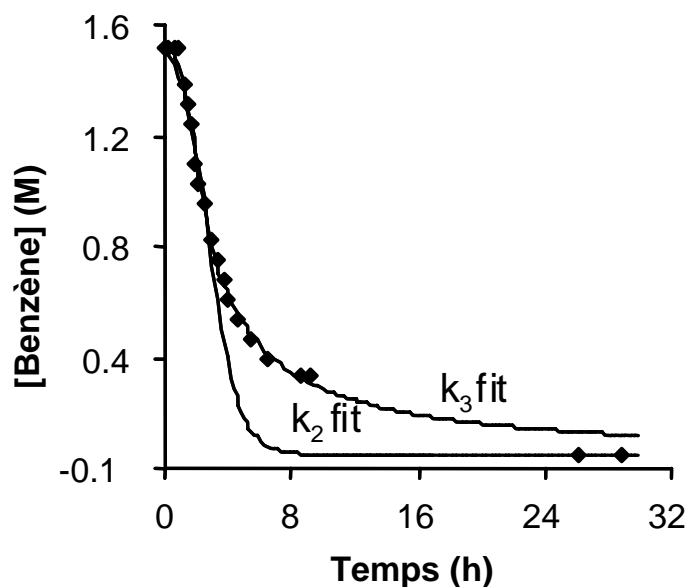
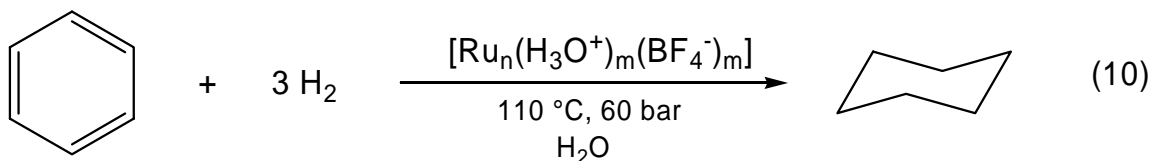
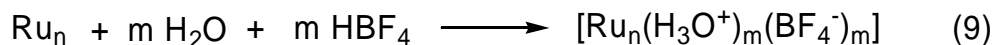
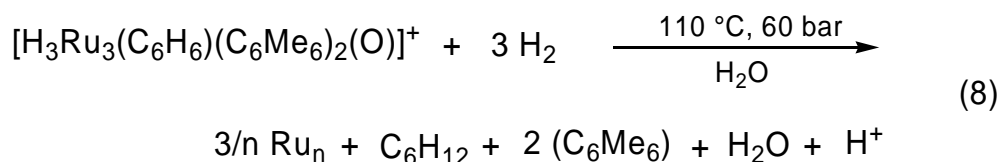


Figure 42. Cinétique de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane (carrés : données expérimentales, lignes pleines : ajustements). La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction (une seule réaction suivie par enregistrements de la pression). Conditions utilisées : 30 mg de **1**[BF₄] dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1600), 60 bar de H₂, 110 °C. L'ajustement « k₂ fit » est calculé sans tenir compte de l'étape d'agglomération, alors que l'ajustement « k₃ fit » inclut cette étape.

On remarque que les données expérimentales suivent de très près les données théoriques, déterminées d'après le modèle cinétique de formation de nanoagrégats à partir de complexes de métaux de transition sous pression de H₂.^{143, 144} Ces observations nous amènent à conclure que l'agrégat trinucéaire [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) semble ne pas être la véritable espèce catalytique pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane sous les conditions « standard », les études cinétiques étant en accord étroit avec le fait que le complexe soit réduit sous pression d'hydrogène pour former des nanoparticules

catalytiquement actives (catalyse hétérogène métallique) (Equations 8, 9 et 10). Notons que la formulation $[\text{Ru}_n(\text{H}_3\text{O}^+)_m(\text{BF}_4^-)_m]$ pour l'espèce catalytique majoritaire est donnée à titre spéculatif. De plus, ces données corroborent l'observation d'un film métallique sur les parois du réacteur en contact proche avec la solution réactionnelle après une réaction catalytique. Ainsi, par analogie au modèle cinétique décrit (Schéma 23), le complexe trinucéaire **1** (A) doit subir une transformation (pour donner B) avant que la réaction catalytique ne commence (période d'induction), B étant la véritable espèce catalytique, en compétition avec l'espèce finale C (film métallique).



En suivant le même modèle, les concentrations des différentes espèces métalliques (A, B, C) en fonction du temps ont été calculées (Figure 43).¹³⁹ Il est important de mentionner que ces calculs ont été effectués seulement sur la base du pourcentage de dégradation de l'agrégat **1** après la réaction catalytique (environ 5%). D'après ces estimations, on peut noter la rapide disparition de l'espèce A (précurseur trinucéaire **1**), la faible durée de vie de l'espèce B (nanoagrégats) et la formation progressive de l'espèce C (agglomérat métallique).¹³⁹

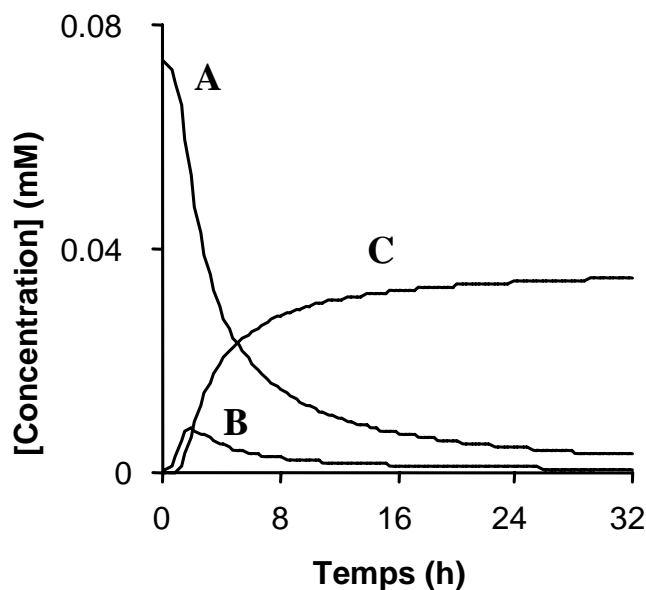


Figure 43. Estimation des concentrations des différentes espèces métalliques (A = précurseur **1**, B = nanoparticules métalliques, C = agglomérat métallique) en fonction du temps au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène. Ces calculs ont été effectués seulement sur la base du pourcentage de dégradation de l'agrégat **1** après la réaction catalytique (environ 5%).

3.3 Etudes catalytiques comparatives : Film métallique / solution post-réactionnelle

Ayant constaté que le film métallique tapissant les parois du réacteur après réaction catalytique était catalytiquement actif pour l'hydrogénation du benzène, nous avons conduit une étude comparative entre le potentiel catalytique de ce film et la solution post-réactionnelle contenant l'agrégat **1** (95%).¹³⁹ Pour ce faire, après une réaction catalytique « standard », la solution a été écartée du réacteur et conservée pour une réaction ultérieure. Un nouveau mélange benzène/eau a été ajouté au réacteur et une nouvelle réaction catalytique a été effectuée. Après une période d'induction d'environ deux heures (due vraisemblablement à la désactivation de la surface du film métallique), l'activité catalytique augmente fortement (Figure 44).

Parallèlement, la solution post-réactionnelle préalablement écartée a été filtrée puis utilisée pour une nouvelle réaction catalytique. Une longue période d'induction (environ six heures) a alors été observée avant que la réaction catalytique ne commence, caractéristique d'une période de nucléation (A \rightarrow B) (Figure 44).¹³⁹

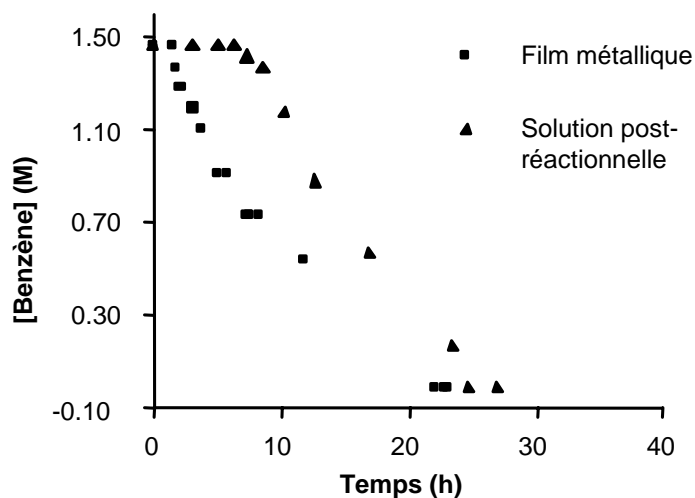


Figure 44. Comparaison des allures cinétiques de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane entre le film métallique et la solution post-réactionnelle. La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction (une seule réaction suivie par enregistrements de la pression). Conditions utilisées : 30 mg de $[I][BF_4]$ dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène, 60 bar de H_2 , 110 °C.

Toutes ces études cinétiques suggèrent donc fortement que l'agrégat trinuécléaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) n'agisse pas en tant que catalyseur moléculaire restant intact pour l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane dans les conditions utilisées. *A contrario*, il semble agir en tant que précurseur catalytique, formant des nanoparticules catalytiquement actives, elles-mêmes donnant naissance à un précipité métallique par agglomération, lui aussi actif. Or, nous ne pouvons pas porter de conclusion définitive d'après ces résultats, c'est pourquoi nous avons par la suite conduit des expériences d'empoisonnement de catalyseur, dans le but de renforcer ce postulat.

4 Tests d'empoisonnement catalytique

4.1 Empoisonnement au mercure métallique

Le mercure métallique [Hg(0)], capable d'inhiber les catalyseurs métalliques M(0) (comme les nanoparticules) par formation d'amalgames ou par adsorption sur la surface du catalyseur,^{57, 58} a été utilisé comme test d'empoisonnement catalytique pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane en présence de l'agrégat trinucéaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**).¹³⁹

Cette expérience a été conduite sous les conditions réactionnelles « standard » (60 bar de H₂, 110 °C, conditions biphasiques benzène/[**1**][BF₄]_{aq}) selon un rapport catalyseur/substrat de 1 : 1600. Tout d'abord, la réaction catalytique est démarrée sans ajout de mercure. Après conversion d'un tiers de la quantité de benzène initialement ajoutée (évaluée d'après la perte de pression de H₂ et mesurée ultérieurement par RMN ¹H pour confirmation), la réaction est stoppée, refroidie, puis environ 300 équivalents de mercure métallique (par rapport au nombre d'atomes de ruthénium) sont ajoutés à la réaction. Ensuite, le réacteur est de nouveau pressurisé et chauffé (110 °C) sous agitation forte, permettant un contact maximal entre le mercure et la solution catalytique, ce qui est crucial pour ce type de test.^{50, 51}

En accord avec un phénomène catalytique hétérogène par nanoparticules catalytiquement actives, l'addition de mercure métallique stoppe complètement l'activité catalytique. Même après 20 heures de réaction (après ajout de mercure), aucune conversion du benzène en cyclohexane n'est observée (Figure 45).¹³⁹ Dans le but de s'assurer que seule la présence du mercure métallique est responsable de cette rupture d'activité catalytique, et non le refroidissement suivi du réchauffage du réacteur (étape indispensable), une expérience de contrôle a été effectuée. Pour ce faire, parallèlement, une expérience similaire a été menée sans ajout de mercure : après environ 50% de conversion de la quantité de benzène initiale, le réacteur est refroidi, dépressurisé, de

nouveau pressurisé puis chauffé sous forte agitation (Figure 45). Dans ce cas, après une période de latence de deux heures, due à la réactivation du catalyseur, l'activité catalytique a repris son cours. Cette expérience confirme que la perte d'activité est exclusivement due à la présence du poison catalytique.

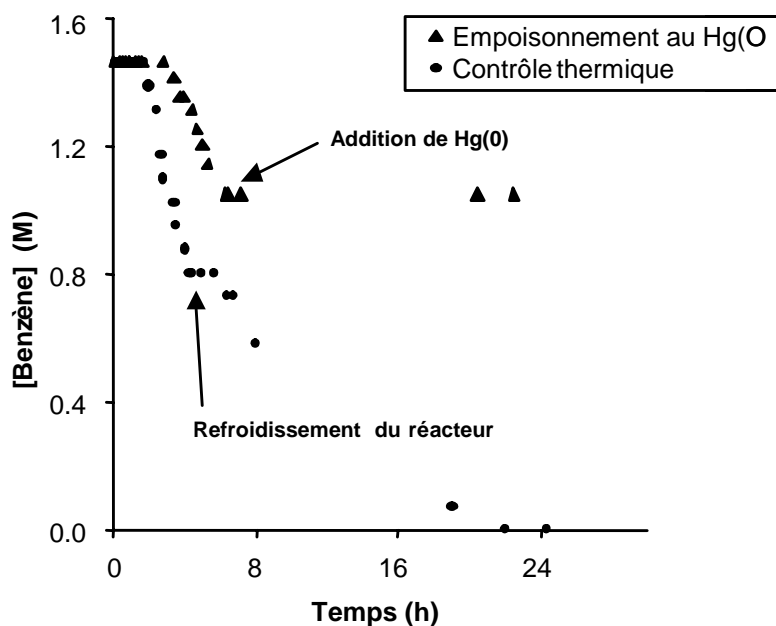


Figure 45. Test d'empoisonnement catalytique en présence de Hg(0). La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction. Premier cas : 300 eq. de Hg(0) sont ajoutés après environ 1/3 de conversion de la quantité de benzène initiale (triangles). Deuxième cas : expérience de contrôle thermique sans ajout de Hg(0) (ronds). Conditions utilisées dans les deux cas : 30 mg de [I][BF₄] dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1600), 60 bar de H₂, 110 °C.

Cette expérience d'empoisonnement catalytique renforce donc le postulat de catalyse par nanoagrégats métalliques, le mercure métallique « piégeant » la faible quantité de ces particules formées par dégradation partielle du complexe trinuécléaire de départ, les rendant ainsi catalytiquement inactives. Or, on ne peut pas écarter la possibilité d'une éventuelle réaction entre le mercure et l'agrégat trinuécléaire, le rendant inactif (par décomposition par exemple), ce qui pourrait alors fournir des conclusions

erronées. Ainsi, nous avons décidé de renforcer les conclusions tirées de ces observations par un test d'empoisonnement catalytique en présence d'une substance coordinante.¹³⁹

4.2 Empoisonnement par un réactif coordinant

Comme nous l'avons mentionné au cours du premier chapitre (p. 16), l'empoisonnement catalytique de nanoparticules métalliques peut être effectué par addition quantitative d'un ligand fortement coordinant comme la triphénylphosphine ou la phénanthroline au mélange réactionnel.^{51, 59} Tout particulièrement dans notre cas, si l'on raisonne selon le mécanisme de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique,^{98, 99} stipulant que le benzène est hydrogéné en cyclohexane sans qu'il ne soit coordonné sur les centres métalliques (deuxième sphère de coordination), la coordination d'un ligand extérieur sur les centres métalliques ne devrait affecter en rien l'activité catalytique. En effet, une telle substance ne peut pas empêcher l'accès au site actif, à savoir la poche hydrophobe induite par les trois ligands arènes de l'agrégat trinuécléaire.

La 1,10-phénanthroline a été utilisée ici comme poison catalytique.¹³⁹ La démarche expérimentale est la même que dans le cas de l'empoisonnement au mercure métallique (mêmes conditions réactionnelles). Après conversion d'un tiers de la quantité de benzène initialement ajoutée (évaluée d'après la perte de pression de H₂ et mesurée ultérieurement par RMN ¹H pour confirmation), la réaction est stoppée, refroidie, puis environ 0.5 équivalent de 1,10-phénanthroline (par rapport au nombre d'atomes de ruthénium) est ajouté à la réaction. Ensuite, le réacteur est de nouveau pressurisé et chauffé (110 °C). Une perte complète de l'activité catalytique est observée (Figure 46). Comme dans le cas précédent, une expérience de contrôle a été effectuée, dans le but de s'assurer que, d'une part la phénanthroline est entièrement responsable de cette rupture d'activité catalytique et que d'autre part, elle n'agit pas en tant que base capteur de protons.¹³⁹ Pour ce faire, au cours d'une expérience parallèle, après 30% de conversion du benzène initial, la réaction est stoppée, refroidie, la pression est relâchée puis 0.5 eq. de *Proton Sponge*TM (1,8-bis(diméthylamino)naphthalène), base capteur de protons

faiblement coordinante, est ajouté. Le mélange réactionnel est de nouveau soumis aux conditions catalytiques (Figure 47).

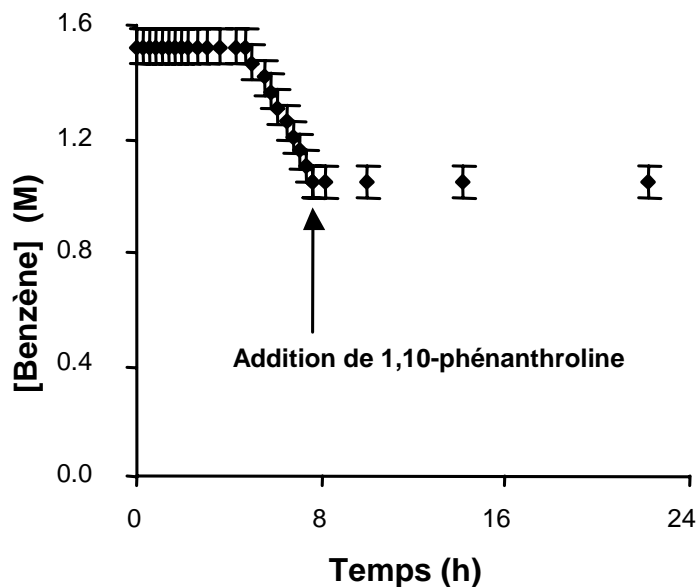


Figure 46. Test d'empoisonnement catalytique en présence de 1,10-phénanthroline. La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction. Après 1/3 de conversion, 0.5 eq. de 1,10-phénanthroline est ajouté au mélange réactionnel. Conditions utilisées : 30 mg de **[1]**[BF₄] dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1600), 60 bar de H₂, 110 °C.

On remarque que l'addition de 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène n'altère pas l'activité catalytique. On peut donc en conclure que seul l'aspect coordinant de la 1,10-phénanthroline est responsable de la rupture catalytique. De plus, cette expérience montre que la phénanthroline n'agit pas en tant que capteur de protons mais bel et bien en tant qu'inhibiteur catalytique de nanoparticules.¹³⁹

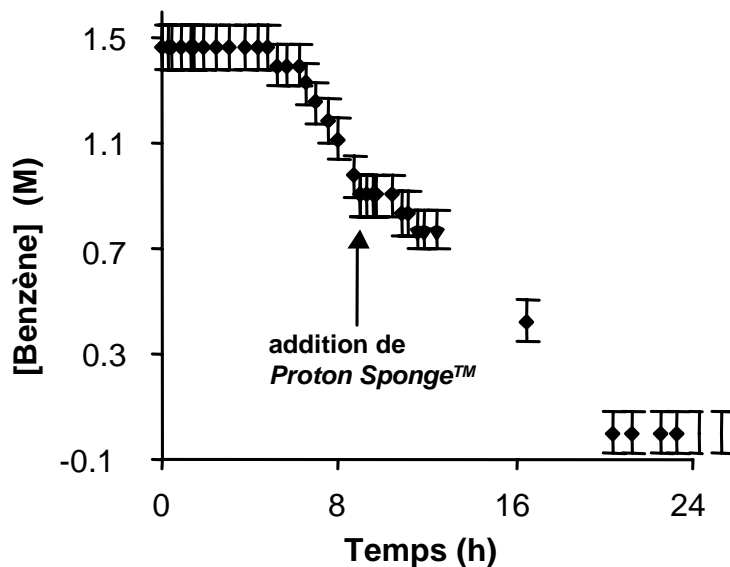


Figure 47. Expérience de contrôle en présence de « Proton Sponge™ ». La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction. 0.5 eq. de 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène est ajouté après environ 1/3 de conversion de la quantité de benzène initiale. Conditions utilisées : 30 mg de [I][BF₄] dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1600), 60 bar de H₂, 110 °C.

4.3 Expérience complémentaire

Ayant observé la corroboration entre les deux expériences d'empoisonnement catalytique précédemment décrites (mercure et 1,10-phénanthroline), toutes les deux parlant en faveur d'une catalyse métallique, nous avons décidé d'effectuer une ultime expérience d'inhibition des espèces catalytiques.¹³⁹ Pour cette dernière étude, nous avons utilisé le carbène *N*-hétérocyclique (**a**)^{147, 148} comme substance fortement coordinante, formé *in situ* à partir d'un mélange de tétrafluoroborate de 1,3-bis(2,4,6-triméthyl)-4,5-dihydroimidazolium et de *tert*-butoxyde de potassium (Schéma 25).^{149, 150}

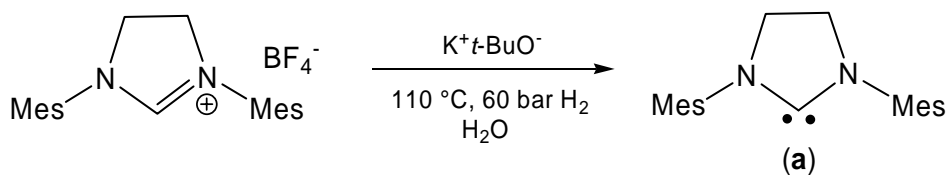


Schéma 25. Formation du carbène (a) sous conditions catalytiques

Le carbène (**a**) peut interagir avec les nanoparticules de ruthénium selon deux manières différentes. D'une part, (**a**) peut directement former une double liaison forte avec les atomes de Ru(0) situés à la surface des nanoparticules pour former le catalyseur inhibé (**b**).^{149, 150} D'autre part, (**a**) peut s'hydrolyser pour donner l'amine secondaire (**c**) pouvant se coordiner sur les atomes de Ru(0) et ainsi former le catalyseur inhibé (**d**) (Schéma 26).

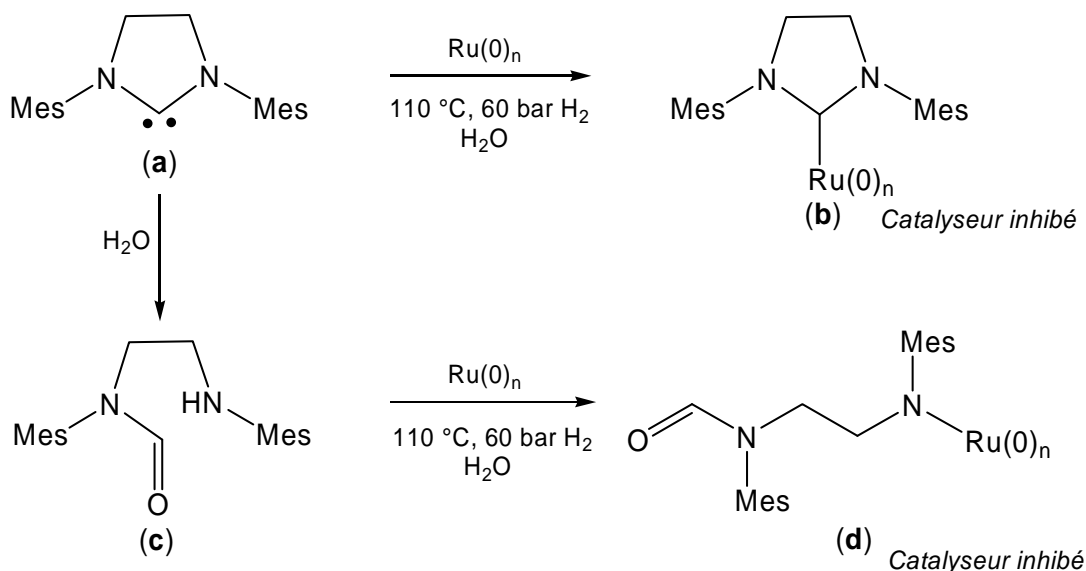


Schéma 26. Interactions du carbène (**a**) vis-à-vis des nanoparticules de ruthénium

L'expérience d'empoisonnement est réalisée selon le même protocole que dans les cas précédents (addition de 0.5 équivalent de précurseur).¹³⁹ Dans ce cas, l'activité catalytique est stoppée pendant environ 8 heures. Par contre, après cette période, l'activité catalytique reprend son cours (Figure 48). Cette reprise peut être due au fait que la liaison Ru=carbène (**b**) puisse subir une hydrogénation lente¹⁵¹ pour reformer le précurseur de carbène 1,3-bis(2,4,6-triméthyle)-4,5-dihydroimidazolium et ainsi régénérer les sites de surface actifs des nanoparticules.

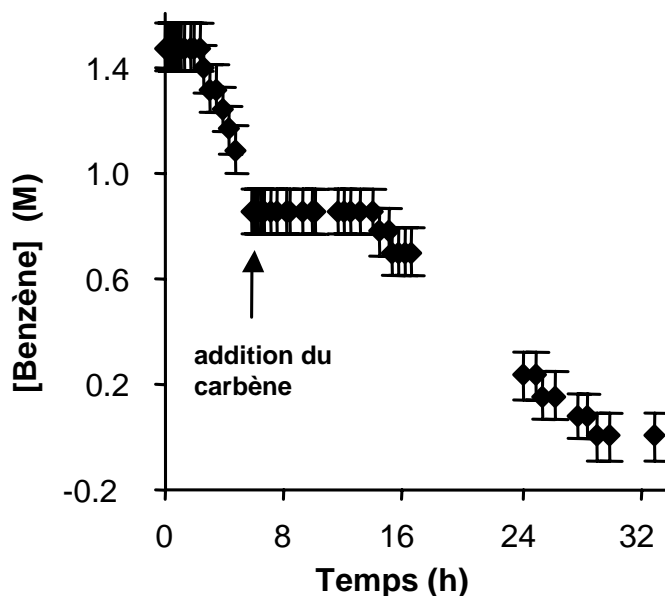


Figure 48. Test d'empoisonnement catalytique en présence de carbène fortement coordinant. La concentration de benzène est reportée en fonction du temps de réaction. Après 1/3 de conversion, 0.5 eq. de précurseur de carbène est ajouté au mélange réactionnel. Conditions utilisées : 30 mg de **1**[BF₄] dans 35 mL d'eau, 5.3 mL de benzène (rapport catalyseur/substrat 1 : 1600), 60 bar de H₂, 110 °C.

Suite aux études cinétiques suggérant la formation de nanoparticules catalytiquement actives à partir de l'agrégat trinuéculaire **1** au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane, toutes les expériences d'empoisonnement catalytique sont en accord avec le fait que l'agrégat **1** n'agit pas en tant que catalyseur moléculaire intact.

Dans le but de renforcer l'idée de formation de nanoparticules à partir de l'agrégat trinuéculaire **1** sous haute pression d'hydrogène en solution aqueuse, nous avons décidé de mener une étude différente de celle de l'hydrogénation du benzène en cyclohexane : nous avons étudié la réaction d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire et l'eau lourde en présence du complexe **1**.¹³⁹

5 Réactions d'échange H/D

Si l'agrégat trinuéculaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) représente l'espèce catalytiquement active pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane, il est alors fort probable qu'il soit également actif pour les réactions catalytiques d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire et l'eau lourde. Ainsi, cette expérience peut renforcer (catalyse moléculaire) ou réfuter (catalyse métallique) le postulat selon lequel l'hydrogène moléculaire est transféré au substrat *via* le complexe **1**, par l'intermédiaire des ligands hydrure (Schéma 15, p. 26).^{98, 99} Les réactions d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire et D_2O en présence du cation **1** (utilisé sous la forme de son sel hydrosoluble de tétrafluoroborate [**1**][BF_4]) sont conduites et suivies *in situ* par spectroscopie RMN ^1H sous haute pression. Cette réaction (Equations 11 et 12) est connue pour se produire entre 20 et 50 °C seulement en présence de catalyseurs d'hydrogénation.¹⁵²



Cette étude RMN est conduite dans un tube en saphir équipé d'un système de pressurisation.^{153, 154} Les conditions réactionnelles sont les suivantes : 45 °C, 12 heures, pression initiale d'hydrogène de 100 bar, 8.0 mg de [**1**][BF_4] dissous dans 330 mg de D_2O . Notons que la température (45 °C) est nettement inférieure à celle utilisée dans le cas de l'hydrogénation du benzène (110 °C). Un spectre RMN ^1H est enregistré toutes les 30 minutes dans la région $6 > \delta > -6$ ppm. Cette méthode permet une observation directe de toutes les espèces impliquées dans le processus catalytique, à condition qu'elles soient présentes avec une abondance supérieure à 2%.

La réaction d'échange H/D est suivie par la décroissance de l'intensité du signal H_2 ($\delta = 4.73$ ppm, singulet), l'apparition passagère du signal HD ($\delta = 4.69$ ppm, triplet) et la croissance du signal HDO ($\delta = 4.71$ ppm, singulet), l'espèce HDO étant le produit final de cette réaction.¹⁵² Après 12 heures de réaction, tout l'hydrogène moléculaire

initialement présent a été converti, le spectre RMN ^1H ne montrant plus que le signal HDO. Pendant ce temps (12 heures), l'agrégat cationique hydrosoluble **1** peut être observé par la présence du signal intense correspondant à la résonance des protons des ligands C_6Me_6 ($\delta = 2.40$ ppm, singulet) ainsi que par la présence de ses signaux hydrure caractéristiques centrés à $\delta = -19.13$ ppm (doublet) et à $\delta = -19.81$ ppm (triplet) (Figure 49). La résonance des protons du ligand C_6H_6 ($\delta = 5.75$ ppm, singulet) est également visible.¹³⁹

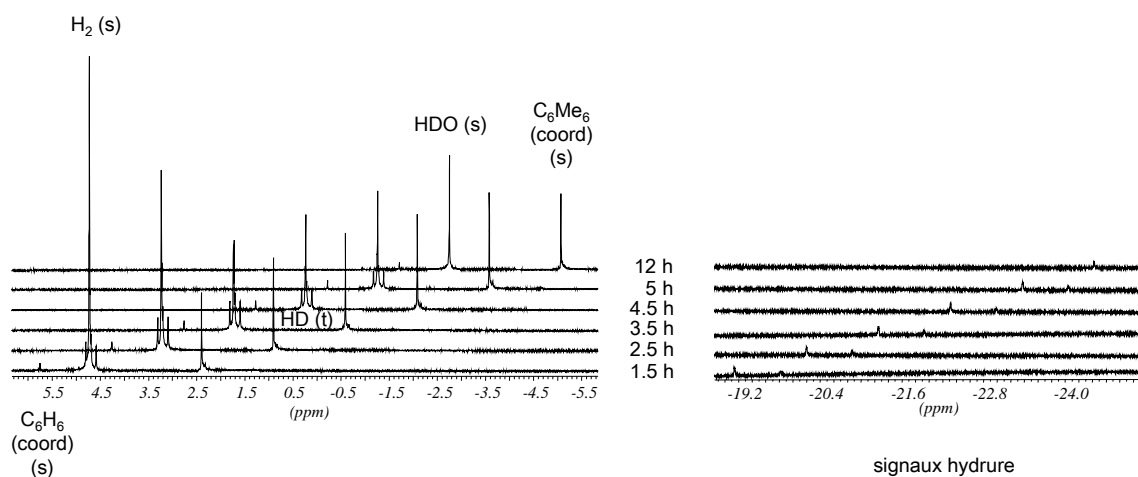


Figure 49. Etude *in situ* par spectroscopie RMN ^1H sous haute pression de la réaction d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire (H_2) et D_2O en présence de l'agrégat cationique $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**)

Tous les signaux correspondant au cation **1** restent inchangés durant la réaction. Tout particulièrement, le rapport 2 : 1 entre les deux signaux hydrure et la multiplicité des signaux ne sont pas perturbés, malgré le bon déroulement de la réaction d'échange H/D mis en évidence par l'évolution simultanée des signaux H_2 , HD et HDO. On peut donc clairement en conclure que, malgré la présence du cation **1** durant le processus d'échange H/D, celui-ci n'intervient pas dans cette réaction catalytique (signaux hydrure inchangés). Cette observation représente, une fois de plus, un argument de poids quant à la formation de nanoparticules catalytiquement actives à partir de **1** sous pression d'hydrogène.¹³⁹

Dans le but d'écarter la possibilité d'un échange H/H très rapide (indétectable en RMN) entre H₂ et les ligands hydrure du cation [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) avant l'échange H/D avec D₂O comme explication alternative, nous avons étudié la même réaction en utilisant l'agrégat deutéré [D₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1a**) (décrit Chapitre II)¹⁰⁰ en tant que sel de tétrafluoroborate sous les mêmes conditions. Les résultats sont montrés Figure 50.¹³⁹

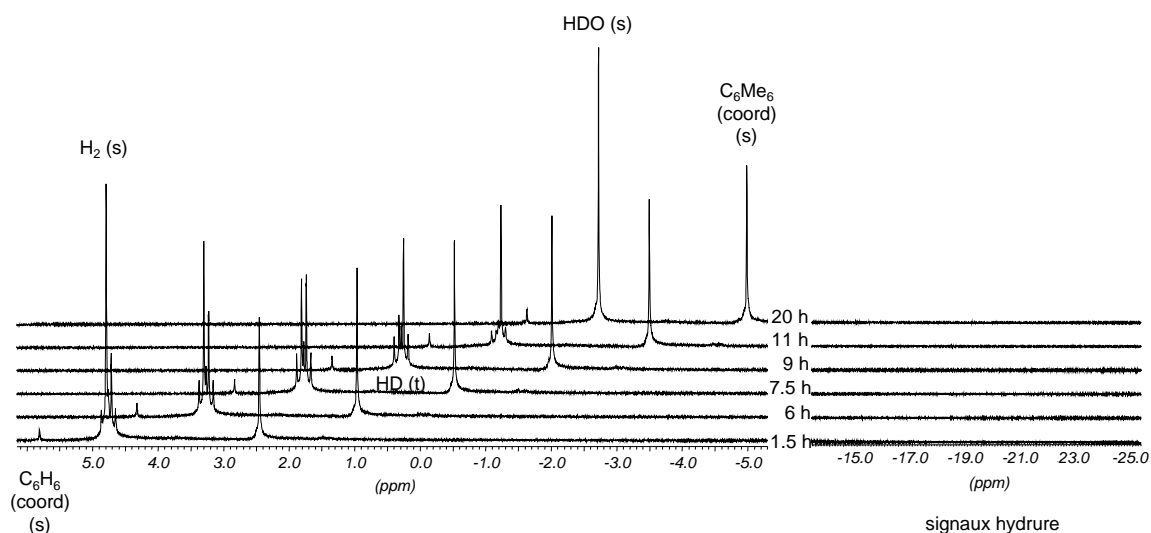
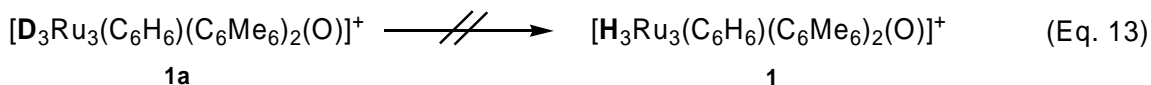


Figure 50. Etude *in situ* par spectroscopie RMN ¹H sous haute pression de la réaction d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire (H₂) et D₂O en présence de l'agrégat cationique [D₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1a**)

Alors que la réaction d'échange H/D se déroule de la même façon que dans le cas précédent (**1** utilisé comme catalyseur), aucun signal n'apparaît sur le spectre RMN ¹H dans la région des signaux hydrure durant le processus catalytique, révélant que l'agrégat [D₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1a**) n'échange pas ses ligands deutérure avec H₂ (pour donner les ligands hydrure) (Equation 13).¹³⁹ C'est pourquoi la participation des deux cations **1** et **1a** peut être écartée dans cette réaction catalytique d'échange H/D.



Malgré tout, ces expériences impliquent qu'un autre catalyseur est formé à partir de l'agrégat **1** (ou **1a**), représentant la véritable espèce catalytique de la réaction d'échange H/D à 45 °C. Cependant, les signaux hydrure de **1** (et **1a**) étant affectés par la réaction d'échange H/D à 90 °C (cf. Chapitre II),¹⁰⁰ la participation du cation **1** à des températures plus élevées (> 90 °C) ne peut pas être complètement exclue sur la base de ces expériences RMN.

Après une réaction d'échange H/D, un fin film métallique est observé sur les parois du tube RMN en contact avec la solution catalytique. Aucun produit de décomposition n'est détecté sur le spectre RMN ¹H tout au long de l'expérience et le sel [**1**][BF₄] est récupéré intact (analysé par RMN ¹H et MS) après évaporation de la solution post-catalytique.¹³⁹ Au vu de la haute stabilité du cation **1** et de son inertie vis-à-vis des réactions d'échange H/D (et d'échange d'arène, cf. Chapitre II^{100, 103}), la possibilité de formation de nanoparticules par dégradation partielle de **1** (< 5%) est encore une fois fortement renforcée.

6 Dernière alternative

Alors que toutes les données corroborent le fait que la formation de nanoparticules de ruthénium catalytiquement actives à partir de **1** sous pression d'hydrogène est très majoritairement responsable de l'activité catalytique pour l'hydrogénation du benzène (et pour l'échange H/D),¹³⁹ une hypothèse alternative est qu'une partie de l'activité catalytique puisse être attribuée au cation **1** en tant qu'espèce moléculaire, bien que l'activité catalytique majoritaire doive être attribuée aux nanoagrégats.

Sur la base des données cinétiques, il a été conclu, après calculs, que plus de 99.97% de l'activité catalytique pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane pouvait être attribuée aux nanoparticules de ruthénium (sous les conditions utilisées). Ainsi, moins de 0.03% de l'activité catalytique peut être attribuée au cation **1**.¹³⁹

7 Conclusion

Cette collaboration, visant à démontrer ou à exclure la participation de l'agrégat trinuélaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) en tant que catalyseur moléculaire pour l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La véritable espèce catalytiquement active dérivée du cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) se trouve être un catalyseur métallique hétérogène $[\text{Ru}(\text{O})_n]$, en accord avec toutes les données, ce qui exclut définitivement un mécanisme par catalyse supramoléculaire par agrégat métallique pour l'hydrogénation des arènes.
- Les complexes « hôte-invité » $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH}\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**5** : $n = 2$, **6** : $n = 3$) clairement caractérisés (Chapitre III) ne peuvent plus être considérés comme des intermédiaires réactionnels catalytiques mais seulement comme des assemblages supramoléculaires cristallins.

Cependant, ces conclusions, tirées des études de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane en présence du complexe trinuélaire **1**, ne peuvent pas être généralisées. En effet, il n'est pas exclu que les agrégats arène-ruthénium trinuélaire à cœur Ru_3O puissent agir en tant que catalyseurs moléculaires restant intacts au cours du processus catalytique pour d'autres réactions catalytiques, comme l'hydrogénation des oléfines, nécessitant des conditions réactionnelles moins drastiques que celles utilisées pour la réduction du benzène (substrat très difficile à réduire).

Ainsi, nous avons synthétisé des agrégats à cœur Ru_3O tétraédriques possédant quatre sommets différents (intrinsèquement chiraux) et nous avons étudié leur potentiel catalytique pour l'hydrogénation catalytique asymétrique d'une oléfine prochirale en solution aqueuse, afin de tester l'implication de l'agrégat trinuélaire intact dans le processus catalytique *via* une sonde chirale.

CHAPITRE VI

Synthèse et caractérisation de complexes tétraédriques « Ru_3O » intrinsèquement chiraux : Une sonde chirale pour l'étude du concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique

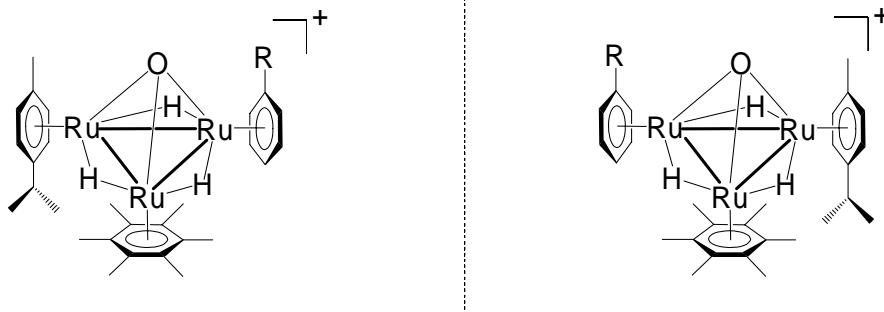
1 Introduction

Nous avons montré précédemment, d'après nos études cinétiques et nos expériences d'empoisonnement catalytique (entre autres), que l'agrégat trinuéculaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**1**) n'agissait pas en tant que catalyseur moléculaire restant intact au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane en conditions biphasiques. Il donne en effet naissance à des nanoparticules catalytiquement actives par dégradation partielle sous les conditions catalytiques.¹³⁹ Or, concernant l'hydrogénation du benzène en présence du cation **1**, les conditions catalytiques sont particulièrement drastiques (110 °C, 60 bar de H_2) et favorisent ainsi la formation de nanoagrégats.⁵² Par contre, il ne semble pas définitivement exclu que ce type de complexes à cœur Ru_3O puisse agir en tant que catalyseurs moléculaires restant intacts pour d'autres réactions d'hydrogénation catalytique requérant des conditions plus douces, comme par exemple l'hydrogénation des oléfines.

En effet, il a déjà été montré que certains catalyseurs d'hydrogénation agissent en tant que catalyseurs moléculaires tant que les conditions catalytiques restent relativement douces (conditions de température et de pression) et dès que la réaction nécessite des conditions catalytiques plus renforcées, ils se dégradent partiellement pour former des

nanoparticules catalytiquement actives et ainsi n'agissent plus en tant que catalyseurs moléculaires (exemple décrit par Finke *et al.*, Chapitre I, § 2.2.5).⁶⁷ Parallèlement, dans certains cas, le simple fait de changer de substrat peut entraîner un changement radical dans le mécanisme catalytique mis en jeu (moléculaire ou métallique), la température réactionnelle ne représentant pas un facteur déterminant. Par exemple, Manners *et al.* ont mené une étude comparative de la réaction catalytique de déshydro-couplage de l'adduit amine-borane $Me_2NH \cdot BH_3$ (pour donner $[Me_2N-BH_2]_2$) par rapport à celle de l'adduit phosphine-borane $Ph_2PH \cdot BH_3$ (pour former $Ph_2PH-BH_2-PPh_2-BH_3$) en présence initiale de $[Rh(cod)(Cl)]_2$, dans le but de déterminer le type de mécanisme mis en jeu dans chaque cas.^{141, 142} Les résultats ont montré que dans le cas du substrat $Me_2NH \cdot BH_3$, la réaction catalytique se déroule à 25 °C selon un mécanisme hétérogène (nanoparticules de rhodium), alors que dans le cas de $Ph_2PH \cdot BH_3$, elle se déroule à 90 °C selon un mécanisme moléculaire homogène.^{141, 142}

Ainsi, dans le but de pousser encore plus loin nos investigations concernant l'implication des agrégats arène-ruthénium trinucéaires coiffés à cœur Ru_3O au sein des réactions d'hydrogénation catalytique, nous avons décidé d'utiliser le critère de transfert de chiralité pour l'hydrogénation catalytique de substrats prochiraux. Nous avons eu l'idée de synthétiser des agrégats triruthénium analogues à **1** possédant trois ligands arène différents coordonnés sur les trois atomes de ruthénium. Un tel agrégat Ru_3O devient intrinsèquement chiral par sa structure tétraédrique, les quatre sommets du squelette Ru_3O étant différents. A condition que les deux énantiomères puissent être séparés, l'utilisation du complexe énantio pure Ru_3O pour l'hydrogénation catalytique d'un substrat prochiral sous des conditions relativement douces pourrait induire un excès énantiomérique, à condition que l'agrégat intact agisse en tant que catalyseur, le substrat étant transformé à l'intérieur de la poche hydrophobe chirale du catalyseur. Si, par contre, les espèces catalytiquement actives sont des fragments mononucléaires ou des nanoparticules formées à partir de la décomposition partielle du squelette Ru_3O (comme dans le cas de l'hydrogénation du benzène), aucun excès énantiomérique ne peut être observé. Dans ce cas, l'information chirale induite par le tétraèdre Ru_3O possédant quatre sommets différents (chiralité d'architecture) serait perdue.



Au cours de ce chapitre, nous décrivons la synthèse d'agrégats trinocléaires arène-ruthénium à cœur Ru_3O possédant trois ligands arène différents sous la forme d'un mélange racémique, la séparation de diastéréoisomères par introduction d'un auxiliaire chiral sur l'un des trois ligands arène et enfin leur utilisation en tant que catalyseurs pour l'hydrogénation d'une oléfine prochirale en solution aqueuse.¹⁵⁵

Les agrégats métalliques intrinsèquement chiraux ont fait l'objet de vastes études depuis les travaux de pionniers de Vahrenkamp et Richter.¹⁵⁶⁻¹⁶⁴ Ils furent les premiers à synthétiser des complexes tétraédriques du type M_3S possédant trois atomes métalliques différents.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ Le but de cette étude était de démontrer l'implication d'agrégats métalliques au sein de réactions catalytiques : un agrégat métallique tétraédrique intrinsèquement chiral et optiquement actif utilisé comme catalyseur pour la conversion de substrats prochiraux peut induire un excès énantiomérique au sein des produits de la catalyse, à condition que cet agrégat reste intact tout au long du processus catalytique. Si, par contre, l'agrégat métallique se fragmente ou se décompose durant le processus catalytique, les espèces catalytiquement actives sont des fragments métalliques et non l'agrégat intact, et ainsi, l'information catalytique (due à la chiralité d'architecture du catalyseur) est perdue. Par conséquent, il ne peut en résulter d'excès énantiomérique au sein des produits de la catalyse. Jusqu'à maintenant, cette démonstration n'a jamais été effectuée¹⁶⁸⁻¹⁷¹ : en effet, seulement très peu d'agrégats métalliques chiraux ont pu être obtenus sous la forme de leurs énantiomères purs^{156, 172-175} et dans les rares cas où les essais de séparation ont été concluants, les complexes n'ont montré aucune activité catalytique¹⁷⁶ ou sont devenus actifs seulement sous irradiation UV. Or, il a été démontré que cette irradiation provoquait la racémisation de l'architecture métallique.^{168, 169}

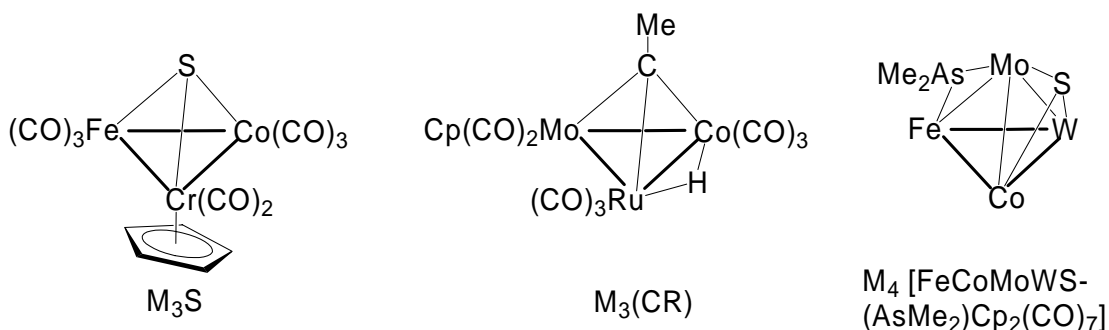


Schéma 27. Exemples d'agrégats tétraédriques intrinsèquement chiraux (architecture chirale due aux quatre sommets différents) décrits par Vahrenkamp

Contrairement aux agrégats métalliques intrinsèquement chiraux décrits jusqu'à maintenant, basés sur une structure tétraédrique formée par quatre sommets différents, contenant une architecture M_3S ,^{156-161, 165-167, 172-175} $M_3(CR)$ ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ ou M_4 ^{177, 178} (atomes métalliques différents) (Schéma 27), nos travaux dans cette thématique s'articulent autour d'agrégats *homométalliques* trinocléaires contenant un squelette Ru_3O , les trois atomes de ruthénium étant coordonnés à trois ligands arène différents. Il est important de noter que, contrairement aux cas précédemment cités où les atomes métalliques sont tous de nature différente (Schéma 27), notre squelette métallique est homonucléaire, ce qui signifie que la chiralité est moins marquée. Par conséquent, la séparation de tels agrégats en énantiomères purs optiquement actifs apparaît très ambitieuse et représente un véritable défi.

2 Agrégats à ossature Ru_3O intrinsèquement chiraux : Méthode générale de synthèse

L'assemblage d'agrégats cationiques du type Ru_3O contenant trois ligands arène différents repose sur la synthèse d'un complexe précurseur dinucléaire dissymétrique possédant deux ligands arène différents pouvant réagir avec un complexe mononucléaire possédant un troisième ligand arène. Le traitement d'une solution aqueuse des complexes arène-ruthénium dinucléaires chloro-pontés $[RuCl_2(C_6Me_6)]_2$ ⁴⁻ et $[RuCl_2(p-Pr^iMe-C_6H_4)]_2$ ⁴⁻ avec Ag_2SO_4 donne un mélange des complexes triaqua mononucléaires $[Ru(C_6Me_6)(H_2O)_3]^{2+}$ et $[Ru(p-Pr^iMeC_6H_4)(H_2O)_3]^{2+}$, accompagné par la précipitation de

AgCl. Ces aqua-complexes réagissent *in situ* avec $NaBH_4$ pour donner le complexe dissymétrique dinucléaire $[H_3Ru_2(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)]^+$ (**10**) (Schéma 28), possédant trois ligands hydrure pontants, suivi des analogues symétriques $[H_3Ru_2(C_6Me_6)_2]^+$ ^{65, 101, 102} et $[H_3Ru_2(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)]^+$ en tant que sous-produits de la réaction.¹⁵⁵ Le complexe **10** est isolé sous la forme de son sel de tétrafluoroborate et purifié jusqu'à un degré de pureté de 95% (5% de $[H_3Ru_2(C_6Me_6)_2][BF_4]$ résiduel) par chromatographie sur colonne de gel de silice, suivie par une chromatographie préparative sur couche mince de silice. Le spectre RMN 1H de **10** dans l'acétone deutéré montre un singulet ($\delta = -15.52$ ppm) dans la région de résonance des hydrures, en accord avec son analogue $[H_3Ru_2(C_6Me_6)(indane)]^+$, que nous avons décrit dans la littérature¹⁷⁹ mais qui ne sera pas décrit ici. Le complexe dissymétrique trihydrure **10** est utilisé comme brique de construction pour synthétiser des agrégats trinucéaires arène-ruthénium intrinsèquement chiraux par réaction avec d'autres complexes mononucléaires triaqua du type $[Ru(C_6H_5R)(H_2O)_3]^{2+}$ accessibles *in situ* à partir des complexes dimères chloro-pontés correspondants $[RuCl_2(C_6H_5R)]_2$ en solution aqueuse, selon le Schéma 28.¹⁵⁵

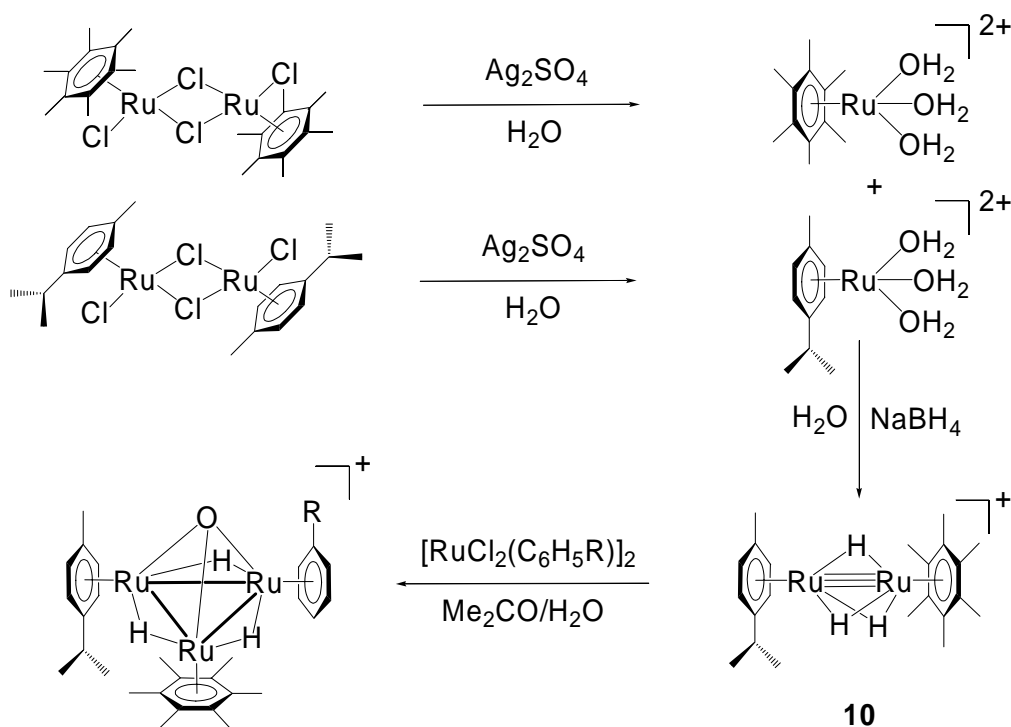
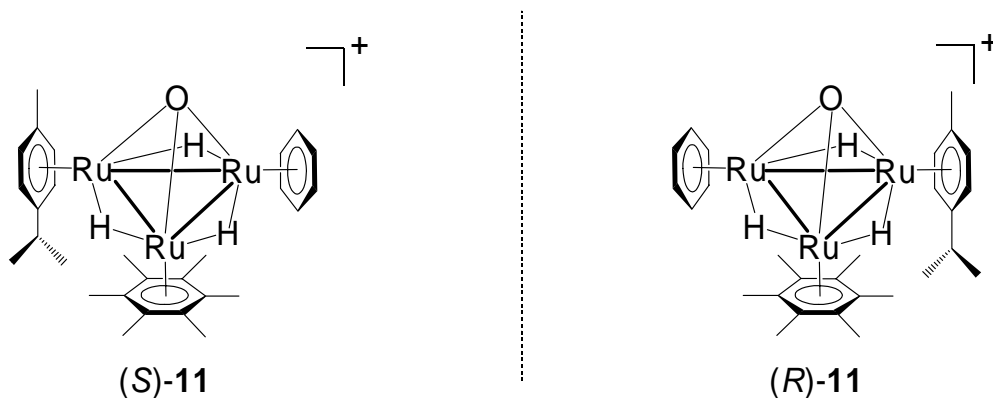


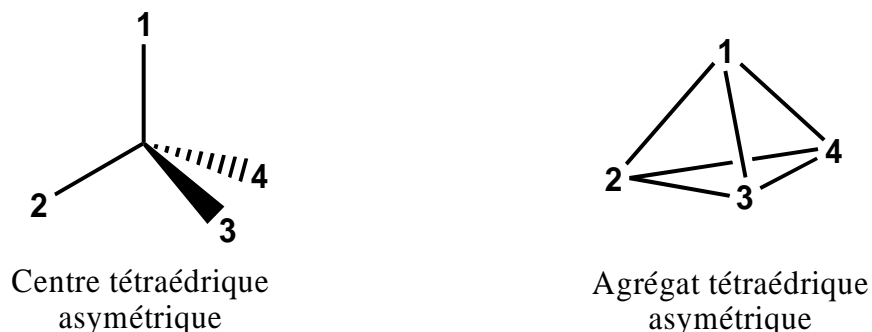
Schéma 28. Assemblage par étape d'agrégats trinucéaires arène-ruthénium possédant une architecture tétraédrique Ru_3O chirale

3 Synthèse et caractérisation d'un mélange d'énantiomères

La réaction du complexe dissymétrique **10** avec le complexe mononucléaire triaqua $[Ru(C_6H_6)(H_2O)_3]^{2+}$,¹⁶ bien connu en chimie organométallique et formé *in situ* à partir du complexe précurseur dimère chloro-ponté $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ ^{2,3} en milieu aqueux, donne l'agrégat trinucéaire tétraédrique chiral (contenant une architecture tétraédrique Ru_3O chirale) $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ sous la forme d'un mélange racémique [(*S*)-**11** et (*R*)-**11**]. Ce complexe est isolé sous la forme de son sel de tétrafluoroborate. Des mono-cristaux mesurables par radiocristallographie ont été obtenus à partir du sel d'hexafluorophosphate, accessible par addition de KPF_6 à une solution aqueuse de [**11**][BF_4].¹⁵⁵



Par la présence de l'architecture tétraédrique asymétrique Ru_3O au sein des agrégats (*S*)-**11** et (*R*)-**11**, les règles de Cahn-Ingold-Prelog habituellement utilisées pour la dénomination de la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques peuvent être également appliquées ici.



L'analyse structurale par radiocristallographie révèle la présence des deux énantiomères (*S*)-**11** et (*R*)-**11** au sein du même cristal (unité centrosymétrique). Les Figures 51 et 52 montrent respectivement les structures moléculaires des deux énantiomères (*S*)-**11** et (*R*)-**11**, obtenues par radiocristallographie de monocristaux du mélange racémique de [(*S*)-**11**][PF₆] et [(*R*)-**11**][PF₆]. Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons décrivant le squelette Ru_3O est regroupée dans le Tableau 5.¹⁵⁵

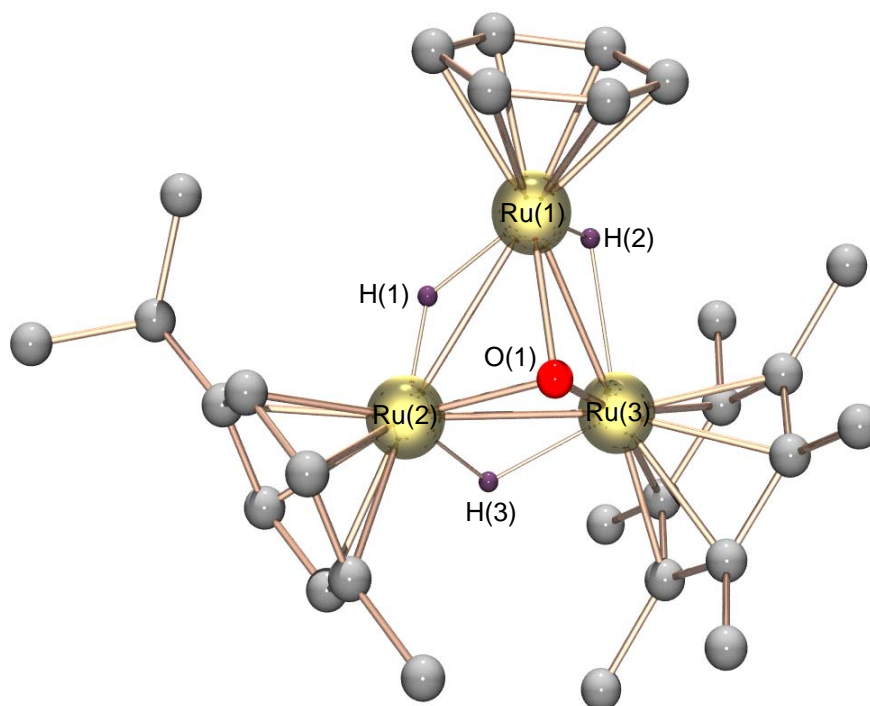


Figure 51. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (*S*)-[$H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(*S*)-**11**]. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydruure) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

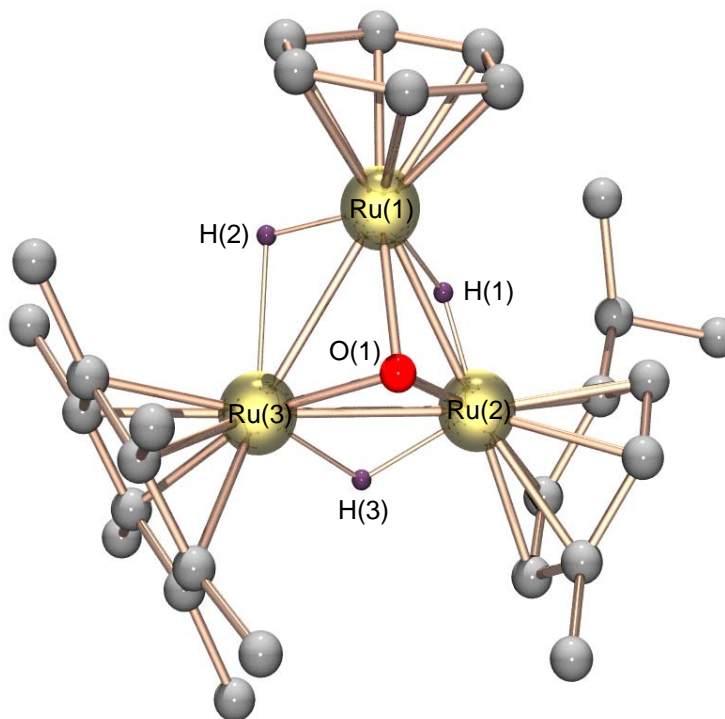


Figure 52. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $(R)\text{-}[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(*R*)-**11**]. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaison (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.766 (1)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.71(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.775 (1)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.99(3)
Ru(1)-Ru(3)	2.759 (2)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.30(4)
Ru(1)-O(1)	1.996(6)	Ru(2)-O(1)-Ru(1)	88.0(2)
Ru(2)-O(1)	1.985(5)	Ru(3)-O(1)-Ru(1)	88.0(2)
Ru(3)-O(1)	1.977(6)	Ru(3)-O(1)-Ru(2)	88.9(2)

Tableau 5. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour (*S*)-**11** et (*R*)-**11** (squelette Ru_3O). Les deux énantiomères présentent exactement les mêmes longueurs et angles de liaisons, dû à la centrosymétrie de la maille.

Au sein du complexe **11**, par la différence des quatre sommets du tétraèdre formé par les trois unités arène-ruthénium et la coiffe oxo, les trois ligands hydrure sont

inéquivalents. Ceci est reflété sur le spectre RMN 1H : le mélange des deux énantiomères (*S*)-**11** et (*R*)-**11** donne naissance à trois signaux hydrure différents ; cependant, au lieu d'obtenir les doublets de doublets logiquement attendus, les trois signaux résonnent sous la forme de pseudo-triplets (Figure 53).¹⁵⁵

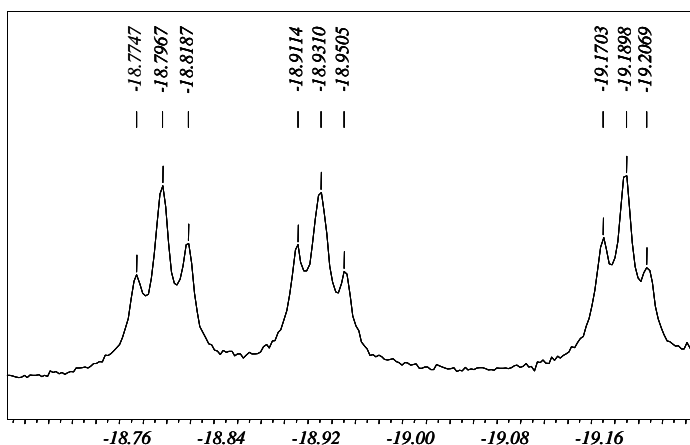


Figure 53. Agrandissement (région des hydrures, champs forts) du spectre RMN 1H (Acétone- D_6 , 400 MHz, 20 °C) du mélange racémique de (*S*)-**11** et (*R*)-**11**, utilisés sous la forme de [(*S*)-**11**][BF_4] et [(*R*)-**11**][BF_4]

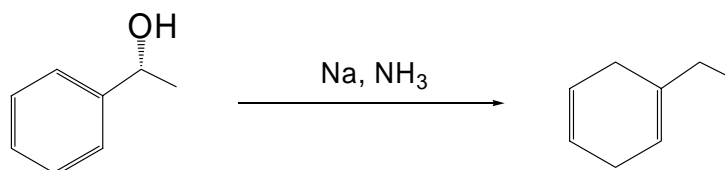
Malheureusement, la séparation des deux énantiomères (*S*)-**11** et (*R*)-**11** s'est avérée impossible au laboratoire. Nous avons tenté sans succès les trois méthodes suivante : (i) cristallisation fractionnée des énantiomères cationiques en présence d'anions chiraux tels que le L-(+)-tartrate et le (-)-camphor-10-sulfonate dans une solution d'acétone, (ii) chromatographie HPLC sur phase chirale (colonne CHIRALPAK[®] 50801 20 μm dans un mélange EtOH/MeOH 50/50), (iii) chromatographie par échange d'ion en présence d'ions chiraux (solution aqueuse de L-(+)-tartrate comme éluant sur une résine échangeuse d'ion Sephadex[®]-SP C-25 40-120 μm). Aucune de ces trois expériences n'ayant abouti à la résolution de l'agrégat chiral **11** en ses deux énantiomères (*S*)-**11** et (*R*)-**11**, nous avons décidé d'introduire un auxiliaire chiral sur l'un des trois ligands arène différents.¹⁵⁵ Ainsi, les agrégats formés sont

obtenus sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères et non plus sous la forme d'un mélange d'énantiomères.

4 Synthèse et caractérisation d'un mélange de diastéréoisomères

Dans le but de former des diastéréoisomères, le ligand benzène du complexe **11** est remplacé par un ligand arène contenant un substituant doté d'un atome de carbone asymétrique. Afin de minimiser la distance entre les deux centres de chiralité (le tétraèdre chiral Ru_3O et le substituant chiral), nous avons opté pour un ligand dont l'atome de carbone asymétrique est situé en position benzylique. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser le (*R*)-1-phényléthanol comme ligand arène chiral.¹⁵⁵

La synthèse du complexe dimérique précurseur (*R,R*)- $[RuCl_2(1\text{-phényléthanol})]_2$ (**12**) représente une étape inévitable dans la synthèse de l'agrégat trinuécléaire désiré. La méthode de synthèse la plus directe pour ce type de complexes $[RuCl_2(\text{arène})]_2$, la déshydrogénation du 1,3- ou 1,4-cyclohexadiène correspondant par $RuCl_3 \cdot n H_2O$ dans l'éthanol à reflux,^{2, 3} ne peut pas être appliquée dans ce cas. En effet, la synthèse du 1-hydroxyéthyle-cyclohexadiène de départ implique une réduction de Birch en présence de sodium métallique dans l'ammoniac liquide,¹⁰⁷ ce qui pourrait causer le clivage de la liaison C-O du substituent OH pour donner l'éthyle-cyclohexadiène¹⁸⁰ et la chiralité serait ainsi perdue.



C'est pourquoi le complexe **12** est synthétisé par échange du ligand naphthalène du complexe $[Ru(\text{cod})(C_{10}H_8)]$ ^{181, 182} par le ligand (*R*)-1-phényléthanol en présence

d'acétonitrile, suivi d'une réaction avec HCl,^{183, 184} ce qui constitue une voie alternative pour préparer les dimères chloro-pontés arène-ruthénium (Schéma 29).

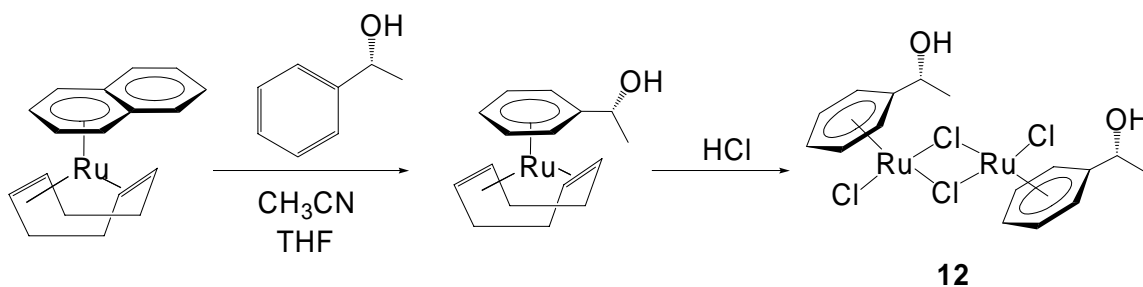
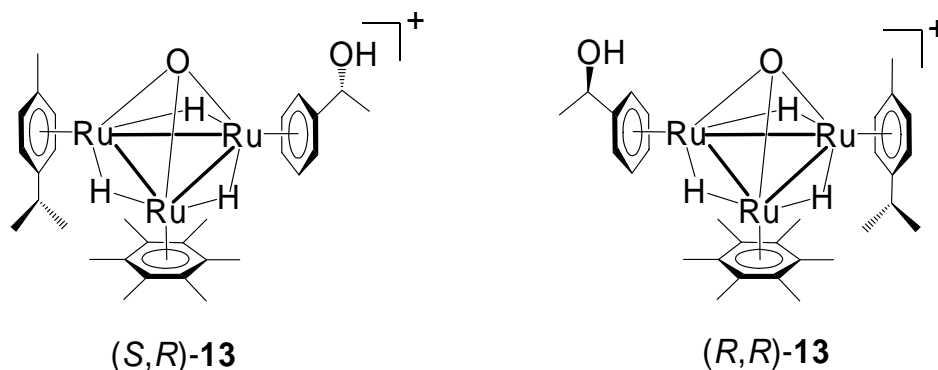


Schéma 29. Synthèse du dimère chloro-ponté chiral (R,R) - $[RuCl_2(1\text{-phényléthanol})]_2$ (**12**)

Le complexe trihydruure dissymétrique $[H_3Ru_2(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)]^+$ (**10**) réagit dans un mélange eau/acétone avec le complexe mononucléaire triaqua (R) - $[Ru(1\text{-phényléthanol})(H_2O)_3]^{2+}$ formé *in situ* à partir de **12** en présence d'eau pour donner un mélange diastéréoisomérique des deux agrégats cationiques trinucéaires (S_{Ru_3O}, R_C) - $[H_3Ru_3(1\text{-phényléthanol})(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(S,R) -**13**] et (R_{Ru_3O}, R_C) - $[H_3Ru_3(1\text{-phényléthanol})(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(R,R) -**13**].¹⁵⁵

Les agrégats (S,R) -**13** et (R,R) -**13** sont intrinsèquement chiraux (tétraèdre avec quatre sommets différents) et possèdent en plus un ligand chiral. La présence des deux diastéréoisomères est reflétée sur les spectres RMN ¹H et ¹³C : le mélange de (S,R) -**13** et de (R,R) -**13** donne naissance à deux séries de signaux, alors que le spectre de masse ESI-MS du mélange montre un seul pic centré à $m/z = 742$ avec la distribution isotopique caractéristique d'une entité Ru_3 (Figure 54).¹⁵⁵



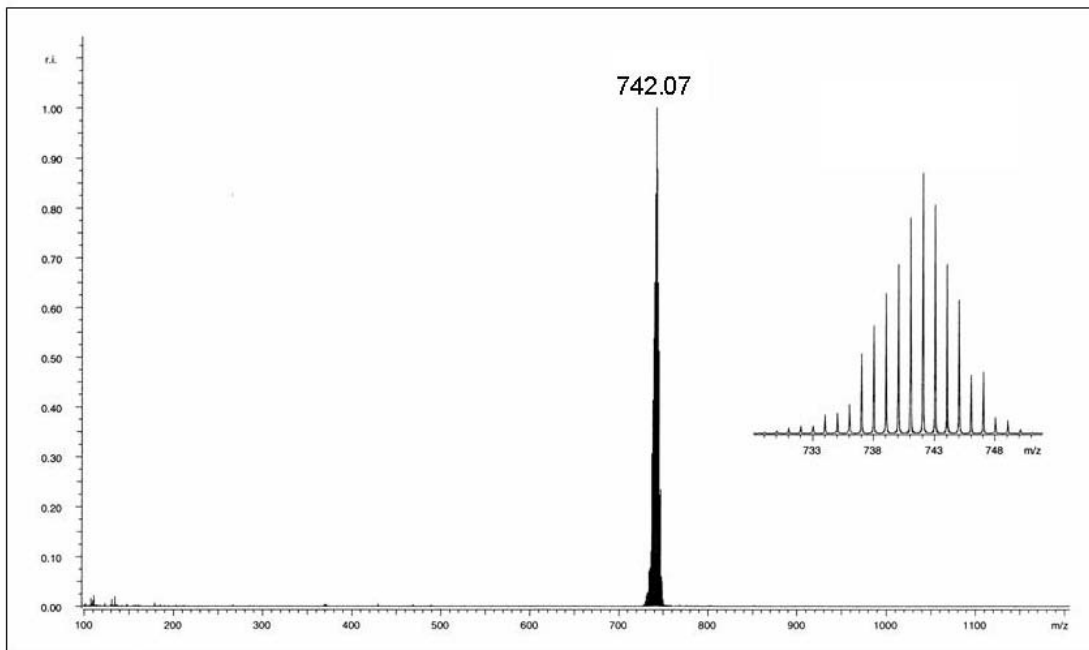


Figure 54. Spectre de masse (ESI-MS, acétone) du mélange de (S,R) -**13** et (R,R) -**13**

Malheureusement, les deux diastéréoisomères (S,R) -**13** et (R,R) -**13** n'ont pas pu être séparés au laboratoire, ni par méthodes chromatographiques (gel de silice, dichlorométhane/acétone comme éluant), ni par cristallisation fractionnée des sels de tétrafluoroborate.

Ainsi, en toute logique, l'analyse radiocristallographique de $[\mathbf{13}][BF_4]$ montre que les deux diastéréoisomères sont présents au sein du même cristal en proportion 1 : 1. Les Figures 55 et 56 montrent respectivement les structures moléculaires des deux diastéréoisomères (R,R) -**13** et (S,R) -**13**, obtenues par radiocristallographie de monocristaux constitués d'un mélange équimolaire de $[(R,R)\text{-}\mathbf{13}][BF_4]$ et de $[(S,R)\text{-}\mathbf{13}][BF_4]$. Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons décrivant le squelette Ru_3O est regroupée dans le Tableau 6 pour (R,R) -**13** puis dans le tableau 7 pour (S,R) -**13**.¹⁵⁵

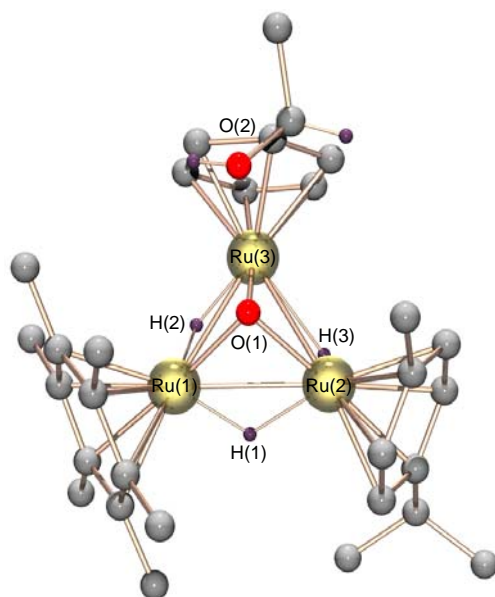


Figure 55. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $(R_{Ru_3O}, R_C)-[H_3Ru_3(1\text{-phényléthanol})(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(R,R)-13]. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure, du proton du groupement OH et du proton porté par l'atome de carbone asymétrique) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté

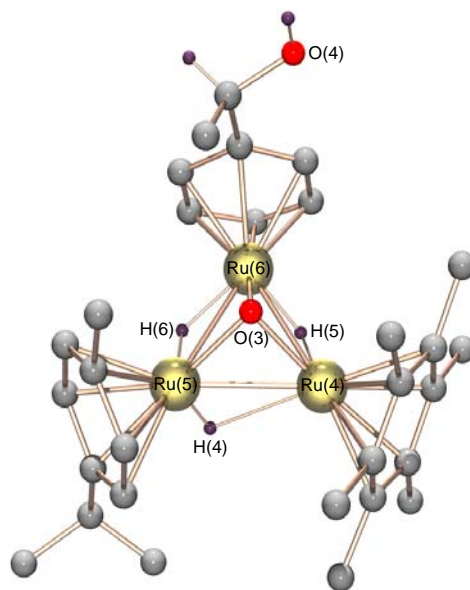


Figure 56. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $(S_{Ru_3O}, R_C)-[H_3Ru_3(1\text{-phényléthanol})(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(S,R)-13]. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure, du proton du groupement OH et du proton porté par l'atome de carbone asymétrique) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.769(8)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	60.05(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.741(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.48(2)
Ru(1)-Ru(3)	2.757(9)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.48(2)
Ru(1)-O(1)	2.001(5)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	87.57(18)
Ru(2)-O(1)	2.001(4)	Ru(3)-O(1)-Ru(1)	87.3(2)
Ru(3)-O(1)	1.994(5)	Ru(3)-O(1)-Ru(2)	86.6(2)

Tableau 6. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour (*R,R*)-**13** (squelette Ru_3O)

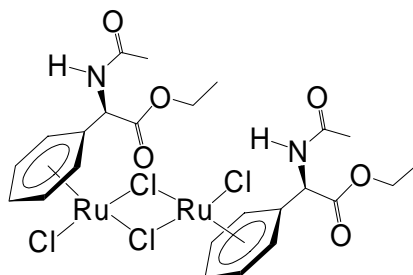
Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(4)-Ru(5)	2.749(9)	Ru(6)-Ru(5)-Ru(4)	59.86(2)
Ru(5)-Ru(6)	2.751(7)	Ru(5)-Ru(6)-Ru(4)	60.03(2)
Ru(4)-Ru(6)	2.744(9)	Ru(6)-Ru(4)-Ru(5)	60.11(2)
Ru(4)-O(3)	1.990(5)	Ru(4)-O(3)-Ru(5)	87.26(18)
Ru(5)-O(3)	1.994(4)	Ru(6)-O(3)-Ru(4)	86.80(19)
Ru(6)-O(3)	2.004(5)	Ru(6)-O(3)-Ru(5)	86.95(19)

Tableau 7. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour (*S,R*)-**13** (squelette Ru_3O)

5 Séparation d'un mélange de diastéréoisomères ;

Problème : Racémisation de la chaîne chirale

Puisque les diastéréoisomères (*S,R*)-**13** et (*R,R*)-**13** se sont révélés être inséparables, nous avons synthétisé un agrégat analogue possédant une fonction amide et une fonction ester greffées sur le substituant chirale lié à l'un des trois ligands arène. Le dimère chirale (*S,S*)- $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}]_2$, décrit dans la littérature,¹⁸⁵ a alors été utilisé comme produit de départ pour la réaction avec le complexe trihydrure dissymétrique **10** en solution aqueuse.¹⁵⁵



Cette réaction conduit à l'agrégat cationique [H₃Ru₃{C₆H₅(CH(NHCOMe)-CO₂Et)}(C₆Me₆)(*p*-PrⁱMeC₆H₄)(O)]⁺ (**14**) contenant une entité tétraédrique Ru₃O chirale (chiralité d'architecture) et un substituant chiral au sein du ligand C₆H₅(CH(NHCO-Me)CO₂Et). Par la présence des substituants ester et amide, il nous a été possible de séparer deux fractions diastéréoisomériques par chromatographie préparative sur couche mince de silice (CH₂Cl₂/acétone en tant qu'éluant).¹⁵⁵

Les deux fractions séparées, diastéréoisomériquement pures, montrent le même spectre de masse avec un pic moléculaire centré à *m/z* = 841 (Figure 57). Il est important de noter que le changement de configuration de (*R*) pour le ligand libre à (*S*) dans le complexe est seulement dû au changement de priorité dans les règles de Cahn-Ingold-Prelog, causé par la coordination du ligand sur l'atome de ruthénium. Le spectre RMN ¹H de chaque fraction fait apparaître la même multiplicité avec des déplacements chimiques différents (Figure 58).¹⁵⁵

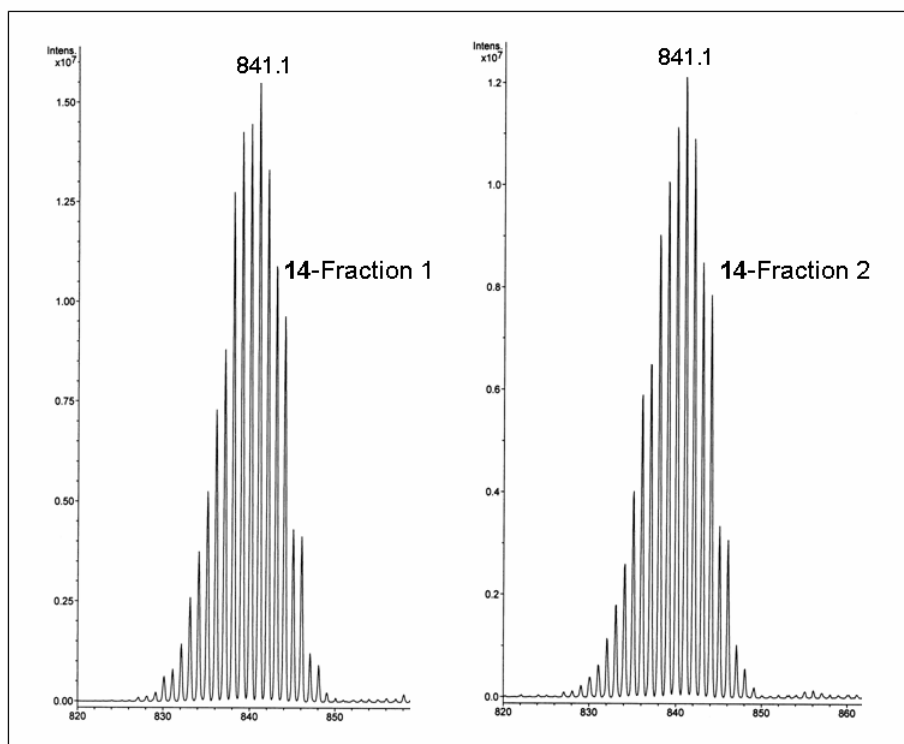


Figure 57. Spectres de masse (ESI-MS, acétone) de la première fraction (à gauche) et de la deuxième fraction (à droite), isolées après réaction du complexe **10** avec le dimère chirale (*S,S*)-[RuCl₂{C₆H₅(CH(NHCOMe)CO₂Et)}]₂

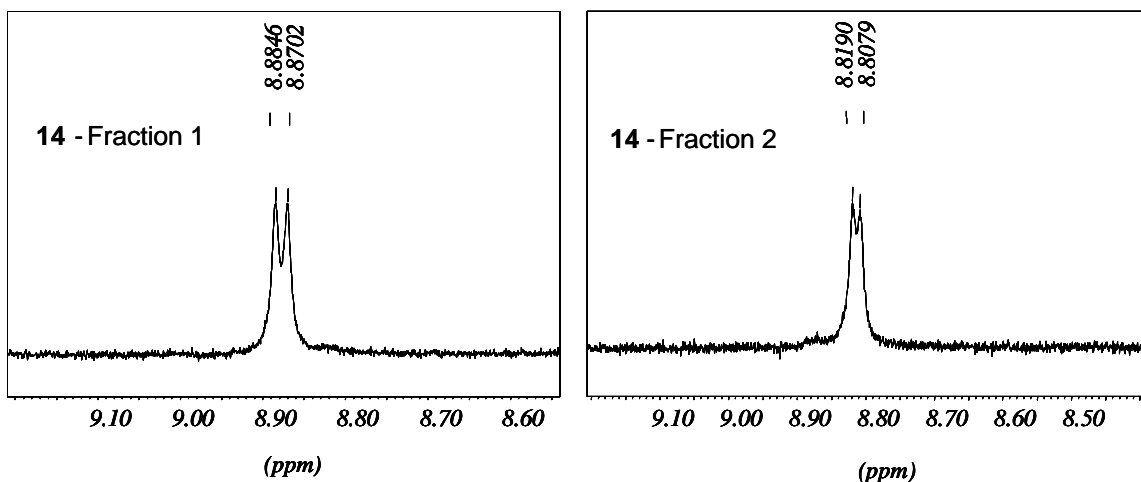


Figure 58. Agrandissements des spectres RMN^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 20 °C) (signaux NH) de la première fraction (à gauche) et de la deuxième fraction (à droite), isolées après réaction du complexe **10** avec le dimère chiral (S,S) - $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}]_2$. Ces spectres reflètent la diastéréopureté de chaque fraction.

Dans le but de découvrir si chaque diastéréoisomère est optiquement actif (c'est-à-dire énantiomériquement enrichi), nous avons enregistré les spectres de dichroïsme circulaire (CD) de chaque fraction isolée (**14**-Fraction 1 et **14**-Fraction 2) (Figure 59). Malheureusement, de façon assez surprenante, chacun des deux spectres CD ne montre aucune absorption, suggérant que chaque fraction isolée contienne un mélange racémique d'agrégats trinucéaires chiraux. Cela signifie que l'atome de carbone asymétrique s'est racémisé durant l'une des différentes étapes de réaction avant séparation. En effet, le proton lié à l'atome de carbone asymétrique est relativement acide, dû à la présence de la fonction ester électro-attractive en position *alpha* ; il peut ainsi être facilement arraché par une base, causant la racémisation de l'atome de carbone asymétrique et donc du ligand chiral.¹⁵⁵

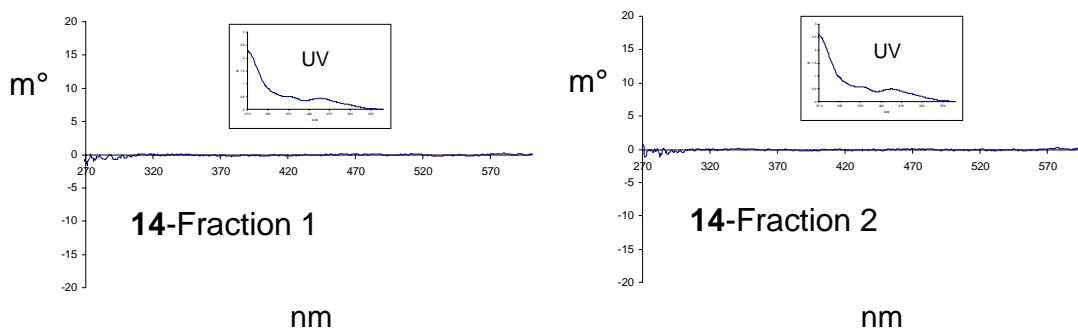


Figure 59. Spectres CD (MeOH) de la première et de la seconde fraction de **14**, isolées par réaction du complexe **10** avec le dimère chiral (S,S) - $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}]_2$ et séparées par chromatographie préparative sur couche mince de silice avec un mélange dichlorométhane/acétone comme éluant. Les spectres UV correspondants sont donnés en encadrés.

Les deux fractions diastéréoisomériques séparées contiennent chacune, soit le mélange racémique de (S_{Ru_3O}, S_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(S,S) -**14**] et de (R_{Ru_3O}, R_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(R,R) -**14**], soit le mélange racémique de (S_{Ru_3O}, R_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(S,R) -**14**] et de (R_{Ru_3O}, S_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(R,S) -**14**]. Cependant, faute de monocristaux analysables par radiocristallographie, nous n'avons pas réussi à déterminer quelle fraction contient quelle paire racémique (Schéma 30).¹⁵⁵

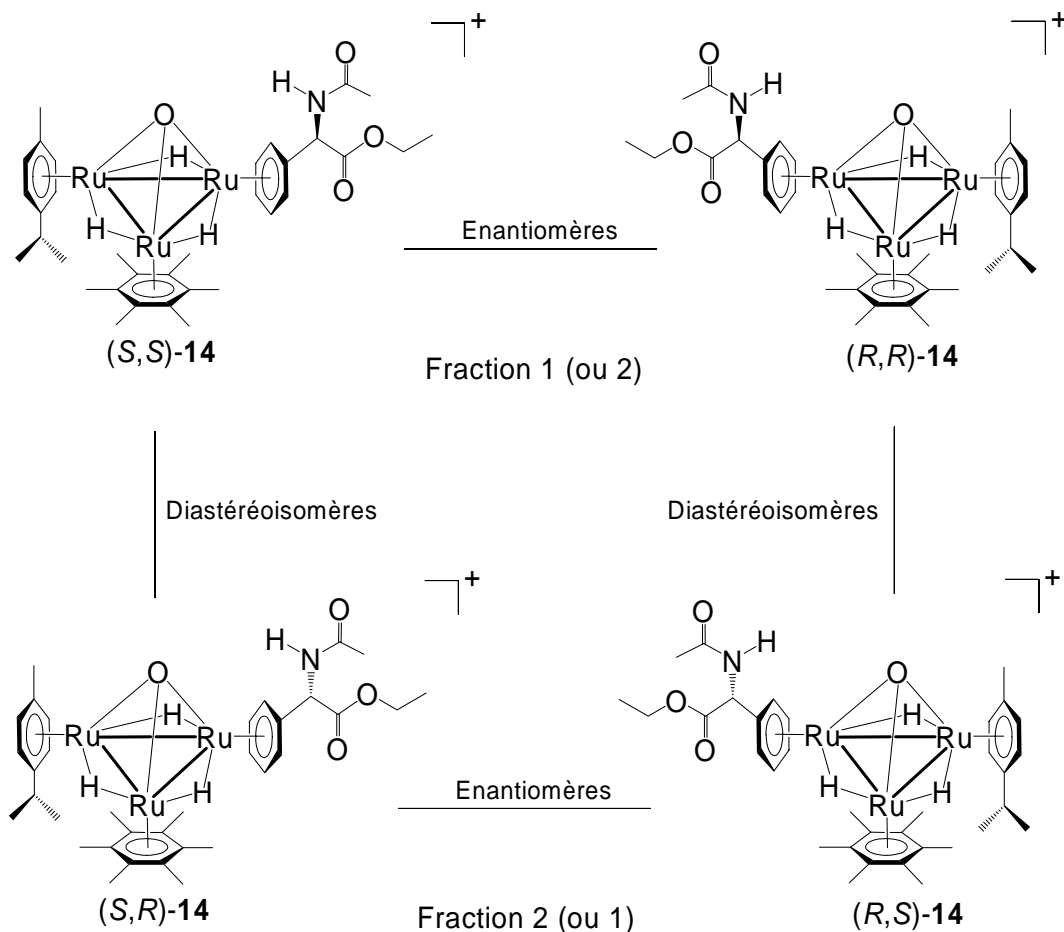


Schéma 30. Représentation des isomères isolés de la réaction du complexe **10** avec le dimère chiral $(S,S)\text{-}[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}]_2$, après chromatographie préparative sur couche mince de silice

6 Confirmation de la racémisation de la chaîne chirale par radiocristallographie

La supposition que la synthèse de l'agrégat **14** implique la racémisation de la chaîne chirale pourrait être prouvée irréfutablement par analyse radiocristallographique. Cependant, aucun monocristal analysable par rayons X n'a pu être obtenu, ni de la Fraction 1, ni de la Fraction 2. C'est pourquoi nous avons synthétisé l'agrégat trinucéaire analogue $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(O)]^+$ (**15**), contenant une

architecture Ru_3O achirale mais le même auxiliaire chiral que celui présent dans l'agrégat **14**, en espérant mettre en évidence la racémisation de l'atome de carbone asymétrique par radiocristallographie. En effet, des monocristaux de **[15][BF₄]**, analysables par radiocristallographie, ont été aisément obtenus : le résultat montre que **15** cristallise selon un groupe d'espace centrosymétrique, les deux énantiomères (*R*)-**15** et (*S*)-**15** étant présents dans le même cristal. Cette observation est due à la racémisation de l'atome de carbone asymétrique. Les Figures 60 et 61 montrent respectivement les structures moléculaires des deux énantiomères (*R*)-**15** et (*S*)-**15**, obtenues par radiocristallographie de monocristaux du mélange racémique de [(*R*)-**15**][BF₄] et [(*S*)-**15**][BF₄]. Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons caractérisant le squelette Ru_3O est regroupée dans le Tableau 8.¹⁵⁵

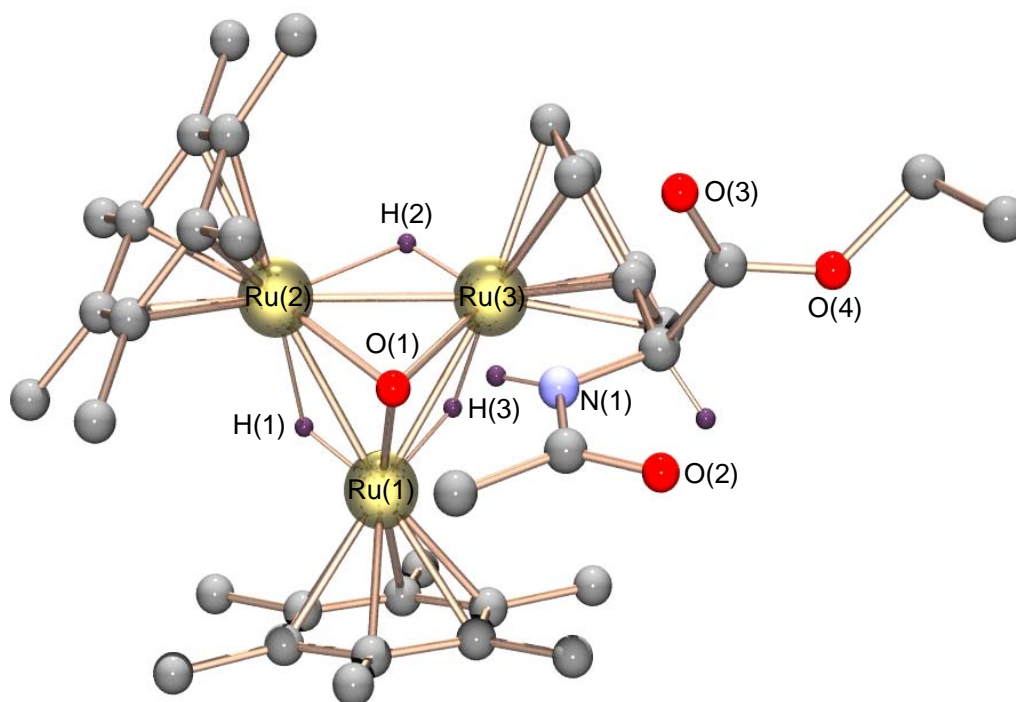


Figure 60. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (*R*)- $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(O)]^+$ [(*R*)-**15**]. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydruure, du proton du groupement NH et du proton porté par l'atome de carbone asymétrique) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

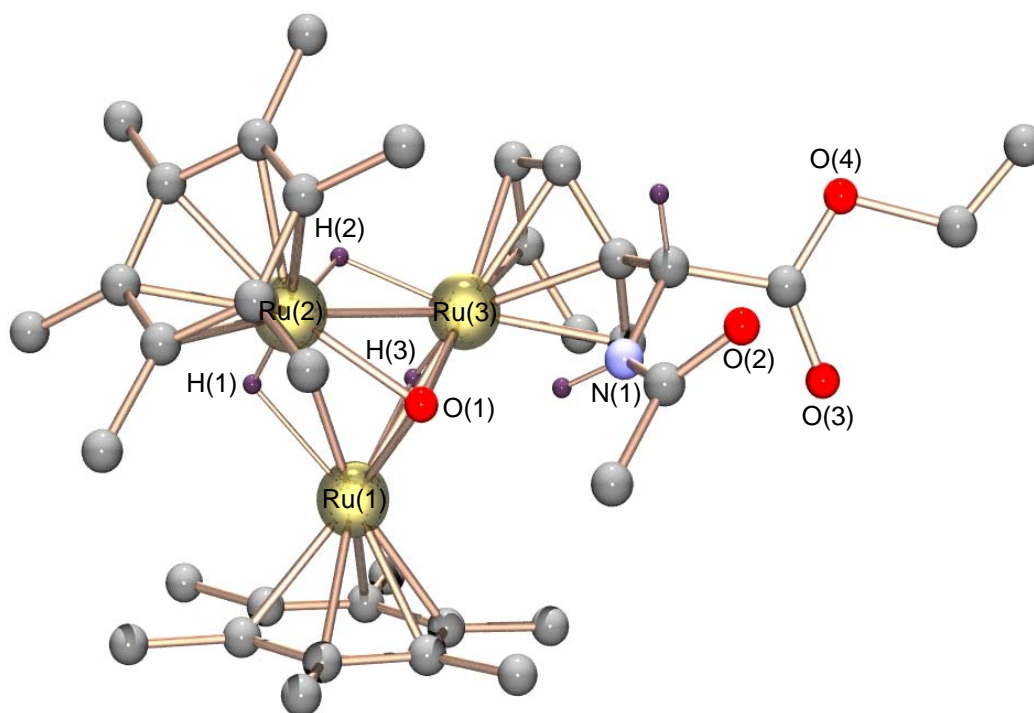


Figure 61. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (*S*)- $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(O)]^+$ [(*S*)-**15**]. Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure, du proton du groupement NH et du proton porté par l'atome de carbone asymétrique) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.774(4)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	59.776(10)
Ru(2)-Ru(3)	2.748(4)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.585(10)
Ru(1)-Ru(3)	2.751(4)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.639(10)
Ru(1)-O(1)	2.011(2)	Ru(2)-O(1)-Ru(1)	87.26(9)
Ru(2)-O(1)	2.010(2)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	86.21(9)
Ru(3)-O(1)	2.017(2)	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	86.07(9)

Tableau 8. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour (*R*)-**15** et (*S*)-**15** (squelette Ru_3O). Les deux énantiomères présentent exactement les mêmes longueurs et angles de liaisons, dû à la centrosymétrie de la maille.

Ayant prouvé irréfutablement la racémisation de l'atome de carbone asymétrique au sein de la chaîne chirale $CH(NHCOMe)CO_2Et$ au cours de la synthèse de **15**, il peut être supposé que la même racémisation prend également place durant la

synthèse de **14** (conditions réactionnelles identiques), donnant naissance à la formation de deux fractions diastéréoisomères entre elles sous la forme de deux mélanges racémiques (Schéma 30).¹⁵⁵

7 Comment éviter la racémisation de la chaîne chirale ?

Puisque l'agrégat **14** s'est avéré être séparable en deux fractions sous la forme de deux mélanges racémiques (dû à la racémisation de l'atome de carbone asymétrique) par chromatographie préparative sur couche mince de silice, il semblait intéressant d'incorporer un auxiliaire chiral contenant un groupe *NH* sur l'un des trois ligands arène au sein d'un agrégat trinuécléaire intrinsèquement chiral. Or, le ligand chiral doit être judicieusement choisi, de telle sorte que l'atome de carbone asymétrique ne puisse pas se racémiser durant les différentes étapes réactionnelles.¹⁵⁵

C'est pourquoi nous avons décidé de remplacer le ligand arène chirale (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et$) par un autre ligand chiral contenant un groupe *NH* sur la position benzylique, au sein duquel l'atome de carbone asymétrique ne puisse pas se racémiser. En partant du (*R*)-phénylglycinol, dans le but d'éviter des réactions secondaires dues à la présence du doublet libre de l'atome d'azote du groupement NH_2 , la protection de cette fonction est indispensable. Ainsi, le (*R*)-phénylglycinol réagit avec le chloroformiate d'éthyle en conditions biphasiques ($CH_2Cl_2/NaHCO_3$ aqueux) pour donner le ligand protégé **16** (Schéma 31).¹⁵⁵

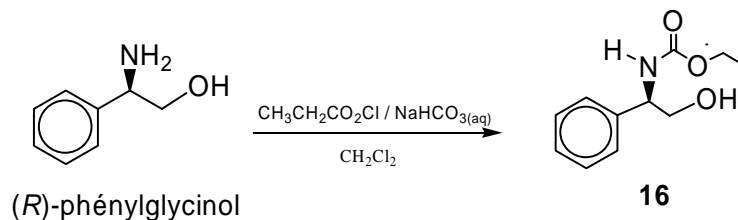


Schéma 31. Synthèse du ligand protégé (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH$) (**16**)

Le ligand chirale (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH$) (**16**), décrit succinctement dans la littérature,¹⁸⁶ a alors été utilisé pour préparer le nouveau complexe dimérique chloro-

ponté énantiopure (S,S) - $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH)\}]_2$ (**17**) par déplacement du ligand naphthalène dans le complexe $[Ru(cod)(C_{10}H_8)]$, suivi de l'addition de HCl (Schéma 32). Une fois de plus, le changement de configuration absolue de (R) à (S) est dû seulement au changement de priorité dans les règles de dénomination de Cahn-Ingold-Prelog suite à la coordination du ligand sur l'atome de ruthénium. Le proton lié à l'atome de carbone asymétrique n'étant pas labile, contrairement à celui du complexe (S,S) - $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}]_2$: la racémisation est alors peu probable. Comme attendu, les spectres RMN 1H et ^{13}C du complexe **17** dans CD_2Cl_2 ne montrent qu'une seule série de signaux.¹⁵⁵

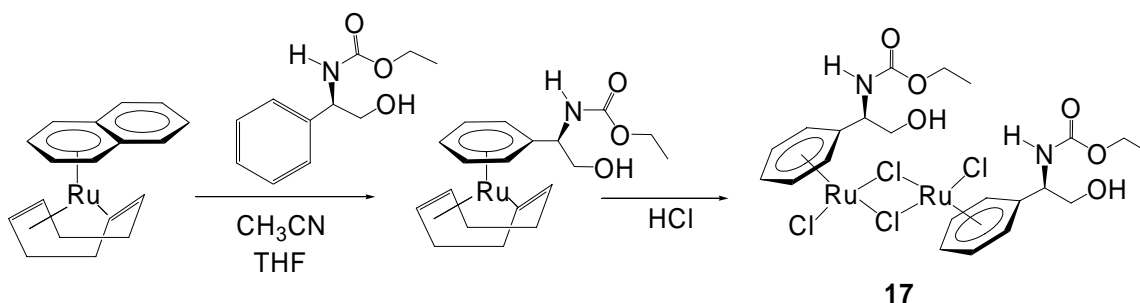


Schéma 32. Synthèse du dimère chiral (S,S) - $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH)\}]_2$ (**17**)

Le complexe **17** est utilisé en tant que brique de construction pour la préparation d'agrégats arène-ruthénium trinocléaires chiraux. Dans le but de s'assurer que l'atome de carbone asymétrique ne se racémise pas durant la réaction avec les complexes dinucléaires trihydure du type $[H_3Ru_2(\text{arène})_2]^+$, nous avons, dans un premier temps, préparé le complexe cationique trinocléaire (S) - $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH)\}(O)]^+$ (**18**), contenant une architecture Ru_3O achirale et seulement l'atome de carbone asymétrique dans la chaîne chirale. Le complexe **17**, dissout dans l'eau, donne naissance à la formation du complexe mononucléaire triaqua (S) - $[Ru\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH)\}(H_2O)_3]^{2+}$, qui réagit *in situ* avec le complexe dinucléaire trihydure symétrique $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2]^+$ pour donner le cation **18** attendu, isolé sous forme de sel de tétrafluoroborate. Des monocristaux de $[18][BF_4]$ analysables par radiocristallographie ont été facilement obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du sel dans le dichlorométhane. L'analyse aux rayons X montre que, comme

attendu, seul l'énantiomère (*S*) est présent dans le cristal. La Figure 62 montre la structure moléculaire de l'agrégat énantiopure (*S*)- $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH)\}(O)]^+$ (**18**) obtenue par radiocristallographie de monocristaux de **[18][BF₄]**. Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons caractérisant le squelette tétraédrique Ru_3O est regroupée dans le Tableau 9.¹⁵⁵

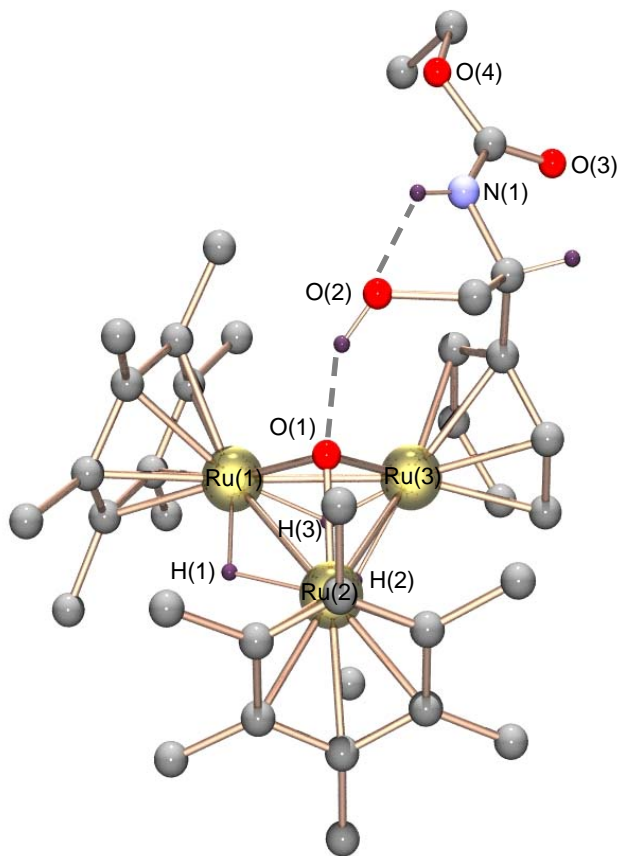


Figure 62. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (*S*)- $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OH)\}(O)]^+$ (**18**). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure, des protons des groupements NH et OH et du proton porté par l'atome de carbone asymétrique) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.791(7)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	59.375(18)
Ru(2)-Ru(3)	2.764(7)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.800(17)
Ru(1)-Ru(3)	2.751(6)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.826(17)
Ru(1)-O(1)	1.999(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	88.47(17)
Ru(2)-O(1)	2.001(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	86.76(17)
Ru(3)-O(1)	2.007(4)	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	87.21(16)

Tableau 9. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour **18** (squelette Ru₃O).

La structure radiocristallographique de [**18**][BF₄] révèle également la présence de fortes liaisons hydrogène intramoléculaires entre le proton du groupe OH et la coiffe oxo d'une part (dO...H = 1.842 Å, dO...O = 2.648 Å) et entre le proton du groupe NH et l'atome d'oxygène du groupe CH₂OH d'autre part (dO...H = 2.070 Å, dO...N = 2.722 Å), stabilisant l'édifice moléculaire à l'état solide. La liaison hydrogène entre le proton OH et la coiffe oxo, ainsi observée à l'état solide, semble persister également en solution dans le dichlorométhane : le spectre RMN ¹H de **18** dans CD₂Cl₂ montre un multiplet bien défini centré à δ = 6.95 ppm, attribué au proton OH couplé avec les deux protons diastéréotopiques du groupement CH₂ voisin.¹⁵⁵ Ce phénomène est similaire à celui déjà été observé auparavant au sein d'agrégats arène-ruthénium trinuéclaires analogues contenant une fonction alcool sur l'un des ligands arène (agrégats **5** et **9a**, Chapitres III et IV).^{106, 134, 187}

Ayant montré *via* la synthèse de **18** que l'atome de carbone asymétrique du complexe **17** ne se racémise pas au cours de la réaction avec le complexe [H₃Ru₃(C₆Me₆)₂]⁺, le dimère énantiopure (*S,S*)-[RuCl₂{C₆H₅(CH(NHCO₂Et)CH₂OH)}]₂ (**17**) est cette fois mis en réaction avec le complexe trihydrure dissymétrique [H₃Ru₂(C₆Me₆)(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)]⁺ (**10**), dans le but de préparer les agrégats diastéréoisomères (*S*_{Ru3O},*S*_C)-[H₃Ru₃{C₆H₅(CH(NHCO₂Et)CH₂OH)}(C₆Me₆)(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)(O)]⁺ [(*S,S*)-**19**] et (*R*_{Ru3O},*S*_C)-[H₃Ru₃{C₆H₅(CH(NHCO₂Et)CH₂OH)}(C₆Me₆)(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)(O)]⁺ [(*R,S*)-**19**], contenant une architecture Ru₃O chirale et un stéréocentre porté par le ligand (*R*)-C₆H₅(CH(NHCO₂Et)CH₂OH).¹⁵⁵

silice, CH_2Cl_2 /acétone comme éluant) que par cristallisation fractionnée des sels de tétrafluoroborate.¹⁵⁵

8 Séparation et caractérisation complète d'un mélange de diastéréoisomères optiquement actifs

8.1 Synthèse du complexe dimérique chloro-ponté précurseur

Ayant montré d'une part que la présence d'un groupement *NH* et d'une fonction ester était bénéfique pour la séparation chromatographique des deux fractions de l'agrégat **14** et que, d'autre part, un groupement méthylène en position *alpha* de l'atome de carbone asymétrique dans la chaîne chirale évitait la racémisation, nous avons décidé d'estérifier la fonction alcool de l'arène **16** avant l'étape de coordination. Ainsi, **16** réagit avec l'acide *iso*-butyrique à température ambiante en présence de réactifs de couplage pour donner l'ester chiral attendu (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)$ (**20**) avec un très bon rendement (Schéma 33).¹⁵⁵

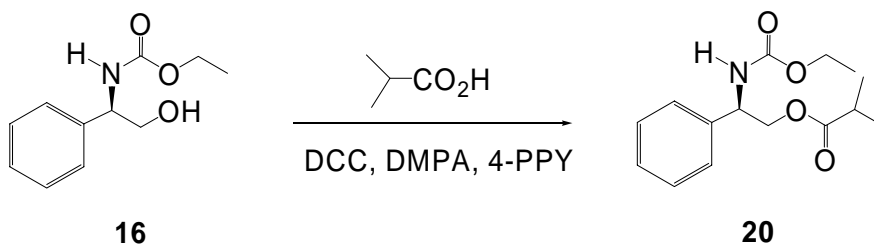
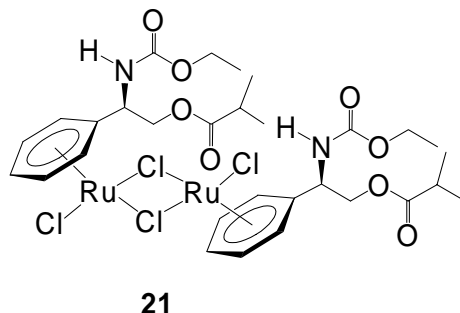


Schéma 33. Synthèse du ligand chiral (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)$ (**20**), contenant un groupement *NH* ainsi qu'une fonction ester en position β

Le nouveau ligand (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)$ (**20**) a été utilisé pour préparer le nouveau dimère énantiopure (*S,S*)- $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}]_2$ (**21**), une fois de plus par réaction de déplacement du naphthalène dans le complexe $[Ru(cod)(C_{10}H_8)]$, suivie par une addition de HCl. De nouveau, le changement de configuration de (*R*) à (*S*) est seulement dû au changement de priorité dans les règles

de dénomination de Cahn-Ingold-Prelog. Comme attendu, les spectres RMN 1H et ^{13}C du complexe **21** dans CD_2Cl_2 ne montrent qu'une seule série de signaux.¹⁵⁵



8.2 Mise en évidence de la non-racémisation de la chaîne chirale

Le complexe **21** est utilisé en tant que brique de construction pour préparer des agrégats trinucéaires arène-ruthénium. Une fois encore, dans le but de s'assurer que l'atome de carbone asymétrique ne se racémise pas au cours de la réaction avec les complexes dinucléaires trihydrure du type $[H_3Ru_2(\text{arène})_2]^+$, nous avons préparé dans un premier temps l'agrégat cationique trinucéaire (*S*)- $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(O)]^+$ (**22**), contenant une architecture Ru_3O achirale avec un atome de carbone asymétrique sur la chaîne latérale portée par l'un des ligands arène. Le complexe **21**, dissout dans l'eau, donne naissance *in situ* au complexe mononucléaire triaqua (*S*)- $[Ru\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(H_2O)_3]^{2+}$, lequel réagit avec le complexe trihydrure dinucléaire symétrique $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2]^+$ pour donner le cation **22** attendu, isolé sous sa forme de sel d'hexafluorophosphate. Des monocristaux de $[22][PF_6]$ analysables par radiocristallographie ont été facilement obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du sel dans le dichlorométhane. L'analyse aux rayons X de monocristaux de $[22][PF_6]$ montre que, comme attendu, seul l'énantiomère (*S*) est présent au sein du cristal (Figure 64).¹⁵⁵

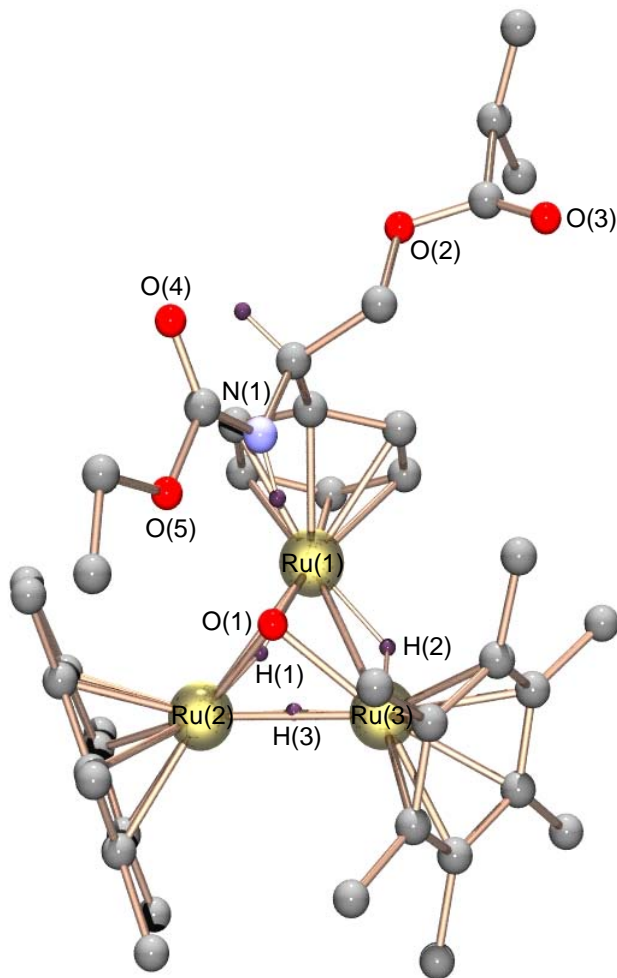


Figure 64. Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (*S*)- $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(O)]^+$ (22). Les atomes d'hydrogène (à l'exception des trois ligands hydrure, du proton du groupement NH et du proton porté par l'atome de carbone asymétrique) ainsi que le contre-ion ont été omis par soucis de clarté.

Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons caractérisant le squelette tétraédrique Ru_3O est regroupée dans le Tableau 10.

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaisons (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2.769	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.0
Ru(2)-Ru(3)	2.790	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.1
Ru(1)-Ru(3)	2.735	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.9
Ru(1)-O(1)	2.021	Ru(2)-O(1)-Ru(1)	86.7
Ru(2)-O(1)	2.0120	Ru(3)-O(1)-Ru(1)	85.8
Ru(3)-O(1)	1.9965	Ru(3)-O(1)-Ru(2)	88.2

Tableau 10. Sélection de longueurs (Å) et d'angles (°) de liaisons pour **22** (squelette Ru_3O).

Etant donné que le monocristal de **[22][PF₆]** sélectionné pour l'analyse aux rayons X contient seulement l'énantiomère (*S*), nous avons enregistré les spectres CD de la poudre de **[22][PF₆]** et du cristal mesuré par rayons X (pour comparaison) (Figure 65), dans le but de s'assurer que la totalité du produit obtenu est énantiopure, et pas seulement le cristal. En effet, il n'est pas complètement exclu que seul l'énantiomère (*S*) cristallise à partir d'un mélange racémique.

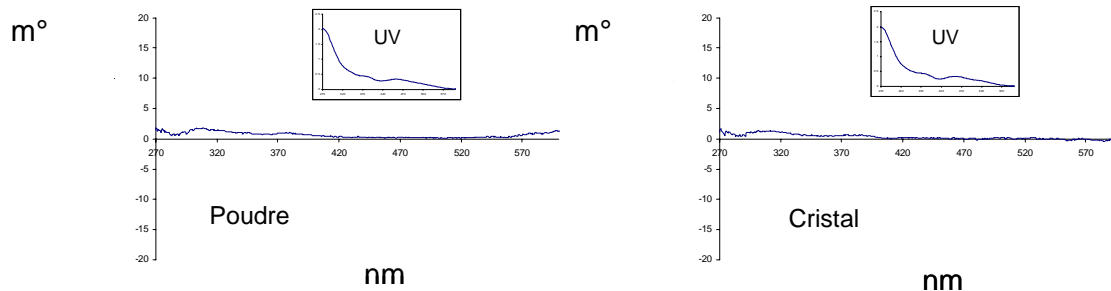


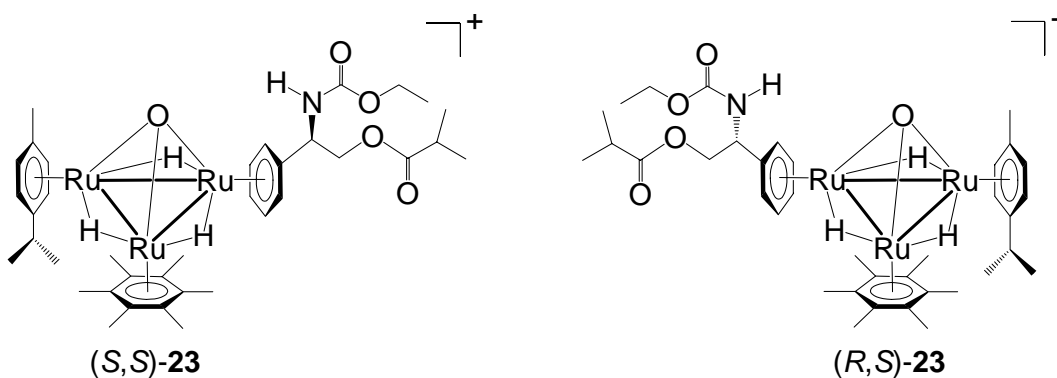
Figure 65. Spectres CD (MeOH) de **[22][PF₆]** (poudre) et du monocristal de **[22][PF₆]** utilisé pour l'analyse aux rayons X. Les deux spectres montrent les mêmes bandes d'absorption avec la même faiblesse d'intensité. Les spectres UV correspondants sont donnés en encadrés.

De manière surprenante, les deux spectres montrent des bandes d'absorption de très faible intensité. Cependant, à concentration égale, la poudre de **[22][PF₆]** montre le même spectre que le cristal de **[22][PF₆]** préalablement montré comme étant énantiopur

par radiocristallographie. On peut donc en conclure que la totalité de l'agrégat **[22]** $[PF_6]$ obtenue est énantio pure, malgré une faible réponse en spectroscopie CD.¹⁵⁵

8.3 Synthèse, séparation chromatographique et caractérisation des diastéréoisomères

Ayant ainsi confirmé que l'atome de carbone asymétrique de **22** ne se racémise pas au cours de la réaction avec le complexe $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2]^+$, le dimère chirale (*S,S*)- $[RuCl_2\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}]_2$ (**21**) est alors mis en réaction avec le complexe dinucléaire dissymétrique $[H_3Ru_2(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)]^+$ (**10**), dans le but de synthétiser les agrégats diastéréoisomériques $(S_{Ru_3O}, S_C)\text{-}[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [*(S,S)*-**23**] et $(R_{Ru_3O}, S_C)\text{-}[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [*(R,S)*-**23**], présentant chacun une architecture Ru_3O chirale ainsi qu'un atome de carbone asymétrique au sein du ligand (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)$.¹⁵⁵



Enfin, il nous a été possible de séparer le cation **23** en ses deux diastéréoisomères (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** par chromatographie préparative sur couche mince de silice, en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /acétone comme éluant. Les deux fractions diastéréoisomériquement pures montrent le même spectre de masse ESI-MS avec un pic moléculaire centré à $m/z = 899$ (Figures 66 et 67). Les spectres RMN 1H des deux fractions montrent la même multiplicité, les déplacements chimiques étant légèrement différents (Figure 68).¹⁵⁵

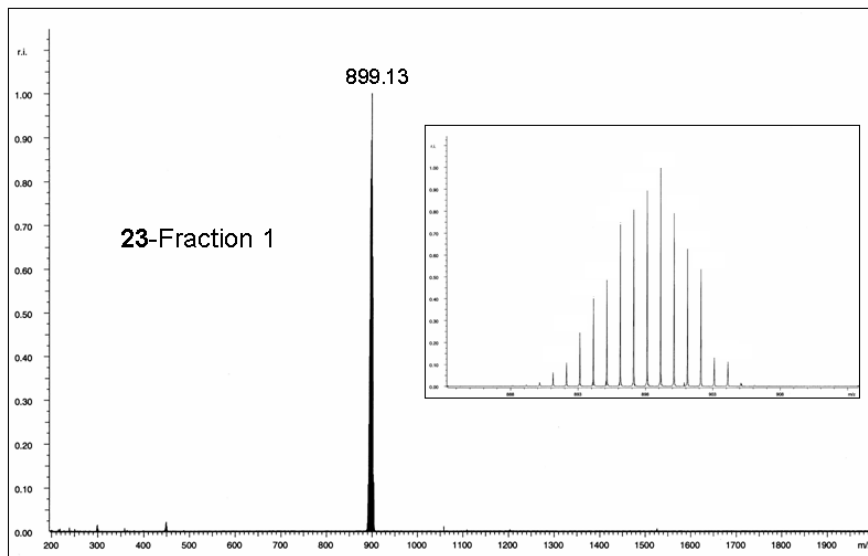


Figure 66. Spectre de Masse (ESI-MS, acétone) de la première des deux fractions isolées après réaction du complexe **10** avec le dimère chiral **21** et séparées par chromatographie préparative sur couche mince de silice

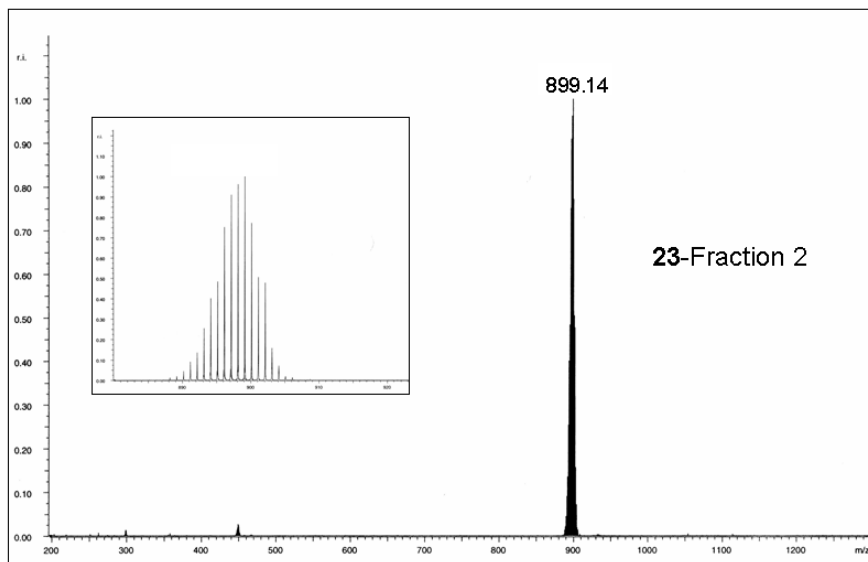


Figure 67. Spectre de Masse (ESI-MS, acétone) de la seconde des deux fractions isolées après réaction du complexe **10** avec le dimère chiral **21** et séparées par chromatographie préparative sur couche mince de silice

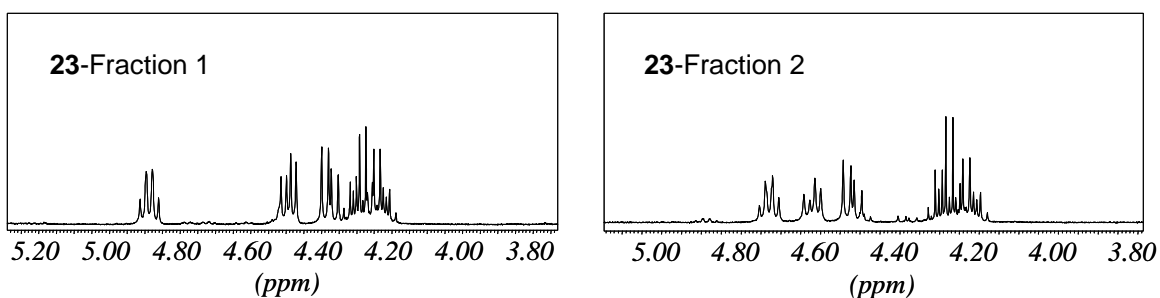


Figure 68. Agrandissement des spectres RMN 1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 20 °C) de la première fraction (à gauche) et de la seconde fraction (à droite) isolées après réaction du complexe **10** avec le dimère chiral **21** et séparées par chromatographie préparative sur couche mince de silice. Ces spectres montrent la diastéréopureté de la première fraction [(*S,S*)-**23** ou (*R,S*)-**23**], alors que la seconde fraction [(*R,S*)-**23** ou (*S,S*)-**23**] contient une très faible quantité (pas plus de 5%) de la Fraction 1.

Aucun des sels de tétrafluoroborate et d'hexafluorophosphate de (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** n'ayant donné naissance à des cristaux mesurables par radiocristallographie, la configuration absolue de chaque diastéréoisomère ne peut pas être déterminée. Cela signifie que, bien que nous ayons clairement séparé les deux diastéréoisomères de l'agrégat **23** en deux fractions, nous ne savons pas quelle fraction contient le diastéréoisomère (*S,S*)-**23** et laquelle contient le diastéréoisomère (*R,S*)-**23**.

Ayant montré que l'atome de carbone asymétrique de la chaîne chirale ne se racémise pas au cours de la synthèse de l'agrégat **22**, par analogie, il peut être supposé que la racémisation ne se produit pas durant la synthèse de l'agrégat **23**. Dans le but de s'assurer que chaque diastéréoisomère (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** est, comme attendu, optiquement actif, nous avons enregistré les spectres CD de chaque fraction isolée (Figure 69).¹⁵⁵

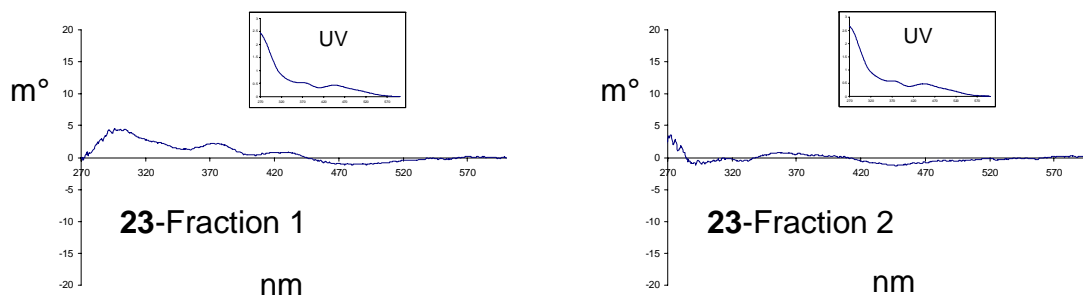


Figure 69. Spectres CD (MeOH) de la première fraction [(*S,S*)-**23** ou (*R,S*)-**23**] et de la seconde fraction [(*R,S*)-**23** ou (*S,S*)-**23**], isolées par réaction du complexe **10** avec le dimère chiral **21** et purifiées par chromatographie préparative sur couche mince de silice. Les spectres UV correspondants sont donnés en encadrés.

Chaque spectre montre plusieurs bandes d'absorption, suggérant que chaque diastéréoisomère est en effet optiquement actif. Cependant, la faiblesse de l'intensité des bandes nous a poussés à analyser en plus chaque fraction par dichroïsme circulaire vibrationnelle (VCD), une méthode d'analyse analogue à la spectroscopie CD mais basée sur la déviation optique d'un rayonnement infra-rouge polarisé par les molécules optiquement actives.¹⁸⁸ Les spectres VCD des deux diastéréoisomères (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** ont alors été enregistrés entre 1800 et 1200 cm^{-1} , les spectres résultants sont représentés Figure 70.¹⁵⁵

Sur les spectres VCD, chaque fraction montre des signaux significatifs. Les bandes prédominantes, situées autour de 1700 cm^{-1} (une bande négative et une bande positive), sont associées aux vibrations C=O (élongation). Les spectres VCD des deux diastéréoisomères sont presque identiques, contrairement aux spectres CD. Cette observation indique que les enregistrements VCD sont principalement sensibles envers la chaîne chirale, qui possède la même configuration absolue au sein des deux diastéréoisomères. Cette étude confirme le fait que la configuration absolue de la chaîne chirale est retenue durant la synthèse de (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**.¹⁵⁵

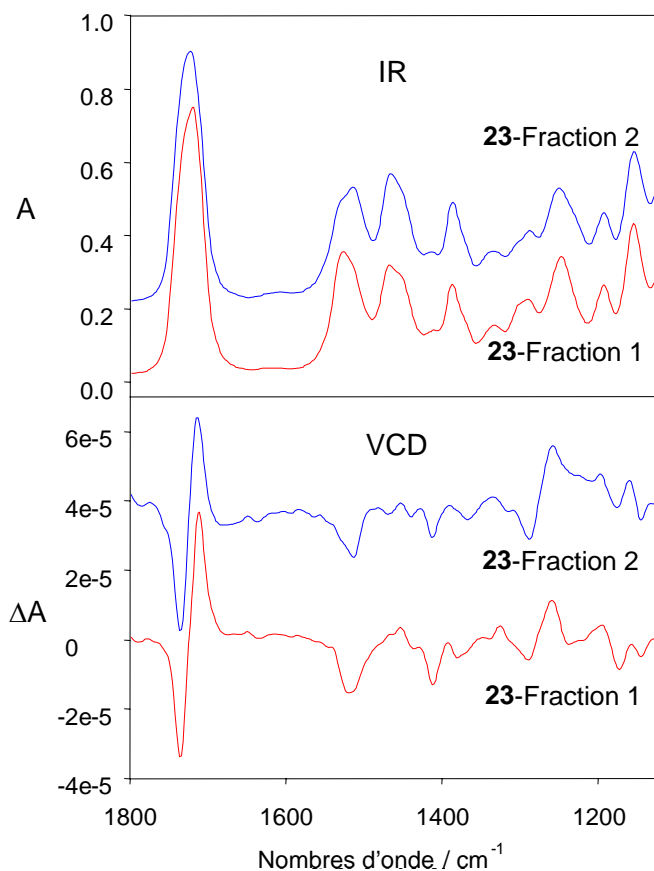


Figure 70. Spectres VCD (CD_2Cl_2) de la première fraction [(*S,S*)-**23** ou (*R,S*)-**23**] et de la seconde fraction [(*R,S*)-**23** ou (*S,S*)-**23**] isolées après réaction du complexe **10** avec le dimère chiral **21** et séparées par chromatographie préparative sur couche mince de silice. Les spectres IR correspondants sont également donnés dans le cadre supérieur.

Ayant montré sans équivoque par spectroscopie CD et VCD que les deux diastéréoisomères (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** sont réellement optiquement actifs, nous avons décidé de déterminer la pureté énantiomérique de chaque fraction par spectroscopie RMN en utilisant un réactif de *shift* chiral à base de lanthanide.^{189, 190} En effet, la spectroscopie RMN en présence d'un réactif de *shift* chiral représente une technique particulièrement bien adaptée pour la détermination de la pureté énantiomérique des molécules chirales.¹⁹¹ Les réactifs de *shift* chiraux à base de lanthanide, tels que des dérivés de l'euprium, utilisés depuis des années 1970, peuvent former des complexes d'addition avec une large

variété de composés *via* des interactions avec les sites électro-donneurs des substrats. Barton et Nowick furent les premiers à publier l'utilisation d'un réactif de *shift* chiral à base d'euporium pour la détermination de la pureté énantiomérique des complexes cationiques de ruthénium (II) Λ -[Ru(phen) $_3$] $^{2+}$ et Δ -[Ru(phen) $_3$] $^{2+}$ (phen = *ortho*-phénanthroline).¹⁹²

Nous avons décidé de déterminer la pureté énantiomérique des deux fractions (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** par spectroscopie RMN 1H en présence du complexe chiral tris[3-(heptafluoropropylhydroxyméthyle)-(+)-camphorate] d'euporium ([Eu(hfc) $_3$]). En présence de ce réactif de *shift* chiral, le cation (*S,S*)-**23** devrait former seulement le complexe (S_{Ru_3O}, S_C)-(+)[Eu(hfc) $_3$] et le cation (*R,S*)-**23** seulement le complexe (R_{Ru_3O}, S_C)-(+)[Eu(hfc) $_3$], à condition que chaque fraction soit énantiomériquement pure. Par conséquent, dans ce cas, les spectres RMN 1H de (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** en présence de [Eu(hfc) $_3$] devraient donner naissance à une seule série de signaux avec un déplacement des signaux originels. Cependant, il est important de noter que, pour ce type d'expérience, le fait d'observer une seule série de signaux sur le spectre RMN n'est pas une preuve irréfutable de l'énantiopureté du composé chiral : cette observation peut être due au fait que le réactif de *shift* chiral n'est pas capable de se lier à aucun des groupes fonctionnels présents au sein de l'échantillon chiral. Par conséquent, dans le but de s'assurer que le complexe [Eu(hfc) $_3$] interagit adéquatement avec (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**, nous avons tout d'abord décidé de tester le comportement d'un agrégat analogue préalablement montré comme étant racémique, avec le même sel d'euporium. Ainsi, une première expérience RMN en présence de [Eu(hfc) $_3$] a été effectuée en choisissant comme substrat à analyser le cation racémique $[H_3Ru_3(C_6Me_6)_2\{C_6H_5-(CH(NHCOMe)CO_2Et)\}(O)]^+$ (**15**). Comme attendu, l'addition du sel d'euporium à un échantillon RMN contenant [**15**][BF $_4$] provoque un dédoublement de tous les signaux en deux séries selon une proportion 1 : 1. Une série de spectres RMN 1H de [**15**][BF $_4$] en présence de [Eu(hfc) $_3$] a été enregistrée dans CD $_2$ Cl $_2$, la proportion molaire du complexe d'euporium par rapport au substrat augmentant de 0.1 à 1.2, un résultat caractéristique est montré Figure 71.¹⁵⁵

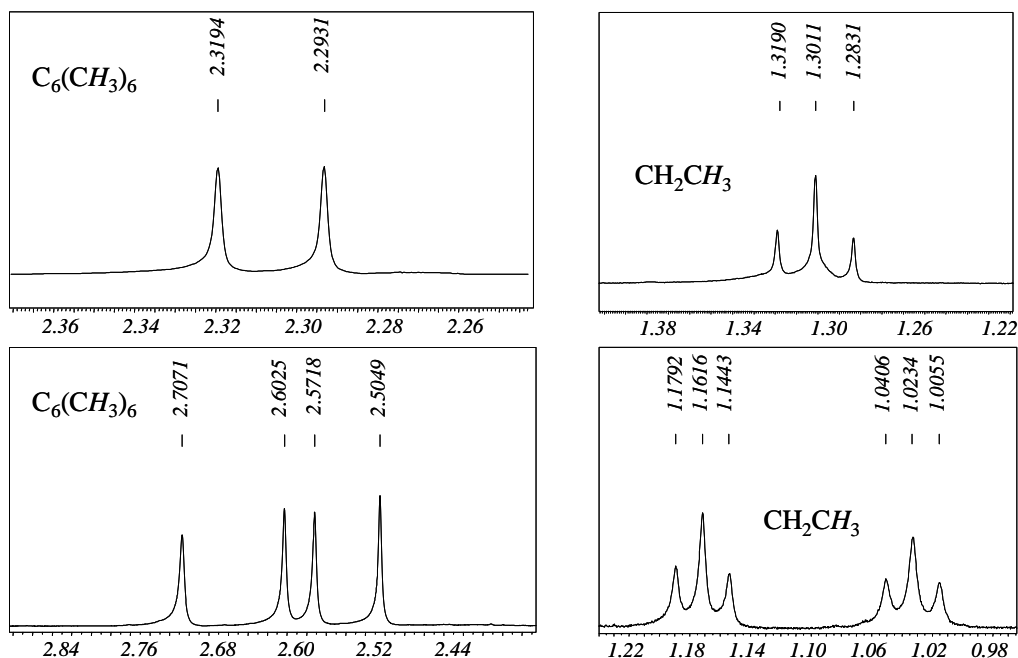


Figure 71. Agrandissements sélectionnés du spectre RMN 1H du mélange racémique de **15** sans $[Eu(hfc)_3]$ (au dessus) et du spectre RMN 1H du même mélange en présence de 0.5 équivalent de complexe d'euporium (en dessous). Comme attendu, après addition du réactif de shift chiral, tous les signaux sont déplacés et dédoublés, montrant la présence de chaque énantiomère (*S*)-**15** et (*R*)-**15** en proportions égales, ceci étant dû au fait que le cation **15** soit racémique.

D'après cette dernière expérience, nous pouvons conclure que le complexe $[Eu(hfc)_3]$ interagit correctement avec le cation **15** et il peut être supposé que les mêmes interactions prennent place avec les agrégats (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**. Ainsi, une étude RMN similaire a été conduite dans le but de déterminer leur pureté énantiomérique, ayant déjà montré leur diastéréopureté. La Figure 72 montre le résultat de cette étude obtenu dans la région des signaux correspondant aux ligands hexaméthylbenzène. D'après cette expérience, nous pouvons conclure que les deux diastéréoisomères (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** sont énantiomériquement purs.¹⁵⁵

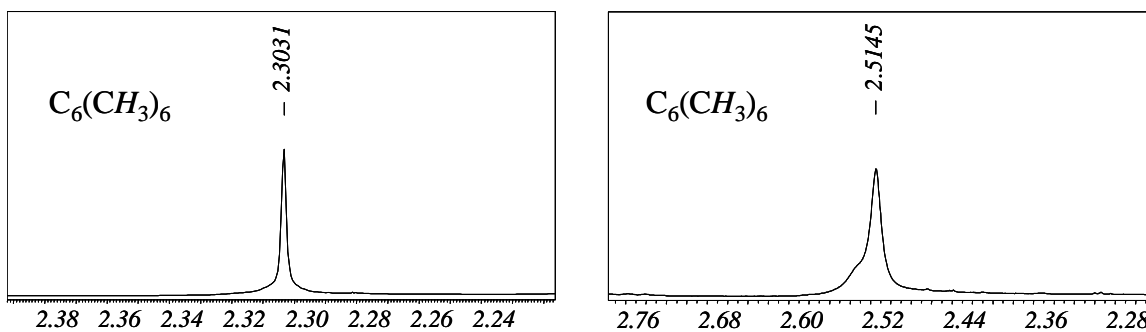


Figure 72. Agrandissement sélectionné du spectre RMN 1H de la première fraction [(*S,S*)-**23** ou (*R,S*)-**23**] sans $[Eu(hfc)_3]$ (à gauche) et du spectre RMN 1H du même échantillon en présence de 0.5 équivalent de $[Eu(hfc)_3]$ (à droite). Après addition du complexe d'euprium, le signal est déplacé, élargi, mais pas dupliqué, montrant l'énantiopureté de la première fraction. Un résultat similaire a été obtenu avec la seconde fraction dans les mêmes conditions.

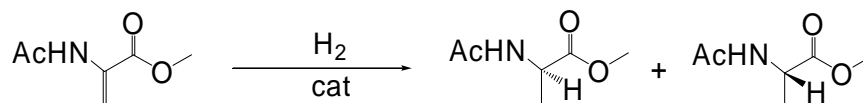
D'après la spectroscopie CD et VCD d'une part et d'après les expériences RMN en présence d'un réactif de *shift* chiral d'autre part, nous sommes en mesure de conclure sans équivoque que les deux agrégats cationiques (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**, contenant une architecture Ru_3O chirale plus un substituant chiral sur l'un des ligands arène, ont été isolés en tant que diastéréoisomères optiquement actifs énantiopures. En d'autres termes, nous avons été capables de résoudre le mélange racémique de deux poches hydrophobes chirales induites par les trois ligands arène différents au sein du type d'agrégat $[H_3Ru_3(C_6H_5R)(C_6Me_6)(p\text{-}Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ en diastéréoisomères énantiomériquement purs.¹⁵⁵

Le but ultime serait maintenant de réussir à cliver l'auxiliaire chiral au sein de la chaîne latérale de manière à l'éliminer, dans le but d'obtenir les deux énantiomères purs Ru_3O , le seul centre de chiralité étant alors induit par le tétraèdre. Malheureusement, le bras chiral contenant l'atome de carbone asymétrique n'a pas pu être éliminé, ni par réaction d'hydrogénolyse de la position *N*-benzylique sous pression de H_2 en présence de Pd/C (50 bar de H_2 , 10% en masse de Pd/C, 110 °C dans l'éthanol), ni par réaction d'échange de ligand (140 °C dans le 2-phényléthanol).

Cependant, les diastéréoisomères énantiomériquement purs peuvent tout de même être utilisés pour tester le concept de catalyse par agrégat intact par le biais d'une réaction d'hydrogénation d'un substrat prochiral. Si l'agrégat Ru₃O est l'espèce catalytiquement active, la conversion catalytique prenant place à l'intérieur de la poche hydrophobe asymétrique, nous pouvons nous attendre à un excès énantiomérique au sein des produits de la catalyse. Cependant, un tel résultat ne serait pas sans équivoque, dans le sens où la poche hydrophobe chirale n'est pas le seul centre de chiralité en raison de la présence de la chaîne latérale chirale au sein des agrégats (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**. D'autre part, si aucun excès énantiomérique n'est observé au sein des produits de la catalyse, en dépit de la chiralité de la poche hydrophobe de (*S,S*)-**23** et de (*R,S*)-**23**, aucune conclusion définitive ne peut être tirée, bien que la catalyse supramoléculaire par agrégat métallique semble alors improbable.

9 Activité catalytique asymétrique des diastéréoisomères à cœur Ru₃O énantiopures

Nous avons décidé d'utiliser le 2-acétamidoacrylate de méthyle, une oléfine prochirale classique utilisée pour tester les catalyseurs d'hydrogénation chiraux, en tant que substrat pour tester l'énantiosélectivité de (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**.



En solution aqueuse, les deux agrégats cationiques (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** montrent une très faible activité catalytique pour l'hydrogénation du 2-acétamidoacrylate de méthyle sous 50 bar d'hydrogène à température ambiante (TON = 40 pour la première fraction et 45 pour la deuxième fraction), comparée à d'autres catalyseurs utilisés pour la même réaction catalytique.^{96, 193} De plus, aucun excès énantiomérique n'a été observé (ee < 0.2 %), suggérant que (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** n'agissent pas en tant que véritables espèces catalytiques, mais seulement en tant que précurseurs de nanoparticules métalliques, en

accord avec les études cinétiques et les expériences d'empoisonnement décrites auparavant dans le cas de l'hydrogénation du benzène en cyclohexane (Chapitre V).¹³⁹ Cependant, il est important de rappeler qu'en catalyse asymétrique organométallique, la présence d'un catalyseur moléculaire organométallique optiquement actif n'induit pas toujours d'excès énantiomérique.

10 Conclusion

Cette étude décrit pour la toute première fois la synthèse et la caractérisation d'agrégats tétraédriques *homométalliques* intrinsèquement chiraux. Après avoir introduit plusieurs types de ligands arène chiraux au sein de complexes du type $[H_3Ru_3(C_6H_5R)(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$, nous avons réussi à séparer chromatographiquement les deux diastéréoisomères énantiomériquement purs $(S_{Ru_3O}, S_C)-[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(*S,S*)-**23**] et $(R_{Ru_3O}, S_C)-[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(*R,S*)-**23**], présentant chacun une architecture Ru_3O chirale ainsi qu'un atome de carbone asymétrique au sein du ligand (*R*)- $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)$. Ces deux agrégats ont été pleinement caractérisés et nous avons réussi à prouver sans équivoque la pureté optique de chaque diastéréoisomère (CD, VCD, RMN 1H en présence d'un réactif de *shift* chiral).¹⁵⁵ Malheureusement, faute de monocristaux analysables par radiocristallographie, nous n'avons pas pu déterminer les configurations absolues de chaque diastéréoisomère extrait de chaque fraction ; de plus, il aurait été élégant de pouvoir éliminer le copule chiral (atome de carbone asymétrique) et d'obtenir ainsi deux énantiomères Ru_3O optiquement purs (chiralité intrinsèque uniquement).

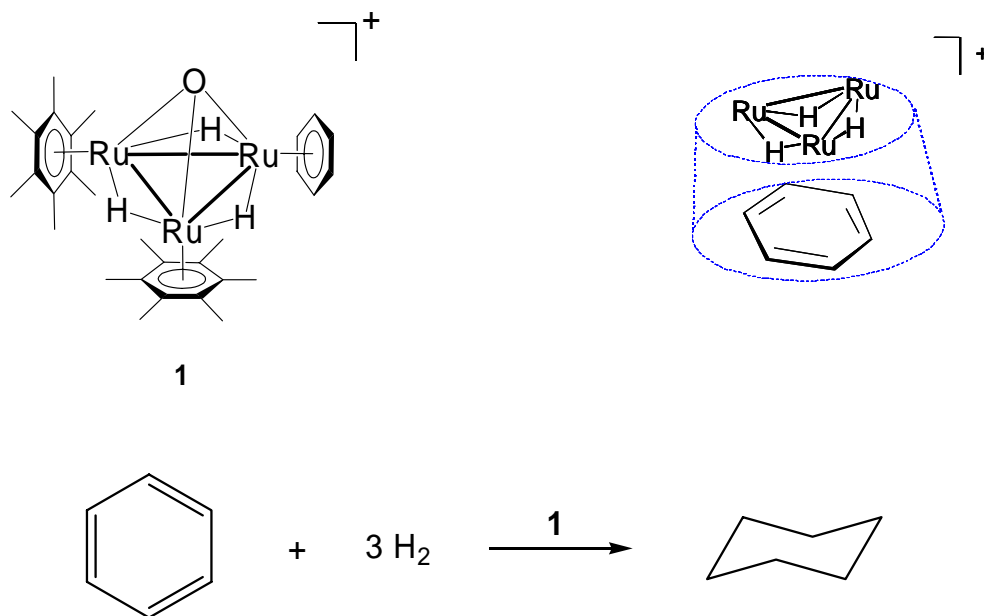
L'étude de l'hydrogénation catalytique asymétrique en solution aqueuse du 2-acétamidoacrylate de méthyle en présence de (*S,S*)-**23** d'une part et de (*R,S*)-**23** d'autre part, n'a conduit à aucun excès énantiomérique pour les produits de la catalyse.¹⁵⁵ Ce résultat suggère que l'agrégat trinuécléaire intact ne représente pas l'espèce catalytique, en dépit de la poche asymétrique capable d'accueillir de petites molécules organiques. Ces résultats corroborent les études cinétiques, d'empoisonnement catalytique et de réaction

d'échange H/D (Chapitre V), qui ont révélé que l'agrégat $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) n'agissait pas en tant qu'espèce moléculaire catalytiquement active pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane (formation de nanoparticules).¹³⁹

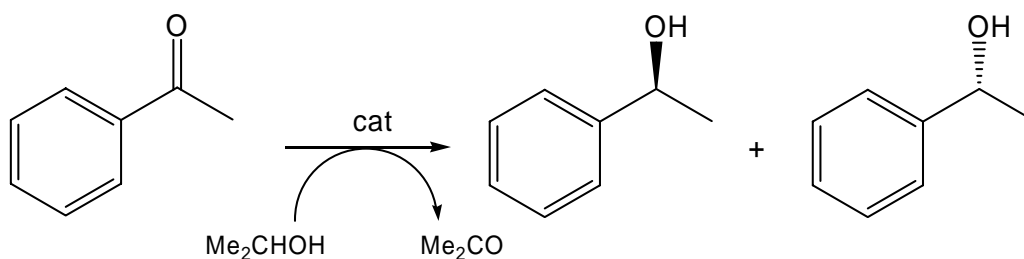
CHAPITRE VII

Conclusion générale et perspectives

Il est primordial de pouvoir discerner un phénomène catalytique moléculaire homogène (manifesté par complexes organométalliques) d'un phénomène catalytique métallique hétérogène (manifesté par nanoparticules). Cela permet de mieux comprendre les systèmes catalytiques, leurs modes d'action et d'en améliorer les performances ou la sélectivité. Or, cette distinction est loin d'être triviale. Dans la présente thèse, après différentes démarches différentes mais complémentaires, nous avons réussi à prouver que les agrégats trinucéaires arène-ruthénium à cœur Ru_3O n'agissaient pas en tant que catalyseurs moléculaires intacts pour les réactions d'hydrogénation catalytique : sous pression réductrice d'hydrogène, ces agrégats se décomposent partiellement (environ 5%) pour donner des nanoagrégats « solubles » hautement actifs. Ainsi, le concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique à cœur Ru_3O , préalablement postulé par Süss-Fink *et al.*^{98,99} peut être définitivement écarté.



Cependant, ces résultats ne doivent pas être généralisés : il n'est pas exclu que les agrégats à cœur Ru_3O puissent agir en tant que catalyseurs moléculaires homogènes intacts pour d'autres réactions catalytiques, comme les réactions de transfert d'hydrogène, ne nécessitant pas d'atmosphère réductrice d'hydrogène. Des tests préliminaires ont montré que l'agrégat achiral $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) était actif pour le transfert d'hydrogène sur l'acétophénone dans l'isopropanol (60 °C, rapport catalyseur/substrat 1 : 100). Cette voie mérite d'être explorée, notamment en utilisant les agrégats chiraux présentés au cours du dernier chapitre, dans le cadre de réactions de transfert d'hydrogène asymétriques.



Les nanoagrégats, systèmes discrets et bien définis, sont capables d'hydrogéner des substrats très difficilement réductibles, comme les substrats aromatiques. Leur utilisation pour la catalyse semble alors très prometteuse. De plus, ils possèdent l'avantage de pouvoir être étudiés par spectroscopie et par méthodes cinétiques, favorisant leur compréhension. Ces nanoparticules peuvent être considérées comme les analogues « solubles » des catalyseurs hétérogènes commerciaux. Ainsi, il serait intéressant de former des nanoparticules à partir des agrégats à cœur Ru_3O de manière contrôlée, l'obtention de nanoparticules de ruthénium chirales pourrait alors ouvrir une nouvelle voie de recherche.

CHAPITRE VIII

Partie expérimentale

1 Remarques générales

1.1 Appareillage

Toutes les synthèses, sauf indication contraire, ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon selon les techniques de Schlenk standard. La silice utilisée pour la chromatographie sur colonne (63-200, 60 Å) provient de la société *Chemie Brunschwig AG* et la silice G utilisée pour la chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice¹⁹⁴ provient de la société *Macherey-Nagel GmbH*. Toutes les chromatographies ont été effectuées à l'air à pression et température ambiantes. Pour la chromatographie préparative sur couche mince de silice, nous avons utilisé des plaques de verre (20 x 20 cm), recouvertes de silice et chauffées pendant 12 heures à 130 °C avant utilisation.¹⁹⁵ Le produit brut en solution est déposé en bas des plaques puis celles-ci sont déposées dans une cuve à élution en verre contenant au maximum 150 mL d'éluant. Après élution complète, les différentes fractions sont extraites du support et le produit désiré est extrait de la silice en utilisant un solvant polaire approprié.

1.2 Solvants et gaz

Les solvants utilisés pour les synthèses ont été séchés conformément aux méthodes de la littérature¹⁹⁶ puis distillés sous atmosphère de N₂. Les solvants utilisés pour la chromatographie ont été simplement distillés. L'eau bi-distillée, utilisée comme solvant, a été saturée en argon par bullage avant son utilisation. Les gaz, fournis par la société *Carbagas* (sauf indication contraire), ont été utilisés directement à partir des cylindres sans aucune purification préalable.

1.3 Produits de départ

Les complexes $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$,⁴ $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$,^{2, 3} $[\text{RuCl}_2(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)]_2$,⁴ $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ ¹⁸¹ et $(S,S)\text{-}[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}]_2$ ¹⁸⁵ ont été préparés conformément aux méthodes décrites dans la littérature. Le complexe $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ a été synthétisé selon la méthode de Jahncke *et al.*¹⁰² puis purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ comme éluant (10/1 dans le cas de son sel de tétrafluoroborate et 10/0.5 dans le cas de son sel d'hexafluorophosphate), le sel attendu étant isolé de la première fraction (verte). Il est important de noter que les sels de tétrafluoroborate et d'hexafluorophosphate ont été obtenus de la solution aqueuse par précipitation par addition d'un excès de NaBF_4 ou de KPF_6 . Les cyclohexadiènes dihydro-2-phényléthanol, dihydro-3-phénylpropanol et 2,3,4,7-tétrahydro-1*H*-indène-2-ol ont été synthétisés à partir des précurseurs aromatiques par réduction de Birch dans l'ammoniac liquide en présence de sodium métallique.¹⁰⁷ Bien que le ligand arène $(R)\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OH})$ (**16**) soit décrit dans la littérature,¹⁸⁶ la méthode de synthèse employée ici a été différente. Tous les autres produits de départ sont commerciaux (*Johnson-Matthey*, *Fluka*, *Aldrich*, *Acros* et *Lancaster*) et ont été utilisés sans purification préalable.

1.4 Analyses physico-chimiques

1.4.1 Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Varian Gemini 200 BB ou d'un spectromètre Bruker AMX-400 et exploités avec WIN-NMR. Les solvants deutérés ont été fournis par la société *Cambridge Isotope Laboratories, Inc.* Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et les constantes de couplage J sont données en Hz (br = *broad*, s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, hept = heptuplet, m = multiplet). Les spectres ont été calibrés sur le signal du solvant non deutéré résiduel.

1.4.2 Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR en mode transmission, les fréquences d'absorption sont données en cm^{-1} . Une presse de modèle standard a été utilisée pour préparer les pastilles de KBr.

1.4.3 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Pharmaceutique de l'Université de Genève (Suisse) ou au Mikroelementaranalytisches Laboratorium, ETH Zürich (Suisse).

1.4.4 Spectrométrie de Masse

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'Université de Fribourg (Suisse) par l'équipe du Prof. Titus Jenny.

1.4.5 Spectroscopie UV/visible

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

1.4.6 Dichroïsme Circulaire

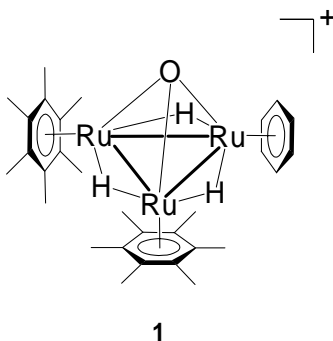
Les spectres CD ont été enregistrés sur un spectropolarimètre JASCO J-710 en solution dans le méthanol (*band width* 2nm, *step resolution* 0.5 nm, *response time* 4s, trois accumulations) dans des cellules de précision en Quartz (10 mm) et exploités avec Excel.

1.4.7 Dichroïsme Circulaire Vibrational

Les spectres VCD ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker PMA 50 couplé à un spectromètre infra-rouge Tensor 27 FT-IR. Les échantillons sont mesurés en solution dans CD_2Cl_2 (6 mg/300 μL) dans une cellule de CaF_2 équipée d'un espaceur en téflon (0.1 mm). Les spectres ont été exploités avec Excel.

2 Synthèses

2.1 Synthèse de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (1)



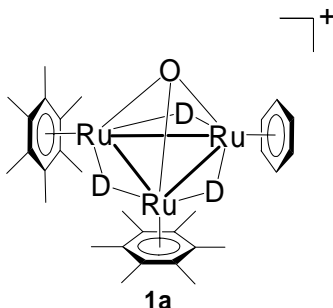
Dans un tube de Schlenk en verre brun, 300 mg (0.449 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ sont mélangés à une solution de 282 mg (0.904 mmol) de Ag_2SO_4 dans 30 mL d'eau. La suspension est agitée à température ambiante jusqu'à ce que le solide orange soit complètement dissout, pour donner une solution jaune de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (environ une heure). Le précipité blanc de AgCl formé est éliminé de la solution aqueuse par filtration sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim). La solution jaune et limpide résultante est refroidie dans un bain de glace pendant 30 minutes. Dans un tube de Schlenk de 50 mL, 75 mg (1.974 mmol) de NaBH_4 sont dissous dans 15 mL d'eau à température ambiante. Après 5 minutes sous agitation, la solution de NaBH_4 est transférée très lentement *via* une canule de transfert métallique dans la solution refroidie de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$. La couleur de la solution tourne très rapidement vers le noir, dû à la formation de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$. La solution résultante est immédiatement filtrée sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim) dans le but d'éliminer les particules noires insolubles. A la solution noire contenant $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ est ajouté

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ (210 mg, 0.420 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à ce que le solide orange soit complètement dissout. Ensuite, la solution est transférée sous argon dans un tube de Schlenk à pression de 300 mL et agitée sous pression d'argon (environ 2 bar) à 60 °C pendant 3 jours.

Pendant ce temps, la couleur de la solution change de noir à rouge. Après refroidissement à température ambiante, la solution rouge contenant **1** est filtrée sur pulpe de filtration. Ensuite, un large excès de NaBF_4 est ajouté au filtrat : $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]$ précipite. Après une heure sous agitation à température ambiante, le précipité rouge est centrifugé à l'air (1500 t/min, 10 minutes) et la solution aqueuse est éliminée du tube de centrifugation à l'aide d'une pipette pasteur. Le solide rouge est dissout dans CH_2Cl_2 et la solution est filtrée sur pulpe de filtration dans le but d'éliminer l'excès de NaBF_4 . Ensuite, la solution est concentrée à 15 mL *in vacuo*. La solution résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /actéone (2/1) comme éluant. $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]$ pur est extrait à l'acétone de la bande rouge très majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne 185 mg (51%) de $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]$ sous la forme d'une poudre rouge. Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{B}_1\text{F}_4\text{O}_1\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 43.43 (43.39) ; H, 5.71 (5.69).

Données spectroscopiques pour 1 : RMN ^1H (400 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 5.70 (s, 6H, C_6H_6), 2.31 [s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], -19.08 (d, 2H, $^2J = 3.84$ Hz, Ru-H), -19.93 (t, 1H, $^2J = 3.84$ Hz, Ru-H). ^{13}C { ^1H } (50 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 95.06 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 71.45 (C_6H_6), 17.48 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$]. MS (ESI mode positif, acétone) : $m/z = 726$ [$\text{M} + 2\text{H}$] $^+$.

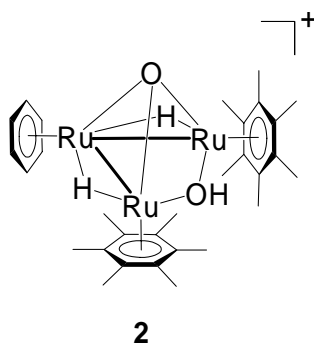
2.2 Synthèse de $[\text{D}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1a**)



Le dérivé deutéré **[1a][BF₄]** est préparé et purifié selon la même procédure que pour l'agrégat **1**, H₂O étant remplacée par D₂O et NaBH₄ par NaBD₄. Cependant, le rendement est beaucoup plus faible (moins de 20%).

Données spectroscopiques pour 1a : RMN ¹H (400 MHz, acétone-D₆, 20 °C) : δ 5.70 (s, 6H, C₆H₆), 2.31 [s, 36H, C₆(CH₃)₆]. ¹³C {¹H} (50 MHz, acétone-D₆, 20 °C) : δ 95.06 [C₆(CH₃)₆], 71.45 (C₆H₆), 17.48 [C₆(CH₃)₆]. MS (ESI mode positif, acétone) : *m/z* = 728 [M + H]⁺.

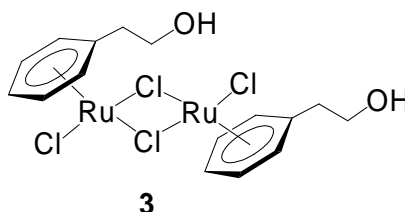
2.3 Synthèse de [H₂Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)(OH)]⁺ (**2**)



Dans un tube de Schlenk à pression, une solution rouge de 50 mg (0.062 mmol) de **[1][BF₄]** dans 80 mL d'eau est chauffée à 50 °C sous atmosphère d'air (environ 3 bar) pendant 3 jours. La solution jaune-orangé résultante est filtrée sur pulpe de filtration, puis l'eau est évaporée sous pression réduite. Le résidu est dissout dans 5 mL de CH₂Cl₂ puis assujetti à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (2/1) comme éluant. **[2][BF₄]** pur est extrait à l'acétone de la fraction orangée majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne 20 mg (39%) de **[2][BF₄]** sous la forme d'une poudre orangée. Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₃₀H₄₅B₁F₄O₂Ru₃ · H₂O : C, 42.86 (42.66) ; H, 5.70 (5.66).

Données spectroscopiques pour 2 : RMN ¹H (400 MHz, acétone-D₆, 20 °C) : δ 5.82 (s, 6H, C₆H₆), 2.15 [s, 36H, C₆(CH₃)₆], -13.67 (s, 2H, Ru-H). MS (ESI mode positif, acétone) : *m/z* = 742 [M + H]⁺.

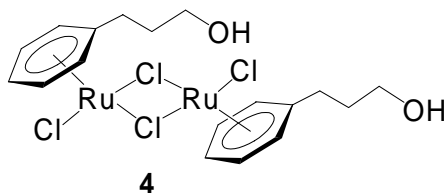
2.4 Synthèse de $[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}\}]_2$ (**3**)



A une solution de 840 mg (~ 3.2 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dans 70 mL d'éthanol, sont ajoutés 2 g (16.1 mmol) de dihydro-2-phényléthanol. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 12 heures. Ensuite, le précipité orange résultant est filtré à l'aide d'une canule de transfert équipée d'un filtre à l'une de ses extrémités, lavé à l'éther puis séché sous vide pour donner **3** (1.35 g, 72%) sous la forme d'une poudre orangée. Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Ru}_2$: C, 32.67 (32.27) ; H, 3.43 (3.41).

Données spectroscopiques pour 3 : RMN ^1H (200 MHz, $\text{dms}\text{-D}_6$, 20 °C) : δ 6,03-5.74 (m, 5H, C_6H_5), 4.78 (br, 1H, OH), 3.71 (t, 2H, $^3J = 5.86$ Hz, CH_2OH), 2.57 (t, 2H, $^3J = 5.86$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $\text{dms}\text{-D}_6$, 20 °C) : δ 105.8, 89.1, 86.7, 84.3 (C_{ar}), 60.5 (CH_2OH), 36.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). MS (ESI mode positif, dmso) : $m/z = 557$ [$\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}$] $^+$.

2.5 Synthèse de $[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{OH}\}]_2$ (**4**)

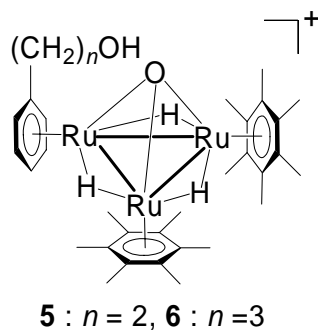


A une solution de 1.28 g (~ 5.1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dans 60 mL d'éthanol, sont ajoutés 3.5 g (25 mmol) de dihydro-3-phénylpropanol. Le mélange réactionnel est

chauffé à reflux pendant 10 heures. Ensuite, le précipité orangé résultant est filtré à l'aide d'une canule de transfert équipée d'un filtre à l'une de ses extrémités, lavé à l'éther puis séché sous vide pour donner **4** (1.42 g, 90%) sous la forme d'une poudre orangée. Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $C_{18}H_{24}O_2Cl_4Ru_2$: C, 35.08 (35.31) ; H, 3.92 (3.77).

Données spectroscopiques pour 4 : RMN 1H (200 MHz, CD_3CN , 20 °C) : δ 5.70-5.46 (m, 5H, C_6H_5), 3.58 (br, 2H, $CH_3CH_2CH_2OH$), 2.61 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $CH_3CH_2CH_2OH$), 1.83 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2OH$).

2.6 Synthèse de $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_nOH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (**5** : $n = 2$, **6** : $n = 3$)



Dans un tube de Schlenk en verre brun, 200 mg (0.299 mmol) de $[RuCl_2(C_6Me_6)Cl_2]_2$ sont mélangés à une solution de 188 mg (0.603 mmol) de Ag_2SO_4 dans 20 mL d'eau. La suspension est agitée à température ambiante jusqu'à ce que le solide orange soit complètement dissout, pour donner une solution jaune de $[Ru(C_6Me_6)(H_2O)_3]^{2+}$ (environ une heure). Le précipité blanc de $AgCl$ formé est éliminé de la solution aqueuse par filtration sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim). La solution jaune et limpide résultante est refroidie dans un bain de glace pendant 30 minutes. Dans un tube de Schlenk de 50 mL, 50 mg (1.316 mmol) de $NaBH_4$ sont dissous dans 10 mL d'eau à température ambiante. Après 5 minutes sous agitation, la solution de $NaBH_4$ est transférée très lentement *via* une canule de transfert métallique dans la

solution refroidie de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$. La couleur de la solution tourne très rapidement vers le noir, dû à la formation de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$. La solution résultante est immédiatement filtrée sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim) dans le but d'éliminer les particules noires insolubles. A la solution noire contenant $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ est ajouté $[\text{Ru}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH}\}\text{Cl}_2]_2$ (164 mg, 0.28 mmol pour $n = 2$ et 168 mg, 0.28 mmol pour $n = 3$). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à ce que le solide orange soit complètement dissout. Ensuite, la solution est transférée sous argon dans un tube de Schlenk à pression de 300 mL et agitée sous pression d'argon (environ 2 bar) à 60 °C pendant 3 jours.

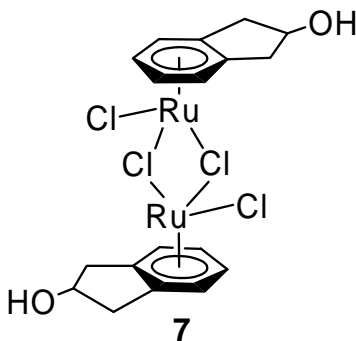
Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de noir à rouge. Après refroidissement à température ambiante, la solution rouge contenant **5** (ou **6**) est filtrée sur pulpe de filtration. Ensuite, un large excès de NaBF_4 ou de KPF_6 est ajouté au filtrat dans le but de précipiter les sels $[\mathbf{5}][\text{BF}_4]$ ou $[\mathbf{5}][\text{PF}_6]$ et $[\mathbf{6}][\text{BF}_4]$ ou $[\mathbf{6}][\text{PF}_6]$. Après une heure sous agitation à température ambiante, le précipité rouge est centrifugé à l'air (1500 t/min, 10 minutes) et la solution aqueuse est éliminée du tube de centrifugation à l'aide d'une pipette pasteur. Le solide rouge est dissout dans CH_2Cl_2 et la solution est filtrée sur pulpe de filtration dans le but d'éliminer l'excès de NaBF_4 ou de KPF_6 . Ensuite, la solution est concentrée à 15 mL *in vacuo*. La solution résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ (2/1) comme éluant. Rendement : 30-40% pour **5** et 35-43% pour **6**. Les cristaux de $[\mathbf{5}][\text{PF}_6]$, analysables par radiocristallographie, ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du sel dans l'acétone, alors que ceux de $[\text{C}_6\text{H}_6\text{C}\mathbf{5}][\text{PF}_6]$ et $[\text{C}_6\text{H}_6\text{C}\mathbf{6}][\text{BF}_4]$ ont été obtenus par diffusion lente de benzène dans une solution de chaque sel dans l'acétone. Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{BF}_4\text{O}_2\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($[\mathbf{5}][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) : C, 43.99 (44.23); H, 5.77 (5.65). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{BF}_4\text{O}_2\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($[\mathbf{6}][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) : C, 44.65 (45.02); H, 6.02 (6.05).

Données spectroscopiques pour 5 : RMN ^1H (200 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 6.62 (t, 1H, $^3J = 7.32$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.10-5.38 (m, 5H, C_6H_5), 3.95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),

2.57 (t, 2H, $^3J = 5.52$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.34 [s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], -19,29 (d, 2H, $^2J = 3.42$ Hz, Ru-*H*), -19.80 (t, 1H, $^2J = 3.42$ Hz, Ru-*H*). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 108.8 (Ru- C_6H_5), 95.1 (Ru- $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 85.9 (Ru- C_6H_5), 79.0 (Ru- C_6H_5), 76.4 (Ru- C_6H_5), 60.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 36.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 17.3 ($\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$). MS (ESI mode positif, acétone) : $m/z = 770$ $[\text{M} + 2\text{H}]^+$. IR (KBr) : 3182 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$.

Données spectroscopiques pour 6 : RMN ^1H (200 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 5.94-5.43 (m, 5H, C_6H_5), 3.96 (t, 1H, $^3J = 4.89$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.32 [s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.00 (t, 2H, $^3J = 7.81$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), -19.25 (d, 2H, $^2J = 2.93$ Hz, Ru-*H*), -19.92 (t, 1H, $^2J = 2.93$ Hz, Ru-*H*). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 106.8 (Ru- C_6H_5), 94.9 (Ru- $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 85.4 (Ru- C_6H_5), 79.7 (Ru- C_6H_5), 77.8 (Ru- C_6H_5), 60.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 32.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 30.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 17.4 ($\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$). MS (ESI, mode positif, acétone) : $m/z = 783$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. IR (KBr) : 3426 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$.

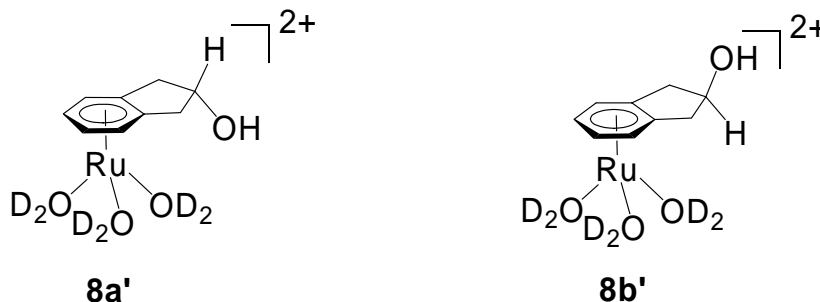
2.7 Synthèse de $[\text{RuCl}_2(\text{indanol})]_2$ (7)



A une solution de 1.70 g (~ 6.5 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dans 100 mL d'éthanol sont ajoutés 6 g (44.4 mmol) de 2,3,4,7-tétrahydro-1*H*-indène-2-ol. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 12 heures. Après refroidissement à température ambiante, le précipité orangé résultant est filtré, lavé à l'éther puis séché sous vide pour donner 1.90 g (95 %) de **7** sous la forme d'une poudre orangée. Analyse élémentaire (%)

calc. (trouvé) pour $C_{18}H_{20}C_{14}O_2Ru_2$: C, 35.31 (35.22) ; H, 3.29 (3.44). MS (mode positif, méthanol) : $m/z = 576.8 [M - Cl]^+$.

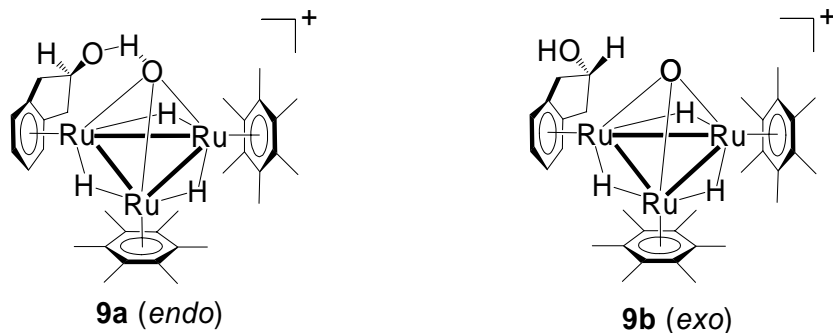
2.8 Synthèse du mélange de $[Ru(\textit{endo}\text{-indanol})(D_2O)_3]^{2+}$ (**8a'**) et $[Ru(\textit{exo}\text{-indanol})(D_2O)_3]^{2+}$ (**8b'**)



Dans un tube de Schlenk en verre brun de 250 mL, 150 mg (0.245 mmol) de $[RuCl_2(\textit{indanol})]_2$ (**7**) sont mélangés à une solution de 153 mg (0.490 mmol) de Ag_2SO_4 dans 5 mL de D_2O . La suspension est agitée à température ambiante jusqu'à ce que le solide orangé soit complètement dissout, pour donner une solution jaune de **8a'** et **8b'**. Le précipité blanc de $AgCl$ résultant est éliminé de la solution aqueuse par filtration sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim) et la solution limpide résultante est directement analysée par spectroscopie RMN 1H .

Données RMN 1H pour le mélange de **8a'** et **8b'** (400 MHz, D_2O , 20°C) : δ 6.00-5.83 (m, 8H, H_{ar}), 4.89 [m, 1H, $(CH)_2CHOH$], 4.83 [m, 1H, $(CH)_2CHOH$], 3.17 [dd, 2H, $^2J = 16.38$ Hz, $^3J = 7.17$ Hz, $(CH)_2CHOH$], 2.98 [dd, 2H, $^2J = 17.79$ Hz, $^3J = 5.50$ Hz, $(CH)_2CHOH$], 2.81 [d, 2H, $^2J = 17.79$ Hz, $(CH)_2CHOH$], 2.53 [dd, 2H, $^2J = 16.38$ Hz, $^3J = 7.30$ Hz, $(CH)_2CHOH$].

2.9 Synthèse de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**)



Dans un tube de Schlenk en verre brun, 300 mg (0.449 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ sont mélangés à une solution de 282 mg (0.904 mmol) de Ag_2SO_4 dans 30 mL d'eau. La suspension est agitée à température ambiante jusqu'à ce que le solide orange soit complètement dissout, pour donner une solution jaune de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (environ une heure). Le précipité blanc de AgCl formé est éliminé de la solution aqueuse par filtration sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim). La solution jaune et limpide résultante est refroidie dans un bain de glace pendant 30 minutes. Dans un tube de Schlenk de 50 mL, 75 mg (1.974 mmol) de NaBH_4 sont dissous dans 15 mL d'eau à température ambiante. Après 5 minutes sous agitation, la solution de NaBH_4 est transférée très lentement *via* une canule de transfert métallique dans la solution refroidie de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$. La couleur de la solution tourne très rapidement vers le noir, dû à la formation de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$. La solution résultante est immédiatement filtrée sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim) dans le but d'éliminer les particules noires insolubles. A la solution noire contenant $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ est ajouté $[\text{RuCl}_2(\text{indanol})]_2$ (**7**) (260 mg, 0.425 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à ce que le solide orange soit complètement dissout. Ensuite, la solution est transférée sous argon dans un tube de Schlenk à pression de 300 mL et agitée sous pression d'argon (environ 2 bar) à 60 °C pendant 4 jours.

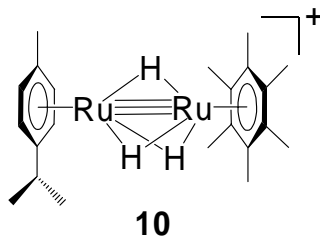
Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de noir à rouge. Après refroidissement à température ambiante, la solution rouge contenant **9** est filtrée sur pulpe de filtration. Ensuite, un large excès de NaBF₄ est ajouté au filtrat : le mélange de [9a][BF₄] et [9b][BF₄] précipite. Après une heure sous agitation à température ambiante, le précipité rouge est centrifugé à l'air (1500 t/min, 10 minutes) et la solution aqueuse est éliminée du tube de centrifugation à l'aide d'une pipette pasteur. Le solide rouge est dissout dans CH₂Cl₂ et la solution est filtrée sur pulpe de filtration dans le but d'éliminer l'excès de NaBF₄. Ensuite, la solution est concentrée à 15 mL *in vacuo*. La solution résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/actéone (2/1) comme éluant. Les sels de tétrafluoroborate purs sont extraits à l'actéone de la première ([9a][BF₄]) et de la seconde ([9b][BF₄]) bande rouge. L'évaporation de l'actéone sous pression réduite donne 62 mg (51%) de [9a][BF₄] et 65 mg de [9b][BF₄] sous la forme de poudres rouges (rendement total de 32%). Les monocristaux utilisés pour les analyses radiocristallographiques sont obtenus par une diffusion lente d'hexane dans une solution de [9a][BF₄] dans le dichlorométhane d'une part puis dans une solution de [9b][BF₄] dans l'actéone d'autre part.

Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₃₃H₄₉B₁F₄O₂Ru₃ ([9a][BF₄]) : C, 45.68 (45.42) ; H, 5.69 (5.81) ; pour C₃₃H₄₉B₁F₄O₂Ru₃ ([9b][BF₄]) : C, 45.68 (45.44) ; H, 5.69 (5.87).

Données spectroscopiques pour 9a : RMN ¹H (400 MHz, acétone-D₆, 20°C) : δ -19.92 (t, ²J = 3.83 Hz, 1H, Ru-H), -19.30 (d, ²J = 3.83 Hz, 2H, Ru-H), 2.34 [s, 36H, C₆(CH₃)₆], 2.43 [d, ²J = 16.73 Hz, 2H, (CH)₂CHOH], 3.02 [dd, ²J = 16.73 Hz, ³J = 5.54 Hz, 2H, (CH)₂CHOH], 4.52 [m, 1H, (CH)₂CHOH], 5.69 [dd, ³J = 3.83 Hz, ⁴J = 2.13 Hz, 2H, H_{ar}], 5.96 [dd, ³J = 3.83 Hz, ⁴J = 2.13 Hz, 2H, H_{ar}], 6.77 [d, ³J = 13.00 Hz, 1H, (CH)₂CHOH]. RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 20°C) : δ 18.2 [C₆(CH₃)₆], 40.8 [(CH)₂CHOH], 70.8 [(CH)₂CHOH], 78.0, 82.8, 95.3, 101.8 (C_{ar}). MS (ESI mode positif, acétone) : m/z = 782.1 [M + H]⁺.

Données spectroscopiques pour 9b : RMN ^1H (400 MHz, acétone- D_6 , 20°C) : δ -20.07 (t, $^2J = 4.05$ Hz, 1H, Ru-H), -19.41 (d, $^2J = 4.05$ Hz, 2H, Ru-H), 2.32 [s, 36H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.69 [dd, $^2J = 14.92$ Hz, $^3J = 7.88$ Hz, 2H, $(\text{CH})_2\text{CHOH}$], 2.87 [dd, $^2J = 14.92$ Hz, $^3J = 6.82$ Hz, 2H, $(\text{CH})_2\text{CHOH}$], 4.44 [d, $^3J = 4.48$ Hz, 1H, $(\text{CH})_2\text{CHOH}$], 4.84 [m, 1H, $(\text{CH})_2\text{CHOH}$], 5.53 [dd, $^3J = 3.83$ Hz, $^4J = 2.23$ Hz, 2H, H_{ar}], 5.84 (dd, $^3J = 3.83$ Hz, $^4J = 2.23$ Hz, 2H, H_{ar}). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C) : δ 18.1 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 39.8 [$(\text{CH})_2\text{CHOH}$], 72.1 [$(\text{CH})_2\text{CHOH}$], 79.3, 81.3, 95.1, 101.0 (C_{ar}). MS (ESI mode positif, acétone) : $m/z = 782.1$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

2.10 Synthèse de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)]^+$ (10)



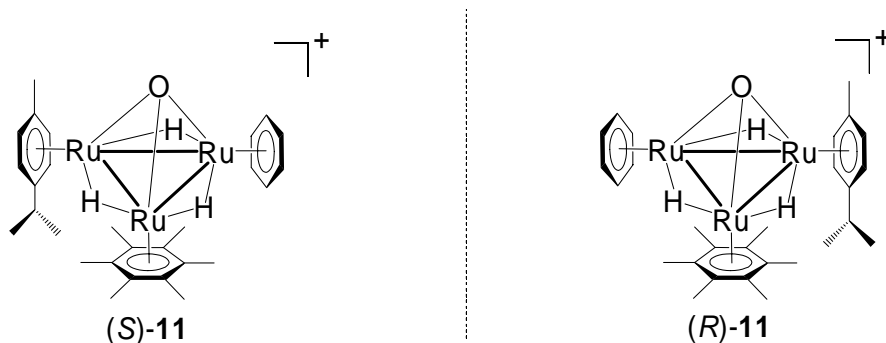
Dans un tube de Schlenk en verre brun de 250 mL, 200 mg (0.299 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ et 400 mg (0.654 mmol) de $[\text{RuCl}_2(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)]_2$ sont mélangés à une solution de 600 mg (1.923 mmol) de Ag_2SO_4 dans 40 mL d'eau. La suspension est agitée à température ambiante jusqu'à ce que les solides oranges soient complètement dissous, pour donner une solution jaune de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (environ une heure). Le précipité blanc de AgCl résultant est éliminé de la solution aqueuse par filtration sur pulpe de filtration (fritté de Mülheim). La solution jaune limpide résultante est refroidie dans un bain de glace pendant 30 minutes. Dans un tube de Schlenk de 50 mL, 150 mg (3.947 mmol) de NaBH_4 sont dissous dans 15 mL d'eau à température ambiante. Après 5 minutes d'agitation, la solution aqueuse de NaBH_4 est transférée très lentement *via* une canule de transfert dans la solution refroidie de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4] / [\text{Ru}(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$. La couleur de la solution tourne très rapidement vers le noir, dû à la formation de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$, $[\text{H}_3\text{Ru}_2(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)_2]^+$ et du cation attendu $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)]^+$ (**10**). La solution

résultante est immédiatement filtrée sur pulpe de filtration sous argon pour éliminer les particules noires insolubles. Un large excès de NaBF₄ est ensuite ajouté dans le but de précipiter [H₃Ru₂(C₆Me₆)₂][BF₄], [H₃Ru₂(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)₂][BF₄] et [H₃Ru₂(C₆Me₆)(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)][BF₄] (**[10]**[BF₄]). Le précipité noir est centrifugé à l'air (1500 t/min, 10 minutes), puis la solution aqueuse est écartée du tube de centrifugation à l'aide d'une pipette pasteur. Le solide noirâtre est dissout dans CH₂Cl₂ et la solution est de nouveau filtrée sur pulpe de filtration, afin d'éliminer l'excès de NaBF₄.

Ensuite, la solution est concentrée et assujettie à une chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (gradient de 10/0.1 à 10/1) comme éluant. La première fraction colorée contenant [H₃Ru₂(C₆Me₆)₂][BF₄] et **[10]**[BF₄] (apparaissant rouge dans le gel de silice sous lumière vive) est récupérée, la seconde fraction contenant [H₃Ru₂(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)₂][BF₄] (apparaissant verte dans le gel de silice sous lumière vive) est écartée. Après évaporation à sec de la première fraction, le résidu vert est dissout dans 5 mL de CH₂Cl₂ et la solution est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (10/1) comme éluant. **[10]**[BF₄] est extrait à l'acétone de la seconde bande verte (largement majoritaire). L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne une poudre verte contenant 95% de **[10]**[BF₄] et 5% de [H₃Ru₂(C₆Me₆)₂][BF₄] résiduel (estimé par RMN ¹H). Notons que ce produit de départ sera utilisé sans autre purification pour la suite. Rendement : 115 mg (32%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₂₂H₃₅B₁F₄Ru₂ : C, 44.90 (44.77); H, 5.99 (5.99).

Données spectroscopiques pour 10 : RMN ¹H (400 MHz, acétone-D₆, 20 °C) : δ 5.83 (d, 2H, ³J = 6.18 Hz, H_{ar}), 5.75 (d, 2H, ³J = 6.18 Hz, H_{ar}), 2.59 [hept, 1H, ³J = 6.82 Hz, CH-(CH₃)₂], 2.41 [s, 18H, C₆(CH₃)₆], 2.27 [s, 3H, C₆H₄-CH₃], 1.28 [d, 6H, ³J = 6.82 Hz, CH-(CH₃)₂], -15.52 (s, 3H, Ru-H). RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, acétone-D₆, 20 °C) : δ 108.80, 99.97, 96.24, 83.53, 82.28 (C_{ar}), 32.64 [CH-(CH₃)₂], 24.19 [CH-(CH₃)₂], 20.82 [C₆H₄-CH₃], 18.47 [C₆(CH₃)₆]. MS (ESI, acétone) : *m/z* = 503 [M + 2H]⁺.

2.11 Synthèse du mélange racémique de (S_{Ru_3O}) - $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(S)-11] et (R_{Ru_3O}) - $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)(p\text{-Pr}^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(R)-11]

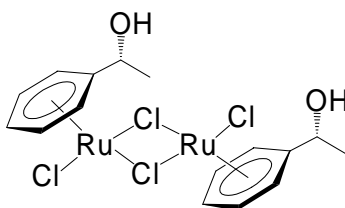


A température ambiante, 60 mg (0.102 mmol) de **[10][BF₄]** sont dissous dans un mélange de 25 mL d'acétone et 10 mL d'eau. Ensuite, 65 mg (0.130 mmol) de **[RuCl₂(C₆H₆)₂]** sont ajoutés à la solution verte limpide résultante. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution tourne de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant (S)-**11** and (R)-**11** est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH₂Cl₂ et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution de CH₂Cl₂ est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (2/1) comme éluant. Le mélange racémique est extrait à l'acétone de la bande rouge majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne une poudre rouge contenant 95% de **[11][BF₄]** et 5% de **[H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)][BF₄]** (sous-produit réactionnel). Rendement : 35 mg (44%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₂₈H₄₁OB₁F₄Ru₃ : C, 42.92 (42.64); H, 5.27 (5.49). Les monocristaux utilisés pour les analyses radiocristallographiques sont obtenus à partir du sel d'hexafluorophosphate **[11][PF₆]**, accessible par addition de KPF₆ à une solution aqueuse de **[11][BF₄]**. Ils sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de **[11][PF₆]** dans l'acétone.

Données spectroscopiques pour le mélange de (S)-11 et (R)-11 : RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) : δ 5.53 (s, 6H, C₆H₆), 5.48 (dd, 2H, ³J = 9.17 Hz, ⁴J = 5.75 Hz, H_{ar}), 5.37

(dd, 2H, $^3J = 9.17$ Hz, $^4J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 2.52 [hept, 1H, $^3J = 6.82$ Hz, CH-(CH₃)₂], 2.28 [s, 18H, C₆(CH₃)₆], 2.20 [s, 3H, C₆H₄-CH₃], 1.30 [d, 3H, $^3J = 6.82$ Hz, CH-(CH₃)₂], 1.28 [d, 3H, $^3J = 6.82$ Hz, CH-(CH₃)₂], -18.80 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H), -18.85 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H), -19.12 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H). RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) : δ 107.83, 98.40, 95.43, 90.35, 83.63, 83.35, 82.98, 82.07 (C_{ar}), 32.72 [CH-(CH₃)₂], 23.95 [CH-(CH₃)₂], 23.60 [CH-(CH₃)₂], 20.05 [C₆H₄-CH₃], 17.94 [C₆(CH₃)₆]. MS (ESI, acétone) : $m/z = 698$ [M + 2H]⁺.

2.12 Synthèse de (*R,R*)-[RuCl₂(1-phényléthanol)]₂ (**12**)



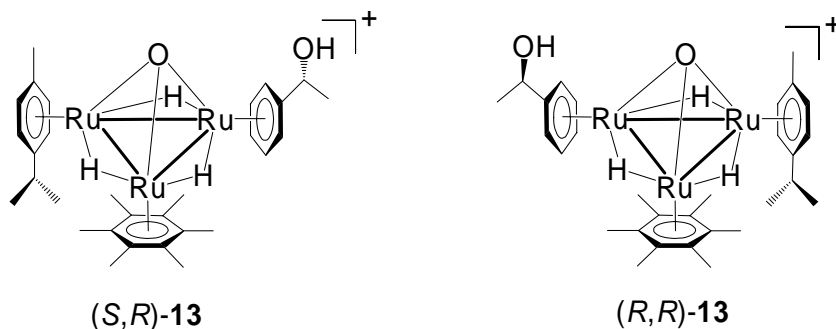
12

Dans un tube de Schlenk à pression de 300 mL, 1.15 g (3.412 mmol) de [Ru(cod)(C₁₀H₈)] sont dissous dans 100 mL de THF. A la solution rouge résultante sont doucement ajoutés 6 mL (49.70 mmol) de (*R*)-1-phényléthanol et 2 mL d'acétonitrile (catalyseur). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous pression d'argon (environ 2 bar) pendant 2 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution passe de rouge vif à marron. La solution est ensuite concentrée de moitié sous pression réduite et siphonnée sous argon sur une colonne d'alumine (neutre, activité III, approximativement 15 cm de long et 3 cm de diamètre) recouverte de sable. Une élution au THF (toujours sous argon) donne une solution jaune-marron limpide, qui est ensuite évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu huileux rouge-brun contenant (*R*)-[Ru(cod)(1-phényléthanol)] est ensuite dissout dans 40 mL d'acétone puis 2 mL d'une solution concentrée de HCl (aqueuse) sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante. Un précipité orange apparaît dès l'addition des premières gouttes. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant une heure. Le précipité orange est filtré, lavé avec 20 mL d'acétone puis avec 30 mL de diéthyléther, puis séché

sous vide pour donner le complexe **12** sous la forme d'une poudre orangée. Rendement : 620 mg (62%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $C_{16}H_{20}Cl_4O_2Ru_2$: C, 32.67 (32.89); H, 3.43 (3.43).

Données spectroscopiques pour 12 : RMN 1H (400 MHz, dms o -D $_6$, 20 °C) : δ 6.01 (m, 3H, H_{ar}), 5.93 (m, 1H, H_{ar}), 5.84 (m, 1H, H_{ar}), 5.22 (br, 1H, CH-OH), 4.67 (m, 1H, CH-CH $_3$), 1.40 (d, 3H, $^3J = 6.65$ Hz, CH-CH $_3$). RMN ^{13}C { 1H } (100 MHz, dms o -D $_6$, 20 °C) : δ 108.99, 88.78, 88.48, 86.11, 85.21, 83.86 (C_{ar}), 66.23 (CH-CH $_3$), 24.08 (CH-CH $_3$). MS (ESI, MeOH/EtOH) : $m/z = 545$ [M - CH(OH)CH $_3$ + 2H] $^+$.

2.13 Synthèse du mélange diastéréoisomérique de (S_{Ru3O}, R_C)-[H $_3$ Ru $_3$ (1-phényléthanol)(C $_6$ Me $_6$)(p -Pr i MeC $_6$ H $_4$)(O)] $^+$ [(S,R)-13] et (R_{Ru3O}, R_C)-[H $_3$ Ru $_3$ (1-phényléthanol)(C $_6$ Me $_6$)(p -Pr i MeC $_6$ H $_4$)(O)] $^+$ [(R,R)-13]

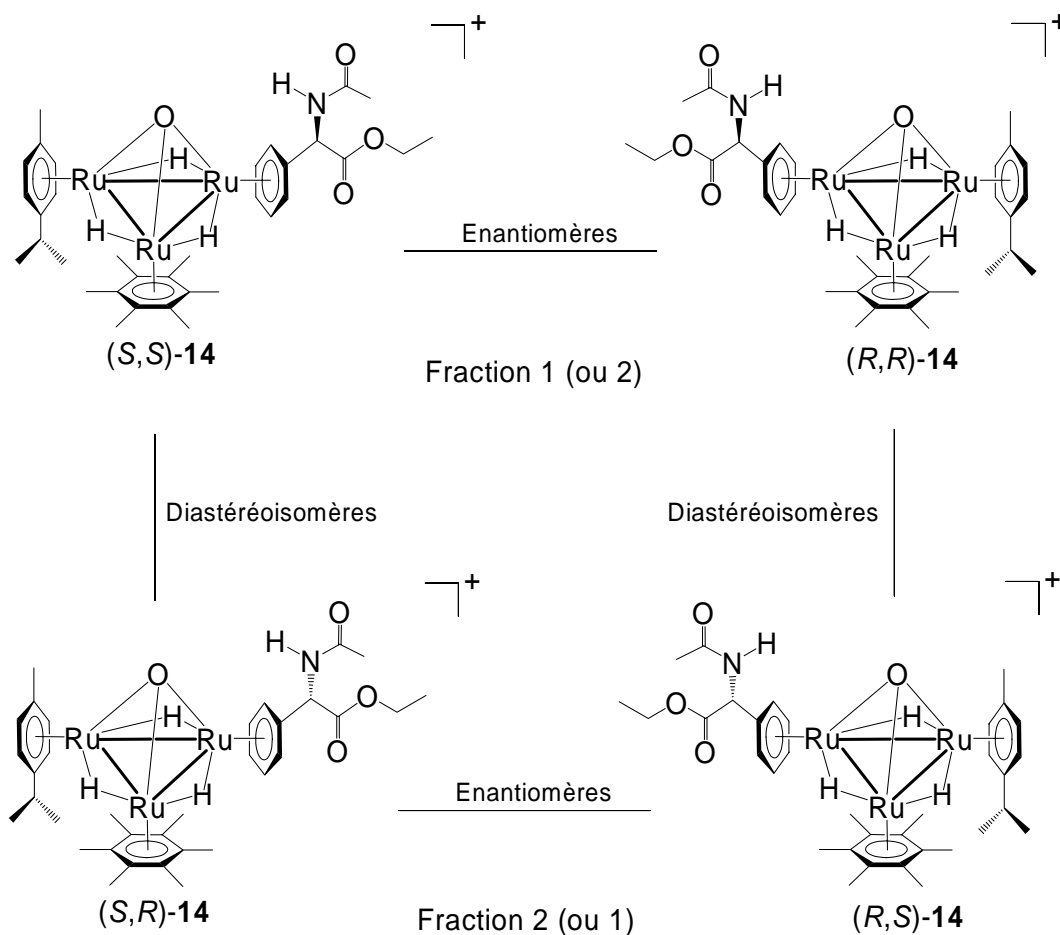


A température ambiante, 150 mg (0.255 mmol) de [**10**][BF $_4$] sont dissous dans un mélange de 40 mL d'acétone et 15 mL d'eau. 180 mg (0.306 mmol) de complexe **12** sont ajoutés à la solution verte limpide résultante. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 6 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant (S,R)-13 et (R,R)-13 est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH $_2$ Cl $_2$ et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution de dichlorométhane est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée résultante est assujettie à une chromatographie

préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /acétone (2/1) comme éluant (deux éluations successives sur la même plaque). Le mélange diastéréoisomérique attendu est extrait à l'acétone de la bande rouge majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne le mélange de [(*S,R*)-**13**][BF_4] et [(*R,R*)-**13**][BF_4] sous la forme d'une poudre rouge. Rendement : 65 mg (31%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{B}_1\text{F}_4\text{O}_2\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 42.61 (42.71); H, 5.60 (5.55). Les monocristaux utilisés pour les analyses radiocristallographiques sont obtenus par une lente diffusion d'hexane dans une solution du mélange de [(*S,R*)-**13**][BF_4] et [(*R,R*)-**13**][BF_4] dans l'acétone.

Données spectroscopiques pour (*S,R*)-13** et (*R,R*)-**13** :** RMN ^1H (400 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 6.20 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 6.16 (d, 1H, $J = 6.60$ Hz, H_{ar}), 6.01 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.97 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.87 (m, 4H, H_{ar}), 5.64 (d, 2H, $J = 5.12$ Hz, H_{ar}), 5.61-5.53 (m, 6H, H_{ar}), 5.48 (d, 2H, $J = 5.96$ Hz, H_{ar}), 5.26 (br, 1H, CH-OH), 5.21 (br, 1H, CH-OH), 4.45 (m, 2H, CH- CH_3), 2.60 [m, 2H, CH(CH_3) $_2$], 2.35 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.33 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.22 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$], 2.19 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$], 1.47 (d, 3H, $^3J = 6.39$ Hz, CH- CH_3), 1.46 (d, 3H, $^3J = 6.39$ Hz, CH- CH_3), 1.27 [m, 12H, CH(CH_3) $_2$], -18.50 (m, 2H, Ru-H), -18.55 (m, 1H, Ru-H), -18.59 (m, 1H, Ru-H), -18.71 (m, 2H, Ru-H). RMN ^{13}C { ^1H } (100 MHz, acetone- D_6 , 20 °C) : δ 110.31, 110.23, 106.87, 106.82, 99.91, 99.86, 95.27, 95.22, 89.13, 88.17, 85.06, 84.93, 83.48, 83.09, 82.97, 82.76, 82.46, 82.35, 82.19, 81.94, 80.51, 80.19, 78.64, 78.31, 77.07, 76.56 (C_{ar}), 69.68 (CH- CH_3), 32.34 [CH(CH_3) $_2$], 32.31 [CH(CH_3) $_2$], 23.91, 23.87, 23.65, 23.61 [CH(CH_3) $_2$], 23.37 (CH- CH_3), 23.30 (CH- CH_3), 19.29 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 19.11 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 17.39 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$]. MS (ESI, acétone) : $m/z = 742$ [M + 2H] $^+$.

2.14 Synthèse du mélange d'isomères de $[\text{H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}(\text{C}_6\text{Me}_6)(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)(\text{O})]^+$ (14**) :** ($S_{\text{Ru}_3\text{O}}, S_{\text{C}}$) [(S,S)-**14**], ($R_{\text{Ru}_3\text{O}}, R_{\text{C}}$) [(R,R)-**14**], ($S_{\text{Ru}_3\text{O}}, R_{\text{C}}$) [(S,R)-**14**] et ($R_{\text{Ru}_3\text{O}}, S_{\text{C}}$) [(R,S)-**14**]



A température ambiante, 125 mg (0.212 mmol) de **[10][BF₄]** sont dissous dans un mélange de 40 mL d'acétone et 15 mL d'eau. 220 mg (0.280 mmol) de (S,S)- $[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}]_2$ sont ajoutés à la solution verte limpide résultante. Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 5 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant **14** est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH_2Cl_2 et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée résultante est assujettie à

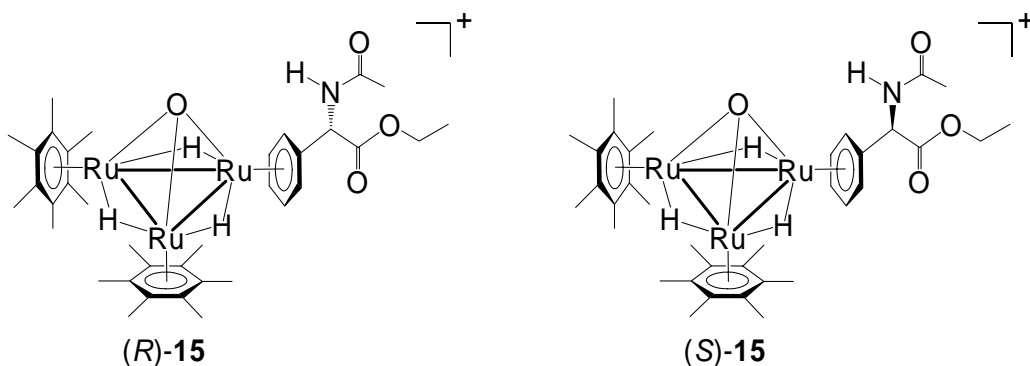
une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /acétone (2/1) comme éluant. Le mélange attendu est extrait à l'acétone de la principale bande rouge (grossièrement définie). L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne un résidu rouge, qui est dissout dans 5 mL de CH_2Cl_2 . La solution de dichlorométhane est de nouveau assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /acétone comme éluant. Les proportions utilisées pour séparer les deux fractions diastéréoisomériques sont les suivantes : première élution : 10/0.1, seconde élution : 10/0.5, troisième élution : 10/1, quatrième élution : 10/3; et finalement trois éluions supplémentaires avec le mélange d'éluant 10/3. Les deux bandes rouges orangées séparées sont extraites séparément de la silice à l'acétone. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne 30 mg de Fraction 1 et 20 mg de Fraction 2 sous la forme de poudres orangées. Rendement total : 50 mg (25%), contenant 60% de fraction 1 et 40% de fraction 2. Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_1\text{O}_4\text{BF}_4\text{Ru}_3$ (Fraction 1) : C, 44.06 (44.19); H, 5.44 (5.65); N, 1.51 (1.29). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{B}_1\text{F}_4\text{N}_1\text{O}_4\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fraction 2) : C, 43.22 (43.43); H, 5.55 (5.55); N, 1.48 (1.28).

Données spectroscopiques pour la Fraction 1 : RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 8.88 (d, 1H, $^3J = 5.96$ Hz, NH), 5.85 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.82 (d, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.67 (m, 2H, H_{ar}), 5.60 (m, 1H, H_{ar}), 5.46 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.39 (m, 2H, H_{ar}), 5.33 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.23 (d, 1H, $^3J = 5.96$ Hz, CH-NH), 4.34 (qd, 1H, $^2J = 10.76$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.30 (qd, 1H, $^2J = 10.76$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.57 [hept, 1H, $^3J = 7.04$ Hz, $\text{CH-(CH}_3)_2$], 2.31 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.29 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 1.59 (s, 3H, NHCOCH_3), 1.35 (t, 3H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.28 [d, 6H, $^3J = 7.04$ Hz, $\text{CH-(CH}_3)_2$], -18.71 (t, 1H, $^2J = 4.05$ Hz, Ru-H), -18.77 (t, 1H, $^2J = 4.05$ Hz, Ru-H), -18.85 (t, 1H, $^2J = 4.05$ Hz, Ru-H). MS (ESI, acétone) : $m/z = 841$ [M + 2H] $^+$.

Données spectroscopiques pour la Fraction 2 : RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 8.81 (d, 1H, $^3J = 4.48$ Hz, NH), 5.96 (m, 1H, H_{ar}), 5.82 (m, 1H, H_{ar}), 5.63 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.60 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.55 (m, 1H, H_{ar}), 5.46 (d, 2H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.42 (m, 2H, H_{ar}), 5.01 (d, 1H, $^3J = 4.48$ Hz, CH-NH), 4.29 (qd, 1H, $^2J = 10.72$ Hz, $^3J =$

7.14 Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.23 (qd, 1H, $^2J = 10.72$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.56 [hept, 1H, $^3J = 6.82$ Hz, $\text{CH-(CH}_3)_2$], 2.32 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.27 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 1.59 (s, 3H, NHCOCH_3), 1.31 (t, 3H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.28 [d, 6H, $^3J = 6.82$ Hz, $\text{CH-(CH}_3)_2$], -18.76 (m, 2H, Ru-H), -18.83 (m, 1H, Ru-H). MS (ESI, acétone) : $m/z = 841$ $[\text{M} + 2\text{H}]^+$.

2.15 Synthèse du mélange racémique de $(R_C)\text{-}[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-}(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}(\text{O})]^+$ [(*R*)-15] et $(S_C)\text{-}[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{-}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}(\text{O})]^+$ [(*S*)-15]

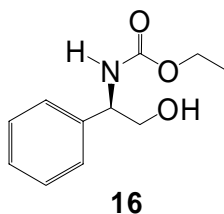


A température ambiante, 125 mg (0.203 mmol) de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2][\text{BF}_4]$ sont dissous dans un mélange de 40 mL d'acétone et 15 mL d'eau. 220 mg (0.280 mmol) de $(S,S)\text{-}[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}]_2$ sont ajoutés à la solution verte limpide résultante. Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 5 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant le mélange racémique de (*R*)-15 et (*S*)-15 est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH_2Cl_2 et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, le filtrat est concentré à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ (2/1) comme éluant. La bande rouge majoritaire est grossièrement collectée et le mélange impur est extrait à l'acétone. Après évaporation, le résidu rouge-orangé est dissout dans 5 mL de CH_2Cl_2 , et la solution est de nouveau assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de

silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /acétone comme éluant. Les proportions utilisées sont les suivantes : première élution : 10/1, seconde élution : 10/2, troisième élution : 10/3. Le mélange racémique attendu est extrait à l'acétone de la bande rouge-orangé majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne le mélange de [(*R*)-**15**][BF_4] et [(*S*)-**15**][BF_4] sous la forme d'une poudre rouge-orangé. Rendement : 67 mg (34%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{B}_1\text{F}_4\text{N}_1\text{O}_4\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 44.45 (44.45); H, 5.80 (5.77); N, 1.44 (1.18). Les monocristaux utilisés pour les analyses radiocristallographiques sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du mélange de [(*R*)-**15**][BF_4] et [(*S*)-**15**][BF_4] dans le dichlorométhane.

Données spectroscopiques pour le mélange racémique de (*R*)-15** et (*S*)-**15** :** RMN ^1H (400 MHz, acétone- D_6 , 20 °C) : δ 9.21 (br, 1H, NH), 6.15 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 6.12 (t, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.86 (d, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.63 (m, 2H, H_{ar}), 5.00 (d, 1H, $^3J = 4.05$ Hz, CH-NH), 4.22 (qd, 1H, $^2J = 10.87$ Hz, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.20 (qd, 1H, $^2J = 10.87$ Hz, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.37 [s, 18 H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.36 [s, 18 H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.31 (s, 3H, NHCOCH_3), 1.25 (t, 3H, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), -18.97 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H), -19.05 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H), -19.67 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H). RMN ^{13}C { ^1H } (100 MHz, acetone- D_6 , 20 °C) : δ 169.51 (NCO), 169.32 (CO_2), 101.26, 95.61, 95.64, 85.86, 85.66, 81.67, 78.91, 78.87 (C_{ar}), 61.69 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 57.13 (CH-NH), 21.91 (NHCOCH_3), 17.68 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 13.91 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$). MS (ESI, acétone) : $m/z = 869$ [M + H] $^+$.

2.16 Synthèse de (*R*)- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OH})$ (**16**)

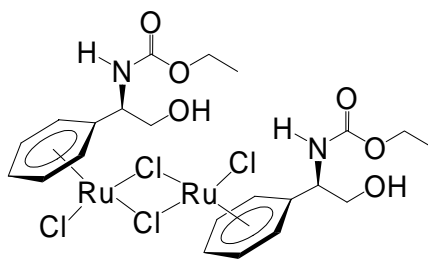


Dans un ballon bicol de 1L surmonté d'un bulleur, 15 g (0.11 mol) de (*R*)-phénylglycinol sont dissous dans 170 mL de dichlorométhane. 200 mL d'une solution

aqueuse de NaHCO_3 5% sont ajoutés sous agitation. 13 g (0.12 mol) de chloroformiate d'éthyle sont doucement ajoutés au mélange réactionnel à température ambiante. Le mélange biphasique est agité vigoureusement pendant 12 heures. Les deux phases sont séparées par décantation puis la phase aqueuse est extraite avec 2 x 100 mL de CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont regroupées et séchées sur MgSO_4 anhydre. Après évaporation sous pression réduite, **16** est obtenu sous la forme d'un solide blanc. Rendement : 20.8 g (91%).

Données spectroscopiques pour 16 : RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ 7.29 (m, 5H, H_{ar}), 5.82 (br, 1H, NH), 4.80 (m, 1H, CH- CH_2OH), 4.10 (q, 2H, $^3J = 7.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.80 (dd, 1H, $^2J = 11.31$ Hz, $^3J = 4.1$ Hz, CH- CH_2OH), 3.72 (dd, 1H, $^2J = 11.31$ Hz, $^3J = 6.72$ Hz, CH- CH_2OH), 3.26 (br, 1H, OH), 1.22 (t, 3H, $^3J = 7.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). RMN ^{13}C { ^1H } (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ 157.36 (NCO_2), 139.98, 129.05, 128.03, 127.00 (C_{ar}), 66.52 (CH- CH_2OH), 61.60 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 57.93 (CH- CH_2OH), 14.93 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

2.17 Synthèse de (*S,S*)- $[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH})\}]_2$ (**17**)



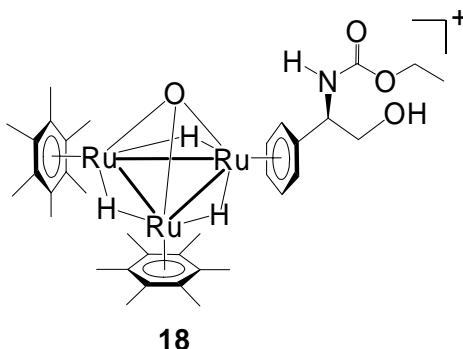
17

Dans un tube de Schlenk à pression, sont dissous 2.72 g (8.071 mmol) de $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ et 12.70 g (60.76 mmol) de **16** dans 150 mL de THF. Ensuite, 5 mL d'acétonitrile sont ajoutés à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous pression d'argon (environ 2 bar) pendant deux jours (à l'abri de la lumière). Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de rouge vif à rouge-brun foncé. La solution est ensuite concentrée de moitié sous pression réduite et

siphonnée sous argon sur une colonne d'alumine (neutre, activité III, approximativement 15 cm de long et 3 cm de diamètre) recouverte de sable. Une élution au THF donne une solution rouge-marron limpide, qui est ensuite évaporée à sec. Le résidu huileux rouge-brun foncé contenant le complexe [Ru(cod)(**16**)] est dissout dans 50 mL de diéthyléther et 20 mL d'une solution de HCL 2M dans le diéthyléther sont ajoutés à température ambiante. Un précipité apparaît après quelques minutes et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une heure. Ensuite, le précipité orange-brun est filtré et lavé à l'éther (3 x 20 mL), puis séché sous vide. La poudre impure résultante contenant **17** est ensuite dissoute dans CH₂Cl₂ et assujettie à une chromatographie sur colonne de gel de silice (approximativement 25 cm de long et 3 cm de diamètre) en utilisant un mélange CH₂Cl₂/éthanol (gradient de 10/0.1 à 10/1) comme éluant. Les premières fractions sont écartées et la dernière fraction (orange) est récupérée. L'évaporation du solvant sous pression réduite donne **17** sous la forme d'une poudre orangée. Rendement : 1.48 g (48%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₂₂H₃₀Cl₄N₂O₆Ru₂ : C, 34.66 (34.45); H, 3.97 (4.14); N, 3.67 (3.50).

Données spectroscopiques pour 17 : RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 20°C) : δ 7.43 (d, 1H, ³J = 8.4 Hz, NH), 6.02 (m, 2H, H_{ar}), 5.94 (m, 3H, H_{ar}), 5.02 (t, 1H, ³J = 5.42 Hz, OH), 4.60 (m, 1H, CH-CH₂OH), 4.01 (q, 2H, ³J = 7.03 Hz, CH₂-CH₃), 3.81 (m, 2H, CH-CH₂OH), 1.17 (t, 3H, ³J = 7.03 Hz, CH₂-CH₃). RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 156.76 (NCO₂), 102.23, 88.73, 88.51, 87.81, 86.74, 85.95 (C_{ar}), 62.45 (CH-CH₂OH), 60.88 (CH₂-CH₃), 54.06 (CH-CH₂OH), 15.47 (CH₂-CH₃). MS (ESI, MeOH) : m/z = 727 [M - Cl]⁺, 719 [M - OCH₂CH₃]⁺, 693 [M - 2Cl]⁺, 655 [M - 3Cl]⁺.

2.18 Synthèse de (S)-[H₃Ru₃(C₆Me₆)₂{C₆H₅(CH(NHCO₂Et)-CH₂OH)}(O)]⁺ (**18**)

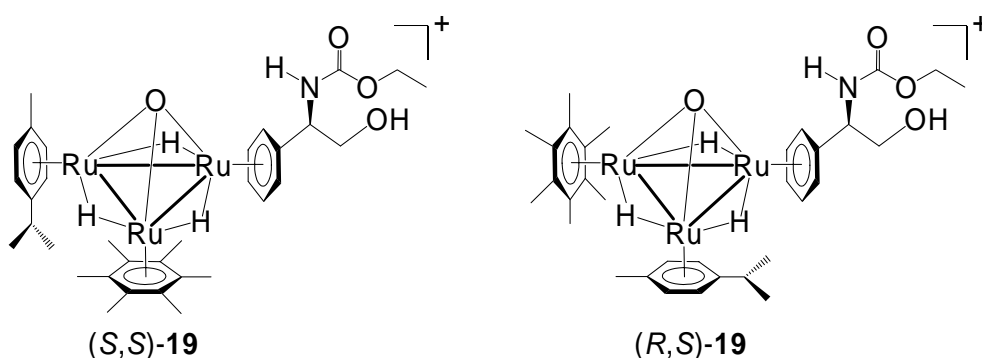


A température ambiante, 122 mg (0.198 mmol) de [H₃Ru₂(C₆Me₆)₂][BF₄] sont dissous dans un mélange de 40 mL d'acétone et 15 mL d'eau. 180 mg (0.237 mmol) de complexe **17** sont ajoutés à la solution résultante. Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 5 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant **18** est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH₂Cl₂ et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (10/3) comme éluant. L'agrégat énantiopure attendu est extrait à l'acétone de la bande rouge-orangé majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne [**18**][BF₄] sous la forme d'une poudre rouge-orangé. Rendement : 65 mg (35%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₃₅H₅₄B₁F₄N₁O₄Ru₃: C, 44.59 (44.56); H, 5.77 (5.53); N, 1.49 (1.45).

Données spectroscopiques pour 18 : RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) : δ 6.95 (m, 1H, OH), 5.91 (m, 1H, H_{ar}), 5.86 (m, 1H, H_{ar}), 5.52 (m, 1H, H_{ar}), 5.27 (d, 1H, J = 5.76 Hz, H_{ar}), 5.14 (d, 1H, J = 5.54 Hz, H_{ar}), 4.46 (m, 1H, CH-CH₂OH), 4.15 (m, 2H, CH₂-CH₃), 3.97 (m, 2H, CH-CH₂OH), 2.29 [s, 18H, C₆(CH₃)₆], 2.28 [s, 18H, C₆(CH₃)₆], 1.30 (m, 3H, CH₂-CH₃), -19.42 (m, 1H, Ru-H), -19.47 (m, 1H, Ru-H), -19.90 (t, 1H, ²J = 3.62 Hz, Ru-H). RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) : δ 156.40 (NCO₂), 109.99, 95.53, 95.48, 86.52, 85.11, 77.38, 76.72, 76.57 (C_{ar}), 64.39 (CH-CH₂OH), 61.73 (CH₂-CH₃),

53.09 (CH-CH₂OH), 18.08 [C₆(CH₃)₆], 18.03 [C₆(CH₃)₆], 14.83 (CH₂-CH₃). MS (ESI, acétone) : $m/z = 857 [M + 2H]^+$.

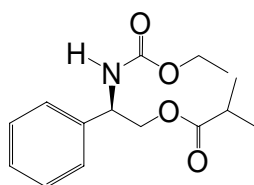
2.19 Synthèse du mélange de (*S*_{Ru3O},*S*_C)-[H₃Ru₃{C₆H₅(CH(NHCO₂Et)-CH₂OH)}(C₆Me₆)(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)(O)]⁺ [(*S,S*)-19**] et (*R*_{Ru3O},*S*_C)-[H₃Ru₃{C₆H₅(CH(NHCO₂Et)CH₂OH)}(C₆Me₆)(*p*-Pr^{*i*}MeC₆H₄)(O)]⁺ [(*R,S*)-**19**]**



A température ambiante, 145 mg (0.246 mmol) de [**10**][BF₄] sont dissous dans un mélange de 40 mL d'acétone et 15 mL d'eau. 225 mg (0.295 mmol) de complexe **17** sont ajoutés à la solution verte limpide résultante. Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 4 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant (*S,S*)-**19** et (*R,S*)-**19** est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH₂Cl₂ et la solution est filtrée sur Célite dans le but d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution de dichlorométhane est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée résultante est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (10/3) comme éluant. Le mélange diastéréoisomérique attendu est extrait à l'acétone de la bande rouge majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne le mélange de [(*S,S*)-**19**][BF₄] et [(*R,S*)-**19**][BF₄] sous la forme d'une poudre rouge-orangé. Rendement : 70 mg (31%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour C₃₃H₅₀B₁F₄N₁O₄Ru₃ : C, 43.33 (43.13); H, 5.51 (5.34); N, 1.53 (1.33).

Données spectroscopiques pour le mélange des diastéréoisomères (S,S)-19 and (R,S)-19 : RMN ^1H (400 MHz, acetone- D_6 , 20 °C) : δ 6.55 (t, 1H, $^3J = 7.24$ Hz, OH), 6.42 (t, 1H, $^3J = 6.60$ Hz, OH), 5.98 (m, 2H, H_{ar}), 5.90 (m, 2H, H_{ar}), 5.82 (t, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.73 (d, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.66 (d, 1H, $J = 5.11$ Hz, H_{ar}), 5.60 (d, 2H, $J = 5.11$ Hz, H_{ar}), 5.51 (t, 2H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.49 (t, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.39 to 5.31 (m, 4H, H_{ar}), 5.29 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.24 (d, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 4.50 to 4.43 (m, 2H, CH- CH_2OH), 4.18 to 4.07 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.01 to 3.89 (m, 4H, CH- CH_2OH), 2.55 [hept, 1H, $^3J = 6.82$ Hz, CH(CH_3) $_2$], 2.54 [hept, 1H, $^3J = 7.03$ Hz, CH(CH_3) $_2$], 2.30 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.29 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.19 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.18 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 1.30 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.27 [d, 6H, $^3J = 7.03$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 1.26 [d, 6H, $^3J = 6.82$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], -18.92 (t, 2H, $^2J = 3.73$ Hz, Ru- H), -19.03 (m, 2H, Ru- H), -19.13 (m, 2H, Ru- H). RMN ^{13}C { ^1H } (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 156.40 (NCO $_2$), 156.38 (NCO $_2$), 109.42, 109.15, 107.04, 106.82, 100.80, 100.55, 95.57, 92.16, 90.33, 89.10, 86.28, 85.92, 85.51, 85.24, 83.92, 83.59, 82.78, 82.73, 82.47, 82.35, 82.30, 81.92, 78.95, 78.87, 78.31, 78.08, 77.20, 77.09 (C_{ar}), 64.48 (CH- CH_2OH), 53.75 (CH- CH_2OH), 52.89 (CH- CH_2OH), 61.65 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 32.37 [CH(CH_3) $_2$], 32.32 [CH(CH_3) $_2$], 24.11 [CH(CH_3) $_2$], 24.08 [CH(CH_3) $_2$], 19.78 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 19.73 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 17.98 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 14.84 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 14.81 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$). MS (ESI, acétone) : $m/z = 829$ [M + 2H] $^+$.

2.20 Synthèse de (R)- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCOPr}^i)$ (20)



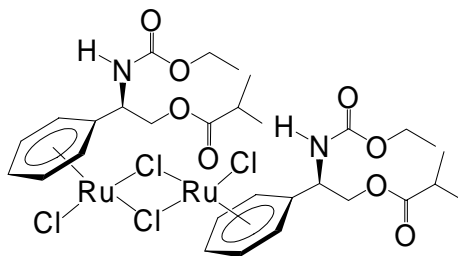
20

Une solution d'acide *iso*-butyrique (4.6 mL, 49.60 mmol), de *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (15 g, 73 mmol), de 4-(diméthylamino)pyridine (2 g, 16 mmol), de 4-pyrrolidinopyridine (2 g, 13 mmol), et de **16** (8 g, 38.15 mmol) dans CH_2Cl_2 (200 mL) est agitée à température ambiante pendant 5 jours. La solution laiteuse est

filtrée sur Célite afin d'éliminer la *N,N*-dicyclohexylurée en suspension. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est assujéti à une chromatographie sur colonne de gel de silice (dépôt solide) en utilisant un mélange hexane/acétone (gradient de 10/0.1 à 10/2) comme éluant. Le produit attendu **20** est isolé de la troisième fraction sous la forme d'un solide blanc après évaporation et séchage sous vide. Rendement : 7.70 g (72%).

Données spectroscopiques pour 20 : RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ 7.32 (m, 5H, H_{ar}), 5.41 (br, 1H, NH), 5.05 (m, 1H, CH- CH_2O), 4.38 (m, 1H, CH- CH_2O), 4.27 (dd, 1H, $^2J = 11.41$ Hz, $^3J = 4.82$ Hz, CH- CH_2O), 4.11 (m, 2H, CH_2 - CH_3), 2.54 [Hept, 1H, $^3J = 7.04$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 1.23 (t, 3H, $^3J = 6.90$ Hz, CH_2 - CH_3), 1.13 [d, 3H, $^3J = 7.04$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 1.12 [d, 3H, $^3J = 7.04$ Hz, CH-(CH_3) $_2$]. RMN ^{13}C { ^1H } (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C) : δ 177.45 (CO_2), 156.43 (NCO_2), 139.10, 129.08, 128.29, 126.99 (C_{ar}), 66.51 (CH- CH_2O), 61.46 (CH_2 - CH_3), 54.70 (CH- CH_2O), 34.32 [CH-(CH_3) $_2$], 19.29 [CH-(CH_3) $_2$], 19.21 [CH-(CH_3) $_2$], 14.97 (CH_2 - CH_3).

2.21 Synthèse de (*S,S*)-[$\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCOPr}^i)\}_2]$ (**21**)



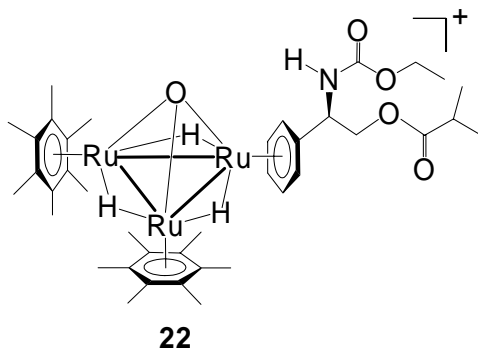
21

Dans un tube de Schlenk à pression de 300 mL, sont dissous 816 mg (2.42 mmol) de $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ et 7.50 g (26.88 mmol) de **20** dans 80 mL de THF. Ensuite, 2 mL d'acétonitrile sont ajoutés à la solution rouge-vif résultante. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous pression d'argon (environ 2 bar) pendant 2 jours (à l'abri de la lumière). Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de rouge à jaune-

brun. La solution est ensuite concentrée de moitié sous pression réduite, puis siphonnée sous argon sur une colonne d'alumine (neutre, activité III, approximativement 15 cm de long et 3 cm de diamètre) recouverte de sable. Une élution au THF donne une solution limpide jaune-brun, qui est évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu huileux jaune-brun résultant contenant le complexe $[\text{Ru}(\text{cod})(\mathbf{20})]$ est dissout dans 15 mL de diéther puis 10 mL d'une solution de HCl 2M dans le diéther sont ajoutés. Un précipité orange apparaît rapidement et le mélange réactionnel est agité pendant une heure à température ambiante. Ensuite, le précipité orange est filtré, lavé à l'éther (3 x 15 mL) et séché sous vide pour donner **21** sous la forme d'une poudre orangée. Rendement : 550 mg (51%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_2$: C, 39.92 (39.75); H, 4.69 (4.76); N, 3.10 (2.89).

Données spectroscopiques pour 21 : RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C) : δ 6.39 (br, 1H, NH), 5.94 (t, 1H, $J = 5.4$ Hz, H_{ar}), 5.78 (d, 2H, $J = 5.8$ Hz, H_{ar}), 5.70 (t, 1H, $J = 5.8$ Hz, H_{ar}), 5.66 (t, 1H, $J = 5.6$ Hz, H_{ar}), 4.98 (m, 1H, CH- CH_2O), 4.67 (d, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, CH- CH_2O), 4.16 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.61 [hept, 1H, $^3J = 7.0$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 1.29 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.18 [d, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 1.17 [d, 3H, $^3J = 7.0$ Hz, CH-(CH_3) $_2$]. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C) : δ 176.72 (CO_2), 156.76 (NCO_2), 95.00, 85.87, 81.87, 81.58, 81.23, 81.06 (C_{ar}), 64.35 (CH- CH_2O), 61.84 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 51.54 (CH- CH_2O), 34.26 [CH-(CH_3) $_2$], 19.09 [CH-(CH_3) $_2$], 19.05 [CH-(CH_3) $_2$], 14.82 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$). MS (ESI, MeOH) : $m/z = 859$ [$\text{M} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] $^+$.

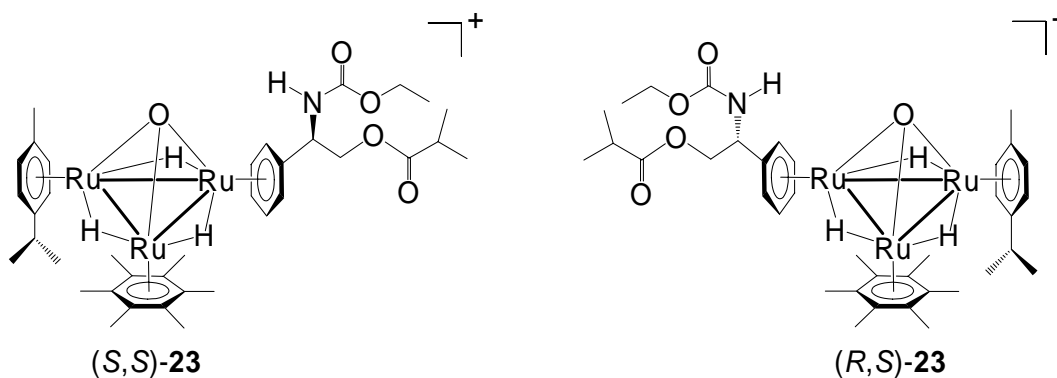
2.22 Synthèse de $(S)\text{-}[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{O-COPr}^i)\}(\text{O})]^+$ (**22**)



A température ambiante, 170 mg (0.252 mmol) de $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)][\text{PF}_6]$ sont dissous dans un mélange de 60 mL d'acétone et 30 mL d'eau. 300 mg (0.332 mmol) de complexe **21** sont ajoutés à la solution limpide résultante. Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 5 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert foncé à rouge. La solution rouge contenant **22** est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH_2Cl_2 et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH_2Cl_2 /acétone (10/3) comme éluant. L'agrégat énantiopure attendu est extrait à l'acétone de la bande rouge-orangé majoritaire. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ sous la forme d'une poudre rouge-orangé. Rendement : 85 mg (31%). Analyse élémentaire (%) calc. (trouvé) pour $\text{C}_{39}\text{H}_{60}\text{F}_6\text{N}_1\text{O}_5\text{P}_1\text{Ru}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 43.01 (42.93); H, 5.74 (5.73); N, 1.29 (1.17). Les monocristaux utilisés pour les analyses radiocristallographiques ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de $[\mathbf{22}][\text{PF}_6]$ dans CH_2Cl_2 .

Données spectroscopiques pour 22 : RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 7.98 (br, 1H, NH), 5.86 (d, 1H, $J = 5.33$ Hz, H_{ar}), 5.83 (d, 1H, $J = 5.11$ Hz, H_{ar}), 5.55 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.32 (d, 1H, $J = 5.96$ Hz, H_{ar}), 5.27 (d, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 4.75 (dd, 1H, $^2J = 10.23$ Hz, $^3J = 4.05$ Hz, CH- CH_2O), 4.47 (m, 1H, CH- CH_2O), 4.42 (dd, 1H, $^2J = 10.23$ Hz, $^3J = 8.95$ Hz, CH- CH_2O), 4.28 (qd, 1H, $^2J = 10.65$ Hz, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.18 (qd, 1H, $^2J = 10.65$ Hz, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.51 [hept, 1H, $^3J = 7.03$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 2.30 [s, 18 H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.28 [s, 18 H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 1.36 (t, 3H, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.10 [d, 3H, $^3J = 7.03$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], 1.08 [d, 3H, $^3J = 7.03$ Hz, CH-(CH_3) $_2$], -19.11 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H), -19.30 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H), -19.83 (t, 1H, $^2J = 4.12$ Hz, Ru-H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 176.68 (CO_2), 157.00 (NCO_2), 103.56, 95.56, 95.50, 86.35, 85.40, 80.93, 78.15, 76.57 (C_{ar}), 63.61 (CH- CH_2O), 61.62 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 54.41 (CH- CH_2O), 34.18 [CH-(CH_3) $_2$], 19.06 [CH-(CH_3) $_2$], 18.98 [CH-(CH_3) $_2$], 18.14 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 18.07 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 14.93 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$). MS (ESI, acétone) : $m/z = 927$ [$\text{M} + 2\text{H}$] $^+$.

2.23 Synthèse de (S_{Ru_3O}, S_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCO-Pr^i)\}(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(*S,S*)-23**] et (R_{Ru_3O}, S_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(*R,S*)-**23**]**



A température ambiante, 120 mg (0.203 mmol) de **[10][BF₄]** sont dissous dans un mélange de 60 mL d'acétone et 20 mL d'eau. 330 mg (0.366 mmol) de complexe **21** sont ajoutés à la solution verte résultante. Le mélange réactionnel est agité à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 6 jours. Pendant ce temps, la couleur de la solution évolue de vert-foncé à rouge. La solution rouge contenant le mélange de (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23** est évaporée à sec; le résidu est dissout dans CH₂Cl₂ et la solution est filtrée sur Célite afin d'éliminer les particules insolubles. Ensuite, la solution est concentrée à environ 5 mL *in vacuo*. La solution concentrée est assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone (10/3) comme éluant. Le mélange attendu est extrait à l'acétone de la bande rouge majoritaire mal définie. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne un résidu rouge, qui est dissout dans 5 mL de CH₂Cl₂. La solution de dichlorométhane est de nouveau assujettie à une chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en utilisant un mélange CH₂Cl₂/acétone comme éluant. Les proportions utilisées pour séparer [(*S,S*)-**23**][BF₄] et [(*R,S*)-**23**][BF₄] sont les suivantes : première élution : 10/0.1, seconde élution : 10/0.5, troisième élution : 10/1, quatrième élution : 10/3; et finalement 3 éluations supplémentaires avec le mélange 10/3. Les deux bandes rouge-orangé sont

extraites séparément à l'acétone. L'évaporation de l'acétone sous pression réduite donne 52 mg de Fraction 1 et 34 mg de Fraction 2 sous la forme de poudres rouge-orangé. Rendement total : 86 mg (43%), contenant 60% de Fraction 1 et 40% de Fraction 2. Analyse élémentaire pour la Fraction 1 (%) calc. (trouvé) pour $C_{37}H_{56}B_1F_4N_1O_5Ru_3 \cdot 2(CH_3)_2CO$: C, 44.06 (44.19); H, 5.44 (5.65); N, 1.51 (1.29). Analyse élémentaire pour la Fraction 2 (%) calc. (trouvé) pour $C_{37}H_{56}B_1F_4N_1O_5Ru_3 \cdot H_2O \cdot (CH_3)_2CO$: C, 45.28 (45.31); H, 6.08 (6.02); N, 1.32 (1.16).

Données spectroscopiques pour la Fraction 1 : RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 7.46 (br, 1H, NH), 5.84 (t, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.81 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.67 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.60 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.57 (t, 1H, $J = 5.54$ Hz, H_{ar}), 5.42 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.38 (m, 2H, H_{ar}), 5.33 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 4.84 (m, 1H, CH- CH_2O), 4.44 (dd, 1H, $^2J = 11.08$ Hz, $^3J = 6.28$ Hz, CH- CH_2O), 4.32 (dd, 1H, $^2J = 11.08$ Hz, $^3J = 7.78$ Hz, CH- CH_2O), 4.24 (qd, 1H, $^2J = 10.66$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, CH_2-CH_3), 4.18 (qd, 1H, $^2J = 10.66$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, CH_2-CH_3), 2.61 (hept, 1H, $^3J = 7.04$ Hz, OCO-CH-(CH_3) $_2$), 2.53 (hept, 1H, $^3J = 6.82$ Hz, $C_6H_4-CH-(CH_3)_2$), 2.30 [s, 18H, $C_6(CH_3)_6$], 2.21 [s, 3H, $C_6H_4-CH_3$], 1.33 (t, 3H, $^3J = 7.14$ Hz, CH_2-CH_3), 1.28 [d, 3H, $^3J = 6.82$ Hz, $C_6H_4-CH-(CH_3)_2$], 1.27 [d, 3H, $^3J = 6.82$ Hz, $C_6H_4-CH-(CH_3)_2$], 1.18 [d, 6H, $^3J = 7.04$ Hz, OCO-CH-(CH_3) $_2$], -18.78 (t, 1H, $^2J = 4.05$ Hz, Ru-H), -18.85 (t, 1H, $^2J = 4.05$ Hz, Ru-H), -18.98 (t, 1H, $^2J = 4.05$ Hz, Ru-H). RMN ^{13}C { 1H } (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 176.88 (CO_2), 156.67 (NCO_2), 107.58, 101.28, 100.16, 95.70, 87.44, 84.13, 83.43, 82.73, 82.33, 82.17, 80.46, 80.19, 78.76 (C_{ar}), 63.81 (CH- CH_2O), 61.57 (CH_2-CH_3), 52.11 (CH- CH_2O), 34.26 [OCO-CH-(CH_3) $_2$], 32.50 [$C_6H_4-CH-(CH_3)_2$], 24.19 [$C_6H_4-CH-(CH_3)_2$], 23.92 [$C_6H_4-CH-(CH_3)_2$], 20.00 [$C_6H_4-CH_3$], 19.03 [OCO-CH-(CH_3) $_2$], 18.03 [$C_6(CH_3)_6$], 14.92 (CH_2-CH_3). MS (ESI, acétone) : $m/z = 899$ [M + H] $^+$.

Données spectroscopiques pour la Fraction 2 : RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 6.98 (br, 1H, NH), 5.90 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.79 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.63 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.60 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.52 (t, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.41 (d, 1H, $J = 5.75$ Hz, H_{ar}), 5.35 (m, 3H, H_{ar}), 4.68 (m, 1H, CH- CH_2O), 4.57 (dd, 1H, $^2J = 11.08$ Hz, $^3J = 6.18$ Hz, CH- CH_2O), 4.47 (dd, 1H, $^2J = 11.08$ Hz, $^3J = 7.68$ Hz, CH-

CH_2O), 4.24 (qd, 1H, $^2J = 10.66$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.17 (qd, 1H, $^2J = 10.66$ Hz, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.57 [m, 2H, $\text{OCO-CH-(CH}_3)_2$ plus $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2$], 2.31 [s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 2.19 [s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$], 1.33 (t, 3H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.28 [d, 3H, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2$], 1.27 [d, 3H, $^3J = 7.03$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2$], 1.16 [d, 3H, $^3J = 7.04$ Hz, $\text{OCO-CH-(CH}_3)_2$], 1.15 [d, 3H, $^3J = 7.04$ Hz, $\text{OCO-CH-(CH}_3)_2$], -18.86 (m, 2H, Ru-H), -18.90 (m, 1H, Ru-H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) : δ 176.80 (CO_2), 156.63 (NCO_2), 107.52, 102.77, 99.91, 95.61, 85.89, 85.86, 83.32, 82.74, 82.60, 82.54, 80.74, 79.03, 78.63 (C_{ar}), 63.96 ($\text{CH-CH}_2\text{O}$), 61.67 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 52.20 ($\text{CH-CH}_2\text{O}$), 34.24 [$\text{OCO-CH-(CH}_3)_2$], 32.53 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2$], 24.03 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2$], 23.95 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2$], 19.84 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$], 19.06 [$\text{OCO-CH-(CH}_3)_2$], 19.03 [$\text{OCO-CH-(CH}_3)_2$], 18.03 [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$], 14.90 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$). MS (ESI, acétone) : $m/z = 899$ [M + H] $^+$.

3 Réactions catalytiques

3.1 Hydrogénation des substrats aromatiques (Chapitres II, III et IV)

Les tests d'hydrogénation catalytique des arènes décrits au cours des Chapitres II, III et IV sont effectués en conditions biphasiques (substrat/catalyseur_{aq}). Pour chaque essai, le catalyseur (0.01 mmol) (agrégat trinucéaire à cœur Ru_3O), utilisé sous la forme de son sel hydrosoluble de tétrafluoroborate, est dissout à température ambiante dans 10 mL d'eau bi-distillée préalablement dégazée. La solution aqueuse est ensuite placée dans un autoclave en acier de 100 mL équipé d'une cuve cylindrique en verre. Ensuite, le substrat aromatique (10 mmol) est ajouté (rapport catalyseur/substrat 1 : 1000). L'autoclave est purgé trois fois à l'hydrogène, pressurisé sous 60 bar de H_2 , puis chauffé à 110 °C dans un bain d'huile sous agitation vigoureuse pendant le laps de temps désiré. En fin de réaction, après refroidissement dans un bain de glace, l'autoclave est dépressurisé et le système biphasique est séparé par décantation. La solution aqueuse rouge-orangé est évaporée à sec et analysée par RMN ^1H et par MS. La phase organique est analysée par RMN ^1H et par GC. Chaque test est répété trois fois.

3.2 Hydrogénation du 2-acétamidoacrylate de méthyle (Chapitre VI)

Une solution rouge-orangé de [(*S,S*)-**23**][BF₄] ou de [(*R,S*)-**23**][BF₄] (10 mg) dans 10 mL d'eau bi-distillée préalablement dégazée est placée dans un autoclave en acier de 100 mL équipé d'une cuve cylindrique en verre, puis le substrat hydrosoluble prochiral (2-acétamidoacrylate de méthyle) est ajouté selon un rapport catalyseur/substrat de 1 : 50. L'autoclave est purgé trois fois à l'hydrogène puis pressurisé sous 50 bar de H₂. Après 48 heures sous agitation vigoureuse à température ambiante, l'autoclave est dépressurisé. Les produits catalytiques sont extraits de la solution aqueuse avec 3 x 5 mL d'acétate d'éthyle. Après décantation, les phases organiques sont regroupées et séchées sur MgSO₄ anhydre. Après évaporation à sec, le résidu est dissout dans l'éthanol pour être analysé par GC (colonne Chirasil-L-Val 25m x 0.25mm, pentadécane utilisé comme étalon interne et/ou colonne Heptakis-2,3,6-péréthyl-β-cyclodextrine 22m x 0.32 mm). Chaque test est répété trois fois.

4 Etudes électrochimiques

Un équipement électrochimique conventionnel est utilisé pour la voltamétrie cyclique et la voltamétrie sur électrode à disque tournant (*EG&G Princeton applied Research Model 362 scanning potentiostat with an XY recorder or a power Lab/4SP, Scope verion 3.6.10, AD Instrument*). Pour chaque expérience de voltamétrie cyclique et de voltamétrie sur électrode à disque tournant ($\omega = 2000$ t/min), une électrode de travail en carbone vitreux (disque de 3 mm de diamètre) ou en platine (disque de 1 mm de diamètre) est utilisée. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS). $E_{1/2}$ et ΔE_p du ferrocène dans la cellule utilisée sont respectivement de + 0.40 V/ECS et 0.08 V/ECS.

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont effectuées dans une cellule divisée¹⁹⁷ équipée d'une électrode plane de platine (4 cm de diamètre). Les mesures coulométriques sont déterminées avec un intégrateur Tacussel IG5. Les électrolyses sous flux continu d'azote impliquent généralement de 3×10^{-5} à 8×10^{-5} mol d'agrégat **1** ou **2**

dissout dans 50 mL d'acétonitrile non déshydraté contenant LiClO₄ 0.2 M comme électrolyte. L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite avant d'ajouter une solution aqueuse de HBF₄. La solution résultante est extraite au dichlorométhane. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le solide rouge est lavé à l'éther puis dissout dans l'acétone. La solution est filtrée sur Célite puis après évaporation à sec, le résidu est analysé par RMN ¹H et par MS.

5 Etudes d'échange de ligand (Chapitre II)

5.1 Etude d'échange des ligands arène

Un mélange biphasique d'une solution aqueuse de [1][BF₄] (10 mg, 1.23 x 10⁻⁵ mol, 10 mL) et de toluène (1.32 mL, 12.3 mmol) est agité dans un tube de Schlenk à pression de 300 mL pendant deux heures à 110 °C. Après refroidissement, le toluène est écarté par décantation suivie d'une extraction avec 5 mL d'éther. La solution aqueuse est ensuite évaporée à sec sous pression réduite puis le résidu rouge est analysé par RMN ¹H et par MS.

5.2 Etude d'échange des ligands hydrure : Expériences RMN sous haute pression

Toutes les expériences d'échange H/D ou D/H décrites au cours du chapitre II sont strictement mises en place à l'abri de l'air (boîte à gant et techniques de Schlenk). D₂O (99.9 %) est fourni par la société *Cambridge Isotope Laboratories* et D₂ est fourni par la société *Linde*. Les expériences sous pression sont conduites dans un tube RMN en saphir (10 mm de diamètre) ¹⁹⁸ sous 5 MPa de H₂ ou de D₂. Les spectres RMN ¹H sont enregistrés sur un spectromètre Bruker DRX 400 MHz et traités avec WIN-NMR. Les déplacements chimiques sont référencés au 3-triméthylsilyl-1-propanesulfonate de sodium (TSPSANA) (standard externe).

Les réactions d'échange sont effectuées à 90 °C, en utilisant les agrégats **1** (ou **1a**) en solution dans D₂O (ou H₂O) sous 50 bar de D₂ (ou de H₂). Dans le cas de la réaction d'échange D/H, un spectre est enregistré toutes les 10 minutes. Dans le cas de la réaction d'échange H/D, un spectre est enregistré toutes les 20 minutes. Dans le cas de la réaction d'échange D/H, les mesures sont effectuées en mode *sweep off* en utilisant une séquence de pulsation (1-3-3-1) (suppression du signal de l'eau) en raison d'une perte de *lock* et de la présence du signal (très large) de H₂O.¹⁹⁹

6 Etudes mécanistiques (Chapitre V)

6.1 Etudes par microscopie électronique à transmission (TEM)

Les micrographes TEM ont été enregistrés sur un microscope Philips CM-12 TEM équipé d'un objectif de 70 μm avec une accélération de 120 ou 40 kV suivant les cas. Les échantillons de [**1**][BF₄] à analyser sont préparés en plaçant 2 à 3 gouttes de solution sur la grille du microscope. L'excès de solvant est épongé avec un filtre en papier puis le reste du solvant est éliminé par évaporation lente. Les analyses ont été effectuées à l'Université de l'Orégon (USA), sous la supervision de Dr. Joan Hudson et Dr. Eric Schabtach. Comme les analyses sont effectuées à l'air, une oxydation partielle de la surface des nanoagrégats est suspectée. Or, ces analyses ont pour but de déterminer la présence ou l'absence de nanoparticules, et non d'étudier leur taille précise. C'est pourquoi cette oxydation n'est pas contraignante.

6.2 Etudes cinétiques

De manière générale, les expériences catalytiques effectuées à l'Université du Colorado (Fort Collins, groupe du Prof. R. G. Finke) ont été conduites dans un autoclave muni d'un système permettant de mesurer précisément la perte (consommation) d'hydrogène. 30 mg (0.0362 mmol) de [**1**][BF₄] dissous dans 35 mL d'eau bi-distillée et 5.3 mL (59.3 mmol) de benzène sont placés dans l'autoclave. Le réacteur est stabilisé à

110 °C sous agitation puis pressurisé sous 60 bar d'hydrogène. A la fin de chaque test catalytique, le mélange réactionnel est décanté puis la conversion est mesurée par RMN ^1H et par GC. Chaque test est répété 7 fois. La Figure 40 (Chapitre V, § 3.1) est issue d'une série d'enregistrements de la pression à différents laps de temps selon ce protocole. La pression est convertie en concentration de benzène d'après la relation proportionnelle :

$$[\text{benzène}] = \frac{[\text{benzène}]_i \times (P - P_f)}{P_i - P_f}$$

La pression finale (40 bar) correspond à la pression observée après conversion complète du benzène ($\geq 95\%$ par RMN ^1H).

L'ajustement théorique de la courbe de cinétique ainsi que tous les calculs cinétiques sont effectués à l'aide du logiciel Microcal Origin 3.5 ou du logiciel MacKinetics 0.9.

La Figure 41 (Chapitre V, § 3.1) est issue de huit expériences conduites indépendamment et pendant différents laps de temps selon le protocole décrit § 3.1 du présent chapitre.

6.3 Tests d'empoisonnement catalytique

30 mg (0.0362 mmol) de $[\mathbf{1}][\text{BF}_4]$ dissous dans 35 mL d'eau bi-distillée et 5.3 mL (59.3 mmol) de benzène sont placés dans l'autoclave muni du système d'enregistrement de la pression. Le réacteur est stabilisé à 110 °C sous agitation puis pressurisé sous 60 bar d'hydrogène. Après environ 1/3 de conversion (estimé par la perte d'hydrogène et vérifié par RMN ^1H), le réacteur est refroidi, la pression est relâchée, puis le poison est ajouté au mélange réactionnel : i) empoisonnement au mercure métallique : 2.69 g de $\text{Hg}(0)$ (~ 300 equiv/Ru) sont ajoutés, ii) empoisonnement à la phénanthroline : 10 mg (0.056 mmol, ~ 0.5 eq/Ru) de 1,10-phénanthroline sont ajoutés, iii) empoisonnement au carbène : ~ 0.5 eq/Ru de tétrafluoroborate de 1,3-bis(2,4,6-triméthyl)-4,5-dihydroimidazolium et ~ 0.5

eq/Ru de *tert*-butoxyde de potassium sont ajoutés. Ensuite, le réacteur est de nouveau chauffé puis pressurisé sous environ 53 bar de H₂. L'agitation est maintenue vigoureuse jusqu'à la fin de la réaction catalytique.

6.4 Réactions d'échange H/D

Les spectres RMN ¹H sous haute pression sont enregistrés sur un spectromètre Bruker DRX-400 et traités à l'aide du logiciel WIN-NMR. Les expériences sont réalisées dans des tubes en saphir (10 mm de diamètre)^{153, 154, 198} pressurisés sous 100 bar de H₂ (pression initiale) à 45 °C pendant 12 heures (559 mg de D₂O, 8.0 mg de [1][BF₄] ou [1a][BF₄]). Un spectre est enregistré toutes les 30 minutes (Figures 49 et 50, § 5, Chapitre V).

7 Spectroscopie RMN ¹H en présence de [Eu(hfc)₃] (Chapitre VI)

Dans un tube RMN classique, 6 mg de [15][BF₄], [(*S,S*)-23][BF₄] ou [(*R,S*)-23][BF₄] sont dissous dans 500 μL de CD₂Cl₂. Le complexe [Eu(hfc)₃] est ajouté en proportions croissantes à l'aide d'une seringue à partir d'une solution concentrée dans CD₂Cl₂, la proportion molaire du complexe d'euprium chiral par rapport au substrat augmentant de 0.1 à 1.2. Une série de spectres est ainsi enregistrée à température ambiante sur un spectromètre Bruker 400 MHz, puis les spectres sont exploités à l'aide du logiciel WIN-NMR.

CHAPITRE IX

Données radiocristallographiques

Les mesures radiocristallographiques ont été effectuées sur un appareil *Stoe Imaging Plate Diffractometer System* (Stoe & Cie, 2000) ou sur un appareil *Stoe Mark II-IPDS* (Stoe & Cie, 2002) (équipés d'une tête goniométrique et d'un monochromateur en graphite). Les collections de données sont obtenues en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les structures ont été résolues par méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97²⁰⁰ et affinées à l'aide de SHELXL-97.²⁰¹ Les tableaux 11-28 résument les paramètres radiocristallographiques de chaque cristal mesuré.

Pour une partie des cristaux décrits dans la présente thèse, les listes complètes des paramètres atomiques, des longueurs et des angles de liaisons sont déposées au *Cambridge Crystallographic Data Center*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail : deposit@ccdc.cam.ac.uk ou [www : http://www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)), numéros de déposition CCDC : 118853 ([**1**][BF₄] · H₂O⁶⁸), 146719 ([**2**][BF₄] · H₂O¹⁰⁴), 203563 ([**5**][PF₆]¹⁰⁶), 203562 ([C₆H₆◄**5**][PF₆]¹⁰⁶), 203564 ([C₆H₆◄**6**][BF₄] · H₂O · 0.5 C₆H₆¹⁰⁶), 232284 ([CHCl₃◄**1**][BF₄] · CHCl₃¹²⁰), 232285 ([**1**][BF₄] · H₂O · 0.5 C₄H₈O₂¹²⁰), 232286 ([**1**][BF₄] · H₂O · C₆H₅OH¹²⁰), 232287 ([C₆H₅COOH◄**1**][BF₄]¹²⁰), 235053 ([4-BrC₆H₄COOH◄**1**][BF₄]¹³³), 235056 ([**1**][BF₄] · 2-C₁₀H₇CO₂H¹³³), 235554 ({[**9a**][BF₄]}₂ · 0.5 H₂O · 2.5 CH₂Cl₂¹³⁴), et 235555 ([**9b**][BF₄]¹³⁴).

Pour l'autre partie des cristaux décrits ([**11**][PF₆] · H₂O, [**13**][BF₄], [**15**][BF₄] · CH₂Cl₂, [**18**][BF₄] · CH₂Cl₂ et [**22**][BF₄] · 3 H₂O · CH₂Cl₂), les fichiers *CIF* ont été déposés à l'*American Chemical Society* pour publication.¹⁵⁵

Tableau 11. Résumé des données radiocristallographiques pour $[1][BF_4] \cdot H_2O$

$[1][BF_4] \cdot H_2O$	
Chemical formula	$C_{30}H_{47}O_2BF_4Ru_3$
Formula weight	829.70
Crystal system	triclinic
Space group	$P - 1$
Crystal colour and shape	Red-orange block
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10
a (Å)	10.848(9)
b (Å)	10.922(3)
c (Å)	14.041(4)
α (°)	96.14(0)
β (°)	96.57(6)
γ (°)	104.57(5)
V (Å ³)	1583.7(3)
Z	2
T (K)	293(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.740
μ (mm ⁻¹)	1.461
Scan range (°)	$2.27 < \theta < 25.85$
Unique reflections	5716
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	4413
R_{int}	0.0497
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0365, wR_2 = 0.0888$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.0969$
Goodness-of-fit	0.940
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.848, -1.092

Tableau 12. Résumé des données radiocristallographiques pour $[2][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[2][\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Chemical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{BF}_4\text{Ru}_3$
Formula weight	845.70
Crystal system	tetragonal
Space group	$I 4/m$
Crystal colour and shape	orange block
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15
a (Å)	18.249(9)
b (Å)	18.249(9)
c (Å)	20.219(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	6733.6(6)
Z	8
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.668
μ (mm ⁻¹)	1.379
Scan range (°)	$1.65 < \theta < 26.05$
Unique reflections	3355
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	2580
R_{int}	0.0799
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.1467$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0643, wR_2 = 0.1551$
Goodness-of-fit	1.030
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.539, -2.789

Tableau 13. Résumé des données radiocristallographiques pour [5][PF₆]

	[5][PF ₆]
Chemical formula	C ₃₂ H ₄₉ F ₆ O ₂ PRu ₃
Formula weight	913.89
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
Crystal colour and shape	orange plate
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.04
<i>a</i> (Å)	10.6164(10)
<i>b</i> (Å)	11.1725(11)
<i>c</i> (Å)	14.4353(15)
<i>α</i> (°)	100.650(12)
<i>β</i> (°)	99.462(12)
<i>γ</i> (°)	91.061(12)
<i>V</i> (Å ³)	1657.7(3)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.831
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.460
Scan range (°)	4.26 < 2θ < 51.84
Unique reflections	5988
Reflections used [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4997
<i>R</i> _{int}	0.0321
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0345, <i>wR</i> ₂ = 0.0871
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0424, <i>wR</i> ₂ = 0.0894
Goodness-of-fit	1.012
Max, Min Δρ/e (Å ⁻³)	1.006, -0.759

Tableau 14. Résumé des données radiocristallographiques pour $[C_6H_6\text{C}5][PF_6]$

$[C_6H_6\text{C}5][PF_6]$	
Chemical formula	$C_{38}H_{55}F_6O_2PRu_3$
Formula weight	992.00
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Crystal colour and shape	orange block
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15
a (Å)	10.8408(7)
b (Å)	10.6552(5)
c (Å)	32.734(2)
α (°)	90
β (°)	95.671(8)
γ (°)	90
V (Å ³)	3762.7(4)
Z	4
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.751
μ (mm ⁻¹)	1.294
Scan range (°)	$4.02 < 2\theta < 51.88$
Unique reflections	7110
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	6452
R_{int}	0.0590
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0241, wR_2 = 0.0643$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0275, wR_2 = 0.0668$
Goodness-of-fit	1.056
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.649, -0.700

Tableau 15. Résumé des données radiocristallographiques pour $[C_6H_6\text{C}\mathbf{6}][BF_4] \cdot H_2O \cdot 0.5 C_6H_6$

	$[C_6H_6\text{C}\mathbf{6}][BF_4] \cdot H_2O \cdot 0.5 C_6H_6$
Chemical formula	$C_{42}H_{62}BF_4O_3Ru_3$
Formula weight	1004.94
Crystal system	triclinic
Space group	$P - 1$
Crystal colour and shape	orange block
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.30
a (Å)	12.0641(16)
b (Å)	13.2920(17)
c (Å)	13.3493(17)
α (°)	94.712(15)
β (°)	103.460(15)
γ (°)	96.396(15)
V (Å ³)	2055.9(5)
Z	2
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.623
μ (mm ⁻¹)	1.143
Scan range (°)	$4.10 < 2\theta < 52.06$
Unique reflections	7467
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	6489
R_{int}	0.0303
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0236, wR_2 = 0.0608$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0297, wR_2 = 0.0727$
Goodness-of-fit	1.125
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.682, -0.836

Tableau 16. Résumé des données radiocristallographiques pour $[\text{CHCl}_3\text{C}\mathbf{1}][\text{BF}_4] \cdot \text{CHCl}_3$

$[\text{CHCl}_3\text{C}\mathbf{1}][\text{BF}_4] \cdot \text{CHCl}_3$	
Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{BCl}_6\text{F}_4\text{ORu}_3$
Formula weight	1050.42
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Cmcm</i>
Crystal colour and shape	red plate
Crystal size	0.36 x 0.29 x 0.08
a (Å)	20.867(3)
b (Å)	10.891(2)
c (Å)	20.855(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	4739.4(12)
Z	4
T (K)	173(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.472
μ (mm ⁻¹)	1.319
Scan range (°)	$3.90 < 2\theta < 56.92$
Unique reflections	2983
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	2314
R_{int}	0.0755
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0458, wR_2 = 0.1174$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0634, wR_2 = 0.1247$
Goodness-of-fit	1.038
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.218, -1.153

Tableau 17. Résumé des données radiocristallographiques pour $[1][BF_4] \cdot H_2O \cdot 0.5 C_4H_8O_2$

	$[1][BF_4] \cdot H_2O \cdot 0.5 C_4H_8O_2$
Chemical formula	$C_{32}H_{51}BF_4O_3Ru_3$
Formula weight	873.75
Crystal system	triclinic
Space group	$P-1$
Crystal colour and shape	red block
Crystal size	0.28 x 0.22 x 0.08
a (Å)	9.289(2)
b (Å)	13.194(2)
c (Å)	13.550(2)
α (°)	85.308(3)
β (°)	84.475(3)
γ (°)	87.940(3)
V (Å ³)	1646.7(5)
Z	2
T (K)	173(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.762
μ (mm ⁻¹)	1.412
Scan range (°)	$3.10 < 2\theta < 56.98$
Unique reflections	7328
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	4219
R_{int}	0.0607
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0651, wR_2 = 0.01457$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1190, wR_2 = 0.1702$
Goodness-of-fit	0.927
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.727, -1.138

Tableau 18. Résumé des données radiocristallographiques pour $[1][BF_4] \cdot H_2O \cdot C_6H_5OH$

$[1][BF_4] \cdot H_2O \cdot C_6H_5OH$	
Chemical formula	$C_{36}H_{53}BF_4O_3Ru_3$
Formula weight	923.80
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Crystal colour and shape	red block
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.15
a (Å)	15.986(2)
b (Å)	10.550(2)
c (Å)	21.402(3)
α (°)	90
β (°)	90.965(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	3608.8(9)
Z	4
T (K)	173(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.700
μ (mm ⁻¹)	1.294
Scan range (°)	$2.54 < 2\theta < 56.86$
Unique reflections	8599
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	6345
R_{int}	0.0827
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0361, wR_2 = 0.0764$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0600, wR_2 = 0.0914$
Goodness-of-fit	1.007
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.821, -0.731

Tableau 19. Résumé des données radiocristallographiques pour $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\text{C}\mathbf{1}][\text{BF}_4]$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\text{C}\mathbf{1}][\text{BF}_4]$	
Chemical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{BF}_4\text{O}_3\text{Ru}_3$
Formula weight	933.80
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
Crystal colour and shape	orange plate
Crystal size	0.48 x 0.25 x 0.05
a (Å)	13.129(2)
b (Å)	13.711(2)
c (Å)	19.901(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	3582.5(8)
Z	4
T (K)	100(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.731
μ (mm ⁻¹)	1.305
Scan range (°)	$3.60 < 2\theta < 57.14$
Unique reflections	8612
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	7187
R_{int}	0.0856
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0357, wR_2 = 0.0668$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.0723$
Goodness-of-fit	1.009
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.842, -0.763

Tableau 20. Résumé des données radiocristallographiques pour [4-BrC₆H₄COOH-1][BF₄]

[4-BrC ₆ H ₄ COOH-1][BF ₄]	
Chemical formula	C ₃₇ H ₅₀ BBrF ₄ O ₃ Ru ₃
Formula weight	1012.70
Crystal system	monoclinic
Space group	Cc
Crystal colour and shape	red block
Crystal size	0.33 x 0.29 x 0.18
<i>a</i> (Å)	17.369(2)
<i>b</i> (Å)	13.9097(17)
<i>c</i> (Å)	16.185(2)
α (°)	90
β (°)	103.845(2)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3796.7(8)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	100(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.772
μ (mm ⁻¹)	2.285
Scan range (°)	3.80 < 2 θ < 57.10
Unique reflections	8834
Reflections used [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	8264
<i>R</i> _{int}	0.0558
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0282, <i>wR</i> ₂ = 0.0540
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0322, <i>wR</i> ₂ = 0.0555
Goodness-of-fit	1.023
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.714, -0.481

Tableau 21. Résumé des données radiocristallographiques pour $[1][BF_4] \cdot 2-C_{10}H_7CO_2H$

$[1][BF_4] \cdot 2-C_{10}H_7CO_2H$	
Chemical formula	$C_{38}H_{52}BF_4O_3Ru_3$
Formula weight	746.82
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
Crystal colour and shape	red block
Crystal size	0.22 x 0.19 x 0.11
a (Å)	31.811(6)
b (Å)	10.781(2)
c (Å)	23.007(4)
α (°)	90
β (°)	102.392(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	7706(2)
Z	8
T (K)	100(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.632
μ (mm ⁻¹)	1.215
Scan range (°)	$2.62 < 2\theta < 57.30$
Unique reflections	9342
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	5486
R_{int}	0.1183
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0604, wR_2 = 0.1289$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1254, wR_2 = 0.1513$
Goodness-of-fit	1.009
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.579, -0.993

Tableau 22. Résumé des données radiocristallographiques pour $\{[\mathbf{9a}][\text{BF}_4]\}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot 2.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

	$\{[\mathbf{9a}][\text{BF}_4]\}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \cdot 2.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Chemical formula	$\text{C}_{34.25}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{O}_{2.25}\text{Cl}_{2.50}\text{Ru}_3$
Formula weight	978.40
Crystal system	triclinic
Space group	$P - 1$
Crystal colour and shape	red block
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10
a (Å)	15.409(11)
b (Å)	16.555(12)
c (Å)	18.031(13)
α (°)	116.023(8)
β (°)	111.549(8)
γ (°)	90.509(9)
V (Å ³)	3763.9(5)
Z	4
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.727
μ (mm ⁻¹)	1.416
Scan range (°)	$2.28 < \theta < 25.90$
Unique reflections	13696
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	10385
R_{int}	0.0463
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0442, wR_2 = 0.1249$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0619, wR_2 = 0.1392$
Goodness-of-fit	1.009
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.898, -1.526

Tableau 23. Résumé des données radiocristallographiques pour [9b][BF₄]

	[9b][BF ₄]
Chemical formula	C ₃₃ H ₄₉ BF ₄ O ₂ Ru ₃
Formula weight	867.74
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Crystal colour and shape	orange needle
Crystal size	0.40 x 0.18 x 0.05
<i>a</i> (Å)	8.645(6)
<i>b</i> (Å)	17.767(7)
<i>c</i> (Å)	21.009(14)
α (°)	90
β (°)	97.543(5)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3198.9(3)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D</i> _c (g·cm ⁻³)	1.802
μ (mm ⁻¹)	1.451
Scan range (°)	1.95 < θ < 29.55
Unique reflections	8868
Reflections used [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6505
<i>R</i> _{int}	0.1220
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0726, <i>wR</i> ₂ = 0.1635
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1013, <i>wR</i> ₂ = 0.1717
Goodness-of-fit	1.181
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.997, -0.983

Tableau 24. Résumé des données radiocristallographiques pour $[\mathbf{11}][\text{PF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\mathbf{11}][\text{PF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Chemical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{PF}_6\text{O}_2\text{Ru}_3$
Formula weight	859.80
Crystal system	triclinic
Space group	$P - 1$
Crystal colour and shape	orange block
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.05
a (Å)	10.884(5)
b (Å)	11.085(5)
c (Å)	13.831(5)
α (°)	104.487(5)
β (°)	95.241(5)
γ (°)	106.719(5)
V (Å ³)	1523.2(11)
Z	2
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.875
μ (mm ⁻¹)	1.583
Scan range (°)	$1.98 < \theta < 25.93$
Unique reflections	10753
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	5522
R_{int}	0.0886
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0460, wR_2 = 0.0921$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1119, wR_2 = 0.1055$
Goodness-of-fit	0.744
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.102, -1.690

Tableau 25. Résumé des données radiocristallographiques pour [13][BF₄]

[13][BF ₄]	
Chemical formula	C ₃₀ H ₄₅ BF ₄ O ₂ Ru ₃
Formula weight	827.68
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁
Crystal colour and shape	orange block
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.30
<i>a</i> (Å)	13.924(11)
<i>b</i> (Å)	21.312(13)
<i>c</i> (Å)	10.350(8)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	93.597(9)
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3065.3(4)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	153(2)
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.794
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.510
Scan range (°)	2.28 < <i>θ</i> < 25.90
Unique reflections	10664
Reflections used [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9146
<i>R</i> _{int}	0.0354
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0337, <i>wR</i> ₂ = 0.0782
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0422, <i>wR</i> ₂ = 0.0821
Goodness-of-fit	0.965
Max, Min Δρ/e (Å ⁻³)	0.939, -1.411

Tableau 26. Résumé des données radiocristallographiques pour $[\mathbf{15}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[\mathbf{15}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Chemical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{Ru}_3$
Formula weight	1039.75
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Crystal colour and shape	orange plate
Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.10
a (Å)	11.203(5)
b (Å)	19.811(7)
c (Å)	18.667(9)
α (°)	90
β (°)	103.247(4)
γ (°)	90
V (Å ³)	4032.6(3)
Z	4
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.713
μ (mm ⁻¹)	1.299
Scan range (°)	$1.87 < \theta < 29.57$
Unique reflections	9732
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	8961
R_{int}	0.0279
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0405, wR_2 = 0.0980$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0455, wR_2 = 0.1004$
Goodness-of-fit	1.104
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	2.144, -1.081

Tableau 27. Résumé des données radiocristallographiques pour $[\mathbf{18}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

$[\mathbf{18}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Chemical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{Ru}_3$
Formula weight	1027.74
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 2_1$
Crystal colour and shape	red rod
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.10
a (Å)	10.719(8)
b (Å)	11.269(7)
c (Å)	16.962(12)
α (°)	90
β (°)	106.791(8)
γ (°)	90
V (Å ³)	1961.4(2)
Z	2
T (K)	153(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.740
μ (mm ⁻¹)	1.334
Scan range (°)	$1.65 < \theta < 26.05$
Unique reflections	7041
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	6101
R_{int}	0.0427
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0371, wR_2 = 0.0862$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0450, wR_2 = 0.0887$
Goodness-of-fit	0.984
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	0.642, -0.927

Tableau 28. Résumé des données radiocristallographiques pour $[22][BF_4] \cdot 3 H_2O \cdot CH_2Cl_2$

$[22][BF_4] \cdot 3 H_2O \cdot CH_2Cl_2$	
Chemical formula	$C_{40}H_{68}PF_6Cl_2NO_8Ru_3$
Formula weight	1210.03
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 2_1$
Crystal colour and shape	red block
Crystal size	0.80 x 0.57 x 0.20
a (Å)	14.534(6)
b (Å)	11.159(4)
c (Å)	32.203(13)
α (°)	90
β (°)	91.279(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	5221.5(4)
Z	4
T (K)	173(2)
D_c (g·cm ⁻³)	1.539
μ (mm ⁻¹)	1.055
Scan range (°)	$0.14 < \theta < 24.90$
Unique reflections	18421
Reflections used [$I > 2\sigma(I)$]	16490
R_{int}	0.1203
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0829, wR_2 = 0.2245$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0875, wR_2 = 0.2317$
Goodness-of-fit	1.062
Max, Min $\Delta\rho/e$ (Å ⁻³)	1.800, -2.976

CHAPITRE X

Liste des Schémas

Chapitre I

<i>Schéma 1.</i>	Synthèse du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$	1
<i>Schéma 2.</i>	Synthèse de complexes dimériques arène-ruthénium chloro-pontés possédant des ligands électroniquement enrichis.....	2
<i>Schéma 3.</i>	Structure de type « <i>piano stool</i> » du complexe $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	4
<i>Schéma 4.</i>	Hydrolyse du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$	4
<i>Schéma 5.</i>	Synthèse des complexes tétranucléaires $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ et $[\text{H}_6\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$	5
<i>Schéma 6.</i>	Synthèse du complexe trinuéaire $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^+$	6
<i>Schéma 7.</i>	Procédé de la catalyse biphasique (S = substrat, M = métal ou espèce catalytique, P = produits de la catalyse).....	7
<i>Schéma 8.</i>	Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du benzène par $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$	9
<i>Schéma 9.</i>	Formation de $[\text{H}_2\text{S}_2\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ par désulfuration du benzothiophène.....	10
<i>Schéma 10.</i>	Approche générale pour distinguer un catalyseur hétérogène d'un catalyseur homogène.....	13
<i>Schéma 11.</i>	Mécanisme d'hydrogénation du benzène par échange de ligand en présence d'un complexe mononucléaire.....	21
<i>Schéma 12.</i>	Mécanisme d'hydrogénation du benzène par échange de ligand se déroulant sur une face métallique trinuéaire d'un catalyseur homogène ou hétérogène.....	22
<i>Schéma 13.</i>	Hydrogénation des oléfines par le catalyseur de Wilkinson.....	23
<i>Schéma 14.</i>	Métalloenzyme artificielle pour l'hydrogénation énantiosélective.	25
<i>Schéma 15.</i>	Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à l'intérieur de la poche hydrophobe.....	26

Chapitre II

<i>Schéma 16.</i>	Synthèse par étape du complexe arène-ruthénium trinuéaire $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (1).....	32
-------------------	--	----

Chapitre III

<i>Schéma 17.</i>	Représentation schématique d'un complexe d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_6\text{C}\text{Ru}_3\text{O}]^+ \dots$	46
<i>Schéma 18.</i>	Synthèse des dimères chloro-pontés précurseurs $[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH}\}]_2$ (3 : $n=2$, 4 : $n=3$).....	47
<i>Schéma 19.</i>	Synthèse des agrégats trinucéaires cationiques 5 et 6	47
<i>Schéma 20.</i>	Liaisons hydrogène dans les agrégats trinucéaires 5 (intramoléculaire) et 6 (intermoléculaire)	51

Chapitre IV

<i>Schéma 21.</i>	Synthèse du dimère $[\text{RuCl}_2(\text{indanol})]_2$ (7) par réaction de déshydrogénation.....	70
<i>Schéma 22.</i>	Synthèse en solution aqueuse des agrégats trinucéaires $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9a) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9b)...	73

Chapitre V

<i>Schéma 23.</i>	Modèle cinétique de formation de nanoparticules.....	90
<i>Schéma 24.</i>	Formation de nanoparticules puis de précipité métallique de platine $[\text{Pt}(0)]$	91
<i>Schéma 25.</i>	Formation du carbène (a) sous conditions catalytiques.....	100
<i>Schéma 26.</i>	Interactions du carbène (a) vis-à-vis des nanoparticules de ruthénium.....	101

Chapitre VI

<i>Schéma 27.</i>	Exemples d'agrégats tétraédriques intrinsèquement chiraux (architecture chirale due aux quatre sommets différents) décrits par Vahrenkamp.....	112
<i>Schéma 28.</i>	Assemblage par étape d'agrégats trinucéaires arène-ruthénium possédant une architecture tétraédrique Ru_3O chirale.....	113
<i>Schéma 29.</i>	Synthèse du dimère chloro-ponté chiral $(R,R)\text{-}[\text{RuCl}_2(1\text{-phényléthanol})]_2$ (12)	119
<i>Schéma 30.</i>	Représentation des isomères isolés de la réaction du complexe 10 avec le dimère chiral $(S,S)\text{-}[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCOMe})\text{CO}_2\text{Et})\}]_2$	126
<i>Schéma 31</i>	Synthèse du ligand protégé $(R)\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OH})$ (16)	129
<i>Schéma 32.</i>	Synthèse du dimère chiral $(S,S)\text{-}[\text{RuCl}_2\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OH})\}]_2$ (17)	130
<i>Schéma 33.</i>	Synthèse du ligand chiral $(R)\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCOPr}^i)$ (20).....	134

CHAPITRE XI

Liste des Figures

Chapitre I

<i>Figure 1.</i>	Modélisation moléculaire du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset \mathbf{1}]^+$	26
------------------	---	----

Chapitre II

<i>Figure 2.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (1).....	33
------------------	--	----

<i>Figure 3.</i>	Agrandissement (région des hydrures, champs forts) du spectre RMN 1H (Acétone- D_6 , 400 MHz, 20 °C) du cation trinuécléaire $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (1).....	34
------------------	---	----

<i>Figure 4.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)(OH)]^+$ (2).....	36
------------------	--	----

<i>Figure 5.</i>	Conversion de 1 en 2 en présence d'oxygène moléculaire et reconversion de 2 en 1 en présence d'hydrogène moléculaire.....	37
------------------	---	----

<i>Figure 6.</i>	Voltamétrie cyclique d'une solution saturée de $[H_3Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (1).....	38
------------------	--	----

<i>Figure 7.</i>	Voltamétrie cyclique d'une solution saturée de $[H_2Ru_3(C_6H_6)(C_6Me_6)_2(O)(OH)]^+$ (2).....	39
------------------	--	----

<i>Figure 8.</i>	Spectres RMN 1H (champs forts) montrant la réaction d'échange H/D affectant les ligands hydrure de 1 et la réaction d'échange D/H affectant les ligands deutérure de 1a	43
------------------	--	----

Chapitre III

<i>Figure 9.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_2OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ (5).....	49
------------------	--	----

<i>Figure 10.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_2OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[C_6H_6\subset \mathbf{5}]^+$)....	49
-------------------	---	----

<i>Figure 11.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_3OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[C_6H_6\subset \mathbf{6}]^+$)....	50
-------------------	---	----

<i>Figure 12.</i>	Structure moléculaire (représentation ORTEP) du dimère $\{C_6H_6\subset \mathbf{6} \cdot H_2O \cdot 0.5 C_6H_6\}_2$ formé par interactions hydrogène intermoléculaires....	52
-------------------	--	----

<i>Figure 13.</i>	Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) montrant les interactions π prenant place au sein du cation 6	53
<i>Figure 14.</i>	Modélisation moléculaire (représentation « <i>space filling</i> ») du complexe d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_6\subset\mathbf{1}]^+$	53
<i>Figure 15.</i>	Structures moléculaires (représentations « <i>space filling</i> ») des complexes d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_6\subset\mathbf{5}]^+$ et $[\text{C}_6\text{H}_6\subset\mathbf{6}]^+$, basées sur les données radiocristallographiques.....	54
<i>Figure 16.</i>	Structures moléculaires (représentations « <i>space filling</i> ») des complexes d'inclusion $[\text{C}_6\text{H}_6\subset\mathbf{5}]^+$ et $[\text{C}_6\text{H}_6\subset\mathbf{6}]^+$	55
<i>Figure 17.</i>	Structure moléculaire (représentation <i>Mercury</i>) de $[\text{C}_6\text{H}_6\subset\mathbf{5}]^+$	55
<i>Figure 18.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[\text{CHCl}_3\subset\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ ($[\text{CHCl}_3\subset\mathbf{1}]^+$).....	59
<i>Figure 19.</i>	Structure moléculaire (représentation « <i>space filling</i> ») du complexe d'inclusion $[\text{CHCl}_3\subset\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ ($[\text{CHCl}_3\subset\mathbf{1}]^+$).....	59
<i>Figure 20.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) de $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	60
<i>Figure 21.</i>	Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) de la chaîne infinie formée par les entités $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	61
<i>Figure 22.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) de $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$...	62
<i>Figure 23.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\subset\mathbf{1}]^+$...	63
<i>Figure 24.</i>	Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) de la chaîne infinie formée par les entités $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\subset\mathbf{1}]^+$	63
<i>Figure 25.</i>	Spectres CSI-MS des adduits $[\mathbf{1} + \text{B}]^+$, $[\mathbf{1} + \text{D}]^+$, $[\mathbf{1} + \text{E}]^+$ et $[\mathbf{1} + \text{F}]^+$ en solution dans l'acétone.....	65
<i>Figure 26.</i>	Structure moléculaire (représentation « <i>space filling</i> ») de la chaîne infinie formée par les entités $[\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}\subset\mathbf{1}]^+$	66
<i>Figure 27.</i>	Structure moléculaire (représentation en bâtonnets) de $[\mathbf{1}][\text{BF}_4] \cdot 2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$	67
Chapitre IV		
<i>Figure 28.</i>	Agrandissement du spectre RMN ^1H (D_2O , 20 °C, <i>in situ</i>) du mélange de $[\text{Ru}(\text{endo-indanol})(\text{D}_2\text{O})_3]^{2+}$ (8a') et $[\text{Ru}(\text{exo-indanol})(\text{D}_2\text{O})_3]^{2+}$ (8b').....	72

<i>Figure 29.</i>	Photographie de la plaque préparative de gel de silice obtenue après élution complète de 9a et 9b	74
<i>Figure 30.</i>	Spectre de masse (ESI-MS, acétone) de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9a)	74
<i>Figure 31.</i>	Spectre de masse (ESI-MS, acétone) de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9b).....	75
<i>Figure 32.</i>	Spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9a)	75
<i>Figure 33.</i>	Spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C) de $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9b)	76
<i>Figure 34.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9a).....	77
<i>Figure 35.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9b).....	77
<i>Figure 36.</i>	Spectres RMN ^1H (signaux <i>OH</i>) des cations $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9a) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (9b)...	80
Chapitre V		
<i>Figure 37.</i>	Micrographes résultant du bombardement électronique (120 kV) (en fonction du temps d'exposition) sur une solution aqueuse de [1][BF₄] fraîchement préparée (contrôle TEM).....	86
<i>Figure 38.</i>	Micrographes TEM de contrôle en conditions douces.....	87
<i>Figure 39.</i>	Micrographe TEM (120 kV) obtenu d'après une solution aqueuse de [1][BF₄] post-catalytique.....	87
<i>Figure 40.</i>	Allure cinétique de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane.....	89
<i>Figure 41.</i>	Allure cinétique de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane.....	89
<i>Figure 42.</i>	Cinétique de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane.....	92
<i>Figure 43.</i>	Estimation des concentrations des différentes espèces métalliques en fonction du temps au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène...	94
<i>Figure 44.</i>	Comparaison des allures cinétiques de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane entre le film métallique et la solution post-réactionnelle.....	95

<i>Figure 45.</i>	Test d'empoisonnement catalytique en présence de Hg(0).....	97
<i>Figure 46.</i>	Test d'empoisonnement catalytique en présence de 1,10-phénanthroline..	99
<i>Figure 47.</i>	Expérience de contrôle en présence de « <i>Proton SpongeTM</i> ».....	100
<i>Figure 48.</i>	Test d'empoisonnement catalytique en présence de carbène fortement coordinant.....	102
<i>Figure 49.</i>	Etude <i>in situ</i> par spectroscopie RMN ¹ H sous haute pression de la réaction d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire (H ₂) et D ₂ O en présence de l'agrégat cationique [H ₃ Ru ₃ (C ₆ H ₆)(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺ (1).....	104
<i>Figure 50.</i>	Etude <i>in situ</i> par spectroscopie RMN ¹ H sous haute pression de la réaction d'échange H/D entre l'hydrogène moléculaire (H ₂) et D ₂ O en présence de l'agrégat cationique [D ₃ Ru ₃ (C ₆ H ₆)(C ₆ Me ₆) ₂ (O)] ⁺ (1a).....	105
Chapitre VI		
<i>Figure 51.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>S</i>)- [H ₃ Ru ₃ (C ₆ H ₆)(C ₆ Me ₆)(<i>p</i> -Pr ^{<i>i</i>} MeC ₆ H ₄)(O)] ⁺ [(<i>S</i>)- 11].....	115
<i>Figure 52.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>R</i>)- [H ₃ Ru ₃ (C ₆ H ₆)(C ₆ Me ₆)(<i>p</i> -Pr ^{<i>i</i>} MeC ₆ H ₄)(O)] ⁺ [(<i>R</i>)- 11].....	116
<i>Figure 53.</i>	Agrandissement (région des hydrures, champs forts) du spectre RMN ¹ H (Acétone-D ₆ , 400 MHz, 20 °C) du mélange racémique de (<i>S</i>)- 11 et (<i>R</i>)- 11	117
<i>Figure 54.</i>	Spectre de masse (ESI-MS, acétone) du mélange de (<i>S,R</i>)- 13 et (<i>R,R</i>)- 13	120
<i>Figure 55.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>R</i> _{Ru3O} , <i>R</i> _C)- [H ₃ Ru ₃ (1-phényléthanol)(C ₆ Me ₆)(<i>p</i> -Pr ^{<i>i</i>} MeC ₆ H ₄)(O)] ⁺ [(<i>R,R</i>)- 13].....	121
<i>Figure 56.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>S</i> _{Ru3O} , <i>R</i> _C)- [H ₃ Ru ₃ (1-phényléthanol)(C ₆ Me ₆)(<i>p</i> -Pr ^{<i>i</i>} MeC ₆ H ₄)(O)] ⁺ [(<i>S,R</i>)- 13].....	121
<i>Figure 57.</i>	Spectres de masse (ESI-MS, acétone) de la première fraction et de la deuxième fraction, isolées après réaction du complexe 10 avec le dimère chiral (<i>S,S</i>)-[RuCl ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCOMe)CO ₂ Et)}] ₂	123
<i>Figure 58.</i>	Agrandissements des spectres RMN ¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz, 20 °C) (signaux NH) de la première fraction et de la deuxième fraction, isolées après réaction du complexe 10 avec le dimère chiral (<i>S,S</i>)- [RuCl ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCOMe)CO ₂ Et)}] ₂	124

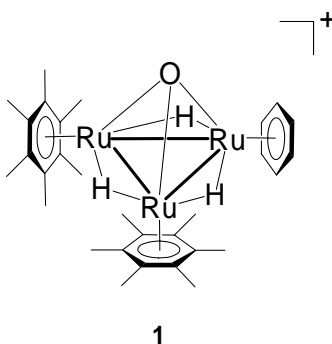
<i>Figure 59.</i>	Spectres CD (MeOH) de la première et de la seconde fraction de 14 , isolées par réaction du complexe 10 avec le dimère chiral (<i>S,S</i>)- [RuCl ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCOMe)CO ₂ Et)}] ₂	125
<i>Figure 60.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>R</i>)- [H ₃ Ru ₃ (C ₆ Me ₆) ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCOMe)CO ₂ Et)}(O)] ⁺ [(<i>R</i>)- 15].....	127
<i>Figure 61.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>S</i>)- [H ₃ Ru ₃ (C ₆ Me ₆) ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCOMe)CO ₂ Et)}(O)] ⁺ [(<i>S</i>)- 15].....	128
<i>Figure 62.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>S</i>)- [H ₃ Ru ₃ (C ₆ Me ₆) ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCO ₂ Et)CH ₂ OH)}(O)] ⁺ (18).....	131
<i>Figure 63.</i>	Agrandissement du spectre RMN ¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz, 20 °C) (signaux <i>OH</i>) du mélange de (<i>S,S</i>)- 19 et (<i>R,S</i>)- 19	133
<i>Figure 64.</i>	Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du cation (<i>S</i>)- [H ₃ Ru ₃ (C ₆ Me ₆) ₂ {C ₆ H ₅ (CH(NHCO ₂ Et)CH ₂ OCOPr ^{<i>i</i>})}(O)] ⁺ (22).....	136
<i>Figure 65.</i>	Spectres CD (MeOH) de [22][PF ₆] (poudre) et du monocristal de [22][PF ₆] utilisé pour l'analyse aux rayons X.....	137
<i>Figure 66.</i>	Spectre de Masse (ESI-MS, acétone) de la première des deux fractions fraction isolées après réaction du complexe 10 avec le dimère chiral 21 ...	139
<i>Figure 67.</i>	Spectre de Masse (ESI-MS, acétone) de la seconde des deux fractions fraction isolées après réaction du complexe 10 avec le dimère chiral 21 ...	139
<i>Figure 68.</i>	Agrandissement des spectres RMN ¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz, 20 °C) de la première fraction et de la seconde fraction isolées après réaction du complexe 10 avec le dimère chiral 21	140
<i>Figure 69.</i>	Spectres CD (MeOH) de la première fraction [(<i>S,S</i>)- 23 ou (<i>R,S</i>)- 23] et de la seconde fraction [(<i>R,S</i>)- 23 ou (<i>S,S</i>)- 23], isolées par réaction du complexe 4 avec le dimère chiral 21	141
<i>Figure 70.</i>	Spectres VCD (CD ₂ Cl ₂) de la première fraction [(<i>S,S</i>)- 23 ou (<i>R,S</i>)- 23] et de la seconde fraction [(<i>R,S</i>)- 23 ou (<i>S,S</i>)- 23] isolées après réaction du complexe 10 avec le dimère chiral 21	142
<i>Figure 71.</i>	Agrandissements sélectionnés du spectre RMN ¹ H du mélange racémique de 15 sans [Eu(hfc) ₃] et du spectre RMN ¹ H du même mélange en présence de 0.5 équivalent de complexe d'euporium.....	144

Figure 72. Agrandissement sélectionné du spectre RMN ^1H de la première fraction [(*S,S*)-**23** ou (*R,S*)-**23**] sans $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ et du spectre RMN ^1H du même échantillon en présence de 0.5 équivalent de $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ 145

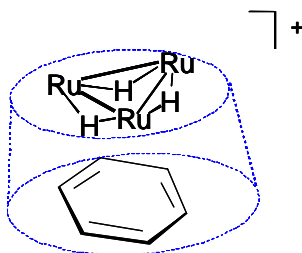
CHAPITRE XII

Résumé

En 1999, Süss-Fink *et al.* ont observé que l'agrégat trinuéculaire arène-ruthénium $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**), accessible à partir du précurseur dinuéculaire $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ et du complexe mononuéculaire $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, était un catalyseur efficace pour l'hydrogénation des substrats aromatiques en conditions biphasiques ($[\mathbf{1}][\text{BF}_4]_{\text{aq}}/\text{substrat}$).



D'après plusieurs études expérimentales et théoriques, il avait été supposé que, durant le processus catalytique, la molécule de substrat était incorporée dans la poche hydrophobe induite par les trois ligands arène de l'agrégat tétraédrique **1**, suggérant ainsi que la réaction catalytique se déroule par l'intermédiaire de la formation d'un complexe « hôte-invité » (supramoléculaire), sans que le substrat ne soit coordonné sur les centres métalliques. Les seules interactions ayant lieu entre le catalyseur (hôte) et le substrat (invité) sont ainsi supposées être des interactions hydrophobes et de van der Waals (« catalyse supramoléculaire par agrégat métallique »).

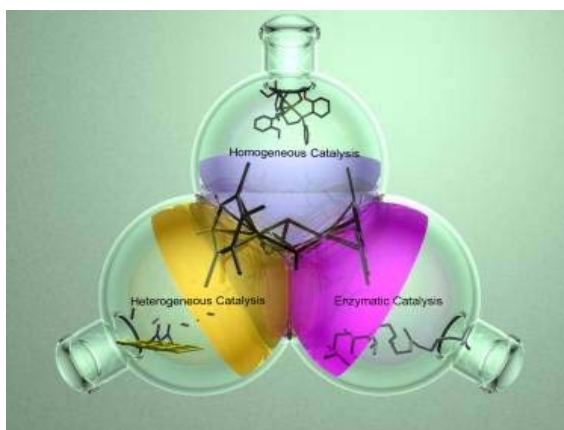


Cependant, les catalyseurs d'hydrogénation du benzène (et de tous les substrats aromatiques), dérivés de précurseurs organométalliques, représentent un point délicat

dans le domaine de la catalyse homogène moléculaire. En effet, les conditions drastiques généralement utilisées pour ce type de réactions catalytiques (conditions de température et de pression d'hydrogène) favorisent la formation de particules métalliques par dégradation partielle du complexe organométallique initial, particules qui pourraient être les véritables espèces catalytiques.

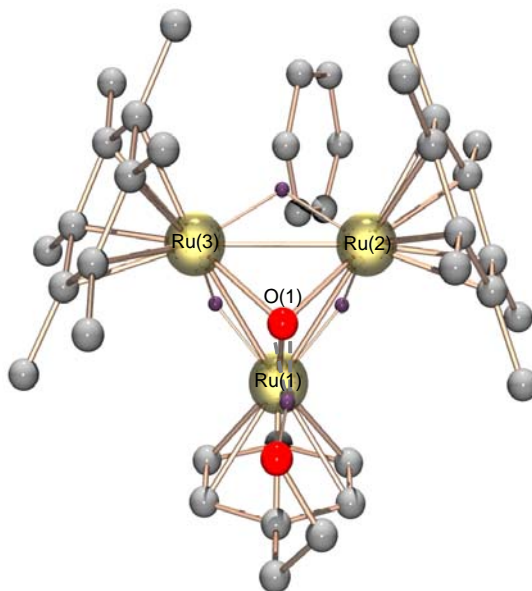
Ainsi, pour le chimiste organométallicien, l'identification de la vraie nature d'un catalyseur représente un véritable défi. C'est pourquoi il est important d'être capable de distinguer un phénomène catalytique homogène moléculaire d'un phénomène catalytique hétérogène (particules métalliques agrégées). Cependant, cette distinction n'est jamais triviale, le problème étant encore plus difficile à résoudre lorsque le catalyseur est une espèce colloïdale « soluble » invisible à l'œil nu. De plus, la taille de certains nanoagrégats est tellement faible (environ 1 nm de diamètre), que cela les rend pratiquement indétectables.

Le concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique, situé à l'interface de la catalyse homogène (catalyseur soluble), hétérogène (mélange biphasique) et enzymatique (phénomène supramoléculaire), a été mis en question par Finke *et al.*, étant donné qu'une catalyse par espèces colloïdales métalliques « solubles » (nanoparticules) provenant d'une dégradation partielle du catalyseur ne pouvait pas être exclue au vu des conditions fortement réductrices utilisées (60 bar de H₂, 110 °C, H₂O).

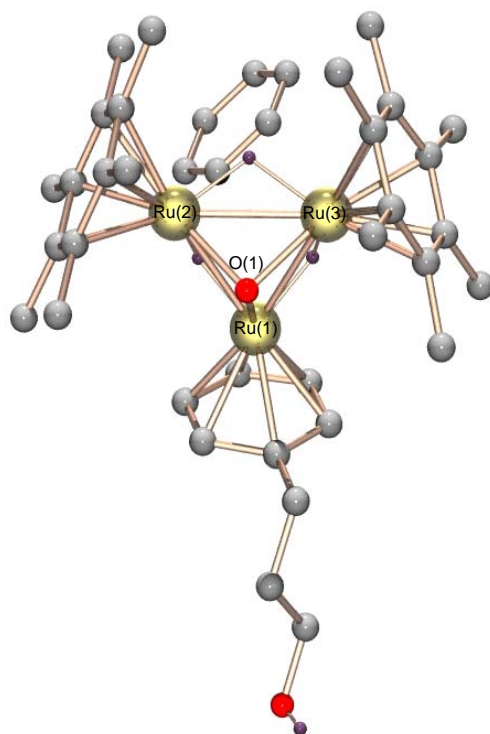


Le concept de catalyse supramoléculaire par agrégats métalliques est-il vraiment ce qu'il prétend être ou cache-t-il un phénomène de catalyse métallique ? C'est à cette question que ce travail de thèse a été consacré. En effet, ce tout nouveau concept catalytique, au vu des contestations qu'il a suscitées, méritait une révision complète et rigoureuse, dans le but de déterminer sans équivoque le mécanisme mis en jeu.

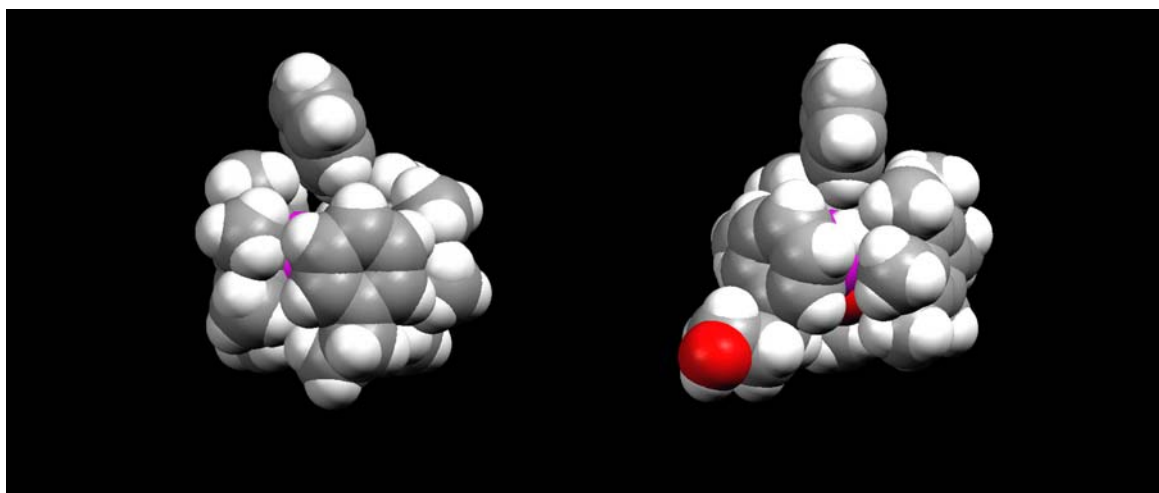
Après avoir étudié en détail les propriétés physico-chimiques de l'agrégat **1** (synthèse améliorée, propriétés électrochimiques et d'échange de ligand), ainsi que ses propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrogénation des substrats aromatiques, nous avons étudié en détail les propriétés supramoléculaires des agrégats à cœur Ru₃O. En effet, aucune observation n'avait jamais prouvé irréfutablement la véritable existence du complexe d'inclusion « hôte-invité » [C₆H₆⊂**1**]⁺. Or, en introduisant une chaîne latérale (CH₂)_nOH en tant que substituant sur l'un des trois ligands arène pour former les agrégats cationiques [H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)_nOH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**5** : n = 2, **6** : n = 3), nous avons été capables de cristalliser les complexes « hôte-invité » [C₆H₆⊂**5**][PF₆] et [C₆H₆⊂**6**][BF₄] avec une molécule de benzène à l'intérieur de la poche hydrophobe. Ces résultats renforcèrent alors fortement le concept postulé.



Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion [C₆H₆⊂H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)₂OH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ ([C₆H₆⊂**5**]⁺).



Structure moléculaire (représentation POV-Ray) du complexe d'inclusion $[C_6H_6\subset H_3Ru_3\{C_6H_5-(CH_2)_3OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+$ ($[C_6H_6\subset 6]^+$).

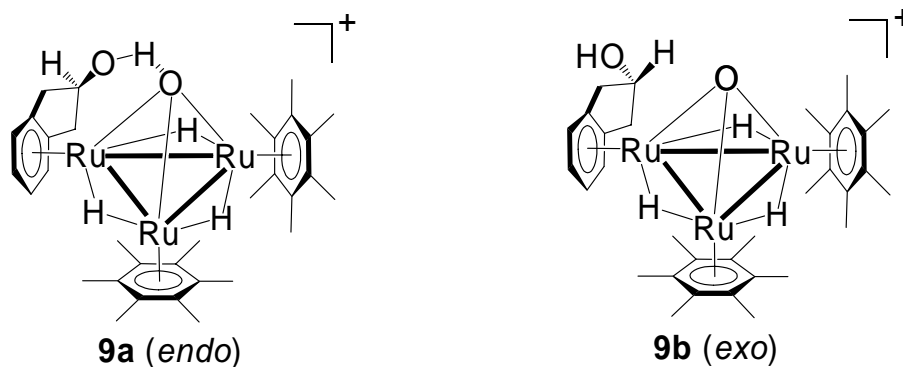


$[C_6H_6\subset 5]^+$

$[C_6H_6\subset 6]^+$

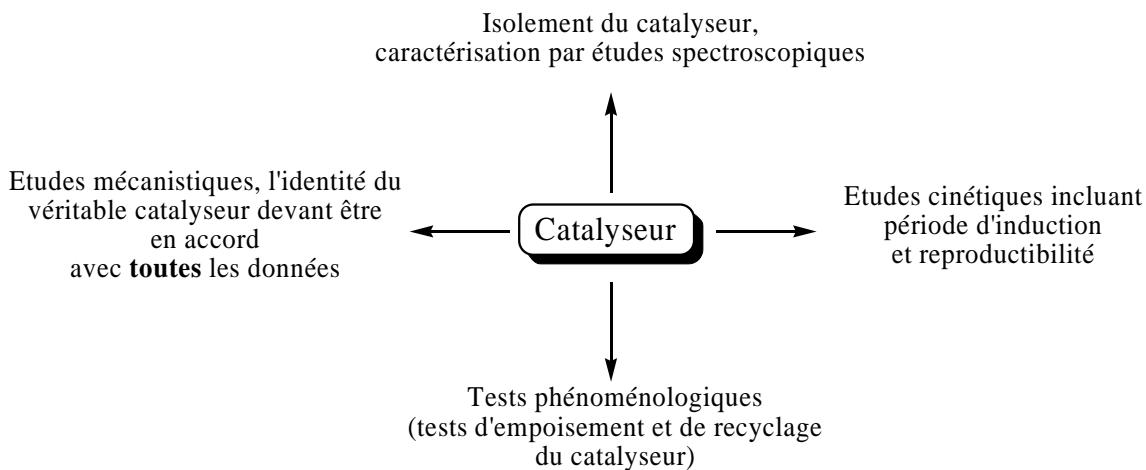
Structure moléculaire (représentation « space filling ») des complexes d'inclusion $[C_6H_6\subset 5]^+$ et $[C_6H_6\subset 6]^+$, montrant le substrat benzène (au dessus) entrant dans la poche hydrophobe de 5 et 6 de manière inclinée

En incorporant l'indanol en tant que ligand arène au sein d'un agrégat trinucéaire à cœur Ru_3O , nous avons facilement séparé de manière préparative les deux isomères $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) et $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**).

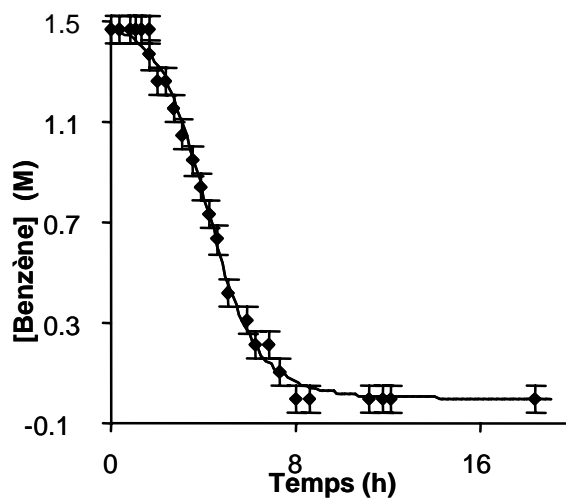


Une étude catalytique comparative de l'hydrogénation du benzène a montré que l'isomère *exo* était deux fois plus actif que l'isomère *endo*. L'hypothèse d'une formation de nanoparticules sous les conditions catalytiques ne pouvant pas être écartée, ces résultats peuvent être expliqués par la différence de stabilité entre les deux espèces isomériques, la liaison hydrogène intramoléculaire stabilisant l'isomère *endo*, nettement moins actif que l'isomère *exo*.

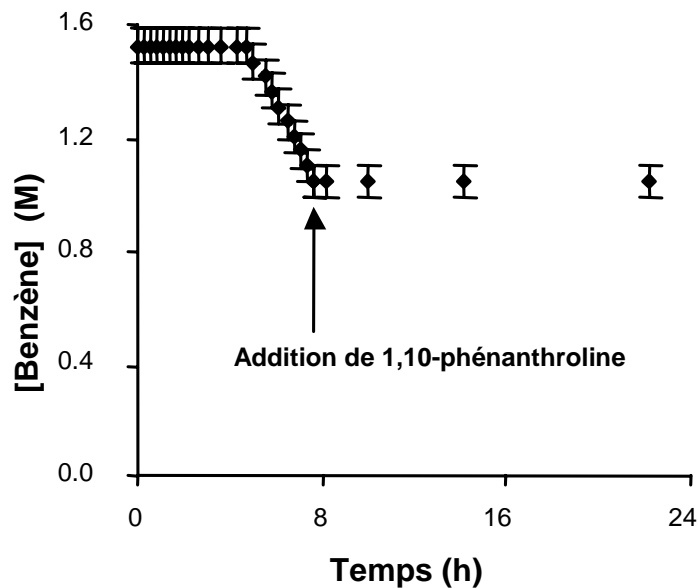
Afin de confirmer ou d'écarter l'hypothèse de formation de nanoparticules catalytiquement actives formées par dégradation partielle de l'agrégat **1** ($\leq 5\%$) sous pression d'hydrogène, nous avons, en collaboration avec le Professeur Finke (Colorado State University, USA), entrepris une réinvestigation rigoureuse, principalement articulée autour d'études spectroscopiques (TEM), cinétiques, d'empoisonnement catalytique au mercure métallique ainsi qu'à la 1,10-phénanthroline et d'échange H/D sous haute pression.



Les résultats issus de cette étude ont clairement montré que, au cours de l'hydrogénation du benzène en cyclohexane (110 °C, 60 bar de H₂), l'agrégat $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**) n'agissait pas en tant qu'espèce moléculaire catalytiquement active mais en tant que précurseur de nanoparticules $[\text{Ru}(0)_n]$.



*Allure cinétique de l'hydrogénation du benzène en présence de l'agrégat **1**. Une période d'induction, période durant laquelle aucune activité catalytique n'est observée, est clairement mise en évidence. Durant ce laps de temps, l'agrégat **1** est partiellement réduit en nanoparticules catalytiquement actives.*

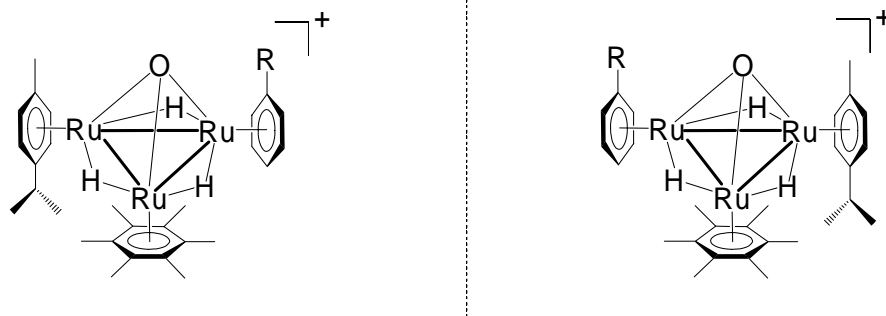


Test d'empoisonnement catalytique en présence de 1,10-phénanthroline (substance fortement coordinante). Le poison se lie à la surface des nanoparticules et inhibe ainsi l'espèce catalytique (perte totale d'activité catalytique après addition du poison).

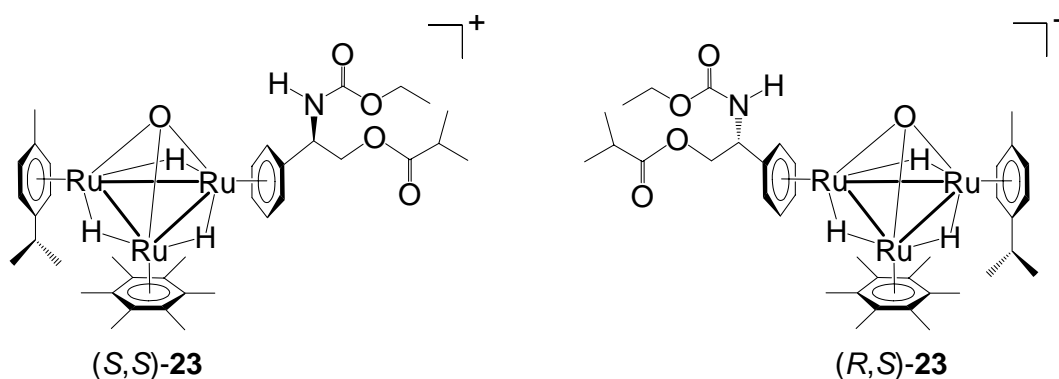
Cependant, ces conclusions, tirées des études de l'hydrogénation catalytique du benzène en cyclohexane, ne pouvaient pas être généralisées. En effet, il n'était pas exclu que ce type d'agrégat à ossature Ru_3O puisse agir en tant que catalyseur moléculaire restant intact au cours du processus catalytique pour d'autres réactions catalytiques, comme l'hydrogénation des oléfines, nécessitant des conditions réactionnelles moins drastiques que celle utilisées pour la réduction du benzène (substrat très difficile à réduire).

Ainsi, nous avons synthétisé des agrégats Ru_3O tétraédriques possédant quatre sommets différents (intrinsèquement chiraux) et nous avons étudié leur potentiel catalytique pour l'hydrogénation catalytique asymétrique d'une oléfine prochirale en solution aqueuse. L'implication de la poche hydrophobe induite par trois ligands arène différents aurait ainsi pu induire un excès énantiomérique dans les produits de la catalyse, reflétant ainsi une catalyse par agrégat métallique intact (si, au cours du processus catalytique, l'agrégat se décompose en fragments ou en nanoparticules, la chiralité

intrinsèque est perdue). Notons que cette étude décrit pour la toute première fois la synthèse et la caractérisation de complexes tétraédriques *homométalliques* intrinsèquement chiraux.



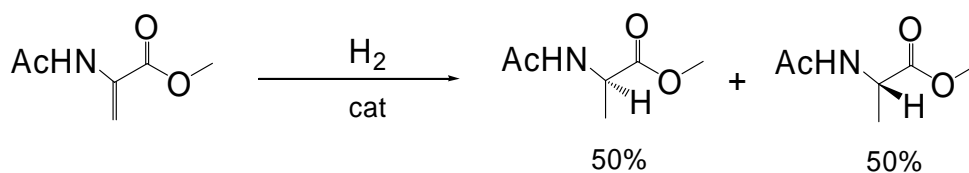
Le premier but de cette étude a été de séparer les énantiomères Ru_3O . Après avoir synthétisé un mélange racémique, nous avons préparé différents couples de diastéréoisomères par l'introduction d'un ligand arène chiral possédant un atome de carbone asymétrique. Après de multiples tentatives, l'introduction du ligand chiral (R) - $C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)$ a permis la séparation chromatographique sur silice des deux diastéréoisomères (S_{Ru_3O}, S_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}-(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(S,S) -**23**] et (R_{Ru_3O}, S_C) - $[H_3Ru_3\{C_6H_5(CH(NHCO_2Et)CH_2OCOPr^i)\}-(C_6Me_6)(p-Pr^iMeC_6H_4)(O)]^+$ [(R,S) -**23**], présentant chacun une architecture Ru_3O chirale ainsi qu'un atome de carbone asymétrique au sein du ligand chiral.



Par dichroïsme circulaire (CD) puis par dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD), nous avons pu prouver irréfutablement l'activité optique de chaque fraction isolée. Par

spectroscopie RMN ^1H en présence d'un réactif de *shift* chiral (le complexe d'euprium $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$), nous avons pu prouver l'énantiopureté de chaque diastéréoisomère (*S,S*)-**23** et (*R,S*)-**23**. Malheureusement, aucun monocristal analysable par radiocristallographie n'a pu être obtenu, ni de la première fraction, ni de la seconde fraction ; ainsi, les configurations absolues des deux diastéréoisomères issus des deux fractions n'ont pas été attribuées. De plus, le copule chiral contenant le carbone asymétrique n'a pas pu être éliminé, dans le but d'obtenir un seul centre de chiralité induit par le tétraèdre asymétrique Ru_3O .

L'étude de l'hydrogénation catalytique asymétrique en solution aqueuse du 2-acétamidoacrylate de méthyle, en présence de (*S,S*)-**23** d'une part et de (*R,S*)-**23** d'autre part, n'a conduit à aucun excès énantiomérique au sein des produits de la catalyse.



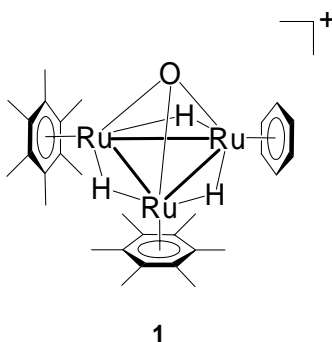
Ce résultat suggère que les agrégats trinucéaires optiquement actifs utilisés en tant que catalyseurs pour cette réaction ne représentent pas les espèces catalytiques, en dépit de la poche asymétrique capable d'accueillir de petites molécules organiques. Ces résultats ont alors corroboré les études cinétiques, d'empoisonnement catalytique et de réaction d'échange H/D qui ont révélé la présence de nanoparticules catalytiquement actives dans le cas de l'hydrogénation du benzène.

Dans la présente thèse, après diverses démarches différentes mais complémentaires, nous avons donc réussi à prouver que les agrégats trinucéaires arène-ruthénium à cœur Ru_3O n'agissaient pas en tant que catalyseurs intacts pour les réactions d'hydrogénation catalytique : sous pression réductrice d'hydrogène, ces agrégats se décomposent partiellement (environ 5%) pour donner des nanoagrégats « solubles » hautement actifs. Ainsi, le concept de catalyse supramoléculaire par agrégat métallique Ru_3O , préalablement postulé par Süss-Fink *et al.*, a été définitivement écarté.

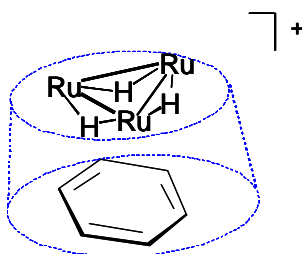
CHAPITRE XIII

Summary

In 1999, Süß-Fink *et al.* found the trinuclear ruthenium cluster cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**1**), accessible from the dinuclear precursor $[\text{H}_3\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ and the mononuclear complex $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, to be an efficient catalyst for the hydrogenation of aromatic substrates under biphasic conditions ($[\mathbf{1}][\text{BF}_4]_{\text{aq}}/\text{substrate}$).



On the basis of experimental and theoretical studies, it had been assumed that, during the catalytic process, the substrate molecule is incorporated in the hydrophobic pocket spanned by the three arene ligands in the tetrahedral cluster **1**, suggesting the catalytic reaction to occur within this « host-guest » complex (supramolecular) without coordination of the substrate to the metallic centers. This concept considers only hydrophobic and van der Waals interactions between the catalyst (host) and the substrate (guest) (« supramolecular cluster catalysis »).

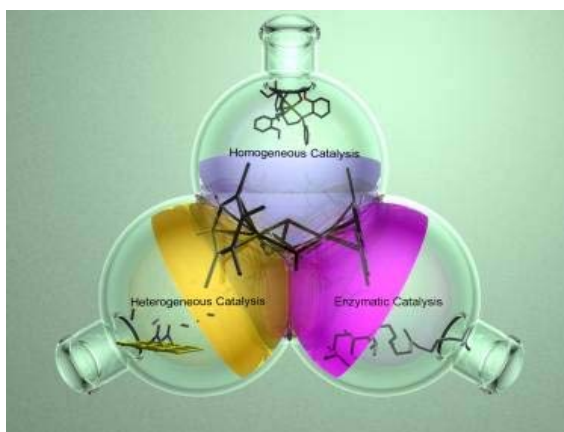


However, for many organometallic benzene hydrogenation catalysts, supposed to work as homogeneous catalysts, the true nature of the catalytic species remained a

debatable point. Indeed, the harsh conditions usually required for this type of catalytic reactions (conditions of temperature and pressure) favour the formation of metallic particles by partial degradation of the organometallic compound, particles which may be the true catalytic species.

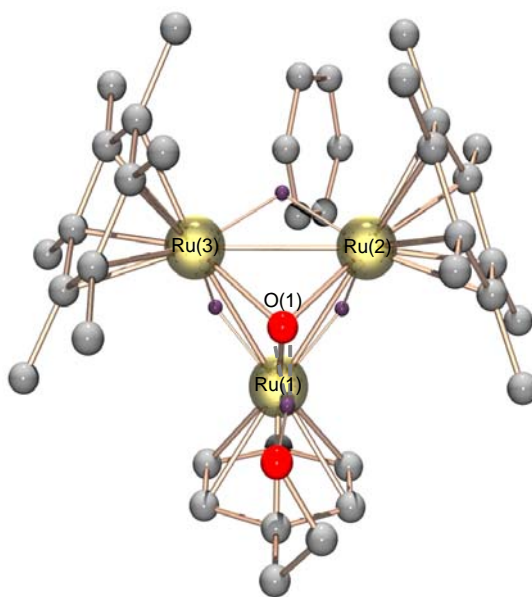
Thus, for chemists working in the field of organometallic catalysis, the identification of the true nature of the catalyst represents a real challenge. Therefore it is crucial to be able to distinguish homogeneous catalysis from heterogeneous catalysis (aggregated metallic particles). However, this distinction is not trivial, the problem being particularly difficult when the catalyst is a « soluble » colloidal species invisible with the naked eye. Moreover, the size of nanoclusters (~ 1 nm) may be so small that they are almost undetectable.

The concept of supramolecular cluster catalysis, at the interface of homogeneous catalysis (soluble catalyst), heterogeneous catalysis (biphasic system) and enzymatic catalysis (supramolecular phenomenon), has been questioned by Finke *et al.*, since catalysis by « soluble » colloidal metallic species (nanoparticles) formed by partial degradation of the catalyst cannot be excluded under the catalytic conditions (60 bar of H_2 , 110 °C, H_2O).

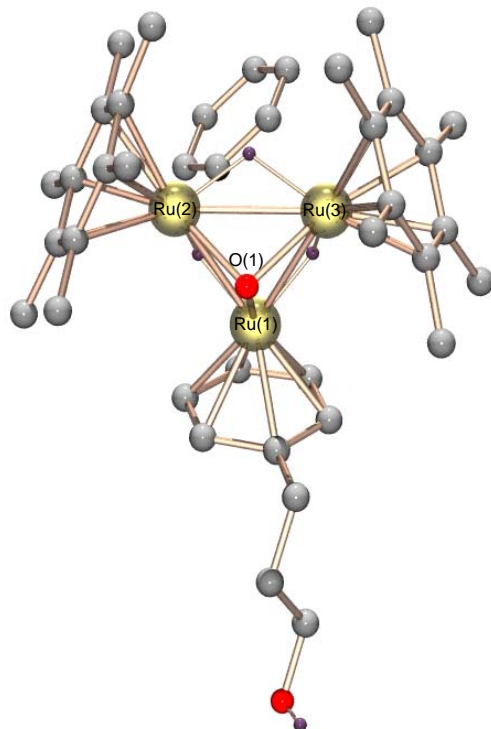


Is the concept of supramolecular cluster catalysis fact or fiction? To this question the present thesis is devoted. Indeed, this new catalytic concept, which had caused some controversy, deserved a complete and rigorous revision, with the aim of determining unambiguously the mechanism involved.

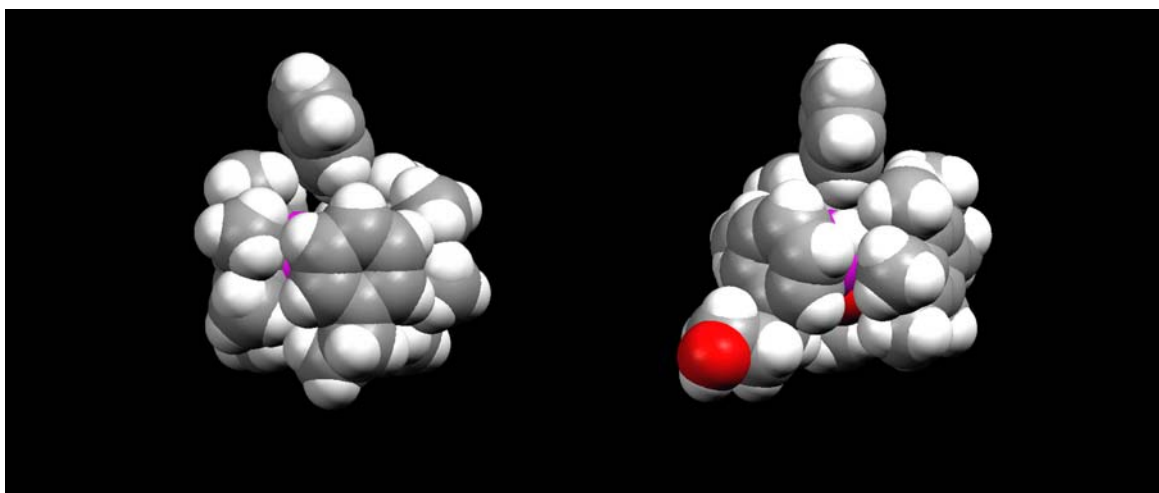
Having studied in detail the physical and chemical properties of cluster **1** (improved synthesis, electrochemical properties, ligand exchange properties), as well as its catalytic properties for the hydrogenation of aromatic substrates, we studied in detail the supramolecular properties of Ru₃O clusters. Indeed, the direct observation of the catalyst-substrate « host-guest » complex [C₆H₆⊂**1**]⁺ was a missing link in the concept of supramolecular cluster catalysis. However, by introduction of a (CH₂)_nOH side-arm at the benzene ligand, to give the cationic clusters [H₃Ru₃{C₆H₅(CH₂)_nOH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**5** : n = 2, **6** : n = 3), we were able to isolate the catalyst-substrate « host-guest » complexes [C₆H₆⊂**5**][PF₆] and [C₆H₆⊂**6**][BF₄] with a benzene molecule inside the hydrophobic pocket and to characterize these postulated supramolecular intermediates by single-crystal X-ray structure analysis. These results strongly supported the postulated concept.



Molecular structure (POV-Ray drawing) of the « host-guest » complex [C₆H₆⊂**5**][PF₆]⁺. [C₆H₅(CH₂)₂OH}(C₆Me₆)₂(O)]⁺.



Molecular structure (POV-Ray drawing) of the « host-guest » complex $[C_6H_6\subset H_3Ru_3\{C_6H_5(CH_2)_3OH\}(C_6Me_6)_2(O)]^+ ([C_6H_6\subset 6]^+)$.

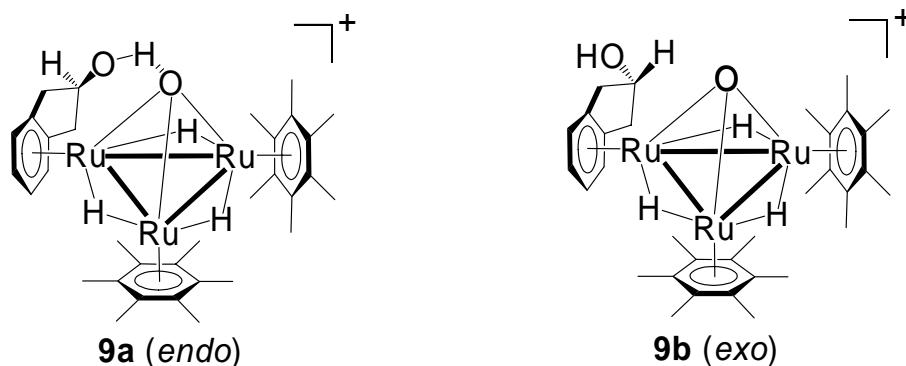


$[C_6H_6\subset 5]^+$

$[C_6H_6\subset 6]^+$

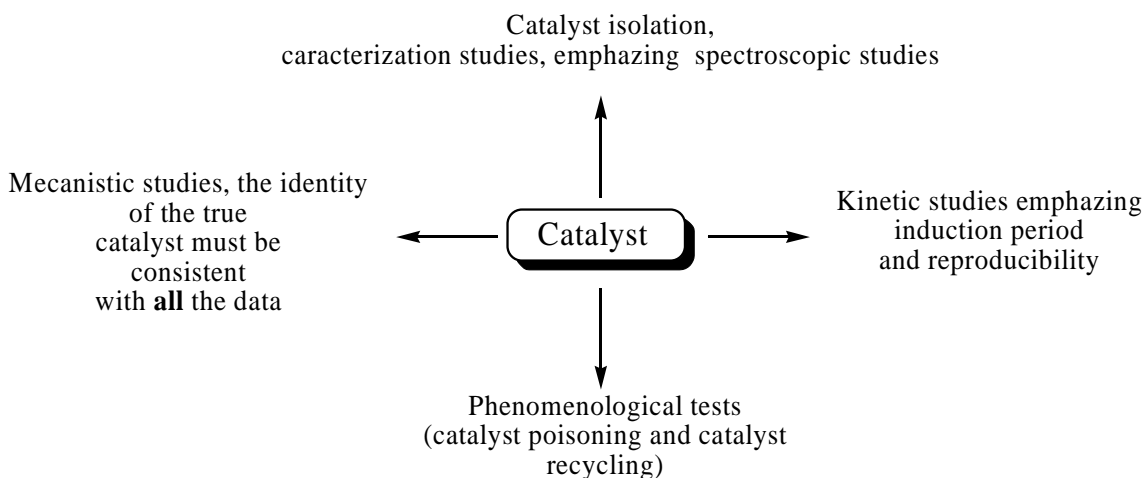
Molecular structures (« space filling » representation) of the « host-guest » complexes $[C_6H_6\subset 5]^+$ and $[C_6H_6\subset 6]^+$, showing the benzene molecule (above) penetrating the hydrophobic pocket of **5** and **6** with an inclined fashion

By incorporation of indanol as one of the three arene ligands into a Ru_3O trinuclear cluster, we were able to separate preparatively the two isomers $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{endo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9a**) and $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{exo-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ (**9b**).

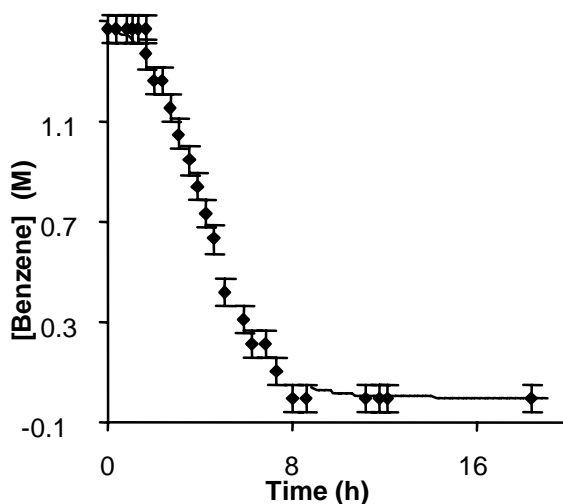


A comparative catalytic study of hydrogenation of benzene showed that the *exo* isomer is twice more active than the *endo* isomer. With respect to a possible formation of nanoparticles under the catalytic conditions, these results could be explained by a different stability of these two isomeric species, the intramolecular hydrogen bond stabilizing the *endo* isomer, significantly less active than the *exo* isomer.

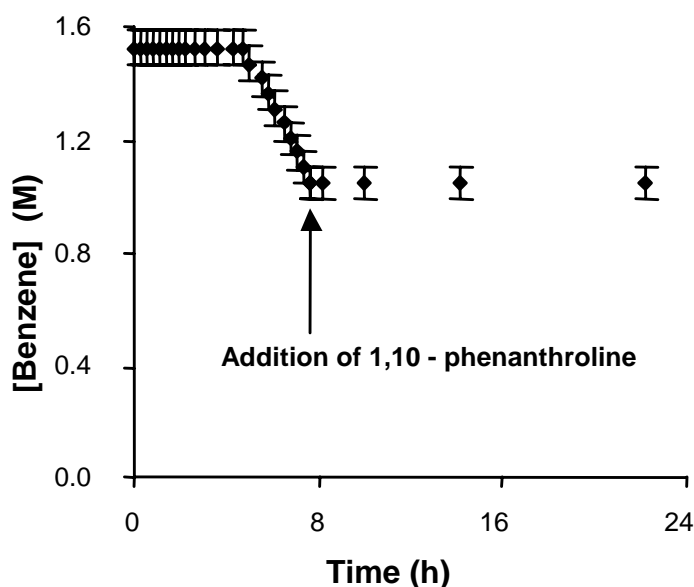
In order to prove or to disprove the hypothesis of implication of nanoparticles catalytically active formed by partial degradation of cluster **1** ($\leq 5\%$) under hydrogen pressure, we performed, in collaboration with Professor Finke (Colorado State University, USA), a rigorous reinvestigation, mainly based on spectroscopic studies (TEM), kinetics, catalyst poisoning with metallic mercury as well as 1,10-phenanthroline, and on H/D exchange reactions under high pressure.



Finally, we were able to demonstrate clearly that, during the catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexane (110 °C, 60 bar of H₂), the trinuclear cluster [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺ (**1**) does not act as catalytically active species but as precursor of metallic nanoparticles [Ru(0)_n].



*Kinetics of the hydrogenation of benzene in the presence of cluster **1**. An induction period, during which no catalytic activity is observed, is clearly observed. During this period, cluster **1** is partially reduced to give nanoparticles catalytically active.*

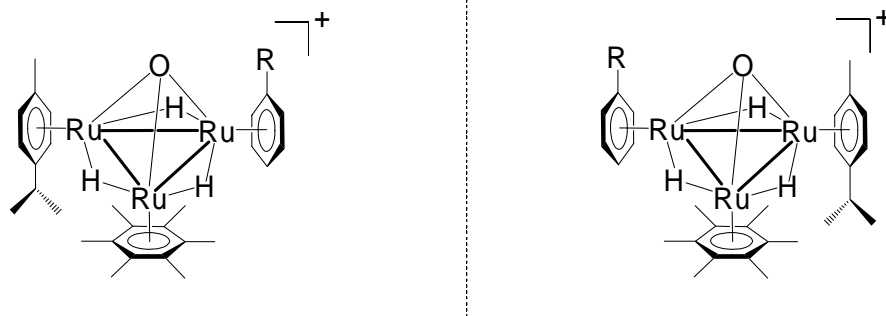


Catalyst poisoning experiment in the presence of 1,10-phenanthroline (strongly coordinating ligand). The poison links to the surface of nanoclusters and thus, the catalytic species is inhibited (total loss of the catalytic activity after addition of the poison).

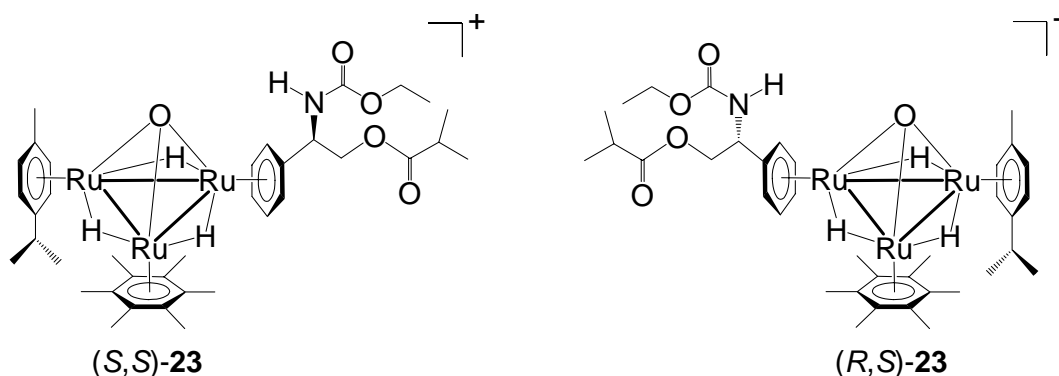
However, these conclusions, based on the study of the catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexane, could not be generalized. Indeed, it cannot be excluded that the Ru_3O clusters could act as molecular catalysts remaining intact during the catalytic process for other catalytic reactions, as the hydrogenation of olefins, requiring less harsh conditions than the conditions required for the reduction of benzene (substrate very difficult to be hydrogenated).

Thus, we set out to synthesize triruthenium clusters analogous to **1** with three different arene ligands at the three ruthenium atoms (intrinsically chiral) and we studied their catalytic implication for asymmetric catalytic hydrogenation of a prochiral olefin in aqueous solution. Provided that the two enantiomers can be separated, the use of the énantiopure Ru_3O cluster in the asymmetric hydrogenation may induce an enantiomeric excess, if the intact cluster acts as a catalyst with the substrate being transformed within the hydrophobic pocket of the cluster. If however, the catalytically active species are mononuclear fragments or nanoparticles formed from the disintegration of the Ru_3O skeleton, the enantiomeric excess should be zero, given that in this case the chiral

information due to the Ru_3O tetrahedron with four different vertices (framework chirality) would be lost. It is important to note that this study describes for the first time the synthesis and the characterization of *homometallic* tetrahedral intrinsically chiral clusters.



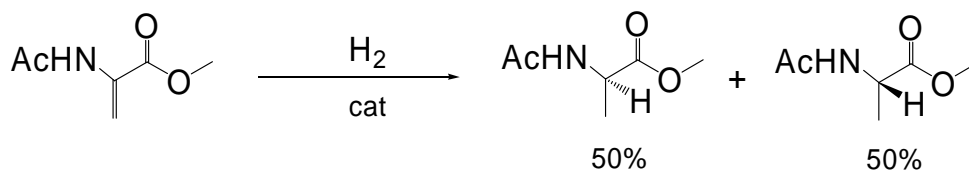
The first aim of this study was to separate the Ru_3O enantiomers. Having synthesized a racemic mixture, we prepared several pairs of diastereomers by introduction of one chiral arene ligand possessing an asymmetric carbon atom. After multiples attempts, the introduction of the chiral ligand $(R)\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCOPr}^i)$ allowed a chromatographic separation on silica gel of the two diastereomers $(S_{\text{Ru}_3\text{O}}, S_{\text{C}})\text{-}[\text{H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCOPr}^i)\}(\text{C}_6\text{Me}_6)(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)(\text{O})]^+$ [$(S,S)\text{-23}$] and $(R_{\text{Ru}_3\text{O}}, S_{\text{C}})\text{-}[\text{H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{OCOPr}^i)\}(\text{C}_6\text{Me}_6)(p\text{-Pr}^i\text{MeC}_6\text{H}_4)(\text{O})]^+$ [$(R,S)\text{-23}$], being intrinsically chiral at the level of the Ru_3O framework and having a chiral ligand as well.



By circular dichroism (CD) and by vibrational circular dichroism (VCD), we were able to prove unambiguously the optic activity of both separated fractions. Then, by ^1H NMR spectroscopy in the presence of a chiral shift reagent (the europium complex

[Eu(hfc)₃], we were able to prove the enantiopurity of both diastereomers (*S,S*)-**23** and (*R,S*)-**23**. Unfortunately, neither the tetrafluoroborate nor the hexafluorophosphate salts of (*S,S*)-**23** and (*R,S*)-**23** give suitable crystals for X-ray crystal analysis, therefore the absolute configurations cannot be determined unequivocally. This means that, although we have clearly separated the two diastereomers of **23** into two fractions, we do not know which one of the two fractions contains the diastereomer (*S,S*)-**23** and which one the diastereomer (*R,S*)-**23**. Moreover, the chiral side arm tethered to one of the arene ligands and containing the asymmetric carbon atom in (*S,S*)-**23** and (*R,S*)-**23** could not be removed, in order to get the two Ru₃O frameworks enantiomers.

However, the enantioselectivity study could be done with these two diastereomers: In aqueous solution, the asymmetric catalytic hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate, in the presence of (*S,S*)-**23**, as well as (*R,S*)-**23**, shown no enantiomeric excess within the catalytic products.



This result suggests that the trinuclear optically active clusters used as catalysts for this reaction are not the true catalytically active species, despite of the asymmetric pocket suitable to accommodate small organic substrates. These results are in line with the kinetic studies, the catalyst poisoning and the H/D exchange reactions which shown the presence of nanoparticles catalytically active in the case of the hydrogenation of benzene.

In conclusion, we have been able to prove in this work by several different but complementary methods, that the trinuclear arene-ruthenium cluster cations Ru₃O do not act as intact molecular catalysts for the catalytic hydrogenation reactions: Under reductive hydrogen pressure, these clusters decompose partially (less than 5%) to give rise to highly active « soluble » nanoclusters. Thus, the concept of supramolecular cluster catalysis suggested by Süss-Fink *et al.* has been ruled out.

CHAPITRE XIV

Références

- [1] G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 487.
- [2] R. A. Zelanka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3063.
- [3] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [4] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.
- [5] M. A. Bennett, L. Y. Goh, I. J. McMahon, T. R. B. Mitchell, G. B. Robertson, T. W. Turney, W. A. Wickramasinghe, *Organometallics* **1992**, 11, 3069.
- [6] R. Iwata, L. Ogata, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2753.
- [7] A. G. Hinze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, 92, 542.
- [8] M. A. Bennett, T.-N. Huang, A. K. Smith, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 582.
- [9] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 312.
- [10] J. Cook, J. E. Hamlin, A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 144.
- [11] U. Koelle, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 623.
- [12] G. Süß-Fink, A. Meister, G. Meister, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 97.
- [13] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281.
- [14] U. Thewalt, G. Schleussner, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 559.
- [15] U. Thewalt, G. Schleussner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 531.
- [16] M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P. A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1358.
- [17] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 121.
- [18] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3215.

-
- [19] J. A. Cabeza, A. Nutton, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L47.
- [20] P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino, P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2706.
- [21] F. Joó, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 3.
- [22] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 27.
- [23] W. Keim, *Chem. Ing. Technol.* **1984**, *56*, 850.
- [24] L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 163.
- [25] E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 5.
- [26] F. Chérioux, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Chem. Commun.* **2004**, 204.
- [27] K. Matsubara, R. Okamura, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108.
- [28] P. Sabatier, *Ind. Eng. Chem.* **1926**, *18*, 1004.
- [29] P. Sabatier, J.-B. Senderens, C. R. Hebd, *Sciences Acad. Sci.* **1901**, *132*, 210.
- [30] S.-C. Hu, Y.-W. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **1998**, *29*, 387.
- [31] I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **1997**, 1331.
- [32] W. D. Harman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1953.
- [33] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 324.
- [34] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301.
- [35] R. B. Moyes, P. B. Wells, *Adv. Catal.* **1973**, *23*, 121.
- [36] J. L. Garnett, *Catal. Rev.* **1971**, *5*, 229.
- [37] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, New York, **1979**.
- [38] F. Fache, S. Lehuède, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 885.
- [39] K. Nasar, F. Fache, M. Lemaire, J. C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 107.
- [40] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry, VCH*, New York, **1993**.
- [41] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes, in: Homogeneous Catalysis, 2nd Edition*, Wiley, New York, **1992**.
- [42] J. Struijk, R. Moene, T. van der Kamp, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A* **1992**, *89*, 77.
-

-
- [43] J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. Lucas-de Regt, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A* **1992**, 83, 263.
- [44] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [45] *Chem. Eng.* **1990**, 97, 25.
- [46] A. Stanislaus, B. H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, 36, 75.
- [47] A. M. Casillas, T. Hiura, L. N., A. E. Nel, *Ann. Allergy Asthma Immunol.* **1999**, 83, 624.
- [48] M. J. Russell, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 427.
- [49] J. Blum, I. Amer, A. Zoran, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4139.
- [50] K. S. Weddle, J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653.
- [51] Y. Lin, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4891.
- [52] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 198, 317.
- [53] Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8335.
- [54] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1035.
- [55] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8803.
- [56] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228.
- [57] G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J.-P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, 4, 1819.
- [58] P. Foley, R. DiCosimo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6713.
- [59] R. van Asselt, C. J. Elsevier, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, L13.
- [60] L. Gonzalez-Tejuca, K. Aika, S. Namba, J. Turkevich, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1399.
- [61] Y. Sasson, A. Zoran, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1981**, 11, 293.
- [62] I. Amer, H. Amer, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1986**, 34, 221.
- [63] I. Amer, H. Amer, R. Ascher, J. Blum, Y. Sasson, K. P. C. Vollhardt, *J. Mol. Catal.* **1987**, 39, 185.
- [64] J. Blum, I. Pri-Bar, H. Alper, *J. Mol. Catal.* **1986**, 37, 359.
- [65] M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 583.
- [66] J. A. Widegren, M. A. Bennett, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10301.
-

-
- [67] C. M. Hagen, J. A. Widegren, P. M. Maitlis, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4423.
- [68] M. Faure, M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2679.
- [69] P. J. Dyson, *Dalton. Trans.* **2003**, 2964.
- [70] E. L. Muetterties, J. R. Bleeker, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499.
- [71] L. Stamp, H. T. Dieck, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, 107.
- [72] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253.
- [73] H. Wadepohl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247.
- [74] D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1585.
- [75] S. Brait, S. Deabate, S. A. R. Knox, E. Sappa, *J. Cluster. Sci.* **2001**, *12*, 139.
- [76] M. A. Van Hove, R. F. Lin, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2532.
- [77] S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [78] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [79] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [80] B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 319.
- [81] D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255.
- [82] P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2187.
- [83] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074.
- [84] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.
- [85] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40.
- [86] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
- [87] D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9580.
- [88] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466.
- [89] K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655.
-

-
- [90] D. G. I. Petra, J. N. H. Reek, J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, P. Dierkes, P. C. J. Kamer, J. Brussee, H. E. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2818.
- [91] K. U. Wendt, G. E. Schulz, E. J. Corey, D. R. Liu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2930.
- [92] K. U. Wendt, G. E. Schultz, E. J. Corey, D. R. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2812.
- [93] M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 306.
- [94] E. T. Kaiser, D. S. Lawrence, *Science* **1984**, *226*, 505.
- [95] M. T. Reetz, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6595.
- [96] J. Collot, J. Gradinaru, N. Humbert, M. Skander, A. Zocchi, T. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9030.
- [97] M. Skander, N. Humbert, J. Collot, J. Gradinaru, G. Klein, A. Loosli, J. Sauser, A. Zocchi, F. Gilardoni, T. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14411.
- [98] G. Süß-Fink, M. Faure, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 105.
- [99] G. Süß-Fink, M. Faure, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 99.
- [100] L. Vieille-Petit, M. J.-L. Tschan, G. Süß-Fink, G. Laurency, C. M. Hagen, R. G. Finke, F. Geneste, C. Moinet, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 1961.
- [101] M. A. Bennett, J. P. Ennett, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, C17.
- [102] M. Jahncke, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *Organometallics* **1997**, *16*, 1137.
- [103] G. Süß-Fink, B. Therrien, L. Vieille-Petit, M. J.-L. Tschan, V. Romakh, T. R. Ward, M. Dadras, G. Laurency, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1362.
- [104] M. Faure, A. Tesouro Vallina, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 103.
- [105] T. Arthur, D. R. Robertson, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 389.
- [106] L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, T. R. Ward, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 117.
- [107] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1951.
-

-
- [108] S. Tsusuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104.
- [109] J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini, *Comprehensive Supramolecular Chemistry; Templating, Self-assembly, and Self-organization, Vol. 9*, Pergamon, Oxford, **1996**.
- [110] G. R. Desiraju, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 77.
- [111] G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 5.
- [112] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357.
- [113] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.
- [114] K. S. Min, M. P. Suh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 449.
- [115] L. R. Hanton, C. A. Hunter, D. H. Purvis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1134.
- [116] H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, B. M. Doughan, M. M. Haley, *Chem. Commun.* **1997**, 1703.
- [117] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.
- [118] Y. Hayashi, F. Müller, Y. Lin, S. M. Miller, O. P. Anderson, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11401.
- [119] K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9567.
- [120] B. Therrien, L. Vieille-Petit, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3289.
- [121] M. Kunimura, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 347.
- [122] S. Sakamoto, K. Nakatani, I. Saito, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 788.
- [123] S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 933.
- [124] S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 905.
- [125] F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014.
- [126] S. Sakamoto, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1601.
- [127] Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 980.
- [128] S. Sakamoto, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1793.
-

-
- [129] T. Suzuki, Y. Yamagiwa, Y. Matsuo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4669.
- [130] S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 56, 955.
- [131] M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naura, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5541.
- [132] M. Ochiai, T. Suefuji, K. Miyamoto, N. Tada, S. Goto, M. Shiro, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 769.
- [133] B. Therrien, L. Vieille-Petit, G. Süß-Fink, Y. Sei, K. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2820.
- [134] L. Vieille-Petit, L. Karmazin-Brelot, G. Labat, G. Süß-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3907.
- [135] L. Vieille-Petit, S. Unternährer, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 335.
- [136] L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 394.
- [137] L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3437.
- [138] S. Özkar, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5796.
- [139] C. M. Hagen, L. Vieille-Petit, G. Laurency, G. Süß-Fink, R. G. Finke, *Organometallics* **2005**, 24, 1819.
- [140] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, MN, **1995**.
- [141] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1334.
- [142] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9776.
- [143] J. A. Widegren, J. D. Aiken III, S. Özkar, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 312.
- [144] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 139.
- [145] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall: New Jersey, **1989**.
- [146] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8179.
- [147] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027.
- [148] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.
-

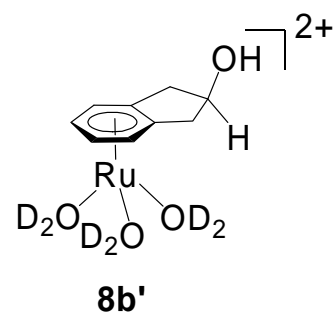
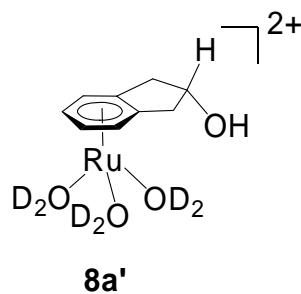
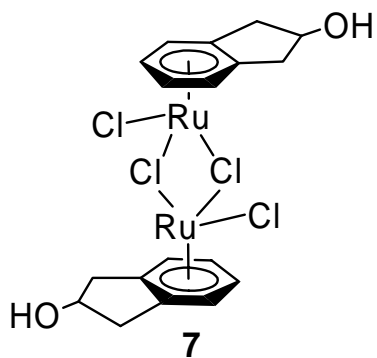
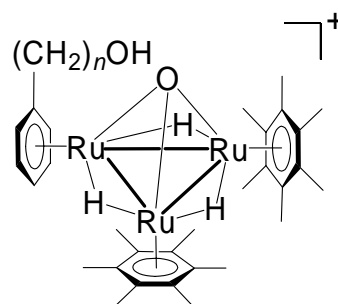
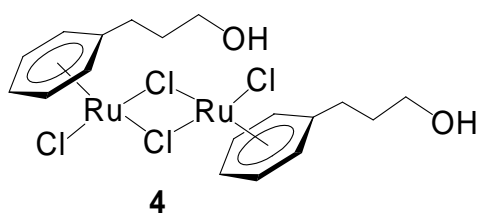
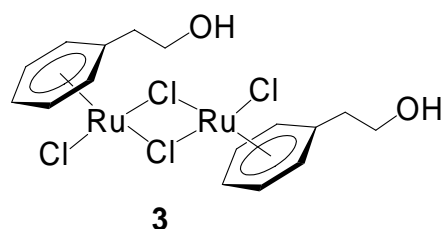
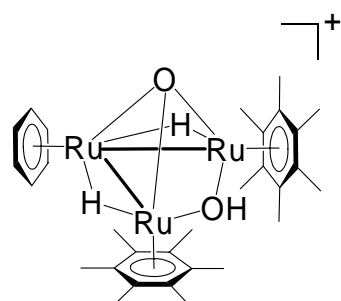
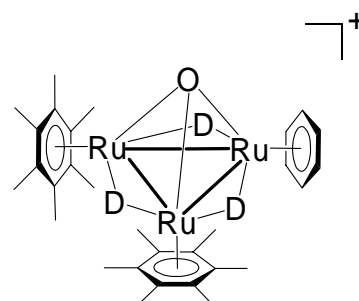
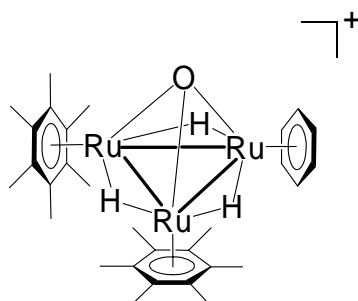
-
- [149] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342.
- [150] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [151] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317.
- [152] G. Kovács, L. Nádasli, F. Joó, G. Laurenczy, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chim.* **2000**, *3*, 601.
- [153] D. C. Roe, *J. Magn. Reson.* **1985**, *63*, 388.
- [154] J. A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5265.
- [155] L. Vieille-Petit, G. Süss-Fink, B. Therrien, T. R. Ward, H. Stoeckli-Evans, G. Labat, L. Karmazin-Brelot, A. Neels, T. Bürgi, R. G. Finke, C. M. Hagen, *Organometallics*, sous presse.
- [156] H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 65.
- [157] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85.
- [158] F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 89.
- [159] J. Zhang, Y.-H. Zhang, Y.-Q. Yin, *J. Mol. Catal. (China)* **1999**, *13*, 70.
- [160] Y.-H. Zhang, J.-C. Yuan, Y.-Q. Yin, Z.-Y. Zhou, A. S. C. Chan, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 939.
- [161] Q.-Y. Zhao, W.-Q. Zhang, Y.-H. Zhang, B. Hu, Y.-Q. Yin, C.-G. Xia, *Organometallics* **2004**, *23*, 817.
- [162] S. P. Tunik, T. S. Pilyugina, I. O. Koshevoy, S. I. Selivanov, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *Organometallics* **2004**, *23*, 568.
- [163] Y.-Q. Yin, Q. Li, E. Ding, Z. Zhao, *Fenzi Cuihua* **1997**, *11*, 445.
- [164] Y.-H. Zhang, C.-G. Xia, Y.-Q. Yin, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 198.
- [165] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 916.
- [166] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 864.
- [167] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3224.
- [168] C. U. Pittman, G. M. Richmond, H. Absi, M., H. Beurich, F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 805.
- [169] C. U. Pittman, G. M. Richmond, H. Absi, M., H. Beurich, F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 786.
-

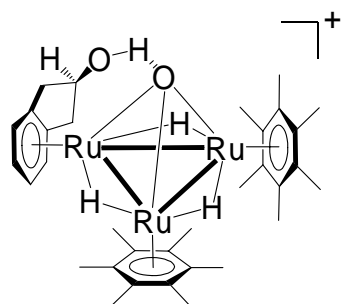
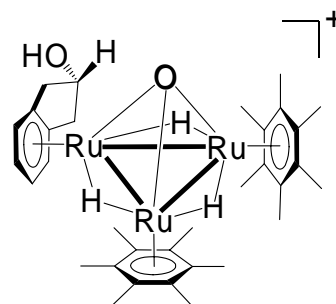
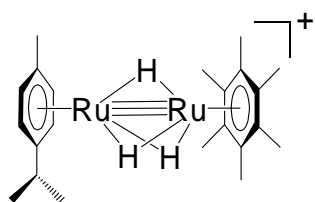
-
- [170] R. Whyman, in *Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis*, Kluwer Academic, Dordrecht, the Netherlands, **1988**, pp. 75.
- [171] R. D. Adams, F. A. Cotton, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1998**, p. 27.
- [172] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 66.
- [173] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 65.
- [174] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3243.
- [175] J. Zhang, Y.-H. Zhang, Y.-Q. Yin, *Fenzi Cuihua* **1999**, 13, 70.
- [176] C. U. Pittman, R. H. Ryan, W. D. Wilson, G. Wilemon, H. Absi, M., *Symposium on Metal Clusters in Catalysis Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, INC., American Chemical Society San Francisco Meeting* **1980**, 714.
- [177] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 566.
- [178] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 531.
- [179] L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 232.
- [180] H. H. Balzer, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 437.
- [181] M. A. Bennett, H. Neumann, M. Thomas, X.-Q. Wang, P. Pertici, P. Salvadori, G. Vitulli, *Organometallics* **1991**, 10, 3237.
- [182] G. Bodes, F. W. Heinemann, G. Marconi, S. Neumann, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 90.
- [183] P. Pertici, G. Vitulli, R. Lazzaroni, P. Salvadori, P. L. Barili, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1019.
- [184] G. Marconi, H. Baier, F. W. Heinemann, P. Pinto, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 188.
- [185] H. Dialer, P. Mayer, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1051.
- [186] Y. Wu, X. Shen, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 4359.
- [187] L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3707.
- [188] L. A. Nafie, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 357.
- [189] T. C. Morrill, *Lanthanide Shift Reagents in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, New York, **1986**.
- [190] G. R. Sullivan, *Topics in Stereochemistry* **1978**, 10, 287.
- [191] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1441.
-

-
- [192] J. K. Barton, J. S. Nowick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1650.
- [193] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746.
- [194] E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch, Vol. 2*, Aufl., Springer, Berlin, **1967**.
- [195] Merck, *Mitteilungen zur Dünnschichtchromatographie* **1985**.
- [196] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [197] G. Jacob, C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, 291.
- [198] G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasli, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083.
- [199] G. Kovács, L. Nádasli, G. Laurenczy, F. Joó, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 213.
- [200] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.
- [201] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97", Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1999**.

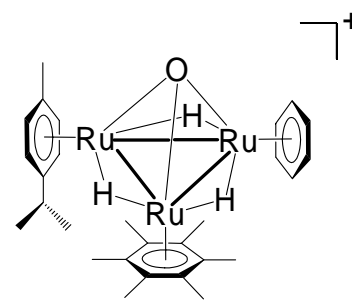
ANNEXE 1

Liste schématique des nouveaux composés

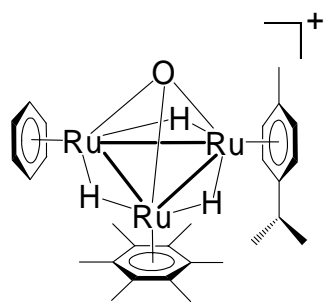


9a (*endo*)9b (*exo*)

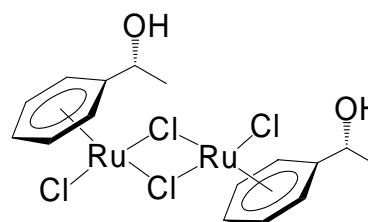
10



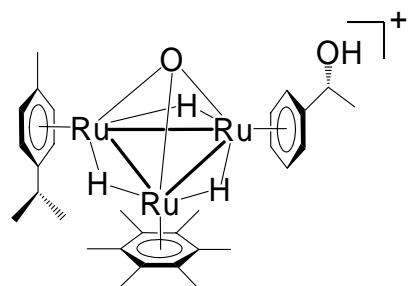
(S)-11



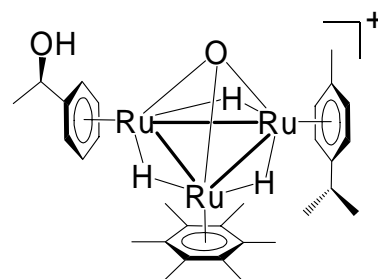
(R)-11



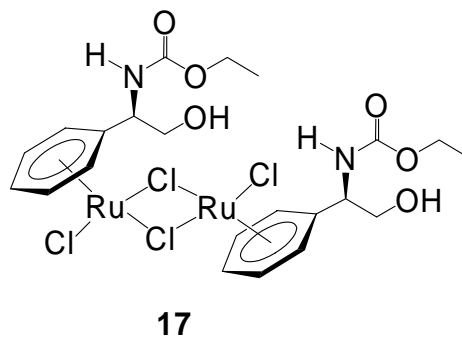
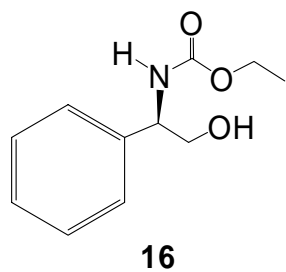
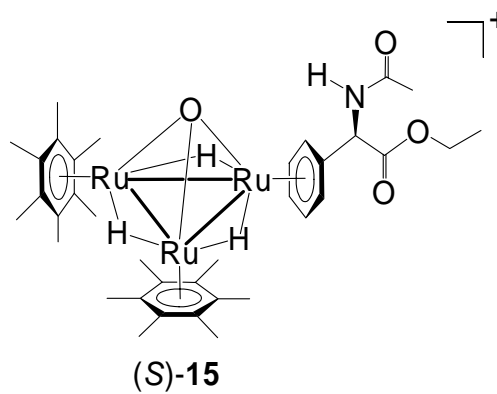
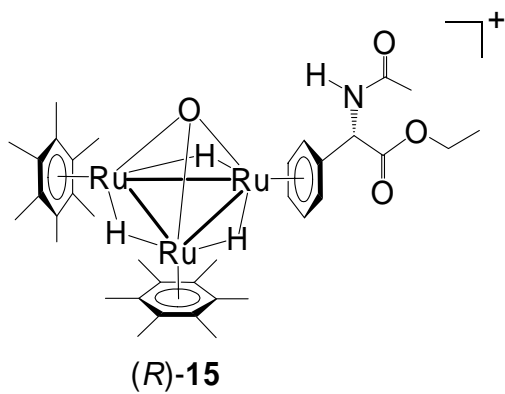
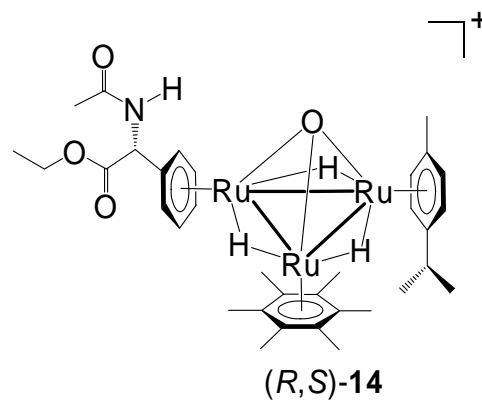
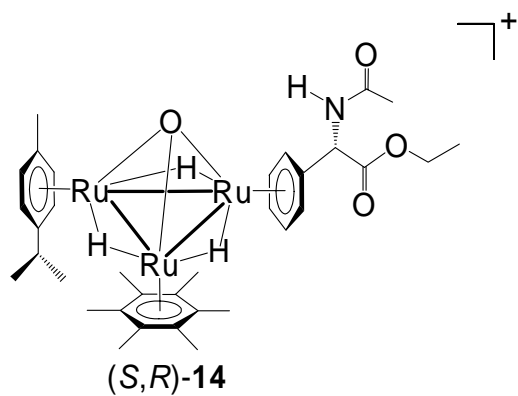
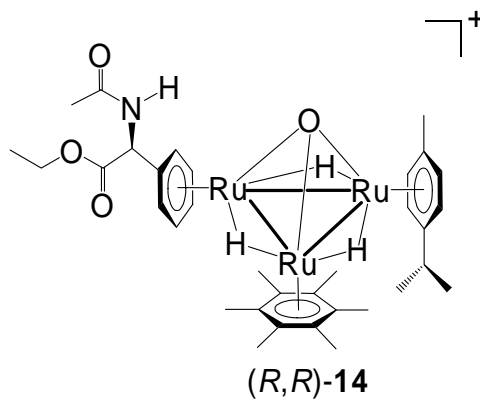
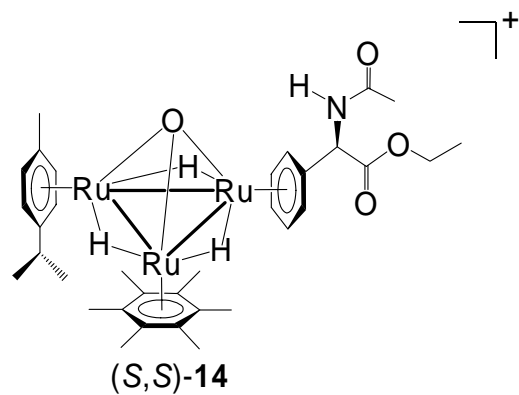
12

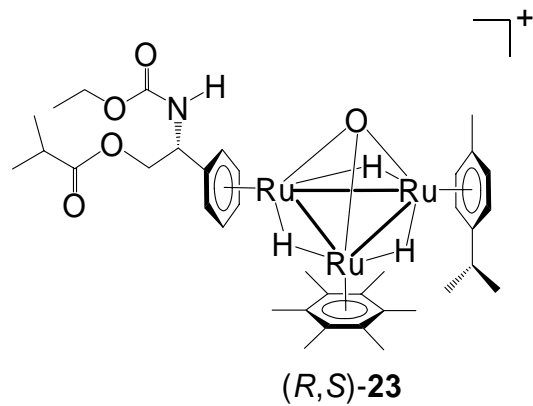
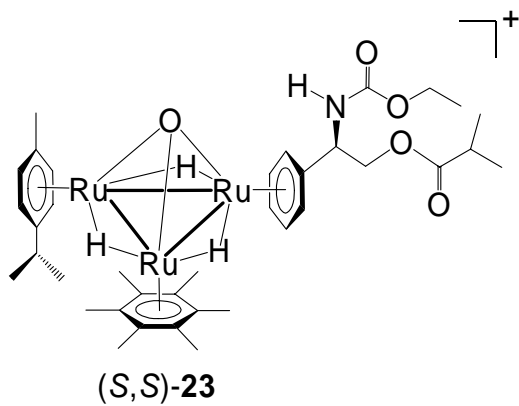
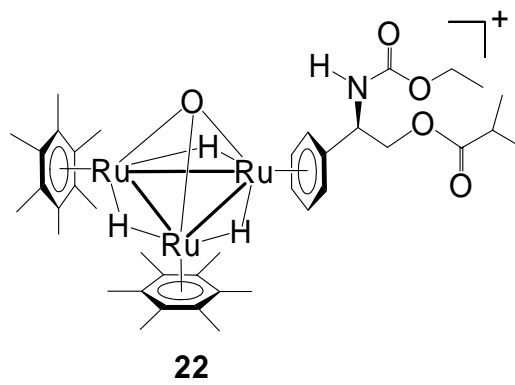
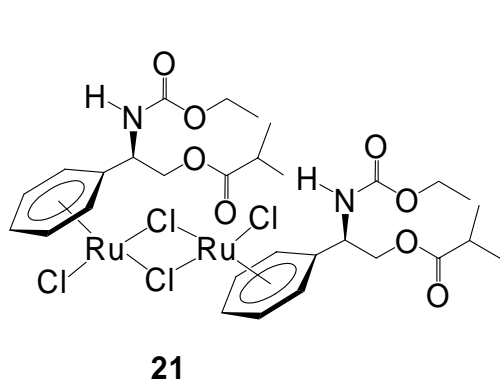
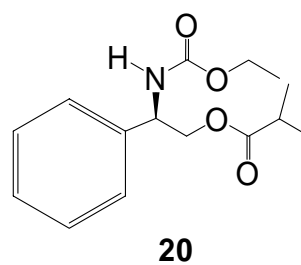
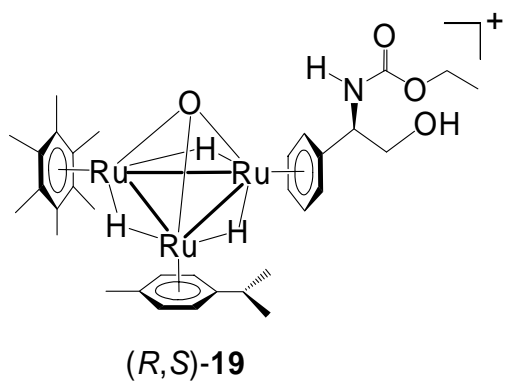
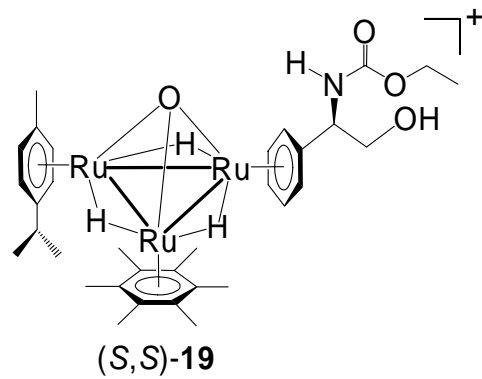
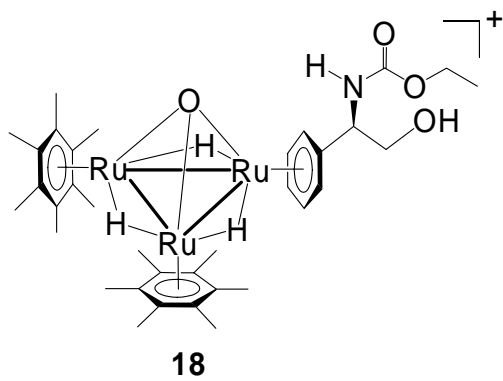


(S,R)-13



(R,R)-13





ANNEXE 2

Liste de publications

1. Mechanistic *in situ* High-Pressure NMR Studies of Benzene Hydrogenation by Supramolecular Cluster Catalysis with $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-H})_2][\text{BF}_4]$.
G. Laurency, M. Faure, **L. Vieille-Petit**, G. Süß-Fink, T. R. Ward, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344,1073.
2. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-indane})]_2$ Dichloroform Solvate.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Acta Cryst.* **2002**, E58, m656.
3. Isolation and Single-Crystal X-Ray Structure Analysis of the Catalyst-Substrate Host-Guest Complexes $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{OH}\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ ($n = 2, 3$).
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, T. R. Ward. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 117.
4. Synthesis of a Trinuclear Cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{Fc-arene})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ Containing a Ferrocenyl Group Tethered to an Arene Ligand.
L. Vieille-Petit, S. Unternährer, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 335.
5. Synthesis and Molecular Structure of the Trinuclear Ruthenium Cluster Cations $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_2(\text{O})]^+$ and $[\text{H}_3\text{Ru}_3\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}\}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_2(\text{O})]^+$.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 394.

-
6. Chiral Arene Ruthenium Complexes: Synthesis and Molecular Structure of the Enantiopure Cluster Cation (*S*)-[H₃Ru₃{C₆H₅[CH(CH₃)CH₂OH]}(C₆Me₆)₂(O)]⁺.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3707.

 7. (Benzene)-bis(*p*-cymene)-trihydrido-oxotriruthenium hexafluorophosphate.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Acta Cryst.* **2003**, E59, m669.

 8. Supramolecular Cluster Catalysis: A Case Study of Benzene Hydrogenation.
B. Therrien, L. Vieille-Petit, M. Tschan, V. B. Romakh, G. Süß-Fink, *Chimia* **2003**, 57(10), 593.

 9. An Unsymmetrical Trihydrido-Bridged Arene Ruthenium Complex.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 232.

 10. Supramolecular Cluster Catalysis: Facts and Problems.
G. Süß-Fink, B. Therrien, L. Vieille-Petit, M. Tschan, V. B. Romakh, T. R. Ward, M. Dadrás, G. Laurenczy, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1362.

 11. Ruthenium(II) Complexes with Ferrocene-Modified Arene Ligands: Synthesis and Electrochemistry.
B. Therrien, L. Vieille-Petit, J. Jeanneret-Gris, P. Stepnicka, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2456.

 12. Host-Guest Properties of the Trinuclear Arene-Ruthenium Cluster Cation [H₃Ru₃(C₆H₆)(C₆Me₆)₂(O)]⁺.
B. Therrien, L. Vieille-Petit, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3289.

 13. 2,3,4,7-Tetrahydro-1H-Inden-2-ol: Synthesis, Molecular Structure and Coordination Chemistry.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Polyhedron* **2004**, 23, 687.
-

-
- 14.** Synthesis and Molecular Structure of the Trinuclear Ruthenium Cluster Cations $[\text{H}_3\text{Ru}_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ and $[\text{H}_3\text{Ru}_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3437.
- 15.** Hydrogen-Bonded Systems Between Monocarboxylic Acids and the Trinuclear Cluster Cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$: Cold-Spray Ionisation Mass Spectroscopic and X-ray Crystallographic Studies.
B. Therrien, L. Vieille-Petit, G. Süss-Fink, Y. Sei, K. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2820.
- 16.** *endo* and *exo* Coordination of Indanol: Synthesis, Isolation and Structural Characterisation of $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\textit{endo}\text{-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ and $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\textit{exo}\text{-indanol})(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$ as their Tetrafluoroborate Salts.
L. Vieille-Petit, L. Karmazin-Brelot, G. Labat, G. Süss-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2004**, 3907.
- 17.** $[\eta^6\text{-}2\text{-}(2\text{-Methylbenzoyloxy})\text{ethylmethacrylate}]\text{bis}(\eta^6\text{-}1,2,4,5\text{-tetramethylbenzene})\text{tri-}\mu\text{-hydrido-}\mu_3\text{-oxo-triruthenium (II) (3 Ru-Ru) tetrafluoroborate}$.
L. Vieille-Petit, B. Therrien, A. Buryak, K. Severin, G. Süss-Fink, *Acta Cryst.* **2004**, E60, 1909.
- 18.** X-Ray Crystallographic Study of two Dinuclear Triply-Bridged *p*-Cymene Osmium Complexes.
B. Therrien, L. Vieille-Petit, G. Süss-Fink, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 738, 161.
- 19.** Supramolecular Tri-Ruthenium Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis: Fact or Fiction?
C. M. Hagen, L. Vieille-Petit, G. Laurency, G. Süss-Fink, R. G. Finke, *Organometallics* **2005**, 24, 1819.
-

- 20.** X-ray crystallographic study of hydrogen-bonded systems formed between di- and tricarboxylic acids and the trinuclear cluster cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$
Bruno Therrien, **Ludovic Vieille-Petit** and Georg Süß-Fink, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 749, 183.
- 21.** The Water-Soluble Cluster Cation $[\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{O})]^+$: Improved Synthesis, Aerobic Oxidation, Electrochemical Properties and Ligand Exchange Studies.
L. Vieille-Petit, Mathieu J.-L. Tschan, Georg Süß-Fink, Gabor Laurenczy, Collin M. Hagen, Richard G. Finke, Florence Geneste and Claude Moinet, *Polyhedron*, in press.
- 22.** Synthesis and Characterization of Tetrahedral Ru_3O Clusters with Intrinsic Framework Chirality: A Chiral Probe of the Intact Cluster Catalysis Concept.
Ludovic Vieille-Petit, Georg Süß-Fink, Bruno Therrien, Thomas R. Ward, Helen Stoeckli-Evans, Gaël Labat, Lydia Karmazin-Brelot, Antonia Neels, Thomas Bürgi, Richard G. Finke, and Collin M. Hagen, *Organometallics*, in press.

RESUME

La présente thèse est consacrée à une étude mécanistique de l'hydrogénation des substrats insaturés en solution aqueuse en présence d'agrégats trinucéaires arène-ruthénium, utilisés comme catalyseurs hydrosolubles.

Dans le domaine de la catalyse, il est primordial de pouvoir discerner un phénomène catalytique moléculaire homogène (manifesté par des complexes organométalliques) d'un phénomène catalytique métallique hétérogène (manifesté par des nanoparticules, issues d'une dégradation partielle du complexe de départ). Cela permet de mieux comprendre les systèmes catalytiques, leurs modes d'action et d'en améliorer les performances ou la sélectivité. En ce qui concerne les agrégats trinucéaires arène-ruthénium du type $[H_3Ru_3(arene)_3(O)]^+$, il avait été préalablement conclu qu'ils agissaient en tant que catalyseurs moléculaires intacts pour les réactions d'hydrogénation en milieu aqueux.

Cependant, au travers de cette thèse, après différentes démarches différentes mais complémentaires, il a été montré que ces complexes tétraédriques à cœur « Ru_3O » n'agissaient pas en tant que catalyseurs moléculaires pour les réactions d'hydrogénation catalytique : sous pression réductrice d'hydrogène, ces agrégats se décomposent partiellement (environ 5%) pour donner naissance à des nanoagrégats « solubles » hautement actifs, représentant la véritable espèce catalytiquement active.

MOTS CLES

complexes arène-ruthénium, agrégats trinucéaires cationiques, catalyse biphasique, hydrogénation catalytique, catalyse moléculaire, nanoparticules, complexes chiraux.

KEYWORDS

arene-ruthenium complexes, trinuclear cluster cations, biphasic catalysis, catalytic hydrogenation, molecular catalysis, nanoparticles, chiral complexes.