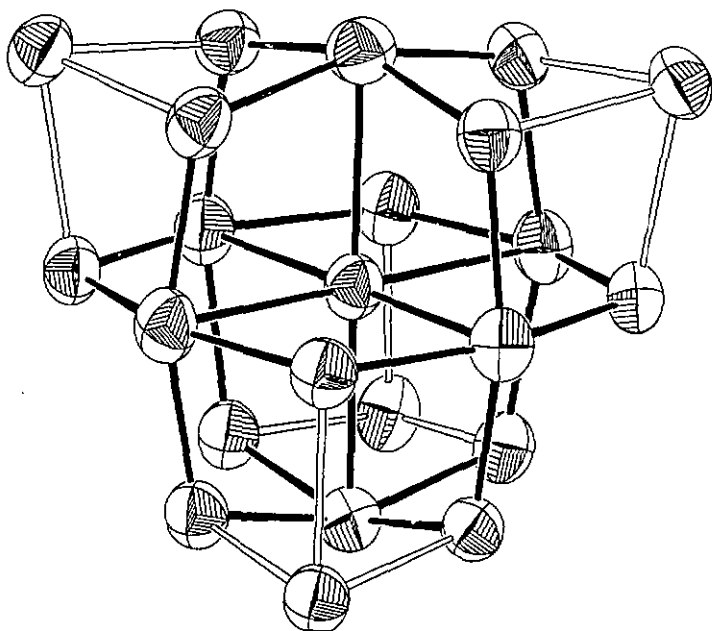


Complexes multinucléaires
arène-ruthénium amphiphiles :
Synthèse, structure et activité catalytique



Laurent Plasseraud

**Complexes multinucléaires arène-ruthénium amphiphiles :
synthèse, structure et activité catalytique**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Laurent Plasseraud

Chimiste diplômé de

l'Université Paul Sabatier de Toulouse

pour l'obtention du grade

de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie de
l'Université de Neuchâtel

21 Juillet 1999

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Complexes multinucléaires arène-ruthénium
amphiphiles : synthèse, structure et activité
catalytique**

de M. Laurent Plasseraud

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse), R. Deschenaux
et E. Constable (Bâle)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 22 juillet 1999

Le doyen:



F. Stoeckli

Ce travail a été réalisé entre octobre 1995 et juin 1999 au Laboratoire de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Homogène de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel (Suisse).

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à

Monsieur le Professeur Dr. Georg Süss-Fink,

mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et pour la confiance qu'il m'a témoignée durant ces quatre années.

Je tiens à remercier *Monsieur le Professeur Dr. Duncan W. Bruce* de l'Université d'Exeter (Angleterre) qui m'a permis de travailler pendant trois mois dans son groupe de recherche ainsi que le *Docteur Martin Schäfer* et le *Docteur Michael Schultz (BASF)* pour leur accueil à Ludwigshafen (Allemagne).

J'adresse mes remerciements à *Madame le Professeur Dr. Helen Stoeckli-Evans* et *Madame le Docteur Antonia Neels* (mesures et résolutions des structures radiocristallographiques), à *Monsieur le Docteur Claude Saturnin* (chromatographie en phase gazeuse), à *Monsieur le Professeur Dr. Marc Henry* de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (calculs de distributions des charges), à *Monsieur le Docteur Gabor Laurenczy* de l'Université de Lausanne (mesures spectroscopiques RMN ^{17}O), à *Monsieur le Professeur Dr. Heinz Berke* et *Monsieur le Docteur Thomas Fox* de l'Université de Zurich (mesures spectroscopiques RMN ^1H), et à *Monsieur le Professeur Dr. Reinhard Neier* (séjour ERASMUS en Angleterre).

Je remercie *Monsieur le Professeur Dr. Robert Deschenaux* (Université de Neuchâtel) et *Monsieur le Professeur Dr. Edwin C. Constable* (Université de Bâle) pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Je ne saurais terminer sans remercier tous mes collègues de laboratoire et particulièrement *Réto Dorta*, le *Docteur Michel Meyer* et *Christophe M. Thomas*.

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

*A mes parents,
à mon frère Christophe*

Sommaire

1	Introduction générale	1
	1.1 Les complexes arène-ruthénium	1
	1.1.1 <i>Historique et synthèse</i>	1
	1.1.2 <i>Aperçu du potentiel catalytique</i>	4
	1.2 Les clusters arène-ruthénium aqua-solubles	5
	1.3 But et objectifs de la thèse	10
	1.4 Références	11
2	Hydrogénation catalytique de dérivés benzéniques en milieu biphasique	14
	2.1 L'hydrogénation des arènes	14
	2.2 La catalyse en système biphasique	15
	2.3 $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$: Catalyseur aqua-soluble pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques	19
	2.3.1 <i>Résultats expérimentaux</i>	19
	2.3.2 <i>Discussion</i>	23
	2.3.3 <i>Conclusion</i>	31
	2.4 Potentiel catalytique du complexe précurseur : $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$	32
	2.4.1 <i>Résultats expérimentaux</i>	32
	2.4.2 <i>Discussion</i>	38
	2.4.3 <i>Conclusion</i>	40
	2.5 Modes opératoires	41
	2.6 Références	43

3	En route vers le premier cluster présentant un ligand dihydrogène	45
3.1	Le ligand dihydrogène : De sa découverte à nos jours	45
3.2	Méthodes de caractérisation des complexes de dihydrogène	47
3.2.1	<i>Etude par diffraction</i>	47
3.2.2	<i>Spectroscopie RMN¹H à l'état solide</i>	48
3.2.3	<i>Spectroscopie vibrationnelle</i>	49
3.2.4	<i>Spectroscopie RMN¹H en solution</i>	49
3.3	Interconversion dihydrogène / dihydrure	51
3.4	$[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$: Vers le premier cluster présentant un ligand dihydrogène	52
3.5	Mise en évidence de l'espèce dicationique $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$	57
3.6	Conclusions et perspectives	65
3.7	Modes opératoires	65
3.8	Références	67
4	Réactivité des complexes arène-ruthénium vis-à-vis d'oxo-anions : Synthèse de nouveaux oxoclusters	69
4.1	Les polyoxométalates organométalliques	69
4.2	$[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6) : le complexe « éolienne »	77
4.2.1	<i>Distribution des charges de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6)</i>	80
4.2.2	<i>Spectroscopie RMN¹⁷O</i>	81

4.2.3	<i>Synthèse d'oxoclusters mixtes</i>	82
4.2.4	<i>Réactivité de [(p-PrⁱC₆H₄Me)Ru₄Mo₄O₁₆] (6)</i>	84
4.3	<i>Synthèse de [(p-PrⁱC₆H₄Me)Ru₄V₆O₁₉] (10)</i>	88
4.4	Conclusion	92
4.5	Modes opératoires	92
4.6	Références	99
4.7	Données cristallographiques	104
	Résumé	107
	Summary	116

"Choisis un travail que tu aimes, et tu n'auras pas à travailler un seul jour dans ta vie."

Confucius

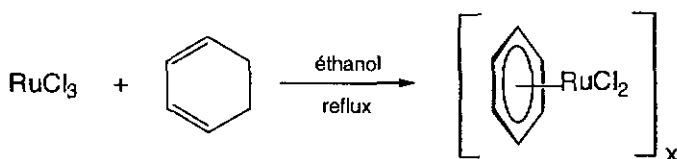
Premier Chapitre

Introduction générale

1.1 Les complexes arène-ruthénium

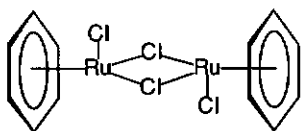
1.1.1 Historique et synthèse

En 1967, *Winkhaus* et *Singer* reportèrent la synthèse d'un complexe benzène-ruthénium, diamagnétique, de couleur brune, obtenu sous forme de polymère insoluble et de formule empirique $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_x$. Ce composé fut synthétisé par réaction dans l'éthanol entre du cyclohexa-1,3-diène et du trichlorure de ruthénium(III) hydraté [1].

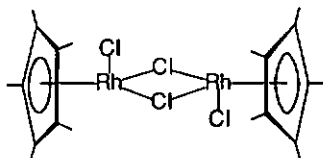


Au cours d'études ultérieures indépendantes, *Baird* [2] et *Bennett* [3] proposaient pour ce complexe une structure du type dimère : $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$. Deux ligands chlorures en pont relient deux unités mononucléaires $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}$; le ligand benzène (C_6H_6) donneur à six électrons est coordonné de façon η^6 à l'atome de ruthénium. Cette structure est analogue à celle obtenue par *Maitlis* pour des complexes

isoélectroniques pentaméthylcyclopentadiényl de rhodium et d'iridium ,
 $[\text{MCl}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Rh ou Ir) [4].

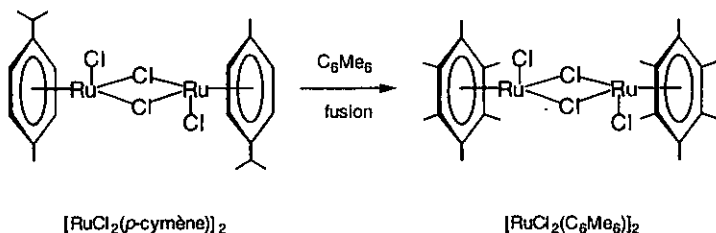


Bennett (1974)

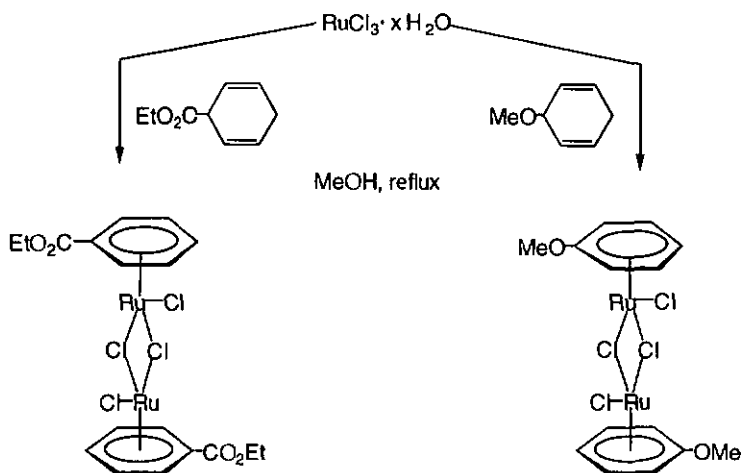


Mattlis (1969)

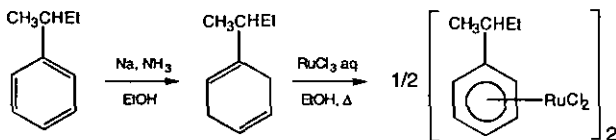
Selon la méthode de *Winkhaus et Singer*, une série de complexes arène-ruthénium $[\text{RuX}_2(\text{arène})]_2$ (X = Cl ou Br; arène = C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ou $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2$) a été synthétisée par chauffage à reflux d'une solution éthanolique de trichlorure de ruthénium(III) hydraté en présence du cyclohexa-1,3-diène correspondant [2]. Dans le cas du dérivé hexaméthylbenzène, ce mode de synthèse ne peut être employé en raison du haut degré d'alkylation du ligand arène. Il est nécessaire dans un premier temps de préparer le complexe 1-isopropyl-4-méthylbenzène (*p*-cymène), $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$, puis de substituer les ligands *p*-cymène par des ligands hexaméthylbenzène [5].



L'utilisation de diènes tels que l'éthyl-1,4-cyclohexadiène-3-carboxylate, le 1-méthoxycyclohexa-1,4-diène permet d'accéder à des complexes dont le ligand arène est fonctionnalisé [6].



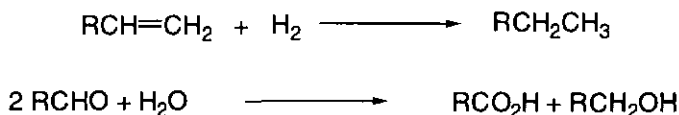
La synthèse de complexes arène-ruthénium(II) chiraux peut être envisagée. En 1994, *Bennett* reporta la synthèse de complexes du type $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{CHMeR})_2]$ [7]. Dans le cas où R correspond au groupement éthyle (Et), le complexe est préparé directement à partir de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et du 1-(2-butyl)-1,4-cyclohexadiène.



Lorsque R correspond à un groupement tertio-butyl (^tBu), il est nécessaire d'employer comme produit de départ $[\text{Ru}(\eta^6\text{-naphthalène})(\eta^4\text{-COD})]$ (COD = 1,5-cyclooctadiène) en présence de 2,2-diméthyl-3-phénylbutane. En effet dans ce cas l'accès direct au 1-(2,2-diméthyl-3-butyl)-1,4-cyclohexadiène par réduction de *Birch* s'avère délicat.

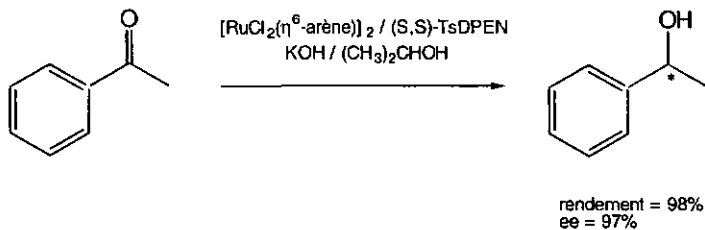
1.1.2 Aperçu du potentiel catalytique

Au cours des vingt cinq dernières années, différentes études ont porté sur le potentiel catalytique des complexes arène-ruthénium(II) [8]. Les réactions d'hydrogénation constituent le principal domaine d'investigation. A 30°C, en présence de base (pyrrolidine, triéthylamine) ou de triphénylphosphine, les complexes $[\text{RuCl}_2(\text{arène})]_2$ (arène = benzène, mésitylène, 1,3,5-triphénylbenzène) sont actifs pour l'hydrogénation d'oléfines [9, 10]. A 50°C, sous pression d'hydrogène (50 atm), les complexes $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]\text{Cl}_2$ et $\text{RuH}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ catalysent l'hydrogénation du 1-hexène et du benzène en hexane et cyclohexane [11, 12].



En 1980, *Maitlis* mit en évidence que $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$ et $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]\text{Cl}$ entraînent la dismutation, en présence d'eau de l'acétaldéhyde en acide carboxylique et en éthanol [13].

Depuis 1995, *Noyori* emploie également les complexes arène ruthénium(II) pour réduire les cétones en alcool (réaction de transfert asymétrique d'hydrogène).



Associés à une 1,2-diamine chirale, 1*S*,2*S*-*N-p*-toluènesulfonyl-1,2-diphényléthylendiamine (*S,S*-TsDPEN), les complexes $[\text{RuCl}_2(\text{arène})]_2$ permettent, en présence de KOH, de transformer l'acétophénone en *S*-1-phényléthanol [14, 15].

1.2 Les clusters arène-ruthénium aqua-solubles

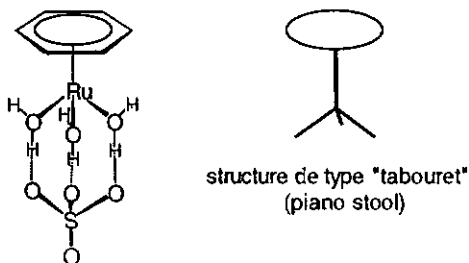
L'un des aspects originaux de la réactivité des complexes arène-ruthénium est leur comportement en solution aqueuse. Il y a encore peu de temps, l'eau était considérée comme un véritable poison en chimie organométallique. En raison de l'extrême sensibilité de nombreux composés organométalliques vis-à-vis de l'hydrolyse, les solvants organiques employés dans les réactions et les synthèses étaient rigoureusement séchés avant toute utilisation.

Ce n'est que depuis les années 80, que la chimie organométallique en milieu aqueux s'est réellement développée. L'essor de la catalyse en milieu biphasique par des complexes aqua-solubles, la synthèse de nouveaux ligands hydrophiles, démontrent que l'eau n'est pas uniquement le solvant privilégié de la chimie de coordination. Son emploi comme 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 articles de synthèse, l'un de *Koelle* [16], l'autre de *Siiss-Fink* [17], montrent bien que la chimie des complexes organométalliques hydrosolubles est un domaine de recherche à part entière et en plein développement.

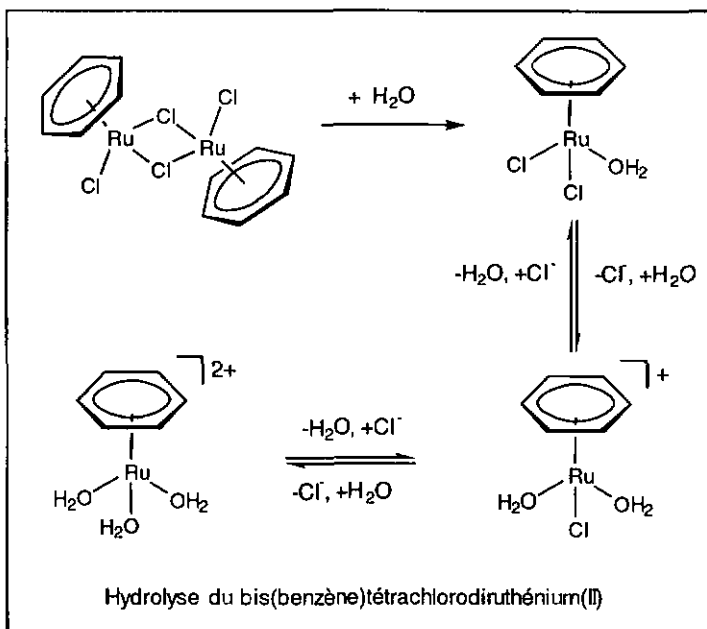
Le cation dinucléaire $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}]^{2+}$ fut probablement le premier aqua-complexe organométallique découvert [18]. Isolé en 1954 sous forme de bromure, *Wilkinson* et *Birmingham* proposèrent alors une

formule erronée : $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; la structure exacte de ce cation ne fut déterminée qu'en 1978 par radiocristallographie aux rayons X [19].

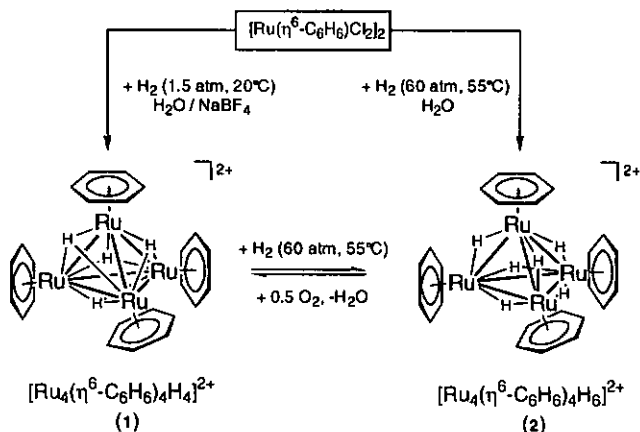
C'est en 1972, que pour la première fois, *Zelonka* et *Baird* observèrent par résonance magnétique nucléaire (RMN), au cours de la réaction entre $[\text{RuCl}_2(\text{arène})]_2$ et l'eau deutérée (D_2O), l'existence d'aqua-complexes de ruthénium [2]. En 1988, *Merbach* réussit à isoler les aqua-complexes cationiques, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ sous forme de sels de tosylate. La structure du cation triaqua(benzène)ruthénium(II) fut obtenue par analyse radiocristallographique sous forme de sel de sulfate, la structure peut être comparée à un « tabouret de piano (piano stool) » [20].



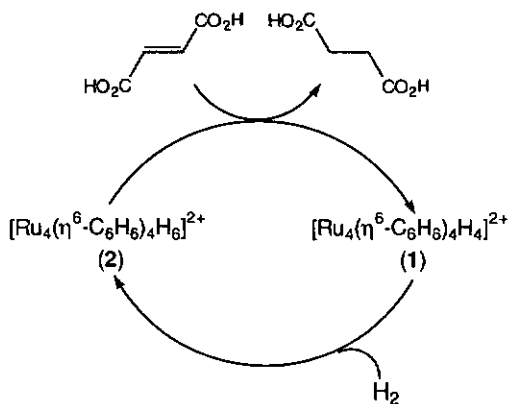
En solution aqueuse, le complexe dinucléaire benzène-ruthénium $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ subit une hydrolyse et donne ainsi naissance à un mélange d'espèces mononucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$ ($n = 0 - 2$) en équilibre [21]. *Meister* au cours de son travail de thèse, au sein de l'équipe du Professeur *Süss-Fink* a étudié le comportement de ces fragments (η^6 -arène) ruthénium vis-à-vis de l'hydrogène, en solution aqueuse [22].



Sous faible pression d'hydrogène (1.5 atm), à température ambiante et en présence de NaBF_4 , le mélange d'hydrolyse permet d'accéder au cluster tétranucléaire $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1). La structure de ce composé est analogue à celle des cations $[\text{Ru}_4\text{H}_4(p\text{-cymène})_4]^{2+}$ [23] et $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4]^{2+}$ [24] découvert par *Maitlis*. L'espèce tétrahydrure cationique $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) est déficitaire en électrons (58e). Sous des conditions plus forcées (60 atm d'hydrogène, 55°C) le produit obtenu correspond au cluster tétranucléaire hexahydrure $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2). Ce dernier réagit avec l'oxygène pour donner le cluster 1. L'espèce hexahydrure cationique $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) est saturée en électrons (60e).

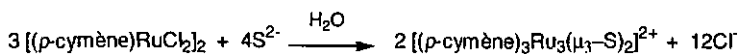


Le fait de pouvoir convertir le cluster tétrahydure $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) en cluster hexahydure $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) sous pression d'hydrogène et inversement 2 en 1 au contact d'oxygène, permet d'hydrogéner des doubles liaisons oléfiniques. En solution aqueuse, à 50°C et sous pression d'hydrogène (50 atm), l'acide fumarique est hydrogéné en acide succinique en présence de quantités catalytiques de $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ [22].

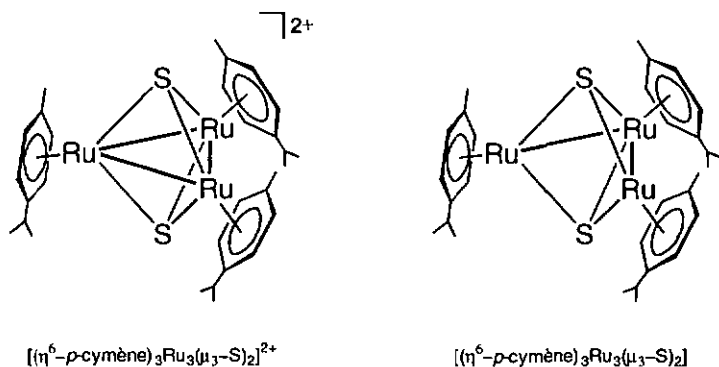


Hydrogénation de l'acide fumarique en solution aqueuse

Toujours en solution aqueuse, *Rheingold* montra en 1989 que le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymène})]_2$ peut réagir avec le sulfure de sodium, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ pour former un cluster trinucéaire cationique $[(\textit{p}\text{-cymène})_3\text{Ru}_3\text{S}_2]^{2+}$ [25].



L'analyse radiocristallographique de ce complexe rend compte d'une structure de type bipyramide trigonale, Ru_3S_2 . La base de l'édifice est constituée par un triangle de trois atomes de ruthénium, Ru_3 ; les deux atomes de soufre, de type μ_3 , se situent aux sommets de la bipyramide.



Le cobaltocène peut réduire ce cluster pour donner une espèce neutre $[(\textit{p}\text{-cymène})_3\text{Ru}_3\text{S}_2]$ dans laquelle l'une des trois liaisons ruthénium-ruthénium est rompue, le triangle Ru_3 restant ouvert.

Ces exemples démontrent qu'effectivement la chimie organométallique en solution aqueuse permet d'accéder à de nouveaux édifices multinucléaires, de nature et de propriétés variées. Le caractère amphiphile que possèdent certaines de ces espèces laisse envisager de réelles applications en catalyse homogène biphasique.

1.3 But et objectifs de la thèse

Le but de cette thèse était de poursuivre les travaux entrepris par *Maister* sur les fragments (η^6 -arène) ruthénium. Dans le domaine de la catalyse, il a montré l'activité du cluster dicationique $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ pour l'hydrogénation des doubles liaisons oléfiniques en solution aqueuse.

Dans la première partie de ce travail, l'étude catalytique de ce système a été étendue à l'hydrogénation des dérivés benzéniques. Le caractère amphiphile des espèces catalytiques nous a permis de développer un procédé en milieu biphasique (eau/substrat aromatique) permettant une séparation aisée des produits organiques formés. Par la suite, dans le but d'optimiser l'activité de la réaction, nous avons directement employé le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ comme catalyseur. Le cluster trinucléaire cationique $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ formé *in situ*, s'est avéré être l'espèce catalytique la plus active.

La deuxième partie de ce travail, basée sur une étude de résonance magnétique nucléaire (RMN), précise la véritable nature du cluster dicationique $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$. Jusqu'à présent, cette espèce était considérée comme un cluster hexahydrure (six ligands H de type μ_2). A basse température, une des valeurs du temps de relaxation T_1 mesurée

pour ce composé est caractéristique d'un ligand dihydrogène (H_2). $[Ru_4H_6(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$ serait en fait le premier cluster doté d'un ligand dihydrogène: $[Ru_4(\mu_3-H)_4(\eta^2-H_2)(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$. D'autre part, en 1979, Maitlis publia la synthèse et la structure d'une nouvelle espèce tétranucléaire tétrahydrure de rhodium: $[Rh_4H_4(\eta^5-C_5Me_5)_4]^{2+}$. Par analogie avec les clusters benzène-ruthénium aqua-solubles $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$ / $[Ru_4H_6(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$ découverts par Meister et Süss-Fink, nous avons supposé l'existence de l'espèce inconnue hexahydrure: $[Rh_4H_6(\eta^5-C_5Me_5)_4]^{2+}$.

La troisième et dernière partie représente la partie synthétique de ce travail de thèse. Nous nous sommes intéressés à la réactivité des fragments (η^6 -arène)ruthénium vis-à-vis d'oxoanions tels que le molybdate de sodium (Na_2MoO_4) ou le vanadate de sodium ($NaVO_3$). Les trois nouvelles structures obtenues se sont révélées tout à fait surprenantes. Reliant à la fois la chimie inorganique des polyoxométalates et la chimie organométallique des complexes arène-ruthénium, elles laissent envisager un large champ d'investigations.

1.4 Références

- [1] G. Winkhaus and H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *7*, 487
- [2] R. A. Zelonka and M. C. Baird, *Canad. J. Chem.*, **1972**, *50*, 3063
- [3] M. A. Bennett and A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 233
- [4] J. W. Kang, K. Moseley, and P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 5970
- [5] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson and A. K. Smith, *Inorg. Synth.*, **1982**, *21*, 74

- [6] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni and J. Weber, *Organometallics*, **1998**, *17*, 330
- [7] P. Pertici, E. Pitzalis, F. Marchetti, C. Rosini, P. Salvadori and M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *466*, 221
- [8] H. Le Bozec, D. Touchard and P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.*, **1989**, *29*, 163
- [9] R. Iwata and I. Ogata, *Tetrahedron*, **1973**, *29*, 2753
- [10] A. G. Hinze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1973**, *92*, 542
- [11] M. A. Bennett, T.-N. Huang, A. K. Smith and T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 582
- [12] M. A. Bennett, T.-N. Huang and T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 312
- [13] J. Cook, J. E. Hamlin, A. Nutton and P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 144
- [14] K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya and R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 285
- [15] J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S.-I. Inoue, T. Ikariya and R. Noyori, *Chem. Commun.*, **1996**, 233
- [16] U. Koelle, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *135/136*, 623
- [17] G. Süss-Fink, A. Meister and G. Meister, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 97
- [18] G. Wilkinson and J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 4281
- [19] U. Thewalt and G. Schleußner, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 559
- [20] M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi and E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1358
- [21] D. R. Robertson, T. A. Stephenson and T. Arthur, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *162*, 121
- [22] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans and G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215
- [23] J. A. Cabeza, A. Nutton, B. E. Mann, C. Brevard and P. M. Maitlis, *Inorg. Chem. Acta*, **1986**, *115*, L47

- [24] P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino and P. M Maitlis, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2706
- [25] J. R. Lockemeyer, T. B. Rauchfuss and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5733

"Imagination is more important than knowledge."

Albert Einstein

Deuxième Chapitre

Hydrogénation catalytique de dérivés benzéniques en milieu biphasique

2.1 L'hydrogénation des arènes

La présence de composés aromatiques dans les essences diesel tend à diminuer la qualité des essences et entraîne la formation d'émissions gazeuses indésirables. Afin de préserver l'environnement, des restrictions ont été imposées limitant le taux maximum des dérivés aromatiques des essences diesel. De ce fait, depuis quelques années les procédés industriels d'hydrogénation des dérivés benzéniques ont largement été développés [1]. Ces procédés s'effectuent exclusivement à l'aide de systèmes hétérogènes métalliques. Deux classes de catalyseurs hétérogènes sont employées : les métaux du groupe VIII, Ni, Pd, Pt mais également le rhodium et des sulfures métalliques, MoS₂, WS₂, Co-Mo-S/Al₂O₃, Ni-Mo-S/Al₂O₃ et Ni-W-S/Al₂O₃.

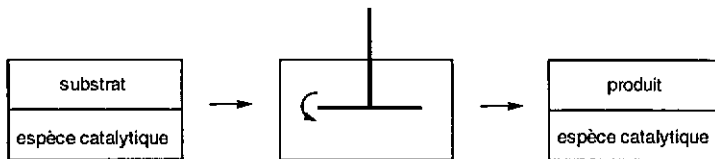
Peu de publications scientifiques, par contre, mentionnent l'emploi de catalyseurs homogènes pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques. En 1974, Muetterties reporta l'activité du complexe de cobalt, [(η³-C₃H₅)Co((P(OMe)₃)₃)₃] pour l'hydrogénation des arènes [2, 3, 4]. Le complexe dinucléaire de rhodium [RhCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂] est aussi actif, en solution dans l'isopropanol et en présence de triéthylamine (co-catalyseur) [5]. Le complexe dihydrure [Ru₂(μ-H)(μ-Cl)₂(η⁶-C₆Me₆)₂]Cl₂ semble être le

catalyseur homogène le plus performant pour ce type de réaction, il s'emploie seul sans co-catalyseur en solution dans l'isopropanol [6].

2.2 La catalyse homogène 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 et à la désactivation du catalyseur. La durée de vie du catalyseur 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.

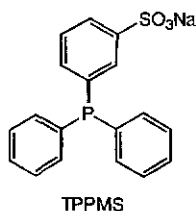
La mise en oeuvre d'un système biphasique, deux phases non miscibles, peut apporter une réponse à ce problème. L'espèce catalytique est en solution dans l'une des deux phases ; la deuxième phase contient le substrat. Durant la réaction, le mélange réactionnel est vigoureusement agité, les interactions catalyseur-substrat sont ainsi facilitées. A la fin de la réaction, l'agitation est coupée, une simple décantation permet d'extraire chaque phase. L'une contient le catalyseur qui peut être réutilisé, l'autre contient le produit, facilement analysé et purifié [7]. Le schéma ci-dessous résume le principe de ce procédé.



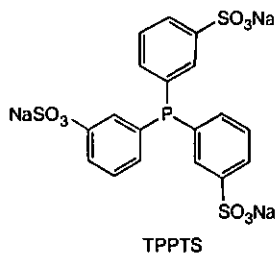
D'un coût relativement faible, non nuisible à l'environnement, non miscible à de nombreux solvants organiques, l'eau représente le solvant de

choix pour la catalyse homogène biphasique [8, 9]. Ce concept fut employé industriellement pour la première fois pour la polymérisation de l'éthylène (Shell Higher Olefins Process) [10]. Cependant, en raison du faible nombre de catalyseurs aqua-solubles, il existe peu d'applications commerciales. Pour pallier à cet obstacle, il était nécessaire de modifier des complexes organométalliques, généralement hydrophobes, en espèces hydrophiles. Les recherches se sont focalisées essentiellement sur les ligands phosphine aqua-solubles. L'introduction de groupements polaires sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) sur un substituant de la phosphine permet d'induire un caractère amphiphile au complexe.

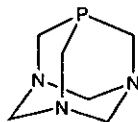
En 1958, *Chatt* prépara la première phosphine sulfonée: la triphénylphosphine mono-sulfonée (TPPMS) [11]. Ce ligand fut utilisé par *Jóó* pour l'hydrogénation de substrats aqua-solubles tels que les acides pyruvique et maléique, en phase homogène aqueuse [12, 13].



Avec l'apparition de nouvelles phosphines aqua-solubles, la catalyse dans l'eau n'a cessé de se développer. Diverses réactions sont ainsi réalisées en catalyse homogène biphasique. La production du valaraldéhyde à partir du butène est catalysée par un complexe de rhodium/triphénylphosphine tri-sulfonée (TPPTS) [14].



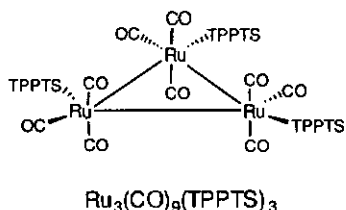
Le complexe ruthénium/triaza-7-phosphaadamantane réduit les aldéhydes insaturés et peut être recyclé sans perte d'activité catalytique [15]. D'autres groupes fonctionnels non polaires sont également employés pour synthétiser des ligands aqua-solubles : hydroxyle, éther, carboxylate, amine. Plusieurs articles et ouvrages de synthèse écrits notamment par *Herrmann*, *Cornils*, et *Joó* répertorient tous ces ligands hydrophiles employés en catalyse homogène biphasique [16, 17, 18, 19].



triaza-7-phosphaadamantane

Dans quelques cas, des complexes cationiques aqua-solubles sont utilisés directement sans insertion de ligands hydrophiles. Les complexes mononucléaires de ruthénium $[\text{Ru}(6,6'\text{-Cl}_2\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($6,6'\text{-Cl}_2\text{bpy}$ = 6,6'-dichloro-2,2-bipyridine) et $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ catalysent l'hydrogénation des composés organiques carbonyles et des oléfines en système biphasique (eau/solvant organique ou substrat) [20, 21].

Les édifices multinucléaires amphiphiles peuvent également jouer le rôle de catalyseur en catalyse homogène biphasique [22]. En 1986, *Basset* proposa la synthèse d'une nouvelle famille de clusters aqua-solubles : $Ru_3(CO)_{12-x}L_x$ ($x = 1-3$), $Os_3(CO)_{10}L_2$, $Ir_4(CO)_9L_3$ ($L = TPPTS$) [23]. Un ou plusieurs ligands carbonyles sont substitués par une phosphine aqua-solubles du type triphénylphosphine tri-sulfonate. Ces clusters, tous solubles dans l'eau, catalysent la réaction de « water-gas shift » (réduction de l'eau en hydrogène) [24].

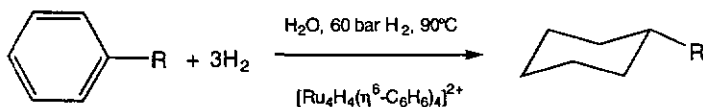


En milieu exclusivement aqueux, *Meister* et *Siiss-Fink* ont mis en évidence le potentiel catalytique des espèces cationiques aqua-solubles $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)]^{2+}$ / $[Ru_4H_6(\eta^6-C_6H_6)]^{2+}$ pour la transformation de l'acide fumarique en acide succinique [25]. En tenant compte de ces derniers travaux, la première partie de notre étude expérimentale sera consacrée à l'utilisation du cluster aqua-soluble $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)]Cl_2$ pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques sous des conditions biphasiques (eau/substrat) [26]. Dans la deuxième partie, nous envisagerons le potentiel catalytique du complexe dimérique $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)]_2$, complexe précurseur de $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)]Cl_2$ [27].

2.3 $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$: Catalyseur aqua-soluble pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques

2.3.1 Résultats expérimentaux

Le sel aqua-soluble $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ est employé comme précurseur catalytique pour l'hydrogénation des arènes en solution aqueuse. Le benzène et ses dérivés sont hydrogénés par une solution aqueuse de $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ (0.003 M) sous pression d'hydrogène (60 bar), à 90°C pour donner les dérivés du cyclohexane correspondants. Une agitation vigoureuse maintient, durant les essais catalytiques, le brassage des deux phases.



La meilleure activité catalytique (nombre de cycles catalytiques par unité de temps) est obtenue pour le benzène ; les dérivés benzéniques substitués sont plus difficiles à hydrogéner en raison de l'encombrement stérique des substituants alkyls (Tableau 1). Plus le groupement ramifié est important (méthyle, isopropyle, propyle), plus l'activité catalytique décroît. Le cas du tertio-butylbenzène constitue une exception. Les dérivés benzéniques di-substitués réagissent aussi moins bien. La valeur anormalement élevée obtenue pour le 1,2,3-triméthylbenzène n'est également pas expliquée (Tableau 2).

Tableau 1

Hydrogénation du benzène et de dérivés monosubstitués sous des conditions biphasiques ^a

Substrats	Produits (% de conversion) ^b	Temps (h)	Cycles catalytiques ^c
benzène	cyclohexane (94)	2.5	940
toluène	<i>methylcyclohexane</i> (88)	3.5	878
cumène	<i>iso-propylcyclohexane</i> (90)	7.0	889
<i>tert</i> -butylbenzène	<i>tert</i> -butylcyclohexane (50)	2.0	500
propylbenzène	propylcyclohexane (73)	5.0	730
biphényle ^d	cyclohexylbenzène (18)	24.0	360
	bicyclohexyl (18)		

^a Conditions: catalyseur (0.015 mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000, température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min⁻¹.

^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur.

^d Substrat dissout dans le cyclohexane (10 ml).

Les dérivés benzéniques fonctionnalisés sont plus difficiles à hydrogéner que les dérivés alkyl correspondants. Nous avons mesuré une activité catalytique de 251 h⁻¹ pour le toluène, elle n'est que de 15 h⁻¹ pour l'anisole (Tableau 3).

Tableau 2

Hydrogénation de dérivés benzéniques di- et tri-substitués sous des conditions biphasiques ^a

Substrats	Produits (% de conversion) ^b	Temps (h)	Cycles catalytiques ^c
<i>o</i> -xylène	1,2-diméthylcyclohexane (10)	10.0	100
<i>m</i> -xylène	1,3-diméthylcyclohexane (9)	10.0	90
<i>p</i> -xylène	1,4-diméthylcyclohexane (14)	10.0	140
1,2,3-triméthylbenzène	1,2,3-triméthylcyclohexane (41)	5.0	410

^a Conditions: catalyseur (0.015 mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000, température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min⁻¹.

^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur.

L'hydrogénation des dérivés benzéniques, en employant $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ en solution aqueuse en système biphasique, est relativement peu sélective. Dans le cas du biphényle nous obtenons un mélange 1 : 1 de cyclohexylbenzène et de bicyclohexane (Tableau 1). Il en est de même pour l'hydrogénation de l'acétophénone qui est donne un mélange de méthylcyclohexylcétone, de 1-phényléthanol et de 1-cyclohexyléthanol. Le nitrobenzène est réduit pour donner exclusivement de l'aniline, le noyau aromatique restant intact (Tableau 3).

Tableau 3**Hydrogénation de dérivés benzéniques fonctionnalisés sous des conditions biphasiques ^a**

Substrats	Produits (% de conversion) ^b	Temps (h)	Cycles catalytiques ^c
acétophénone	méthylcyclohexylketone (38) 1-phényléthanol (13.5) 1-cyclohexyléthanol (12)	14.0	635
anisole	méthoxycyclohexane (22)	14.0	220
méthylbenzoate	méthylcyclohexanoate (66)	20.0	660
nitrobenzène	aniline (23) ^d	24.0	230

^a Conditions: catalyseur (0.015 mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000, température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min⁻¹.

^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur.

^d Déterminé par spectroscopie RMN ¹H.

Le styrène réagit également pour donner principalement de l'éthylbenzène et une faible quantité d'éthylcyclohexane; le vinylcyclohexane n'est pas détecté (Tableau 4). Dans le cas du phénylacétylène, la triple liaison est préférentiellement hydrogénée donnant en premier lieu du styrène, de l'éthylbenzène et seulement des traces d'éthylcyclohexane. Avec l'allylbenzène, nous observons l'hydrogénation de la chaîne ramifiée et l'isomérisation de la double liaison; la formation de propylcyclohexane n'est pas détectée.

Tableau 4

Hydrogénation de dérivés benzéniques possédant des doubles et des triples liaisons carbone-carbone, sous des conditions biphasiques ^a

Substrats	Produits (% de conversion) ^b	Temps (h)	Cycles catalytiques ^c
styrène	éthylbenzène (83)	8.0	965
	éthylcyclohexane (13.5)		
α -méthylstyrène	Cumène (73.5)	8.0	850
	<i>iso</i> -propylcyclohexane (11.5)		
allylbenzène	propylbenzène (56)	8.0	680
	β -méthylstyrène (10)		
	α -méthylstyrène (2)		
phénylacétylène	styrène (50)	18.0	580
	éthylbenzène (7)		
	éthylcyclohexane (1)		

^a Conditions: catalyseur (0.015 mmol), eau (5 ml), rapport catalyseur / substrat = 1/1000, température: 90 °C, pression d'hydrogène: 60 bar, agitation: 900 min⁻¹.

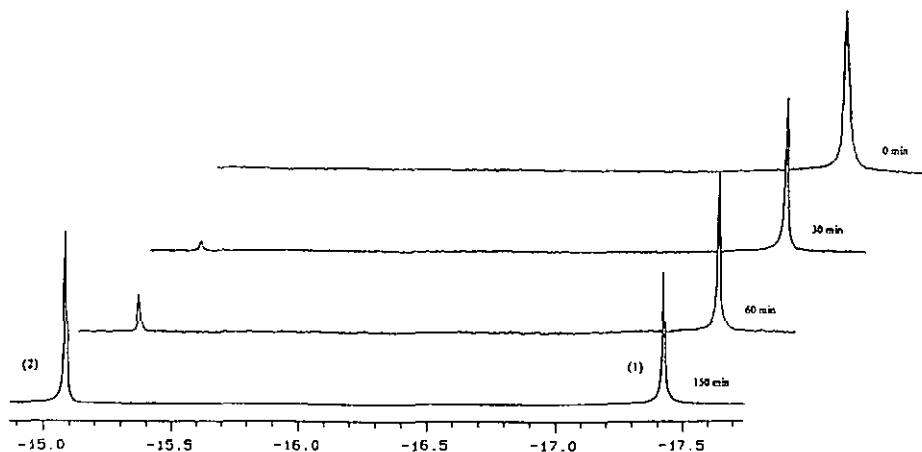
^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur.

2.3.2 Discussion

L'hydrogénation catalytique du benzène est suivie par l'analyse en spectroscopie RMN ¹H de la phase aqueuse qui contient le catalyseur. Le solvant deutéré employé est l'oxyde de deutérium D₂O. Au départ, seuls les deux singulets du cation $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) [$\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = 5.97$ ppm (24H), $\delta(\text{H}) = -17.42$ ppm (4H)] sont détectés. Durant le processus d'hydrogénation, les signaux caractéristiques du cation hexahydrure $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) [$\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = 6.02$ ppm (24H), $\delta(\text{H}) = -15.08$ ppm (6H)]

apparaissent progressivement. Après deux heures de réaction, les deux espèces sont présentes selon un rapport d'environ 1:1.



Etude spectroscopique RMN ^1H de la phase aqueuse deutérée (D_2O) au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène

D'après le spectre RMN ^1H , aucune autre espèce hydrure n'est présente. La dégradation de 1 et de 2 en ruthénium métallique a lieu lorsque la conversion du benzène en cyclohexane est totale. Néanmoins, 1 et 2 restent intactes aussi longtemps qu'un excès de benzène ou d'un autre substrat aromatique subsiste.

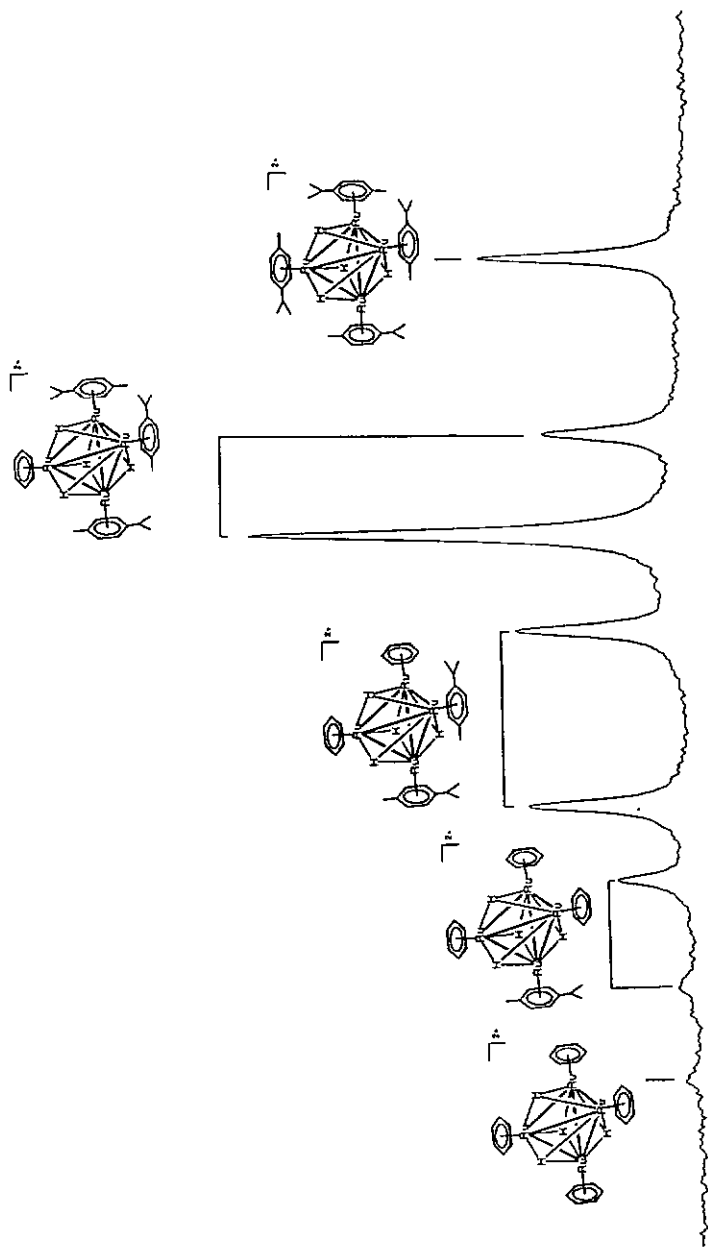
Dans le but de comprendre le mode d'action du catalyseur sur le substrat, nous avons étudié la possibilité d'échanger les ligands arènes du cluster cationique tétrahydrure (1). En effet, sous pression d'hydrogène, les ligands benzène des cations 1 et 2 peuvent être substitués par d'autres

ligands aromatiques. Lorsque l'espèce tétrahydruure $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) réagit comme sel de chlorure, en solution aqueuse, à 90°C, sous pression d'hydrogène (60 bar), avec le *p*-xylène, les quatre ligands benzène sont successivement substitués par des ligands *p*-xylène. Dans le même temps, les espèces hexahydruures correspondantes sont formées. Les espèces tétrasubstituées $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-1,4-MeC}_6\text{H}_4)_4]^{2+}$ et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-1,4-MeC}_6\text{H}_4)_4]^{2+}$ sont observées seulement après 40 h de réaction.

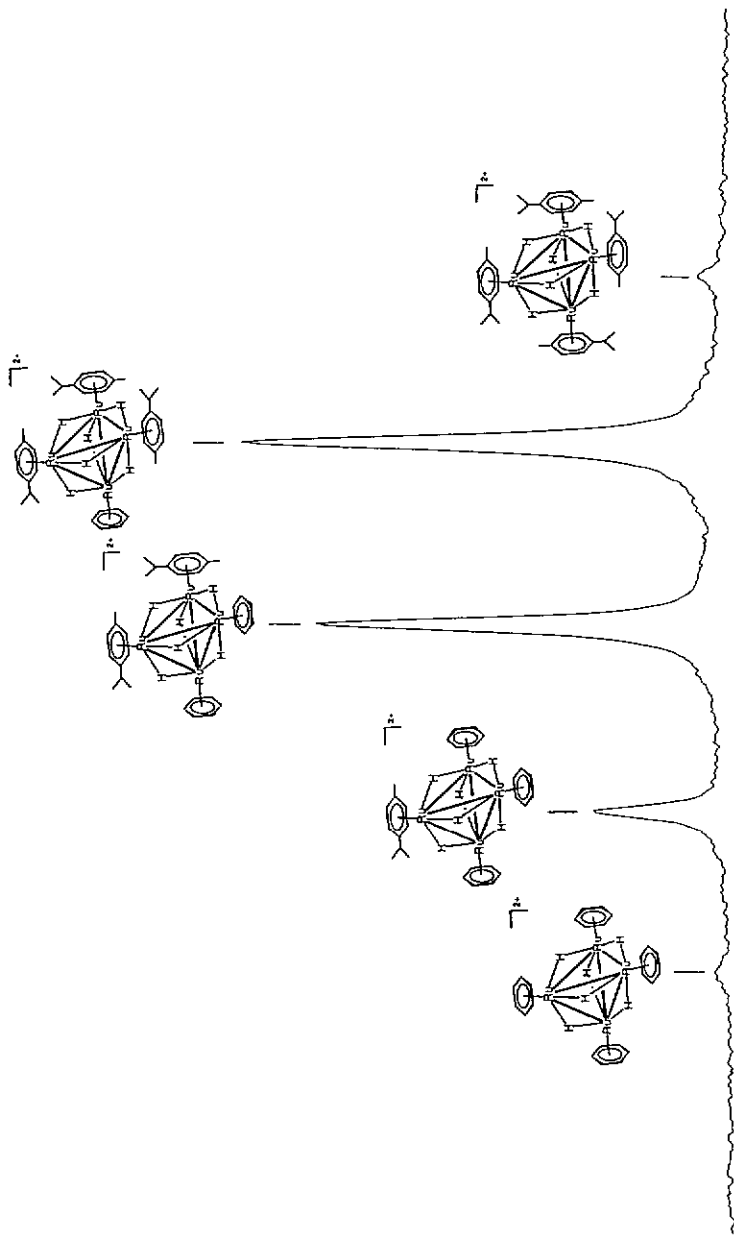
Dans le but de confirmer ce processus d'échange des ligands arène, nous avons étudié la transformation des analogues connus du *p*-cymène de 1 et de 2, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$ [28] et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$ [25] en présence de benzène. Une solution aqueuse de $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4]\text{Cl}_2$ est mélangée avec du benzène, chargée sous 60 bar d'hydrogène et chauffée pendant 42h à 90°C. Le spectre RMN ^1H de la phase aqueuse révèle la présence de dix clusters hydruures cationiques, cinq espèces tétrahydruures $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$, et cinq espèces hexahydruures $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$. Les espèces tétrasubstituées $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) sont identifiées par comparaison avec un échantillon de référence. Les résonances hydruures des cinq espèces tétrahydruures sont observées dans la région des déplacements chimiques δ comprise entre -17 et -19 ppm. Les ligands hydruures des espèces tétra-benzène $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ et tétra-*p*-cymène

$[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$ sont caractérisés en RMN ^1H (D_2O) par des signaux singulets respectivement à -17.42 ppm et -18.57 ppm ; les quatre ligands $\mu_3\text{-H}$ de chaque espèce étant équivalents. Les trois espèces mixtes $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ et $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]^{2+}$ présentent deux signaux hydrures chacune, d'intensité 1 : 3, 2 : 2 et 3 : 1, mettant en évidence deux types de ligand $\mu_3\text{-H}$ dans ces clusters à ligands mixtes.

Les signaux hydrures des cinq espèces hexahydrures sont observées dans la région des déplacements chimiques δ comprise entre -15 et -16 ppm. A la différence des espèces tétrahydrures, chaque espèce hexahydrure est caractérisée par un seul signal hydrure. Cette différence provient de la fluxionnalité des espèces hexahydrures à température ambiante. Le rapport des intégrales des signaux hydrures montre que dans les deux séries, tétrahydrures et hexahydrures, les dérivés monosubstitués $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ sont les espèces prédominantes ; les di-, tri-, et tétrasubstitutions s'avèrent plus délicates.



Spectre RMN ^1H (D_2O), δ compris entre -17 et -19 ppm, de la réaction d'échange entre $[(\eta\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ et le benzène

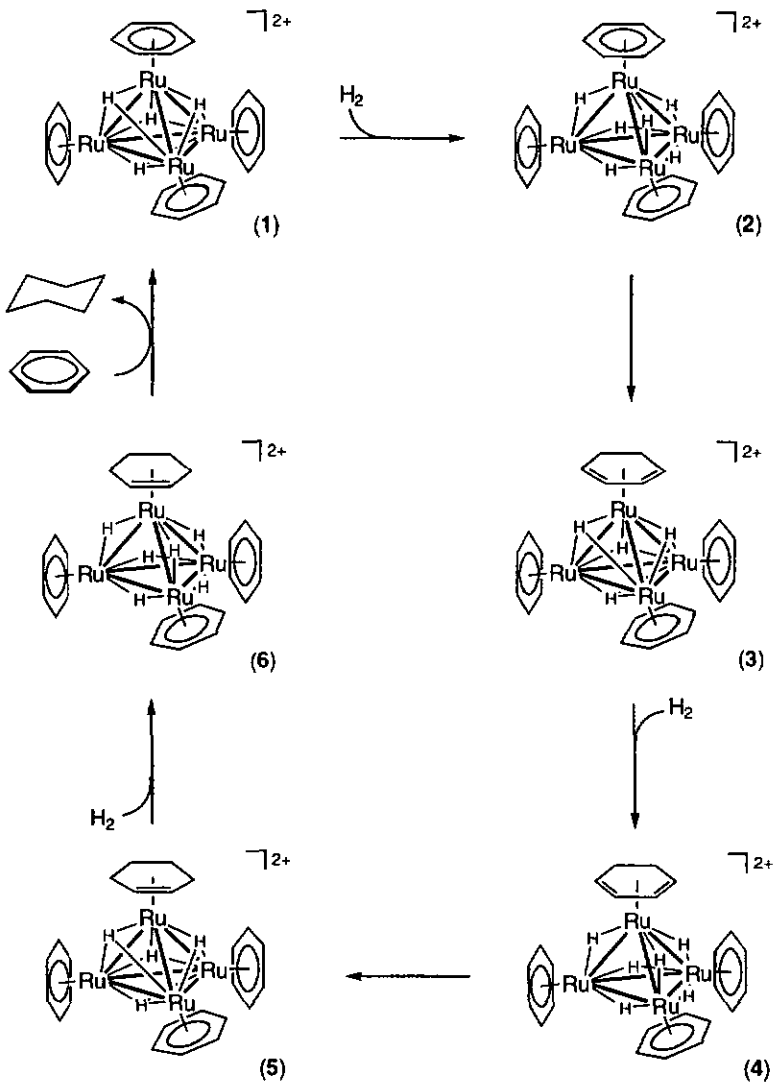


Spectre RMN ^1H (D_2O), δ compris entre -15 et -16 ppm, de la réaction d'échange entre $[(\eta\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ et le benzène

Sur la base des expériences d'échange des ligands arène et de l'étude spectroscopique RMN ^1H réalisée au cours des réactions d'hydrogénation, nous proposons un mécanisme pour l'hydrogénation du benzène catalysée par le cluster cationique $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1).

Dans un premier temps, sous pression d'hydrogène, l'espèce 1 déficitaire en électrons (58e) est convertie en l'espèce 2 précisée en électrons (60e). Le transfert intramoléculaire de deux atomes d'hydrogène, du squelette métallique vers un ligand benzène donne l'espèce tétrahydrure 3 dotée d'un ligand cyclohexadiène. A son tour, l'espèce 3 réagit avec H_2 pour former l'espèce correspondante hexahydrure 4. Un nouveau transfert de deux atomes d'hydrogène du squelette Ru_4 sur le ligand cyclohexadiène permet d'obtenir l'espèce tétrahydrure 5 possédant un ligand cyclohexène. L'espèce 5 réagit alors avec H_2 pour donner l'espèce correspondante hexahydrure 6. Un dernier transfert d'hydrogène du squelette métallique sur le ligand cyclohexène permet l'élimination d'une molécule de cyclohexane. Le site vacant est immédiatement occupé par un nouveau ligand benzène entraînant la formation de l'espèce initiale 1.

Au cours de l'hydrogénation du benzène, seules les espèces 1 et 2 sont détectées par spectroscopie RMN ^1H ; les espèces proposées, 3 à 6, sont en trop faible concentration (< 1%) pour être observées. Ces espèces ont une courte durée de vie en raison de leur haut degré d'insaturation électronique.



Proposition de mécanisme pour l'hydrogénation catalytique du benzène

Dans le cas de l'hydrogénation des dérivés benzéniques en dérivés du cyclohexane, catalysée par **1**, nous pensons que la réaction d'échange des ligands arènes se déroule avant les transformations catalytiques présentées précédemment. L'étude des échanges des ligands arènes a montré que la monosubstitution était prédominante ; les di-, tri-, et tétrasubstitutions requièrent plus de temps et sont plus difficiles. Ces constatations nous permettent de supposer que l'hydrogénation du substrat aromatique a lieu sur un seul centre métallique.

Une étude spectroscopique RMN de marquage isotopique réalisée par le Professeur *Bernd Wrackmeyer* de l'Université de Bayreuth (Allemagne) tend à renforcer ce mécanisme. L'hydrogénation du benzène deutéré C_6D_6 , catalysée par $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$ (**1**) dans l'eau, sous pression d'hydrogène, donne exclusivement un seul isomère du cyclohexane deutéré $C_6H_6D_6$. Le spectre RMN $^2D\{^1H\}$ du produit montre un seul singulet présentant une largeur à mi-hauteur de 2.0 Hz. Sur le spectre RMN 1H découplé deutérium, le signal à $\delta = 1.39$ ppm indique que l'unique isomère, obtenu à plus de 99%, possède tous ses protons en position *cis*.

2.3.3 Conclusion

En solution aqueuse, le cluster cationique déficitaire en électrons $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$ (**1**) catalyse l'hydrogénation du benzène et des dérivés alkyles benzéniques pour donner les dérivés correspondants du cyclohexane. Son activité catalytique décroît avec les composés aromatiques fonctionnalisés ; il est en effet peu sélectif vis-à-vis des substrats aromatiques possédant d'autres fonctions susceptibles d'être réduites.

Les expériences d'échange des ligands aromatiques et les études RMN ^1H ont mis en évidence d'une part la formation au cours des réactions d'hydrogénation du cluster hexahydure précis en électrons $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2), et, d'autre part, la coordination du substrat aromatique sur les espèces catalytiques par substitution des ligands arènes.

2.4 Potentiel catalytique du complexe précurseur $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$

Dans l'introduction générale, nous avons présenté et détaillé le processus d'hydrolyse du complexe dinucléaire benzène-ruthénium $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$. Cette réaction entraîne la formation de trois aqua-complexes mononucléaires : $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ et $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. L'hydrogénation à basse pression (1.5 bar) de ce mélange d'hydrolyse permet d'accéder au cluster tétranucléaire tétrahydure (1). Sous des conditions plus fortes (60 bar d'hydrogène, 55°C) il se forme le cluster tétranucléaire hexahydure (2). Précédemment nous avons mis en évidence le potentiel catalytique du sel $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ (1) pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques en milieu biphasique. Puisque le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ constitue le précurseur synthétique des espèces 1 et 2, il était intéressant d'étudier et de comparer son activité catalytique pour l'hydrogénation des arènes.

2.4.1 Résultats expérimentaux

Le benzène et un grand nombre de dérivés mono-, di-, et trisubstitués ont été hydrogénés pour donner les dérivés du cyclohexane correspondant, en présence d'une solution aqueuse de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ sous 60 bar de pression d'hydrogène et à 90°C (Tableaux 5-7). Pour la

majorité des substrats organiques, les réactions se déroulent en système biphasique ; dans le cas des composés aromatiques aqua-solubles, phénol, acide benzoïque et aniline, l'hydrogénation a lieu en phase aqueuse homogène.

Avec le benzène, la réaction est complète après 30 min ; l'activité catalytique est de 2000 cycles par heure. Avec les dérivés aromatiques substitués, le nombre de cycles catalytiques chute considérablement. L'augmentation de l'encombrement stérique des substituants alkyles dans la série toluène, propylbenzène, tertio-butylbenzène, cyclohexylbenzène est responsable de la diminution de l'activité catalytique ; le cas de l'éthylbenzène étant une exception (Tableau 5).

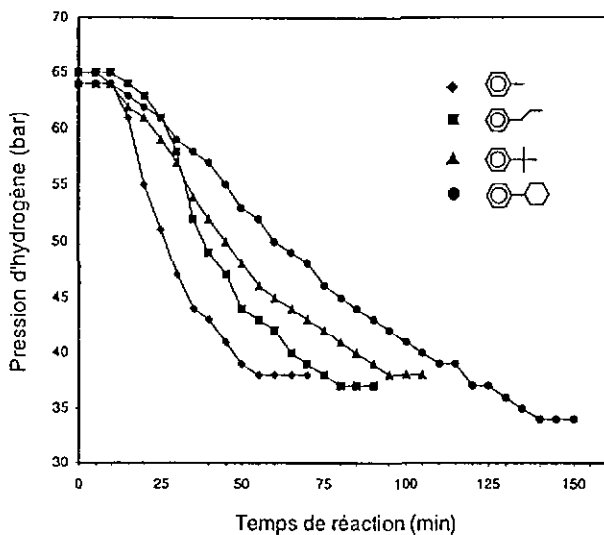


Fig 1. Influence des substituants sur la vitesse d'hydrogénation

La Figure 1 représentant la variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps de la réaction confirme cette observation : plus le substituant est important (méthyle, propyle, tertio-butyle et cyclohexyle), plus le temps nécessaire pour hydrogéner le dérivé benzénique est important. L'augmentation du nombre de substituants méthyles sur le noyau aromatique entraîne également la diminution de l'activité catalytique (Tableau 6) et l'augmentation du temps de réaction (Figure 2).

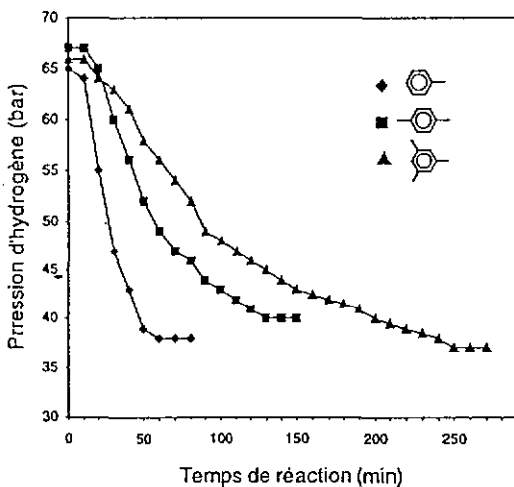


Fig 2. Influence du nombre de substituants méthyle sur la vitesse d'hydrogénation

Tableau 5

Hydrogénation du benzène et de dérivés monosubstitués sous des conditions biphasiques ^a

R	Substrats	Produits	Conversion ^b	Temps (h)	Activité catalytique ^c
-H	benzène	cyclohexane	99.9	0.50	1998
-CH ₃	toluène	méthyl- cyclohexane	99.0	1.10	900
-CH ₂ CH ₃	éthylbenzène	éthylcyclohexane	83.2	8.10	103
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	propylbenzène	propylcyclohexane	96.2	1.35	713
-CH(CH ₃) ₂	iso-propylbenzène	iso-propyl- cyclohexane	99.3	1.50	662
-C(CH ₃) ₃	tert-butylbenzène	tert-butyl- cyclohexane	98.0	1.45	676
-C ₆ H ₁₁	cyclohexylbenzène	bicyclohexyle	98.4	3.00	328
-C ₆ H ₅	biphényl ^d	bicyclohexyle cyclohexylbenzène	35.0 63.0	2.20	396
-OCH ₃	anisole	methoxy- cyclohexane	95.3	4.40	217

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

^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h⁻¹).

^d Substrat dissout dans le cyclohexane (10 ml).

Tableau 6

Hydrogénation de dérivés benzéniques di-, tri-, et polysubstitués sous des conditions biphasiques ^a

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

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

^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h⁻¹).

^d Substrat dissout dans le cyclohexane (10 ml), rapport catalyseur / substrat = 1 / 500.

Les dérivés fonctionnalisés du benzène sont plus difficiles à hydrogéner que les dérivés alkyles. Dans le cas du toluène, l'activité catalytique est de 900 h⁻¹, pour l'anisole elle n'est que de 217 h⁻¹. [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)₂] est un catalyseur peu sélectif pour les dérivés fonctionnalisés. En effet, l'hydrogénation du biphenyl donne un mélange de cyclohexylbenzène et de bicyclohexane (Tableau 5). En plus de l'hydrogénation du cycle aromatique, les fonctions ramifiées sont également réduites. C'est le cas de l'acétophénone pour laquelle on obtient un mélange de 1-cyclohexyléthanol, d'éthylcyclohexane, de méthylcycloxyldénone et d'éthylbenzène.

Tableau 7

Hydrogénation de dérivés benzéniques fonctionnalisés sous des conditions biphasiques ^a

Substrats	Produits	Conversion ^b	Temps (h)	Activité catalytique ^c
styrène	éthylbenzène	57.0	21.40	27
α -méthylstyrène	<i>iso</i> -propylcyclohexane	95.0	3.30	288
allylbenzène	propylbenzène	53.0	23.30	39
	β -méthylstyrène	33.0		
	α -méthylstyrène	5.0		
phénol ^d	cyclohexanol	100.0	24.00	21
acétophénone	1-cyclohexyléthanol	74.524.00	40	
	éthylcyclohexane	11.0		
	méthylcyclohexylcétone	8.0		
	éthylbenzène	3.5		
méthyl benzoate	méthylcyclohexanoate	88.021.00	42	
éthyl benzoate	éthylcyclohexanoate	100.0	8.10	123
acide benzoïque ^e	acide cyclohexanecarboxylique	63.00	5.50	91
	éthylcyclohexanoate	37.00		
aniline ^f	cyclohexylamine	53.00	12.00	44
α -méthylbenzylamine	α -méthylcyclohexylamine	44.00	9.45	46
<i>N,N</i> -diméthylaniline	<i>N,N</i> -diméthylcyclohexylamine	70.00	9.30	75

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

^b Mesuré par chromatographie en phase gazeuse.

^c Moles de substrat transformées par moles de catalyseur et par heure (h⁻¹).

^d Rapport catalyseur / substrat = 1 / 500 (phase homogène).

^e Rapport catalyseur / substrat = 1 / 500, substrat dissout dans un mélange H₂O / éthanol.

^f Phase homogène aqueuse (pH = 2).

Pour les substrats aqua-solubles comme le phénol et l'aniline, les réactions d'hydrogénation se déroulent en phase aqueuse homogène. Le phénol est réduit en cyclohexanol mais l'activité catalytique obtenue est très faible (21 h^{-1}). Sous les mêmes conditions, l'aniline n'est pas convertie, par contre en solution acide ($\text{pH} = 2$), il se forme de la cyclohexylamine avec une conversion de 54 %. L'acide benzoïque est hydrogéné dans un mélange homogène eau / éthanol (1 : 1) donnant l'acide carboxylique du cyclohexane mais également l'éthylester (Tableau 7).

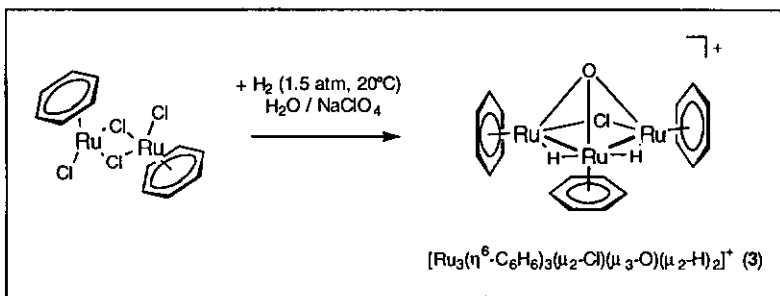
2.4.2 Discussion

Lorsque le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ est employé comme précurseur catalytique, la phase aqueuse contient après une réaction d'hydrogénation les clusters tétranucléaires cationiques $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2). Au vu de cette observation, il est raisonnable de penser que 1 et 2 sont les espèces catalytiquement actives. Néanmoins, le nombre de cycles catalytiques obtenus par heure est beaucoup plus élevé en employant $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ comme précurseur que $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$. En effet, dans les mêmes conditions opératoires (60 bar d'hydrogène, 90°C), le benzène est transformé en cyclohexane par l'espèce 1 avec une activité catalytique de 371 h^{-1} (conversion 94%, $2,5 \text{ h}^{-1}$, nombre de cycles catalytiques : 940) [20], tandis qu'en présence de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ nous avons déterminé une activité catalytique de 1998 h^{-1} (conversion 99%, $0,5 \text{ h}^{-1}$, nombre de cycles catalytiques : 999) (Tableau 5). Il découle de ces constatations qu'en plus des espèces 1 et 2, une autre espèce 3, plus active, serait présente dans la phase aqueuse. Cette espèce serait convertie au cours de la réaction en 1 et 2.

En 1979 *Bennett* reporta le potentiel catalytique du complexe dinucléaire hexaméthylbenzène $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ pour les réactions d'hydrogénation [6]. Nous avons suspecté que l'espèce analogue benzène-ruthénium $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ non caractérisée à ce jour, pouvait correspondre à l'espèce 3. Dans le but d'identifier cette espèce, nous avons entrepris une étude par spectroscopie RMN ^1H de la réaction, sous des conditions plus douces que lors des réactions catalytiques standards. A 90°C, au cours de l'hydrogénation du toluène, en employant $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ comme précurseur catalytique, les seules entités organométalliques détectées dans la phase aqueuse sont les clusters cationiques $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2). A 60°C, un nouveau signal hydrure présentant un déplacement chimique $\delta(\text{D}_2\text{O}) = -13.08$ ppm apparaît sur le spectre RMN ^1H . Dans la région caractéristique des ligands aromatiques, deux signaux attribués à deux ligands benzène non-équivalents, de rapport d'intensité 1 : 2, sont observés respectivement à $\delta(\text{D}_2\text{O}) = 6.18$ ppm et 5.77 ppm. Ces valeurs de déplacement chimique sont caractéristiques du cluster trinucéaire cationique $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ identifié et isolé par *Meister* et *Süss-Fink* [25]. Ce cluster trinucéaire correspond à l'espèce 3 envisagée plus haut. Il peut être obtenu également à température ambiante, par réaction entre le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ et de l'hydrogène moléculaire (1.5 bar), en présence de perchlorate de sodium.

Nous avons finalement confirmé l'implication de l'espèce 3 en employant le sel isolé $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]\text{Cl}$ comme précurseur catalytique pour l'hydrogénation du toluène. Sous les conditions standards de catalyse (60 bar d'hydrogène, 90°C), nous avons

trouvé une activité catalytique de 1485 h^{-1} , avec le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ elle était de 900 h^{-1} et seulement de 250 h^{-1} avec le cluster tétranucléaire $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$.



2.4.3 Conclusion

En solution aqueuse le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ est un catalyseur efficace pour l'hydrogénation du benzène et des dérivés benzéniques alkylés en dérivés du cyclohexane. Il catalyse cependant moins bien les dérivés fonctionnalisés et n'est pas sélectif pour les substrats comportant d'autres fonctions susceptibles d'être réduites. Par comparaison des résultats expérimentaux, le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ présente une meilleure activité catalytique que le cluster tétrahydrure $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$; cette espèce multinucléaire est néanmoins toujours détectée dans le mélange réactionnel à la fin d'un essai catalytique. D'autre part, le cluster trinucléaire cationique $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ formée *in situ* et identifié par spectroscopie RMN s'est révélé être un meilleur catalyseur que $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$.

2.4.4 Mode opératoire

Les substrats organiques dont la pureté a été contrôlée avant utilisation par chromatographie en phase gazeuse, proviennent des sociétés commerciales Fluka et Aldrich. L'eau a été bidistillée, dégazée et saturée en N_2 . Les complexes $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$, $[Ru_4H_4(\eta^6-p-Pr^1C_6H_4Me)_4]^{2+}$ et $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)]_2$ ont été synthétisés selon des méthodes publiées antérieurement [25, 28, 29]. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de type Varian Gemini 200 BB, les données ont été traitées sur une station Varian Sun. Les analyses en chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil de type Dani 86.10 en employant une colonne capillaire Carbowax 20M.

Essais catalytiques en employant $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)_4]Cl_2$ comme espèce catalytique

La procédure pour un essai catalytique consiste à introduire 12 mg (0.015 mmol) de $[Ru_4H_4(\eta^6-C_6H_6)_4]Cl_2$ dissous dans 5 ml d'eau, dans un autoclave à haute pression. Le substrat organique (15 mmol) est ensuite ajouté à la phase aqueuse. L'autoclave est purgé trois fois avec de l'hydrogène, chargé à 60 bar de pression d' H_2 et chauffé à 90°C. Tout au long de la réaction, le contenu de l'autoclave est vigoureusement agité (900 tours par minute). Après les temps de réactions mentionnés dans les Tableaux 1 - 4, l'autoclave est refroidi à température ambiante et la pression est relâchée. Les deux phases du système biphasique sont filtrées puis séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse contenant le catalyseur est analysée par spectroscopie RMN 1H ou réemployée pour un autre essai catalytique. Les produits formés contenus dans la phase organique sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Expériences d'échange des ligands arènes

Les expériences d'échange des ligands arènes, du complexe $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$ avec le benzène et du complexe $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ avec le *p*-xylène, se déroulent selon le même protocole que pour un essai catalytique (rapport complexe/substrat = 1 : 1000, 60 bar d' H_2 , 90°C) mais les réactions sont maintenues pendant 42h. Après refroidissement et ventilation de l'autoclave, la phase aqueuse est séparée et évaporée à sec. Le résidu dissous dans D_2O est analysé par spectroscopie RMN ^1H .

Essais catalytiques en employant $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ comme précurseur catalytique

La procédure pour un essai catalytique consiste à introduire 20 mg (0.004 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ dissouts dans 5 ml d'eau, dans un autoclave à haute pression. Le substrat organique (15 mmol) est ensuite ajouté à la phase aqueuse. L'autoclave est purgé trois fois avec de l'hydrogène, chargé à 60 bar de pression d' H_2 et chauffé à 90°C. Tout au long de la réaction, le contenu de l'autoclave est vigoureusement agité (900 tours par minute). Après les temps de réactions mentionnés dans les Tableaux 5-7, l'autoclave est refroidi à température ambiante et la pression est relâchée. Les deux phases du système biphasique sont filtrées puis séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse contenant le catalyseur est analysée par spectroscopie RMN ^1H ou réemployée pour un autre essai catalytique. Les produits formés contenus dans la phase organique sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Préparation du complexe $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]\text{Cl}$

Le cation $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (3) est synthétisé comme sel de perchlorate selon la référence [25]. Ce sel (200 mg, $0.29 \cdot 10^{-4}$ mmol) est dissout dans 50 ml d'eau chaude puis élué sur une résine échangeuse d'anions de type Doewex 1x8 (200-400 mesh) afin de substituer les ions, ClO_4^- par des ions chlorures. L'eau est employée comme solvant d'éluion. La solution contenant $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]\text{Cl}$ est évaporée puis séchée (masse de produit obtenu : 181 mg, 100% de rendement).

2.5 Références

- [1] A. Stanislaus and B. H. Cooper, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1994**, 36(1), 75
- [2] E. L. Muetterties and F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4063
- [3] F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 237
- [4] L. S. Stuhl, M. Rakowski Dubois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleeke, A. E. Stevens and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 2405
- [5] M. J. Russel, C. White and P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 427
- [6] M. A. Bennett, T.-N. Huang and T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 312
- [7] B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1575
- [8] F. Joó and A. Kathó, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1997**, 116, 3
- [9] B. Cornils, W. A. Herrman and R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1997**, 116, 27
- [10] W. Keim, *Chem., Ing., Technol.*, **1984**, 56, 850

- [11] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies and A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 276
- [12] Z. Tóth, F. Joó and M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *42*, 153
- [13] F. Joó, *J. Mol. Catal.*, **1984**, *2*, 71
- [14] H. Bahrmann, C. D. Frohning, P. Heymanns, H. Kalbfell, P. Lappe and D. Peters, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **1997**, *116*, 35
- [15] D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, A. Kathó, J. H. Reibenspies and D. J. Daigle, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 200
- [16] M. Barton and J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.*, **1991**, *24*, 43
- [17] F. Joó and Z. Tóth, *J. Mol. Catal.*, **1980**, *8*, 369
- [18] B. Cornils and E. Wiebus, *CHEMTECH*, **1995**, *25*, 33
- [19] B. Cornils and W. A. Hermann, in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley, Weinheim, **1998**
- [20] C.-P. Lau and L. Cheng, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *84*, 39
- [21] W.-C. Chan, C.-P. Lau, L. Cheng and Y. S. Leung, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *464*, 103
- [22] P. J. Dyson, D. J. Ellis and T. Welton, *Platinum Metals Rev.*, **1998**, *42*, 135
- [23] B. Fontal, J. Orlewski, C. C. Santini and J. M. Basset, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4320
- [24] D. F. Bryce, P. J. Dyson, B. K. Nicolson and D. Parker, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2899
- [25] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans and G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215
- [26] L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *539*, 163
- [27] E. García Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, *132*, 5
- [28] J. A. Cabeza, A. Nutton, B.E. Mann, C. Brevard and P. M. Maitlis, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *115*, L47
- [29] T. Arthur and T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *208*, 369

"Celui qui n'attend pas l'inattendu ne le décèlera pas : il demeurera pour lui introuvable et inaccessible."

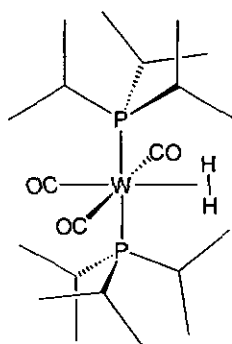
Héraclite

Troisième Chapitre

En route vers le premier cluster présentant un ligand dihydrogène

3.1 Le ligand dihydrogène : De sa découverte à nos jours

Les complexes hydrures de métaux de transition ont été intensément étudiés en raison de leur rôle déterminant dans les processus catalytiques d'hydrogénation. Mais ce n'est que récemment, en 1984, que *Kubas* caractérisa pour la première fois, un complexe possédant un ligand dihydrogène : $W(CO)_3(P\text{-}i\text{-}Pr_3)_2(H_2)$ [1].

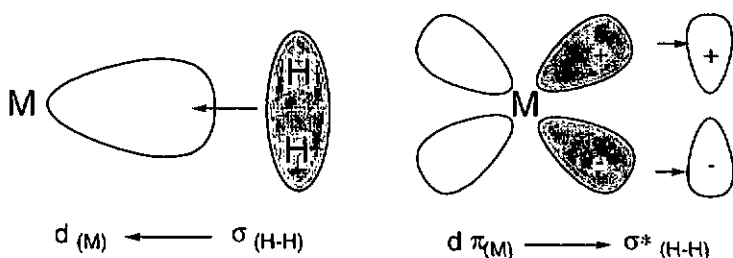


Kubas (1984)

Depuis cette découverte, la chimie des complexes de dihydrogène s'est considérablement développée, plus de cent cinquante composés présentant un tel ligand ayant été caractérisés [2-8]. Cette avancée est due

principalement à l'intense activité des groupes de recherche de *Kubas*, *Crabtree*, *Jessop*, *Morris* et *Chaudret*. De nos jours l'étude des complexes de dihydrogène est considérée comme un domaine à part entière de la chimie de coordination.

Le mode de liaison du ligand dihydrogène de ces complexes a été inspiré du modèle développé pour décrire la fixation de l'éthylène sur un centre métallique. La coordination de type $M-\eta^2-H_2$ résulte d'un subtil équilibre entre une donation σ de H_2 vers une orbitale libre d du métal et d'une rétro-donation des orbitales d du métal vers le ligand H_2 . Le choix des autres ligands entourant le métal influencera fortement la nature de la liaison $M-\eta^2-H_2$.

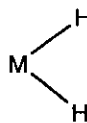


Le groupement $M-(H_2)$ (M = métal) selon qu'il représente un ligand dihydrogène ou deux ligands hydrures, est représenté schématiquement de deux manières différentes.



$M(H_2)$

ligand dihydrogène



$M(H)_2$

ligands hydrures

3.2 Méthodes de caractérisation des complexes dihydrogène

La différenciation entre les complexes hydrures de type $M(\eta^1\text{-H})_2$ et les complexes dihydrogène $M(\eta^2\text{-H}_2)$ n'est pas aisée. Afin de vérifier la présence ou non d'un ligand dihydrogène, différentes techniques spectroscopiques spécifiques sont employées : diffraction neutronique, spectroscopie RMN ^1H à l'état solide, spectroscopie vibrationnelle, spectroscopie RMN ^1H en solution (détermination de la constante de couplage $J_{\text{H-D}}$ et mesure du temps de relaxation T_1).

3.2.1 Etude par diffraction

La caractérisation définitive d'un complexe dihydrogène constitue un véritable challenge. La localisation des atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X est difficile. Pour cette raison, la technique de choix employée pour la mise en évidence d'un ligand dihydrogène est la diffraction des neutrons ; cette technique requiert cependant des cristaux de bonne qualité et de taille importante (8 mm^3 au minimum). La distance H-H peut varier suivant les cas de 0.75 \AA ($\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2(\text{H}_2)$ [1]) à 1.17 \AA ($\text{ReCl}(\text{H}_2)(\text{PMePh}_2)_4$ [9]). Les distances M-H ($M = \text{m\u00e9tal}$) rencontr\u00e9es pour des ligands dihydrog\u00e8ne sont comparables aux distances M-H observ\u00e9es pour des complexes hydrures classiques.

Tableau 8

Distances H-H (Å) et M-H (Å) de différents complexes possédant un ligand dihydrogène

Composés	H-H (Å)	M-H (Å)	références
$W(CO)_3(P-i-Pr_3)_2(H_2)$	0.82 (n) 0.75 (x)	1.95(23) (x) 1.89 (n)	[1]
$[FeH(H_2)(dppe)_2]BF_4$	0.816(16) (n) 0.87(3) (x)	1.67(2) (x) 1.616(10) (n)	[10]
$FeH_2(H_2)(PEtPh_2)_3$	0.821(10) (n)	1.576(9) (x) 1.607(8) (n)	[11]
$ReCl(H_2)(PMePh_2)_4$	1.17(13) (x)	1.49(9) (x) 1.98(9) (n)	[9]
$RuH(H_2)(I)(Pcy_3)_2$	1.03(7) (x)	1.605 (5) (x) 1.59(4) (n)	[12]

(x) : distance obtenue par diffraction des rayons X

(n) : distance obtenue par diffraction des neutrons

3.2.2 Spectroscopie RMN 1H à l'état solide

Cette technique basée sur la mesure du couplage dipôle-dipôle entre les deux protons permet de déterminer avec précision la distance interatomique H-H [13]. La mesure s'effectue à partir d'une faible quantité d'échantillon sous forme de poudre. Dans le cas du complexe de tungstène $W(CO)_3(PCy_3)_2(H_2)$, *Kubas* trouva par cette méthode une distance de 0.89 Å. Pour un complexe analogue $W(CO)_3(P-i-Pr_3)_2(H_2)$, la diffraction aux neutrons donna une valeur comparable de 0.82 Å [14].

3.2.3 Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle a joué un rôle important dans la caractérisation des complexes de dihydrogène. Les spectres infrarouge des espèces $M(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ ne présentent pas de bandes d'absorption entre 1700 et 2300 cm^{-1} ni entre 700 et 900 cm^{-1} , zones habituellement caractéristiques des hydrures terminaux. Le complexe de *Kubas*, $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)$, possède par contre six types différents de vibrations : une vibration d'élongation $\nu(\text{H-H})$ à 2690 cm^{-1} , deux vibrations d'allongement $\nu(\text{M-H}_2)$ symétrique et asymétrique respectivement à 1568 et 951 cm^{-1} , deux vibrations de déformation à 650 et 462 cm^{-1} et une vibration de rotation à 350 cm^{-1} . Malheureusement, pour la plupart des complexes dihydrogène reportés jusqu'à ce jour, la vibration d'élongation caractéristique $\nu(\text{H-H})$ n'a pu être détectée ce qui limite l'utilisation de ce paramètre comme moyen d'identification de ligands H_2 .

3.2.4 Spectroscopie RMN ^1H en solution

Couplage H-D

Il est souvent difficile en absence de résultats par diffraction aux neutrons d'établir avec certitude la présence d'un ligand H_2 intact. Néanmoins l'expérience de spectroscopie RMN ^1H en solution qui consiste à substituer dans le ligand H_2 un atome d'hydrogène par un atome de deutérium permet la mesure directe de la constante de couplage $J_{\text{H-D}}$ entre l'hydrogène et le deutérium. *Kubas* détermina pour $\text{W}(\text{CO})_3(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2(\text{HD})$ une constante $J_{\text{H-D}} = 33.5$ Hz, la même constante dans le cas de H-D gazeux est égale à 43.2 Hz [15]. La mesure de la constante de couplage $J_{\text{H-D}}$

est ainsi devenue un important moyen de caractérisation des complexes dihydrogène; les valeurs de J_{H-D} obtenues pour ce type de complexes varient entre 11 et 34 Hz.

Tableau 9

Corrélation entre la constante de couplage J_{H-D} et les résultats structuraux

Composés	H-H (Å)	J_{H-D} (Hz)	Références
$Mo(H_2)(CO)(dppe)$	0.88 (RMN s) 0.82 (n)	34.0	[16]
$W(CO)_3(P-i-Pr_3)_2(H_2)$	0.89 (RMN s) 0.82 (n)	33.5	[16]
$[Cp^*Fe(H_2)(dppe)]^+$	0.98 (T_1)	27.0	[17]
$[CpRu(H_2)(dppm)]^+$	1.01 (x)	21.9	[18]
$[Os(PPh_3)_3(H_2)(OAc)]^+$	1.00 (T_1)	13.7	[19]
$[OsH(H_2)(depe)_2]^+$	1.2 (T_1)	11.0	[20]

(RMN s) : spectroscopie RMN 1H à l'état solide

(n) : diffraction aux neutrons

(x) : diffraction aux rayons-X

(T_1) : calculé à partir du temps de relaxation T_1

Mesure du temps de relaxation T_1

Cette méthode est basée sur le principe suivant : deux protons très proches l'un de l'autre (< 1 Å) relaxent très rapidement par un mécanisme d'interaction dipôle-dipôle. Chaque atome d'hydrogène entraîne la relaxation de son voisin. Dans le ligand H_2 , la rapide relaxation est due à la courte distance H-H. L'observation d'une faible valeur de T_1 (temps de

relaxation) est particulièrement employée pour diagnostiquer la présence d'un ligand H_2 dans les complexes polyhydrures. En effet la constante de couplage J_{H-D} n'est généralement pas observable pour ces complexes. Le temps de relaxation T_1 n'est pas seulement fonction de la structure du complexe mais est aussi dépendant de la force du champ magnétique du spectromètre, du type de solvant employé et de la température. Une valeur de T_1 inférieure à 100 ms oriente le diagnostic vers la présence d'un ligand dihydrogène.

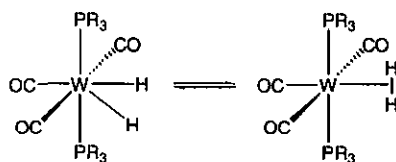
Tableau 10

Quelques exemples de valeurs de T_1 observés

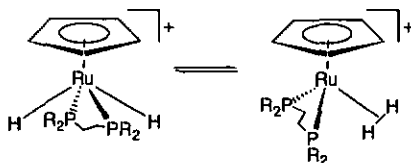
Complexes	T_1 (ms)	conditions
H_2	1600	toluène- d_8 , 203 K
$IrH_5(PCy_3)_2$	820	CD_2Cl_2 , 193 K
$OsH_4(P-p-tolyl)_3$	820	toluène- d_8 , 203 K
$Fe(H_2)H_2(PEtPh_2)_3$	24	toluène- d_8 , 203 K
$Ru(H_2)H_2(PPh_3)_3$	38	toluène- d_8 , 203 K
$W(CO)_3(P-i-Pr)_2(H_2)$	4	CD_2Cl_2 , 193 K

3.3 Interconversion dihydrogène / dihydrure

Plusieurs articles relatifs à des complexes dihydrogène mentionnent l'existence d'un équilibre réversible entre une forme dihydrogène et une forme dihydrure. Le premier exemple d'un tel équilibre fut rapporté par *Kubas* dans le cas de complexes de tungstène $W(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$ ($R = i-Pr$ and Cy) [21].



Un autre exemple décrivant un tel équilibre dihydrogène/dihydrure a été mis en évidence pour des complexes cationiques de ruthénium $[\text{CpRu}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{H}_2)]^+$ [22].



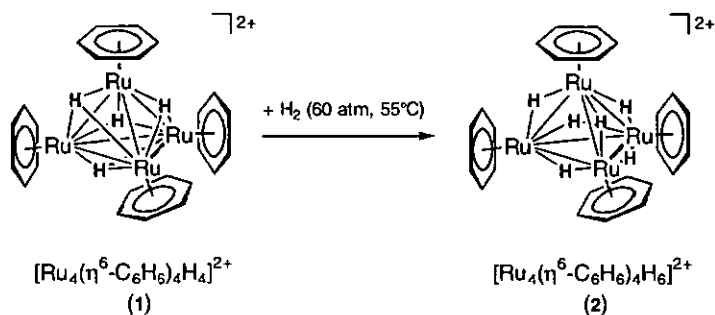
Ces équilibres dihydrogène / dihydrure dépendent à la fois de la nature des métaux et des ligands employés. De tels complexes fournissent une opportunité unique pour l'étude du mécanisme détaillé de l'addition oxydante de H_2 sur des centres métalliques.

3.4 $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$: Vers le premier cluster présentant un ligand dihydrogène

Le premier chapitre de ce manuscrit fut consacré au potentiel catalytique du complexe polynucléaire $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1). Cette espèce tétranucléaire comprenant quatre ligands hydrides se forme lorsque le mélange d'hydrolyse de $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ réagit avec l'hydrogène moléculaire (1.5 atm, température ambiante) [23]. La structure de **1**, parfaitement résolue par diffraction des rayons-X, consiste en un squelette tétraédrique de type

Ru_4 . Chaque atome de ruthénium est coordonné de façon η^6 à un ligand benzène ; un hydrure triplement pontant, de type μ_3 est disposé sur chaque face du tétraèdre.

Sous des conditions plus poussées (60 atm d' H_2 , $55^\circ C$), le mélange d'hydrolyse $[RuCl_2(C_6H_6)_2]_2$ réagit également avec l'hydrogène pour former le complexe tétranucléaire $[Ru_4H_6(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$ (2) doté de six ligands hydrures. La structure de 2 est identique à 1 mais les six ligands hydrures de type μ_2 sont disposés en pont sur chaque arête du tétraèdre.



La transformation de 1 en 2 est possible sous pression d'hydrogène (60 atm, $55^\circ C$). Cependant, dans le cas de 2, lors de l'analyse radiocristallographique aux rayons X, la localisation exacte des six hydrures s'est avérée délicate. A partir de ces observations, nous avons émis l'hypothèse que 1 peut piéger une molécule de H_2 et former ainsi l'espèce 2 qui correspondrait en fait à un cluster tétrahydrure doté d'un ligand dihydrogène. Pour démontrer cette hypothèse, nous avons entrepris d'une part la détermination en spectroscopie RMN 1H des temps de

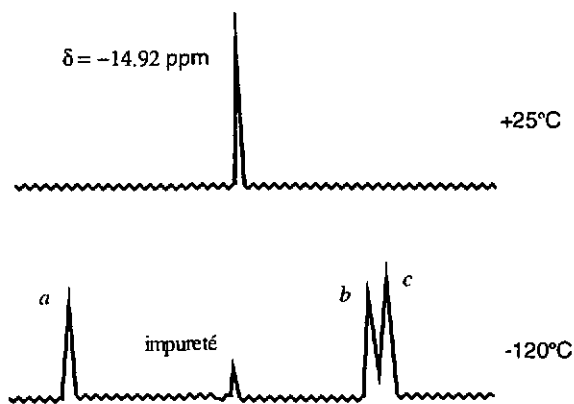
relaxation (T_1) des hydrures de **2** et d'autre part une analyse détaillée des distances interatomiques H-H dans la structure de **2**.

L'analyse spectroscopique RMN ^1H a été réalisée en collaboration avec le Prof. *H. Berke* de l'Université de Zurich. A température ambiante (25°C), dans un mélange 1 : 1 de méthanol deutéré (CD_3OD) et de THF deutéré $\text{THF-}d_8$, les six hydrures de **2** apparaissent sous forme d'un seul signal (singulet) de déplacement chimique $\delta = -14.92$ ppm. A très basse température (-120°C), trois signaux de type singulet sont alors visibles :

a $\delta = -12.852$ ppm $T_1 = 0.309$ s

b $\delta = -17.019$ ppm $T_1 = 0.192$ s

c $\delta = -17.331$ ppm $T_1 = 0.034$ s



Mesuré dans un mélange de CD_3OD et de $\text{THF-}d_8$ (1 : 1)

Les temps de relaxation T_1 des signaux *a* et *b* sont caractéristiques de ligands hydrures par contre la valeur de T_1 du signal *c* (0.034 s) correspond tout à fait à la présence d'un ligand dihydrogène. La réaction avec le deutérium a permis d'observer tous les isotopomères mais malheureusement il n'a pas été possible de déterminer la constante de couplage J_{H-D} , paramètre important pour l'établissement d'un ligand dihydrogène. Très souvent, dans le cas de complexes polyhydrures, cette valeur est extrêmement difficile à déterminer.

D'après la littérature la distance interatomique H-H d'un ligand dihydrogène d'un complexe peut varier de 0.74 Å à 1.17 Å. Pour confirmer la présence d'un tel ligand dans 2, nous devrions trouver une distance H-H comprise entre ces valeurs limites. L'analyse par diffraction aux rayons X, à basse température (-90°C), d'un monocristal de 2, nous a permis de déterminer toutes les distances H-H des six hydrures de 2.

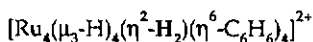
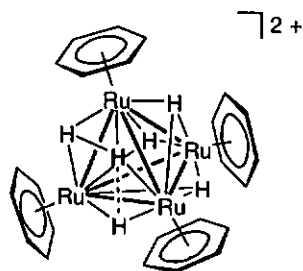
Tableau 11

Distances interatomiques H-H (Å) du complexe 2

H1-H2 1.7(0.16)	H2-H3 2.8(0.17)	H3-H4 2.5(0.13)	H4-H5 2.3(0.13)
H1-H3 1.9(0.19)	H2-H4 2.9(0.14)	H3-H5 2.4(0.16)	H4-H6 2.2(0.11)
H1-H4 3.0(0.17)	H2-H5 1.3(0.13)	H3-H6 2.3(0.14)	H5-H6 2.4(0.14)
H1-H5 1.1(0.14)	H2-H6 1.9(0.14)		
H1-H6 2.7(0.17)			

L'une de ces distances H-H (H1-H5) présente une valeur de 1.1(0.14) Å. Ce résultat associé au temps de relaxation T_1 de 0.034 s déterminé par spectroscopie RMN ^1H tend à confirmer notre hypothèse de

départ. Le complexe cationique tétranucléaire $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) posséderait un ligand dihydrogène H_2 intact. De plus, la distance de 1.3(0.13) Å, relativement courte, observée entre les atomes d'hydrogène H2 et H5 tend à montrer l'existence d'une interaction entre ces deux atomes. D'après ces données expérimentales, nous proposons pour le composé 2 la structure suivante :



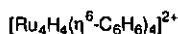
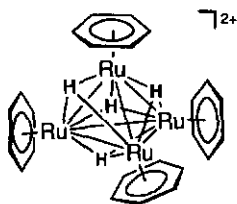
Il faut néanmoins rester prudent car la localisation exacte des atomes d'hydrogène par diffraction aux rayons X est délicate. Par la suite en collaboration avec l'Institut Laue Langevin de Grenoble nous avons envisagé une analyse de 2 par diffraction des neutrons, technique de référence pour la mise en évidence de complexes dihydrogène. Malheureusement, la taille des cristaux n'étant pas suffisante, les mesures n'ont pu être réalisées. Par conséquent sur la base des éléments rapportés précédemment (mesures de T_r , distances H-H) nous ne pouvons pas affirmer avec certitude la présence d'un ligand dihydrogène dans la structure de 2. Seule une analyse par diffraction des neutrons permettrait de conclure sans ambiguïté. Dans l'avenir il faudra envisager une nouvelle tentative. Jusqu'à présent aucun exemple de clusters polyhydrures contenant un ligand dihydrogène n'a été publié dans la littérature.

3.5 Mise en évidence de l'espèce dicationique $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ par spectroscopie RMN ^1H

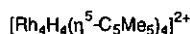
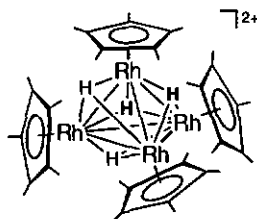
Précédemment, nous avons montré que le cluster tétranucléaire de ruthénium $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$, décrit initialement comme possédant six ligands hydrures de type μ_2 , serait en réalité un cluster tétrahydure doté d'un ligand dihydrogène. En 1979 puis en 1986, *Maitlis* publia la synthèse de clusters tétranucléaires tétrahydrides de rhodium $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ [24], d'iridium $[\text{Ir}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$, de ruthénium $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})_4]^{2+}$ et d'osmium $[\text{Os}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})_4]^{2+}$ [25]. De leur côté, *Meister et Siiss-Fink* ont montré que l'hydrogénation en solution aqueuse du complexe dinucléaire benzène-ruthénium $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ permet d'accéder aux clusters tétranucléaires dicationiques $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) [3]. $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) est analogue aux clusters $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ et $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})_4]^{2+}$ mentionnés par *Maitlis*.

En se basant sur ces résultats, nous avons supposé l'existence de l'espèce jusqu'à présent inconnue : $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$. Nous espérons accéder à l'espèce $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ en appliquant au complexe dinucléaire pentaméthylcyclopentadiényl-rhodium $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ la méthode de synthèse décrite par *Meister et Siiss-Fink*.

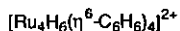
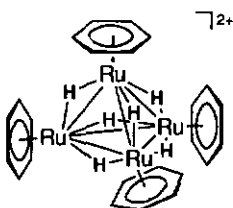
Meister et Süss-Fink (1994)



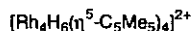
Maitlis (1979)



Meister et Süss-Fink (1994)



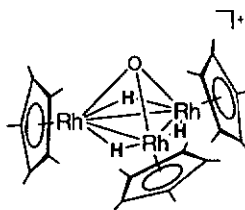
INCONNUE



Dans un premier temps, nous avons suivi par spectroscopie RMN ¹H, l'évolution d'une solution aqueuse de [RhCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂]₂ continuellement alimentée par un flux d'hydrogène et chauffée à 60°C. Au bout de quarante-huit heures, nous observons sur le spectre RMN ¹H (D₂O), dans la zone caractéristique des déplacements chimiques des ligands hydrures, trois signaux distincts : un sextuplet centré à -12.40 ppm, un triplet centré à -13.40 ppm et un quadruplet dédoublé centré à -15.35 ppm. Le flux d'hydrogène est ensuite stoppé et remplacé par un flux d'air, cette modification entraîne la disparition du signal sextuplet à -12.40 ppm et la formation d'un triplet à -17.80 ppm. En se référant aux travaux de Maitlis certains signaux sont facilement attribuables. Le quadruplet dédoublé, situé à -15.35 ppm

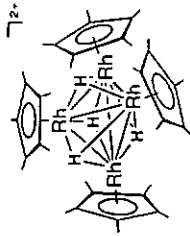
correspond au cluster tétranucléaire tétrahydure $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ [24].

Le triplet à -17.80 ppm formé en présence d'air est attribué au cluster trinucéaire trihydure $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-O})]^+$ possédant une coiffe oxo de type μ_3 [26].

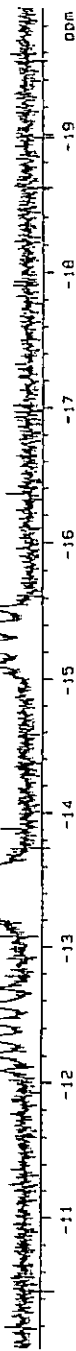


Composé 5

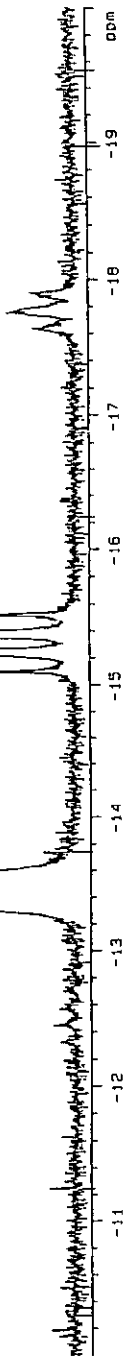
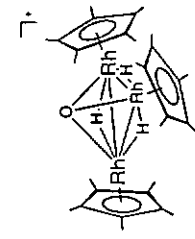
Sous atmosphère d'hydrogène



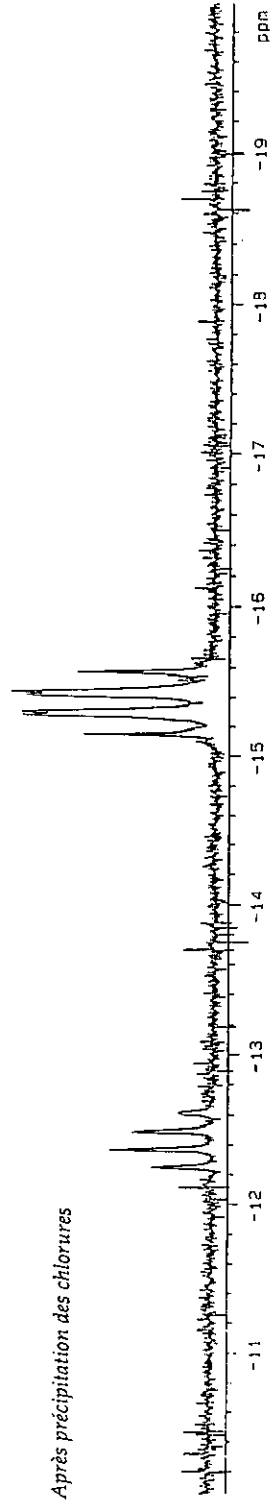
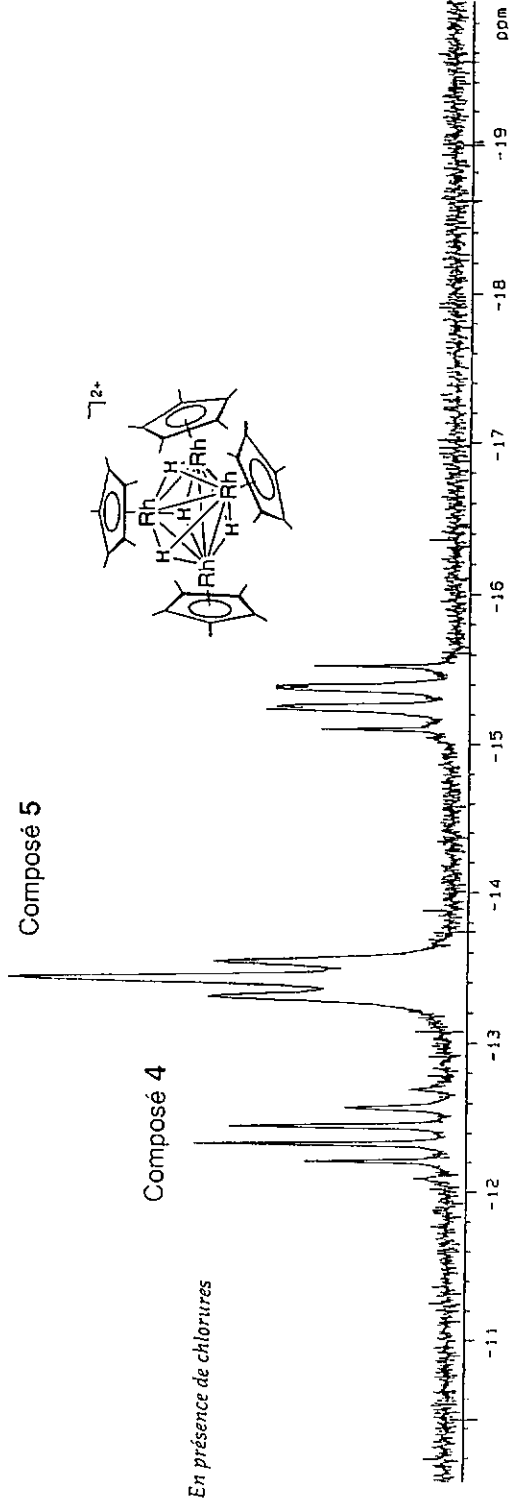
Composé 4



En présence d'air



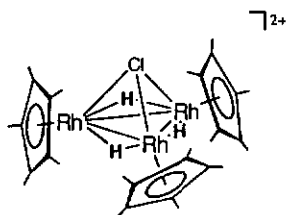
Spectre RMN ^1H dans D_2O , δ compris entre -10 et -20 ppm



Spectre RMN ^1H dans D_2O , δ compris entre -10 et -20 ppm

Dans un deuxième temps, nous avons reconduit l'expérience précédente mais en ayant pris soin au préalable de précipiter tous les ligands chlorures par addition de sulfate d'argent. Cette précipitation a pour effet d'empêcher la formation du signal de type triplet situé à -13.35 ppm (composé 5). Seuls sont encore présents le sextuplet à -12.40 ppm (composé 4) et le quadruplet dédoublé à -15.40 ppm $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$.

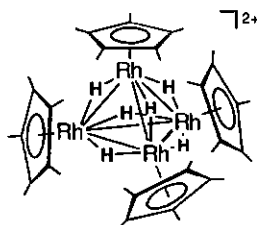
En raison de la forme du signal hydrure observée (large triplet) et de la sensibilité à la présence des chlorures, nous proposons pour le composé 5 une structure analogue à l'espèce $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-O})]^+$ mais dont la coiffe oxo est remplacée par une coiffe chloro triplement pontante (μ_3) $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-Cl})]^{2+}$.



Composé 5

Sous pression d'hydrogène, l'intensité du signal hydrure du composé 4 augmente nettement par rapport au signal hydrure de l'espèce $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$. En présence d'air l'espèce 4 disparaît, seule subsiste l'espèce tétrahydrure $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$. Par analogie avec les espèces $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) / $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) qui présentent la même propriété

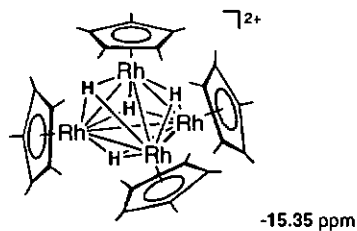
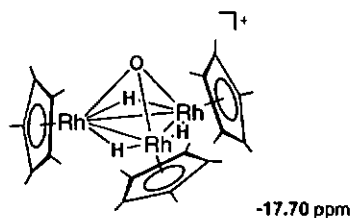
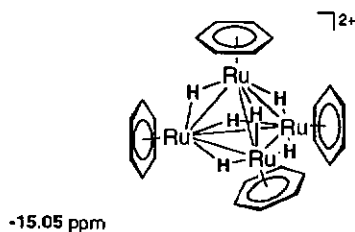
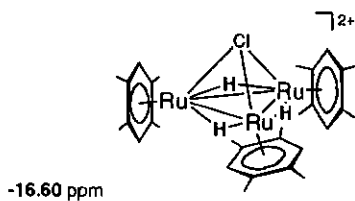
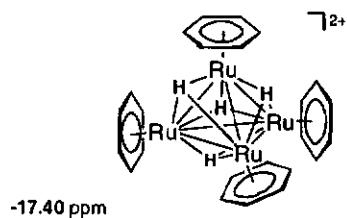
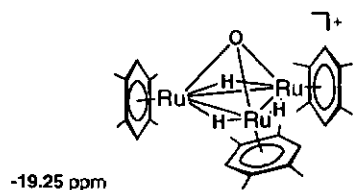
d'interconversion, nous postulons pour le composé **4** une structure du type $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$.



Composé **4**

Jusqu'à présent, pour des raisons de stabilité, il n'a pas été possible d'isoler complètement cette espèce. Néanmoins pour confirmer cette proposition, nous avons établi une comparaison basée sur les déplacements chimiques RMN des ligands hydrures entre les espèces polynucléaires arène-ruthénium et leurs analogues pentaméthylcyclopentadiényl-rhodium. Il découle de cette étude que les différentes espèces de ruthénium et de rhodium sont réparties selon le même ordre. L'assignation des composés **4** et **5** respectivement aux clusters $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ et $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Cl}]^+$ est en total accord avec cette répartition.

$\delta_{(\text{hydrure})}$ en ppm (D_2O)



Composé 5

-13.40 ppm

Composé 4

-12.40 ppm

Mise en évidence d'espèces hydrures pentaméthylcyclopentadiényl-rhodium par comparaison avec leurs analogues arène-ruthénium

3.6 Conclusions et perspectives

En ce qui concerne la véritable nature du complexe $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2), la poursuite des investigations s'avère nécessaire afin de confirmer avec certitude la présence d'un ligand dihydrogène ($\eta^2\text{-H}_2$) au sein de la structure. D'autre part, dans l'avenir il serait essentiel d'isoler le complexe $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4), uniquement identifié à l'heure actuelle par spectroscopie RMN ^1H . Ce complexe présenté comme analogue à $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2), devrait, si notre raisonnement est juste, comporter également un ligand dihydrogène ($\eta^2\text{-H}_2$). Une fois parfaitement isolé, il serait judicieux d'effectuer des mesures spectroscopiques RMN ^1H de temps de relaxation T_1 à partir d'un échantillon de $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4). Le travail présenté ne constitue qu'une étape préliminaire mais permet d'envisager une réelle avancée en chimie de coordination des ligands dihydrogène.

3.7 Mode opératoire

Les complexes $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ et $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ont été synthétisés selon des méthodes publiées antérieurement [23, 27, 28].

Les mesures des temps de relaxation T_1 (par spectroscopie RMN ^1H en solution) ont été réalisées à l'Université de Zurich en collaboration avec le Prof. *Heinz Berke* et le Dr. *Thomas Fox*. Le solvant deutéré employé pour

ces mesures consistait en un mélange de méthanol deutéré (CD_3OD) et de THF deutéré ($\text{THF-}d_6$) (1 : 1).

L'analyse cristallographique par diffraction des rayons-X du composé 2 a été effectuée à -90°C à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Stoe-Siemens AED 2 doté d'une radiation monochromatique $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $\omega/2\theta$ scans). Je tiens à remercier particulièrement *Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans* qui s'est grandement investie dans ces travaux.

Mise en évidence de $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4) et de $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-Cl})]^{2+}$ (5)

100 mg de et $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ($1.62 \cdot 10^{-4}$ mol) sont dissous dans 30 ml d'eau bidistillée. L'addition de 100 mg ($3.26 \cdot 10^{-4}$ mol) de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) entraîne la précipitation des ligands chlorures sous forme de chlorures d'argent (AgCl). La solution jaune surnageante est filtrée puis chauffée à 60°C et alimentée par un flux constant d'hydrogène. L'évolution de la réaction est suivie par spectroscopie RMN ^1H (D_2O) après avoir prélevé et évaporé de faibles fractions de la solution réactionnelle. La même procédure mais sans la précipitation préalable des ligands chlorures permet de mettre en évidence, toujours par RMN ^1H (D_2O), l'espèce trinuécléaire $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-Cl})]^{2+}$ (5).

3.8 Références

- [1] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini and H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 451
- [2] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 120
- [3] H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 95
- [4] G. Jessop and R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 121, 155
- [5] M. Heinekey and W. J. Oldham, Jr., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 913
- [6] H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1993**, 32, 789
- [7] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley and T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 180
- [8] S. Sabo-Etienne and B. Chaudret, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 381, 178
- [9] F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 767
- [10] F. A. Ricci, T. F. Koetzle, M. T. Bautista, T. M. Hofstede, R. H. Morris and J. F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8823
- [11] L. S. Van Der Sluys, J. Eckert, O. Eisenstein, J. H. Hall, J. C. Huffman, S. A. Jackson, T. F. Koetzle, G. J. Kubas, P. J. Vergamini and K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4831
- [12] B. Chaudret, G. Chung, O. Eisenstein, S. A. Jackson, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2314
- [13] K. W. Zlim, R. A. Merrill, M. W. Kummer and G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7837
- [14] G. J. Kubas and R. R. Ryan, *Polyhedron*, **1986**, 5, 473
- [15] P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham and R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 846
- [16] K. W. Zlim and J. M. Millar, *Adv. Magn. Opt. Reson.*, **1990**, 15, 163
- [17] P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon and C. Lapinte, *Organometallics*, **1992**, 11, 1429
- [18] S. J. Litster, A. D. Redhouse, and S. J. Simpson, *Proceeding of the conference Chemistry of the Platinum Group Metals*; Cambridge University, **1990**, C-48

- [19] A. R. Siedle, R. A. Newmark, G. A. Korba, L. H. Pignolet and P. D. Boyle, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1593
- [20] K. A. Earl, G. Jia, P. A. Maltby and R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3027
- [21] G. J. Kubas, R. R. Ryan and D. A. Wroblewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1339
- [22] M. S. Chinn and D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5166
- [23] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans and G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **1994**, 3215
- [24] P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino and P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2706
- [25] J. A. Cabeza, A. Nutton, B. E. Mann, C. Brevard and P. M. Maitlis, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *115*, L47
- [26] A. Nutton, P. M. Bailey, N. C. Braund, R. J. Goodfellow, R. S. Thompson and P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 631
- [27] T. Arthur and T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *208*, 269
- [28] J. W. Kang, K. Moseley and P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *22*, 5970

"Nothing originates by chance, but everything is due to a specific reason and the force of necessity."

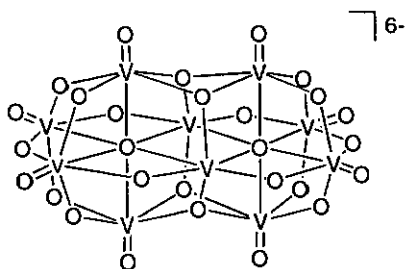
Democritus

Quatrième Chapitre

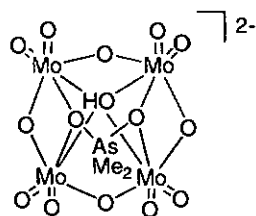
Réactivité des complexes arène-ruthénium vis-à-vis d'oxoanions : Synthèse de nouveaux oxoclusters

4.1 Les polyoxométalates organométalliques

Dans leurs plus hauts états d'oxydation (d^0 , d^1), les métaux de transition des colonnes 5 et 6 (V, Nb, Ta, Mo, W) peuvent former des espèces polynucléaires anioniques oxométalliques communément appelées *polyoxoanions* ou *polyoxométalates* [1]. En fonction de leur composition, les complexes polyoxométalates sont divisés en deux classes : les *isopolyoxoanions* $[M_mO_y]^{p-}$, par exemple $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ [2], $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ [3], constitués d'un seul type de métal et les *hétéropolyoxoanions* $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$), par exemple $[(Me_2AsO_2)Mo_4O_{12}(OH)]^{2-}$ [4], $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [5], comprenant un ou plusieurs hétéroatomes X.



isopolyanion: $[V_{10}O_{28}]^{6-}$



hétéropolyanion:
 $[(Me_2AsO_2)Mo_4O_{12}(OH)]^{2-}$

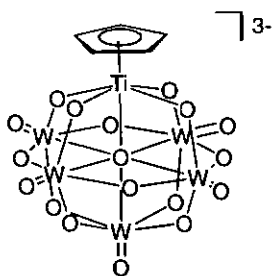
La première mise en évidence d'un complexe hétéropolyoxoanion remonte au XIX siècle. En 1826, *Berzélius* observa lors de l'addition de molybdate de sodium (Na_2MoO_4) à une solution d'acide phosphorique, la formation d'un précipité jaune qui fut caractérisé plus tard comme étant $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Depuis cette découverte, la chimie des polyoxoanions s'est largement développée. En effet, ces espèces présentent des structures électroniques et moléculaires remarquables qui leur permettent d'intervenir dans de nombreuses disciplines, notamment en catalyse, en médecine et en science des matériaux. Dernièrement, certains auteurs tels que *Müller* et *Reuter* ont obtenu de spectaculaires structures, créant ainsi un nouveau champ d'investigation : la chimie supramoléculaire des polyoxométalates [6]. A partir de fragments de petite taille, il est possible d'accéder à l'auto-assemblage d'espèces géantes. La molécule $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$ dénommée « big wheel (grande roue) », constituée par plus de 700 atomes en est un exemple. Ce surprenant édifice est accessible à partir d'un mélange de molybdate de sodium, de vanadate d'ammonium et d'hydroxylamine [7].

Au cours de notre étude, nous nous sommes principalement intéressés à la synthèse d'édifices polyoxométalates organométalliques, c'est-à-dire la complexation de cations organométalliques par des anions polyoxométalates [8, 9]. Ce domaine de recherche situé à l'interface de la chimie inorganique et de la chimie organométallique a principalement été développé par *Klemperer* [10], *Finke* [11] et *Isobe* [12].

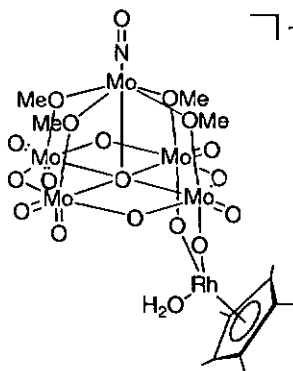
L'intérêt de synthétiser de tels composés est double. Premièrement, ils constituent de véritables modèles moléculaires pour les catalyseurs hétérogènes et c'est pourquoi ils peuvent être comparés à des complexes organométalliques adsorbés sur des surfaces d'oxydes métalliques [13]. Deuxièmement, au sein d'une même structure moléculaire, il est possible

de rassembler des métaux de transition de basse valence et de haute valence ainsi que des ligands hydrophiles et hydrophobes. Ces combinaisons prédisposent l'emploi de ces molécules en catalyse homogène pour des réactions d'oxydation [14].

Selon le mode d'insertion de la partie organométallique, *Finke* distingue deux types de polyoxométalates organométalliques. Le complexe organométallique peut être soit supporté par un polyoxoanion, par exemple $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})(\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}_2\text{O})]^-$ [15], soit incorporé directement dans le squelette inorganique, par exemple $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{W}_5\text{O}_{18})]^{3-}$ [16]. Néanmoins dans les deux cas, les liaisons métal-métal n'existent pas, la cohésion de l'édifice est uniquement assurée par la mise en jeu de ligands pontants oxo ou méthoxo.



Complexe organométallique
incorporé dans un polyoxoanion



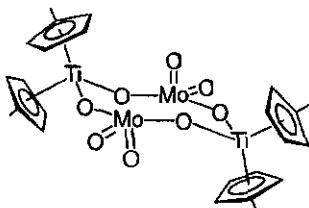
Complexe organométallique
supporté par un polyoxoanion

Le premier composé polyoxométalate organométallique fut obtenu par *Klemperer* en 1978 [17]. Le complexe de titane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$ réagit

avec l'hétéropolyoxoanion $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ dans le dichloroéthane pour former $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]$. La partie organométallique $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{3+}$ se situe à la surface d'un édifice compacte inorganique $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$.

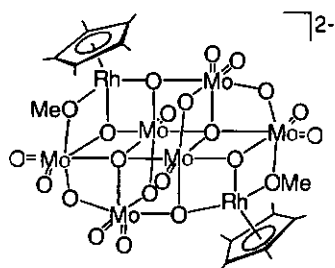
Depuis, différents fragments organométalliques tels que $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}'$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}'$, $(1,5\text{-cyclooctadiène})\text{M}'$, $(\text{CO})_3\text{M}'$, $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}'$, ($\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Ir}$) ont été utilisés pour assembler des complexes organométalliques polyoxoanions [18 - 24]. Un large éventail de structures a été obtenu, démontrant la diversité d'assemblage et de construction qu'offre la chimie des polyoxométallates organométalliques.

Le plus simple édifice synthétisé semble être le complexe dimère, $[(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\mu_2\text{-MoO}_4)]$, formé par addition de molybdate de sodium à une solution aqueuse de $[(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$. La structure de ce composé correspond à un cycle à huit atomes, comparable à une structure de type « chaise » [25].



Un mélange de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ et de $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$ en solution dans le méthanol permet d'accéder à un oxocluster organométallique dianionique : $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2$. En plus des ligands oxo qui assurent les liaisons rhodium-molybdène et molybdène-

molybdène, deux ligands méthoxo interviennent également dans la structure de ce composé [26].



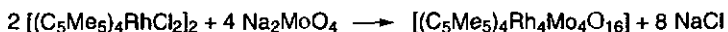
En 1992, Klemperer proposa la synthèse et la structure d'un complexe cationique dodécanucléaire oxomolybdène $[(C_5Me_5Rh)_8(Mo_{12}O_{36})(MoO_4)]^{2+}$, préparé à partir de $[(C_5Me_5Rh)_2(OH)_3]Cl$ et de $MoO_3 \cdot 2 H_2O$ [10b]. L'édifice consiste en une cage inorganique $[Mo_{12}O_{36}]^{12-}$ dans laquelle est piégée un anion tétraédrique $[MoO_4]^{2-}$. Les huit groupes organométalliques $[C_5Me_5Rh]^{2+}$ sont disposés à la périphérie de la capsule. Cette structure peut facilement être assimilée à une surface d'oxyde de molybdène sur laquelle serait adsorbée des entités organométalliques de rhodium.

La synthèse d'oxoclusters organométalliques neutres demeure également possible. Durant les dix dernières années, *Isobe* a obtenu une série d'oxoclusters neutres de types « cubane » [27]. Cette dénomination provient de l'ossature de ces composés, basée sur la forme géométrique du cube.

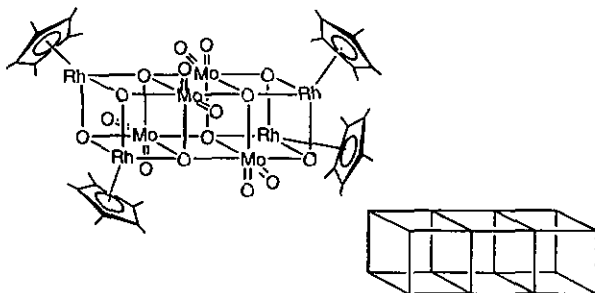
Solubles dans l'eau, facilement synthétisables, les complexes dinucléaires $[(C_5Me_5)MCl_2]_2$ ($M = Rh, Ir$) représentent une source attrayante d'unités organométalliques. Lorsque les ligands chlorures sont

expulsés de la sphère de coordination, chaque atome de rhodium ou d'iridium possède trois sites vaccants. *Isobe* a ainsi envisagé des réactions directes entre ces fragments organométalliques et des oxoanions.

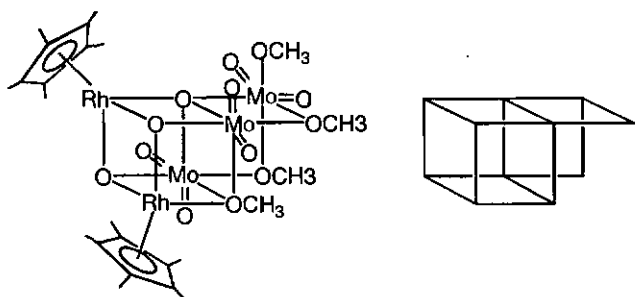
Dans un premier temps, le traitement de $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ avec Na_2MoO_4 dans l'eau à température ambiante entraîne la formation de $[(C_5Me_5)_4Rh_4Mo_4O_{16}]$ [12a].



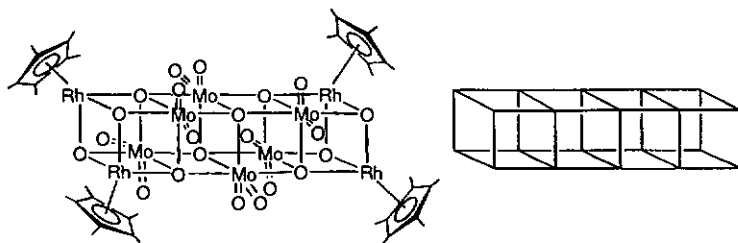
L'analyse radiocristallographique de ce composé a révélé une structure du type « triple cube ». Le squelette $Rh_4Mo_4O_8$ correspond à un assemblage linéaire de trois cubes. Les groupes $(C_5Me_5)Rh$ occupent quatre extrémités de l'édifice et sont coordonnés par trois atomes d'oxygène. Le cluster possède trois types de liaisons molybdène-oxygène : Mo-O (terminale), Mo-O(Rh_2) et Mo-O(Mo_2Rh). Chaque atome de molybdène porte deux ligands oxo terminaux et quatre des huit atomes d'oxygène du squelette $Rh_4Mo_4O_8$ sont de type μ_3 tandis que les quatre autres sont de type μ_4 .



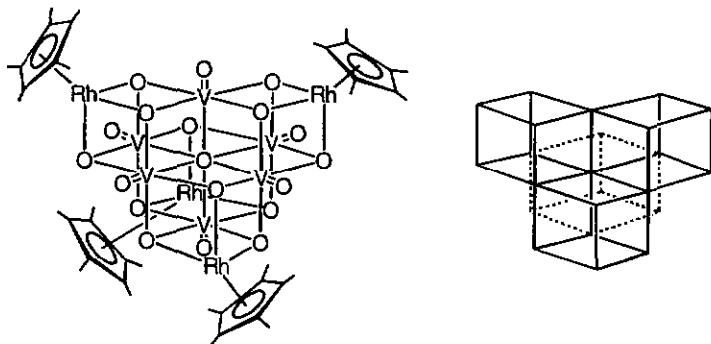
Le composé $[(C_5Me_5)_4Rh_4Mo_4O_{16}]$ réagit à son tour avec le méthanol en présence de *p*-hydroquinone pour donner un nouveau cluster de type « double cubane incomplet » : $[(C_5Me_5)_2Rh_2Mo_3O_9(OMe)_4]$ [12b]. La structure de ce complexe suggère que des molécules de méthanol ont attaqué les atomes d'oxygène en pont de $[(C_5Me_5)_4Rh_4Mo_4O_{16}]$, complexe de départ, de manière à expulser le fragment $(C_5Me_5)_2Rh_2MoO_7$.



Une fois dissous dans le dichlorométhane, deux molécules de $[(C_5Me_5)_2Rh_2Mo_3O_9(OMe)_4]$ se condensent pour former un cluster de type « quadruple cubane » : $[(C_5Me_5)_4Rh_4Mo_6O_{22}]$ [12b]. Cette fusion entraîne l'élimination des ligands méthoxo. Ce cluster présente une structure linéaire constituée de quatre cubes accolés, chaque unité cubique partageant une de ses faces.



Il existe un autre mode d'assemblage pour obtenir une structure du type « quadruple cube ». Dans le cas du cluster $[(C_5Me_5)_4Rh_4V_6O_{19}]$ obtenu par réaction de $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ avec $NaVO_3$ dans l'eau, chaque unité cubique partage seulement trois de ses arêtes [28].

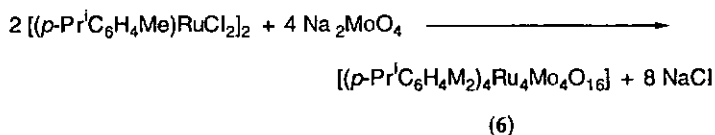


En employant le complexe dinucléaire d'iridium $[(C_5Me_5)_2IrCl_2]_2$, la même réaction permet d'accéder à l'oxocluster $[(C_5Me_5)_4Ir_4V_6O_{19}]$ [12c], iso-structural au complexe de rhodium précédent.

Ces exemples de structure confirment le potentiel synthétique de l'association : unités organométalliques / polyoxoanions. Bien que le fragment (arène)Ru soit comparable du point de vue électronique au fragment $(C_5Me_5)Rh$, le ruthénium présente des propriétés et une réactivité différentes par rapport au rhodium. Jusqu'à présent, peu d'exemples de complexes organoruthénium polyoxométalates avaient été publiés dans la littérature. Pour cette raison, il nous a semblé judicieux d'entreprendre l'étude de la réactivité des complexes arène-ruthénium vis-à-vis d'oxoanions dans le but d'accéder à de nouvelles structures.

4.2 [(*p*-PrⁱC₆H₄Me)₄Ru₄Mo₄O₁₆] (6) : le complexe éolienne

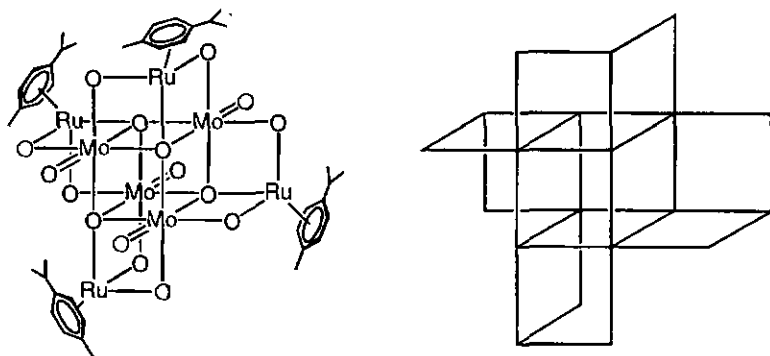
Le complexe dinucléaire [(*p*-PrⁱC₆H₄Me)RuCl₂]₂ réagit dans l'eau avec le molybdate de sodium pour former un nouveau cluster organoruthénium oxomolybdène : [(*p*-PrⁱC₆H₄Me)₄Ru₄Mo₄O₁₆] (6) [29]. Des cristaux oranges de ce composé sont obtenus par cristallisation à température ambiante dans un mélange de dichlorométhane-toluène. Ce composé est neutre, faiblement soluble dans l'eau et dans les hydrocarbures aromatiques mais bien soluble dans les solvants organiques polaires comme le dichlorométhane ou le méthanol.



En spectroscopie infrarouge (KBr), les vibrations d'étirement correspondant aux liaisons terminales molybdène-oxygène (Mo=O) sont observées à 921 et 874 cm⁻¹, les absorptions caractéristiques des liaisons en pont Mo-O-Ru se situent à 785, 739, 642 et 602 cm⁻¹. En spectroscopie RMN ¹H, à température ambiante, en solution dans le dichlorométhane deutéré (CD₂Cl₂), un seul ensemble de signaux est observé pour les protons des différents groupements des ligands *p*-cymène (aromatiques, méthyle et isopropyle). Dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) par contre, toujours à température ambiante, nous avons constaté un dédoublement des pics. Cette observation s'explique par le fait qu'en fonction du type de solvant et de la température, les ligands *p*-cymène peuvent tourner plus ou moins librement autour des atomes de ruthénium. A basse température (- 60°C), dans le dichlorométhane deutéré, il a été possible de figer la structure de

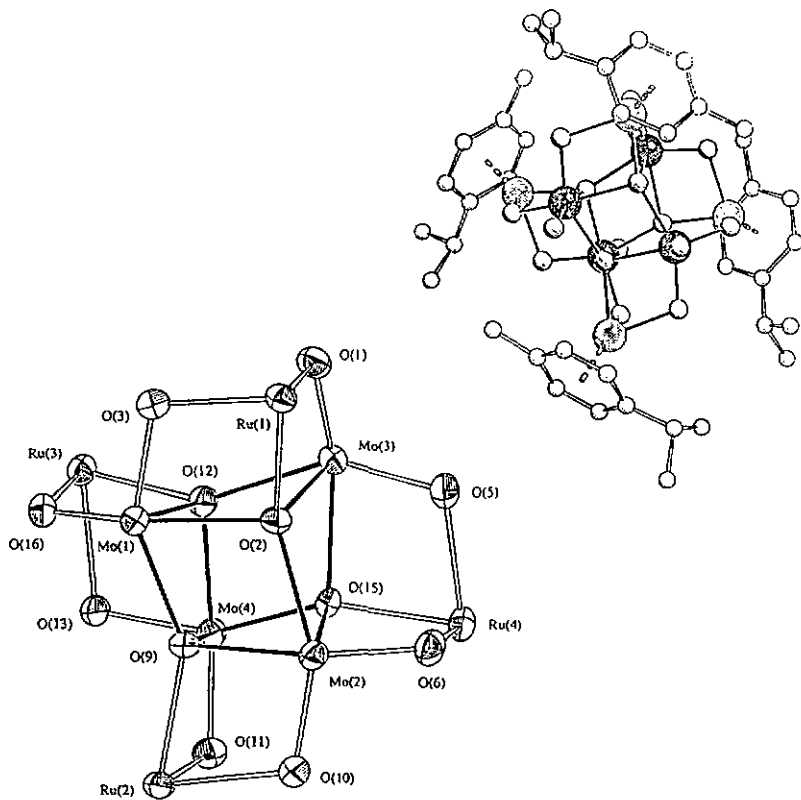
la molécule et de diminuer ainsi le mouvement rotatoire des ligands arène qui n'apparaissent plus équivalents dans ces conditions.

L'analyse radiocristallographique de **6** a révélé que la molécule était formée d'un squelette de type $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ qui peut être décrit comme un cube central possédant quatre ramifications ORuO . Cette structure originale et unique nous a inspiré la dénomination de "wind mill", le complexe éolienne, les ramifications ORuO étant comparées aux ailes d'un moulin à vent.



En raison de la géométrie des atomes d'oxygène O(2), O(9), O(12) et O(15), davantage tétraédrique qu'octaédrique, le cube central Mo_4O_4 subit une distorsion [$\text{Mo}(2)\text{-O}(2)\text{-Mo}(1) = 106.04(12)^\circ$, $\text{O}(12)\text{-Mo}(1)\text{-O}(2) = 71.37(10)^\circ$] par rapport à la représentation géométrique idéale du cube. Huit des douze atomes d'oxygène du squelette $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ sont de type μ_2 , tandis que les quatre autres sont de type μ_3 . Chaque atome de ruthénium est coordonné de façon η^6 à un ligand *p*-cymène (longueur de la liaison Ru-centre du cycle = 1.627 Å) et chaque atome de molybdène porte un seul ligand oxo de type terminal (longueur de la liaison $\text{Mo}=\text{O} = 1.706$

À). Le cluster $[(C_5Me_5)_4Rh_4Mo_4O_{16}]$ reporté par *Isobe* [12a], est isoélectronique au complexe « éolienne » (6) mais en raison des modes de coordination différents des atomes d'oxygène, le cluster 6 ne présente pas de ligands oxo triplement pontants de type μ_3 , les structures obtenues sont également différentes.



Structure moléculaire de $[(p\text{-Pr}^iC_5H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (6)

(a) Les atomes d'hydrogène et deux molécules de toluène ont été omis pour une meilleure clarté.

(b) Représentation du squelette $Ru_4Mo_4O_{12}$ avec numérotation des atomes.

Tableau 11

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

Ru(1)-O(1)	2.088(3)	Ru(1)-O(2)	2.089(3)
Mo(1)-O(2)	2.122(3)	Mo(1)-O(3)	1.804(3)
Ru(1)-O(3)	2.094(3)	Mo(1)-O(7)	1.706(3)
Mo(1)-O(9)	2.073(3)	Mo(1)-O(12)	2.365(3)
Mo(1)-O(16)	1.798(3)		
Mo(2)-O(2)-Mo(1)	106.04(12)	Mo(1)-O(9)-Ru(2)	145.40(14)
Mo(3)-O(12)-Mo(1)	105.31(11)	O(10)-Ru(2)-O(11)	80.53(12)
O(7)-Mo(1)-O(16)	103.93(14)	O(9)-Mo(1)-O(12)	72.20(10)
O(2)-Mo(1)-O(12)	71.37(10)		

Curieusement, avec le ruthénium, la réaction ne semble fonctionner qu'avec le dérivé *p*-cymène ; il n'a pas été possible d'isoler les analogues du benzène et de l'hexaméthylbenzène du cluster 6.

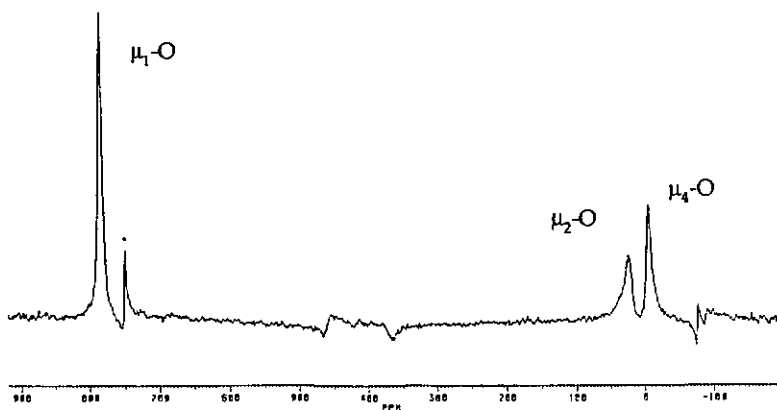
4.2.1 Calcul de la distribution des charges de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6)

D'après les données radiocristallographiques du complexe 6, le Professeur *Henry* de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg a réalisé un calcul de distribution de charges basé sur l'application du modèle des charges partielles [30]. Il découle de cette étude, les résultats suivants : La charge partielle sur les quatre atomes de ruthénium est de + 1.093, sur les quatre atomes de molybdène, elle est de + 1.737 ; ces valeurs reflètent la différence d'électronégativité entre le ruthénium et le molybdène. Les quatre ligands *p*-cymène possèdent la même valeur de charge partielle - 0.412, on observe par contre une différenciation prononcée des différents types d'atomes d'oxygène : Les ligands oxo terminaux [O(4), O(7), O(8) et O(14)] ont une charge partielle de - 0.492, les ligands oxo de type μ_2 ,

constituant les ramifications ORuO, [O(1), O(3), O(5), O(6), O(10), O(11), O(13) et O(16)] – 0.578 et les ligands oxo de type μ_4 , composant le cube central Mo_4O_4 , [O(2), O(9), O(12) et O(15)], – 0.769. Cette étude souligne la forte discrimination qui existe parmi les atomes d'oxygène et qui est due à leur environnement structural ; la plus faible densité électronique se situe au niveau des atomes d'oxygène terminaux.

4.2.2 Spectroscopie RMN ^{17}O

Toujours dans le but de confirmer la présence de trois types différents d'atomes d'oxygène au sein du complexe **6**, nous avons entrepris en collaboration avec le Docteur *Laurency* de l'Université de Lausanne une étude spectroscopique RMN ^{17}O . Un échantillon de **6**, enrichi en ^{17}O , préparé à partir de Na_2MoO_4 enrichi, donne trois signaux parfaitement résolus en plus du signal correspondant à l'anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ($\delta = 748$ ppm).

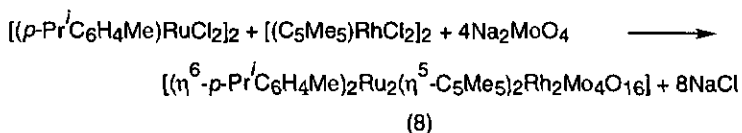
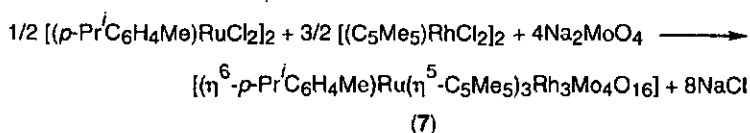


Spectre RMN ^{17}O du composé **6** dans CDCl_3 (*excès de $[\text{MoO}_4]^{2-}$)

Ces signaux peuvent facilement être attribués sur la base de la corrélation existant entre le déplacement chimique (δ) du signal ^{17}O et le nombre croissant de centres métalliques liés à l'atome d'oxygène [31]. Le signal de déplacement chimique, $\delta = 783$ ppm correspond aux atomes d'oxygène terminaux de type μ_1 , tandis que les déplacements chimiques $\delta = 21$ et $\delta = -7$ ppm sont attribués respectivement aux atomes d'oxygène en pont de type μ_2 et aux atomes d'oxygène de type μ_4 constituant le cube central.

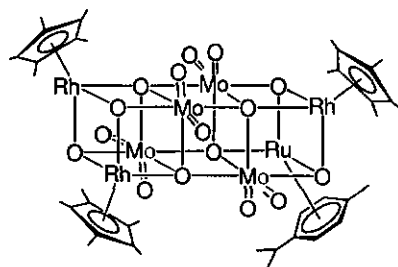
4.2.3 Synthèse d'oxoclusters mixtes

Le molybdate de sodium réagit en solution aqueuse avec un mélange équimolaire de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ et de $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$ pour donner un mélange de complexes mixtes ruthénium-rhodium [32]. Deux nouveaux oxoclusters, $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (7) et $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (8) ont pu être isolés par chromatographie sur couche mince.



En spectroscopie infrarouge (KBr), les deux clusters mixtes ruthénium-rhodium **7** et **8** présentent des spectres très similaires mais significativement différents du spectre obtenu pour le complexe « éolienne » $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (**6**). En fait, les valeurs des absorptions situées entre 1000 et 500 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons Mo-O, sont comparables aux valeurs du complexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ obtenu par *Isobe*. Les deux clusters **7** et **8** montrent deux bandes importantes, respectivement à $925, 898\text{ cm}^{-1}$ et $927, 901\text{ cm}^{-1}$ qui peuvent être assignées aux vibrations des liaisons terminales Mo=O. Les absorptions caractéristiques à $689, 642, 584, 538\text{ cm}^{-1}$ (**5**) et $692, 641, 587, 538\text{ cm}^{-1}$ (**8**) sont attribuées aux vibrations des atomes d'oxygène en pont Mo-O. Sur la base des spectres infrarouge, il est possible de conclure que les clusters mixtes **7** et **8** n'adoptent pas la structure du complexe éolienne **6**, mais plutôt une structure de type « triple cube » observée dans le cas du cluster de rhodium $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ décrit par *Isobe* [12a].

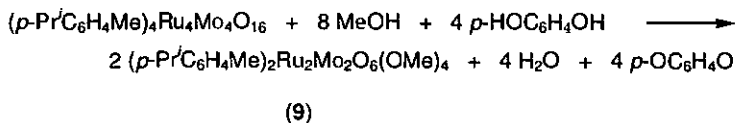
En spectroscopie RMN ^1H , le spectre du cluster **7** montre un rapport d'intensité 1 : 3 pour les signaux correspondants aux ligands *p*-cymène et pentaméthylcyclopentadiényl. Il existe trois possibilités pour substituer dans $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$, deux unités $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ par deux fragments $(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}$, ainsi dans le cas du cluster **8** trois isomères peuvent être formés. Le spectre RMN ^1H de **8** révèle un mélange d'au moins deux isomères. En effet, au lieu d'obtenir un seul doublet pour le substituant isopropyle du ligand *p*-cymène, deux signaux de type doublets, centrés à $\delta = 1.38$ and 1.37 ppm , sont observés.



Proposition de représentation moléculaire pour
 $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (7)

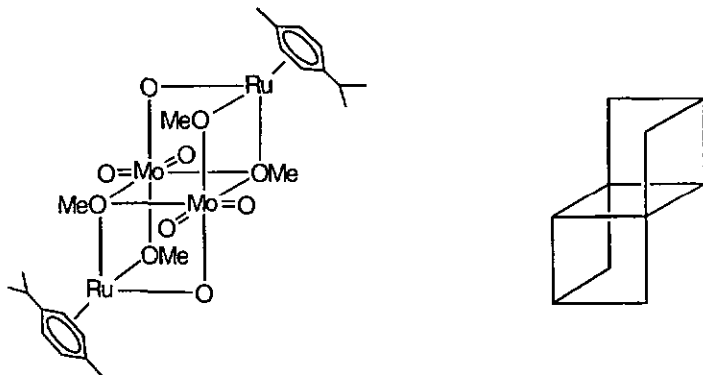
4.2.4 Réactivité de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6)

La réaction entre le complexe « éolienne » $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6) et le méthanol, sous des conditions de reflux, en présence de *p*-hydroquinone, entraîne le clivage du squelette octamétallique en deux parties et permet d'obtenir un oxocluster tétranucléaire, $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (9) qui peut être cristallisé dans un mélange méthanol-hexane pour donner des cristaux rectangulaires jaunes, stables à l'air. Ce nouvel oxocluster mixte ruthénium-molybdène tétranucléaire présente une structure particulière, comparable à la forme d'une chaise [33].



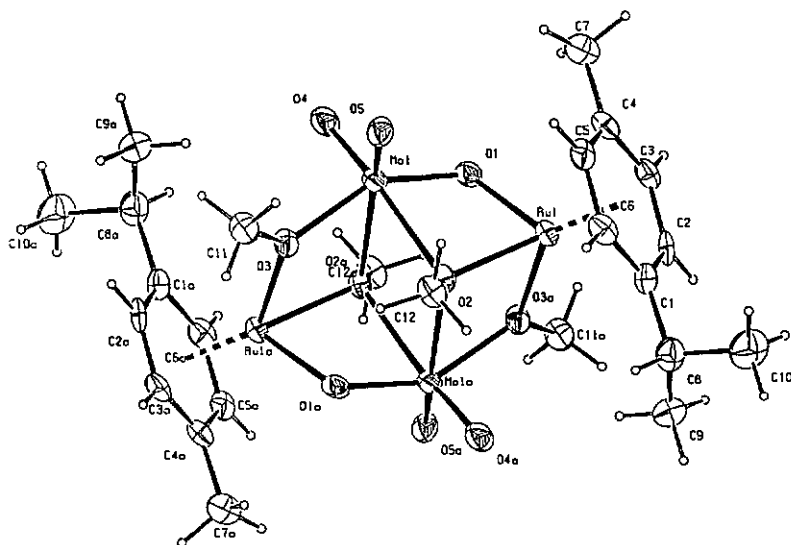
En spectroscopie infrarouge (KBr), le composé 9 est caractérisé par de nombreuses bandes d'absorption situées entre 750 et 930 cm^{-1} , correspondant aux ligands oxo terminaux et pontants. Les absorptions comprises entre 2900 et 3000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations

d'élongation C-H des ligands méthoxo. En spectroscopie RMN du proton (CD_3OD), les quatre ligands méthoxo sont visualisés sous forme d'un unique singulet ($\delta = 3.35$ ppm) ; les deux ligands *p*-cymène sont également équivalents puisque un seul ensemble de signaux est observé pour les protons du noyau aromatique et des substituants méthyles et isopropyles.



L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de 9 a révélé que la molécule possède une symétrie C_i et est constituée d'un squelette de type $\text{Mo}_2\text{Ru}_2\text{O}_2(\text{OMe})_4$ pouvant être décrit comme deux demi-cubes, $\text{Mo}_2\text{RuO}(\text{OMe})_3$, accolés. Le plan central est constitué de deux atomes de molybdène et de deux atomes d'oxygène alors que les deux ramifications situées en-dessus et en-dessous de ce plan sont formées d'un atome de ruthénium et de deux atomes d'oxygène. Les deux atomes de molybdène sont coordonnés à six atomes d'oxygène et possèdent une géométrie *pseudo*-octaédrique : deux ligands oxo terminaux [$\text{Mo}=\text{O}$ 1.71 Å], un ligand oxo pontant de type μ_2 [$\text{Mo}-\text{O}$ 1.834(3) Å], deux ligands méthoxo pontants de type μ_2 [$\text{Mo}-\text{O}$ 2.067(3) Å], et deux ligands méthoxo triplement pontants de type μ_3 [$\text{Mo}-\text{O}$ 2.31 Å]. Les deux atomes de ruthénium ont une symétrie *pseudo*-tétraédrique et sont liés à un ligand

oxo pontant de type μ_2 [Ru-O 2.072(3) Å], à un ligand méthoxo pontant de type μ_2 [Ru-O 2.098(3) Å], à un ligand méthoxo triplement pontant de type μ_3 [Ru-O 2.116(3) Å] et à un ligand *p*-cymène de façon η^6 [Ru-centre du cycle 1.658 Å].



Structure moléculaire de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (9)

Tableau 12

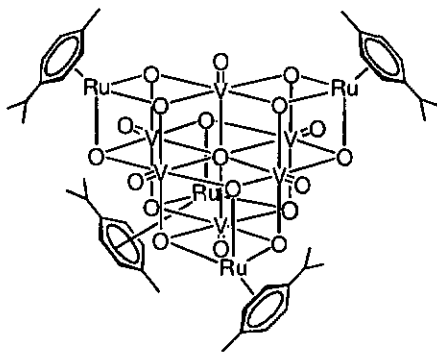
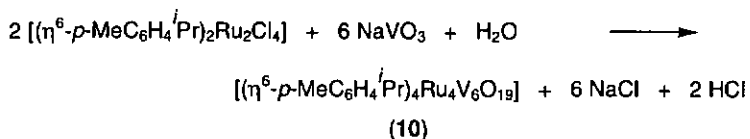
Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (**9**)

Ru(1)-O(1)	2.072(3)	Ru(1)-O(2)	2.116(3)
Ru(1)-O(3a)	2.098(3)	C(11)-O(3)	1.407(5)
Mo(1)-O(4)	1.709(3)	Mo(1)-O(5)	1.710(3)
Mo(1)-O(1)	1.834(3)	Mo(1)-O(3)	2.067(3)
Mo(1)-O(2)	2.067(3)		
Mo(1)-O(3)-Ru(1a)	111.67(13)	O(1)-Ru(1)-O(2)	76.27(11)
O(3a)-Ru(1)-O(2)	72.07(11)	O(1)-Ru(1)-O(3a)	81.25(12)
O(5)-Mo(1)-O(3)	91.04(13)	O(5)-Mo(1)-O(4)	105.43(16)
O(4)-Mo(1)-O(3)	97.04(14)		

Le composé **9** constitue un exemple peu courant d'oxo cluster neutre mixte tétranucléaire, comprenant deux fragments organométalliques arène-ruthénium reliés par des ligands oxo et méthoxo pontants à deux unités dioxo molybdène. Une telle structure, en forme de « chaise », avait été rencontrée auparavant dans le cas de l'anion homométallique tétramolybdate $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OMe})_4]^{2-}$ [34 - 36] et de ses dérivés [37 - 45] ainsi que dans le cas de complexes homométalliques tétranucléaires de vanadium, $[\text{V}_4\text{O}_4(\text{OMe})_6(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3)_2]$ [46], $[\text{V}_4\text{O}_4(\text{OEt})_3(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3)_3]$ [46], $[\text{V}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(\text{EtC}(\text{CH}_2\text{O})_3)_2]$ [49], $[\text{V}_4\text{O}_6\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2)_2(\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_2]$ [47, 48]. Jusqu'à ce jour, le complexe $[\text{V}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OMe})_2(\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{O})_3)_2]^{2-}$ constituait l'unique exemple d'anion mixte possédant cette structure tétranucléaire [49].

4.3 Synthèse de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (10)

Toujours en solution aqueuse, à température ambiante, le complexe dinucléaire *p*-cymène ruthénium $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ réagit avec le vanadate de sodium, NaVO_3 pour former un nouveau cluster organoruthénium oxovanadium: $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (10) [32]. Ce composé stable à l'air, de couleur violette, présente la propriété d'être amphiphile, c'est à dire à la fois soluble dans des solvants organiques comme le dichlorométhane ou le toluène et en solution aqueuse.

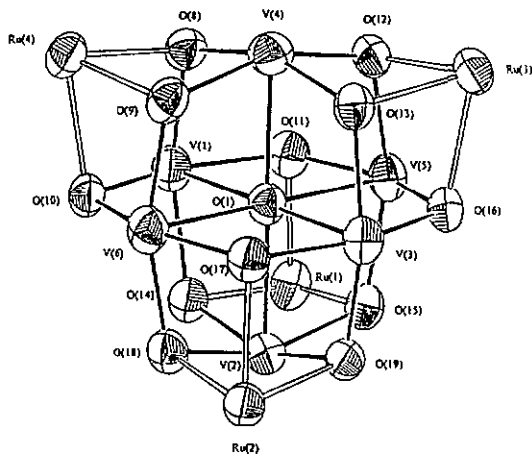
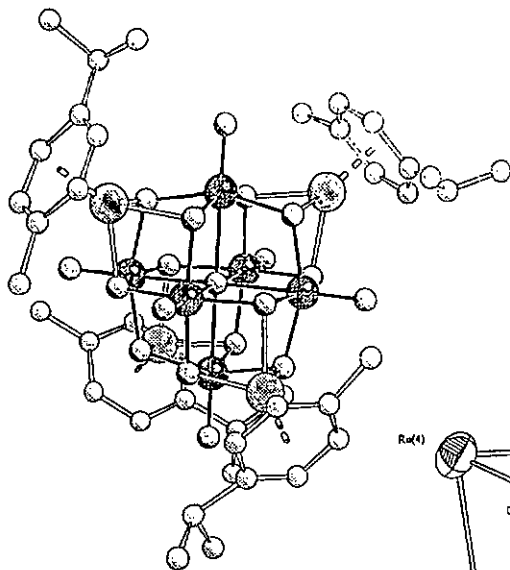


Le spectre RMN du proton de ce complexe montre que les quatre ligands *p*-cymène sont équivalents. Un seul ensemble de signaux est obtenu pour les protons aromatiques, pour les groupements méthyles et les groupements isopropyles. En spectroscopie infrarouge, nous observons trois types de bandes d'absorption. Les absorptions à 1089, 1037 et 944 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons terminales vanadium-oxygène ($\text{V}=\text{O}$). Les bandes à 677 et 568 cm^{-1} désignent les

vibrations d'atomes d'oxygène en pont, de type μ_3 , alors que l'absorption à 493 cm^{-1} est attribuée à la vibration de l'atome d'oxygène central de type μ_6 .

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ a révélé un squelette du type $\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$ qui peut être décrit comme un « quadruple cube » dont le centre est occupé par un atome d'oxygène (μ_6). Cette structure est dérivée de l'anion hypothétique $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, isostructural des anions connus $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ [50], $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ [51], $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ [52] et $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ [53]. En 1989, *Isobe* avait déjà obtenu une structure semblable avec les oxo clusters $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ir}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ [21, 12c]. Chaque unité cubique, constituée d'un motif RuV_3O_4 , partage trois de ses arêtes. L'atome d'oxygène central du groupe V_6O_{19} est commun aux quatre unités RuV_3O_4 . Tous les atomes d'oxygène exceptés les atomes d'oxygène terminaux participent à l'ossature du cluster « quadruple cube ». Chaque atome de vanadium possède un atome d'oxygène terminal (longueur de la liaison $\text{V}=\text{O}$: 1.607 \AA) et chaque atome de ruthénium est coordonné à un ligand *p*-cymène de façon η^6 . Toutefois, il est possible de décrire différemment la structure de cet oxocluster. Il peut être considéré comme étant formé d'une unité anionique hexavanadate $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et de quatre groupes cationiques organométalliques $[(p\text{-cymène})\text{Ru}]^{2+}$. Les unités ruthénium sont situées alternativement sur quatre faces de l'octaèdre formé par l'unité hexavanadate. Chaque atome de ruthénium est raccordé à l'édifice inorganique par trois atomes d'oxygène en pont de type μ_3 . A l'inverse de la réaction avec le molybdate de sodium, la synthèse de l'analogue hexaméthylbenzène du cluster **10** est

possible. Le complexe dinucléaire hexaméthylbenzène ruthénium $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ réagit également avec le vanadate de sodium pour former un cluster organoruthénium oxovanadium $[(C_6Me_6)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (11) de couleur bleue [32].



Structure moléculaire de $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (10)

- (a) Les atomes d'hydrogène et deux molécules d'eau ont été omis pour une meilleure clarté.
 (b) Représentation du squelette $Ru_4V_6O_{13}$ avec numérotation des atomes.

Tableau 13

Sélection de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (10)

Ru(1)-O(11)	2.082(4)	V(1)-O(7)	1.607(4)	V(4)-O(1)	2.240(4)
V(6)-O(1)	2.235(4)	Ru(4)-O(8)	2.103(4)	V(1)-O(8)	1.905(4)
V(4)-O(6)	1.607(4)	V(6)-O(3)	1.610(4)	Ru(4)-O(9)	2.108(4)
V(1)-O(10)	1.922(4)	V(4)-O(8)	1.928(4)	V(6)-O(9)	1.890(4)
Ru(4)-O(10)	2.103(4)	V(1)-O(11)	1.912(4)	V(4)-O(9)	1.924(4)
V(1)-O(1)	2.232(4)	V(2)-O(1)	2.239(4)	V(5)-O(11)	1.916(4)
V(1)-O(1)-V(6)	90.27(13)	V(1)-O(1)-V(2)	89.86(14)		
V(6)-O(1)-V(2)	90.24(14)	V(1)-O(1)-V(4)	90.40(14)		
V(6)-O(1)-V(4)	90.34(13)	V(2)-O(1)-V(4)	179.4(2)		
V(1)-O(1)-V(3)	179.8(2)	V(6)-O(1)-V(3)	89.81(14)		
V(6)-O(1)-V(5)	179.5(2)	V(1)-O(8)-Ru(4)	96.6(2)		
(4)-O(8)-Ru(4)	97.0(2)	V(6)-O(9)-V(4)	112.6(2)		
V(6)-O(9)-Ru(4)	95.5(2)	V(4)-O(9)-Ru(4)	96.9(2)		
V(6)-O(10)-V(1)	111.3(2)	V(6)-O(10)-Ru(4)	95.0(2)		
V(1)-O(10)-Ru(4)	96.1(2)	O(7)-V(1)-Ru(4)	93.7(2)		
Ru(3)-V(4)-Ru(4)	174.08(4)	O(3)-V(6)-O(9)	101.7(2)		
O(3)-V(6)-O(10)	101.3(2)	O(9)-V(6)-O(10)	86.9(2)		
O(3)-V(6)-O(18)	101.0(2)	O(9)-V(6)-O(18)	157.3(2)		
O(10)-V(6)-O(18)	89.4(2)	O(3)-V(6)-O(17)	100.5(2)		
O(9)-V(6)-O(17)	90.3(2)	O(10)-V(6)-O(17)	158.2(2)		
O(3)-V(6)-O(1)	179.2(2)	O(9)-V(6)-O(1)	78.9(2)		
O(10)-V(6)-O(1)	79.3(2)	O(18)-V(6)-O(1)	78.4(2)		
O(17)-V(6)-O(1)	79.0(2)	O(10)-Ru(4)-O(8)	76.49(14)		
O(10)-Ru(4)-O(9)	76.8(2)	O(8)-Ru(4)-O(9)	76.0(2)		

4.4 Conclusion

Ces nouveaux composés, $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6), $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (9) et $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (10), synthétisés et caractérisés par analyse radiocristallographique, démontrent la réactivité des fragments organométalliques arène-ruthénium vis-à-vis d'oxoanions. L'objectif initial de cette étude qui était d'accéder à de nouveaux édifices mixtes comprenant l'insertion d'unités organométalliques au sein d'une ossature inorganique, a été atteint.

Ces composés ne sont pas sensibles à l'air ce qui rend leur synthèse aisée et certains présentent la propriété d'être amphiphiles, propriété particulièrement intéressante dans l'optique d'applications catalytiques. La réactivité de ces composés a été peu étudiée mais mérite de futures investigations qui pourraient s'intéresser d'une part à la fonctionnalisation des ligands arènes, idéalement situés à la périphérie des complexes, et d'autre part à la réactivité des liaisons métal-oxygène terminales ($\text{M}=\text{O}$, $\text{M} : \text{Mo}, \text{V}$), vis-à-vis d'acides de Lewis forts ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ par exemple [54, 55]) ou de dérivés de l'hydrazine.

4.5 Modes opératoires

Les produits chimiques qui suivent proviennent de sources commerciales et n'ont pas subi de purifications supplémentaires avant leur emploi : $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey) ; $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Métaux Précieux) ; (R)-(-)-5-isopropyl-2-méthyl-1,3-cyclohexadiène (Merck) ; hexaméthyldecarbène (Aldrich) ; hexaméthylbenzène (Lancaster), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) ; NaVO_3 (Fluka). Les solvants organiques ont été distillés sur les desséchants appropriés puis saturés en N_2 . L'eau bidistillée

a été dégazée et saturée en N_2 avant utilisation. Les spectres RMN 1H ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Varian Gemini 200 BB. Les spectres RMN ^{17}O ont été enregistrés à l'université de Lausanne sur un spectromètre de type Bruker AM à 48.82 MHz et en employant des tubes à échantillon d'un diamètre de 10 mm, le solvant deutéré employé était CD_2Cl_2 . Les spectres infrarouge ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr (4000 - 400 cm^{-1}) avec un spectromètre de type Perkin-Elmer FTIR 1720 X. Les spectres de masse (FAB) ont été réalisés à l'Université de Fribourg sous la conduite du Professeur Jenny. Les résultats des micro-analyses proviennent du Laboratoire de Micro-Analyses Élémentaires de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich et du Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Organique Propédeutique de l'Université de Genève. Les produits de départ $[(\eta^6-p-Pr^iC_6H_4Me)RuCl_2]_2$ [56], $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ [57] et $[(\eta^6-C_6Me_6)RuCl_2]_2$ [56] ont été synthétisés selon des procédures décrites antérieurement dans la littérature.

Préparation de $[(\eta^6-p-Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (6)

200 mg ($3.27 \cdot 10^{-4}$ mol) de $[(\eta^6-p-Pr^iC_6H_4Me)RuCl_2]_2$ dissous dans 20 cm^3 d'eau sont ajoutés à une solution aqueuse (10 cm^3) de $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$ (790 mg, $3.3 \cdot 10^{-3}$ mol). Le mélange est agité pendant 4 heures à 25°C. Après élimination de l'eau, le produit est extrait avec 20 cm^3 de dichlorométhane puis séché sur $MgSO_4$. Le complexe 6 est recristallisé dans un mélange de dichlorométhane et de toluène (1 : 1) permettant d'obtenir 155 mg (60 % de rendement) de cristaux oranges analytiquement purs. Spectroscopie infrarouge (KBr) : ν (cm^{-1}) = 921, 874 (atomes d'oxygène terminaux); 785, 739, 642 et 602 (atomes d'oxygène en pont).

Spectrométrie de Masse (FAB+): m/z : 1581 (^{101}Ru , ^{96}Mo). Résonance Magnétique Nucléaire ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.39 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.97 (sp, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.30 (d, 2H, C_6H_4), 5.37 (d, 2H, C_6H_4). Micro-Analyse: trouvé C, 30.33; H 3.51. Calculé pour $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Ru}_4$: C, 30.39; H 3.57 %.

Préparation de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (7) et de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (8)

200 mg ($3.27 \cdot 10^{-4}$ mol) de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ et 200 mg ($3.24 \cdot 10^{-4}$ mol) de $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$ sont dissous dans 50 cm^3 d'eau et traités par une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1.57 g, $6.5 \cdot 10^{-3}$ mol dans 20 cm^3). Le mélange est agité pendant 12 heures à 25°C. La solution rouge-orange est extraite avec 30 cm^3 de dichlorométhane. La phase organique est ensuite collectée et séchée avec MgSO_4 permettant d'obtenir, après évaporation du solvant, un produit brut sous forme d'une poudre rouge-orange. Cette poudre est dissoute dans un minimum de dichlorométhane et séparée par chromatographie sur couche mince de silice (CH_2Cl_2 /acétone/méthanol, 5 : 10 : 3). Les produits 7 et 8 ont été isolés à partir des deux principales bandes obtenues par élution avec un mélange de CH_2Cl_2 /acétone/méthanol, (5 : 10 : 3).

(a) $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (7)

Spectroscopie infrarouge (KBr): ν (cm^{-1}) = 925, 898 (atomes d'oxygène terminaux); 689, 642, 584 et 538 (atomes d'oxygène en pont). Spectrométrie de Masse (FAB+): m/z : 1590 (^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{96}Mo). Résonance Magnétique

Nucléaire ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.38$ (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 45, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.25 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.99 (sp, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.31 (d, 2H, C_6H_4), 5.37 (d, 2H, C_6H_4). Micro-Analyse : trouvé C, 35.22 ; H 4.36. Calculé pour $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Ru}_3\text{Rh} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$: C, 35.45 ; H 4.97 %. Rendement : 20 %.

(b) $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (8)

Spectroscopie infrarouge (KBr) : ν (cm^{-1}) = 927, 901 (atomes d'oxygène terminaux) ; 692, 641, 587 et 538 (atomes d'oxygène en pont). Spectrométrie de Masse (FAB+) : m/z : 1588 (^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{96}Mo). Résonance Magnétique Nucléaire ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.38$, 1.37(2 doublets, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.25 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.99 (sp, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.35 (m, 8H, C_6H_4). Micro-Analyse : trouvé C, 32.57 ; H 3.81. Calculé pour $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Ru}_2\text{Rh}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$: C, 33.03 ; H 4.34 %. Rendement : 15%.

Préparation de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (9)

200 mg ($1.26 \cdot 10^{-4}$ mol) de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ dissous dans 30 cm^3 de méthanol et en présence de *p*-hydroquinone (140 mg) sont maintenus à reflux, sous agitation pendant 4 heures. Après évaporation à la pompe à vide d'une grande partie du solvant, une fine poudre jaune précipite. Le complexe 7 est cristallisé à température ambiante dans un mélange de méthanol / hexane (1 : 1). Spectroscopie infrarouge (KBr) : ν (cm^{-1}) = 545, 762, 775, 872, 918, 1009, 1042, 2923 et 2964 cm^{-1} . Résonance Magnétique Nucléaire ^1H (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.34$ (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, J 7 Hz), 2.22 (s, 3H, CH_3), 2.895, (spt, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, J 7 Hz), 3.35 (s, 3H,

OCH₃), 5.50 (d, 2H, C₆H₄, J 6 Hz), 5.62 (d, 2H, C₆H₄, J 6 Hz). Micro-Analyse : trouvé C, 32.24 ; H, 4.59. Calculé pour C₂₄H₄₀Mo₂O₁₀Ru₂ : C, 32.66 ; H, 4.57 %. Rendement : 32%.

Préparation de [(η⁶-p-PrⁱC₆H₄Me)₄Ru₄V₆O₁₉] (10)

200 mg (3.27 · 10⁻⁴ mol) de [(η⁶-p-PrⁱC₆H₄Me)RuCl₂]₂ dissous dans 20 cm³ d'eau sont ajoutés à une solution aqueuse (35 cm³) de NaVO₃ (398 mg, 3.27 · 10⁻³ mol). Le mélange est agité pendant 4 heures à 25°C. Après élimination de l'eau, le produit est extrait avec 20 cm³ de dichlorométhane.

La solution de dichlorométhane est séchée sur MgSO₄ puis totalement évaporée pour donner un produit sous forme de poudre violette foncée (199 mg, rendement : 78 %). Le complexe 10 est recristallisé dans un mélange de cyclohexane et de toluène (1 : 1) permettant d'obtenir des cristaux violets. Spectroscopie infrarouge (KBr) : ν (cm⁻¹) = 1081, 1037, 944 (atomes d'oxygène terminaux) ; 677, 568 (atomes d'oxygène en pont), 493 (atome d'oxygène central). Spectrométrie de Masse (FAB+) : m/z : 1551 (¹⁰¹Ru, ⁵¹V). Résonance Magnétique Nucléaire ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 1.43 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 2.40 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 3.09 (sp, 1H, CH(CH₃)₂), 5.75 (d, 2H, C₆H₄), 5.81 (d, 2H, C₆H₄). Micro-Analyse : Trouvé : C, 31.05 ; H, 3.60. Calculé pour C₄₀H₅₆O₁₉Ru₄V₆ : C, 30.98 ; H, 3.64 %.

Préparation de [(η⁶-C₆Me₆)₄Ru₄V₆O₁₉] (11)

100 mg (1.49 · 10⁻⁴ mol) de [(η⁶-C₆Me₆)RuCl₂]₂ dissous dans 25 cm³ d'eau sont ajoutés à une solution aqueuse (20 cm³) de NaVO₃ (181 mg, 1.49 · 10⁻³ mol). Le mélange est agité pendant 4 heures à 25°C. Après évaporation de

l'eau, le produit est extrait avec 20 cm³ de dichlorométhane. La solution de dichlorométhane est séchée sur MgSO₄ puis totalement évaporée pour donner un produit sous forme de poudre bleue foncée (95 mg, rendement : 68 %). Spectroscopie infrarouge (KBr) : ν (cm⁻¹) = 1075, 1024, 939 (atomes d'oxygène terminaux) ; 675, 567 (atomes d'oxygène en pont), 492 (atome d'oxygène central). Spectrométrie de Masse (FAB+) : m/z : 1663 (¹⁰¹Ru, ⁵¹V). Résonance Magnétique Nucléaire ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂) : δ = 2.29 (s, 18H, C₆(CH₃)₆). Trouvé : C, 31.11 ; H 3.97. Calculé pour C₄₈H₇₈O₁₉Ru₄V₆ · 4CH₂Cl₂ : C, 31.19 ; H 4.03 %.

Procédure d'enrichissement en ¹⁷O

Une solution de Na₂MoO₄ · 2 H₂O (395 mg, 1.63 · 10⁻³ mol) dans 1 cm³ d'eau enrichie à 10 % d'H₂¹⁷O (provenance : Yeda, Israël) est chauffée à 90°C, sous agitation pendant 3 heures. Après refroidissement à 25°C, 200 mg (3.27 · 10⁻⁴ mol) de [(η -*p*-PrⁱC₆H₄Me)RuCl₂]₂ sont ajoutés à cette solution contenant MoO₄²⁻ enrichi en ¹⁷O. Le mélange est maintenu 3 heures sous agitation à 95°C puis le solvant est évaporé. Le résidu solide orange obtenu est extrait avec 25 cm³ de dichlorométhane et cristallisé dans un mélange de dichlorométhane et de toluène (1 : 1).

Calcul de la distribution des charges selon le modèle des charges partielles

Le modèle des charges partielles [30] a été appliqué à partir des données cristallographiques de **6**, en employant les paramètres suivants : Électronégativité (échelle de Mulliken, valeurs en eV) : $\chi(\text{H}) = 7.176$; $\chi(\text{C}, \text{sp}^2) = 8.876$; $\chi(\text{C}, \text{sp}^3) = 8.148$; $\chi(\text{O}) = 9.630$; $\chi(\text{Ru}) = 4.110$ et $\chi(\text{Mo}) = 8.876$. Taille des atomes (rayon covalent en Å) : $r(\text{H}) = 0.37$; $r(\text{C}) = 0.77$;

$r(\text{O}) = 0.73$; $r(\text{Ru}) = 1.25$; $r(\text{Mo}) = 1.30$. Charge électrique totale = 0.0 (complexe neutre). Le programme a déterminé plusieurs paramètres : la distance interatomique minimum = 0.94 Å, l'électronégativité principale = 8.03 eV, le moment dipolaire = 0.07 D et la balance électrostatique = -127.7 eV.

Analyses structurales aux rayons-X

Des monocristaux des composés 6, 9 et 10 ont été obtenus selon les méthodes synthétiques présentées précédemment. Une sélection des paramètres expérimentaux cristallographiques obtenus pour la détermination des structures des composés 6, 9 et 10 est répertoriée dans les tableaux 14, 15 et 16. L'analyse du composé 6 a été effectuée à -50°C , à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Stoe-Siemens AED 2 doté d'une radiation monochromatique Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å ; $\omega/2\theta$ scans). Concernant les composés 9 et 10, les données cristallographiques ont été collectées à -80°C pour 9, et à température ambiante pour 10, à l'aide d'un diffractomètre de type Stoe Imaging Plate System (Stoe and Cie 1995) équipé d'un goniomètre mono-cercle et doté d'une radiation monochromatique Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å ; φ oscillation). La structure du composé 6 a été résolue par les méthodes de Patterson tandis que les structures des composés 9 et 10 ont été obtenues par des méthodes directes en employant respectivement les programmes SHELXS 86 [58] et SHELXS 97 [59]. L'affinage des structures a nécessité l'emploi des programmes SHELXL 93 [60] et SHELXL 97 [61]. Les figures ont été dessinées en utilisant les programmes ZORTEP [62] et SCHAKAL [63]. L'intégralité des données structurales des composés 6, 9 et 10 a été déposée au Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Angleterre).

4.6 Références

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, 1983, Springer-Verlag New York
- [2] V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer and W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 952
- [3] H. T. Jr. Evans, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 967
- [4] K. M. Barkigia, L. M. Rajkovic, M. T. Pope and C. O. Quicksall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4146
- [5] M. -R. Noe-Spirlet, G. M. Brown, W. R. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, 1975, A 31, S 80
- [6] A. Müller, H. Reuter and S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2328
- [7] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath and C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2122
- [8] V.W. Day and W.G. Klemperer, *Science*, 1985, 228, 533
- [9] P. Gouzerh and A. Proust, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 77
- [10] (a) H. K. Chae, W. G. Klemperer and V. W. Day, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 1423; (b) H. K. Chae, W. G. Klemperer, D. E. Páez Loyo, V. W. Day and T. A. Eberspacher, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 3187; (c) H. K. Chae, W. G. Klemperer and T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 128, 209.
- [11] (a) Y. Lin, K. Nomiya, and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 6040; (b) A. Trovarelli and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 6034; (c) M. Pohl and R. G. Finke, *Organometallics*, 1993, 12, 1453; (d) B. M. Rapko, M. Pohl and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3625; (e) M. Pohl, D. K. Lyon, N. Mizuno, K. Nomiya and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 1413; (f) K. Nomiya, C. Nozaki, M. Kaneko, R. G. Finke and M. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 1995, 505, 23; (g) M. Pohl, Y.

- Lin, T. J. R. Weakley, K. Nomiya, M. Kaneko, H. Weiner and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 767
- [12] (a) Y. Hayashi, K. Toriumi and K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3666; (b) Y. Do, X.-Z. You, C. Zhang, Y. Ozawa and K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5892; (c) Y. Hayashi, Y. Ozawa and K. Isobe, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1025; (d) T. J. Park, T. Nishioka, T. Suzuki and K. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, *67*, 1968
- [13] M. Ichikawa, W. Pan, Y. Imada, M. Yamaguchi, K. Isobe and T. Shido, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *107*, 23
- [14] C. L. Hill and C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 407
- [15] A. Proust, P. Gouzerh and F. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 115
- [16] T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer and W. Shum, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4055
- [17] R. K. C. Ho and W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6772
- [18] (a) C. J. Besecker and W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7598; (b) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer and M. R. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 44
- [19] C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer and M. R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4125
- [20] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, R. P. Planalp, P. W. Schiller, A. Yagasaki and B. Zhong, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1629
- [21] D. Attanasio, F. Bachechi and L. Suber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2373
- [22] V. W. Day, W. G. Klemperer and A. Yagasaki, *Chem. Lett.*, **1990**, 1267
- [23] M. Abe, K. Isobe, K. Kida, A. Nagasawa and A. Yagasaki, *J. Cluster Sci.*, **1994**, *5*, S65
- [24] M. Abe, K. Isobe, K. Kida and A. Yagasaki, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5114

- [25] T. Carofiglio, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa and C. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3245
- [26] S. Takara, T. Nishioka, I. Kinoshita and K. Isobe, *Chem. Commun.*, **1997**, 891
- [27] K. Isobe and A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 524
- [28] Y. Hayashi, Y. Ozawa and K. Isobe, *Chem. Lett.*, **1989**, 425
- [29] G. Süß-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand and H. Stoecki-Evans, *Chem. Commun.*, **1997**, 1657
- [30] M. Henry, *Top. Mol. Organ. Eng.*, **1997**, 15, 273
- [31] M. Filowitz, W. G. Klemperer, L. Messerle and W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2345
- [32] G. Süß-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoecki-Evans, H. Henry, G. Laurency and R. Roulet, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2817
- [33] L. Plasseraud, H. Stockli-Evans and G. Süß-Fink, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, sous presse
- [34] S.N. Shaikh and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4615
- [35] S. Liu, S.N. Shaikh and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 4305
- [36] K. Kang, S. Liu, S.N. Shaikh, T. Nicholson and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 920
- [37] M. F. Belicchi, G. G. Fava and C. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 65
- [38] S. Lincoln and S. A. Kock, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1594.
- [39] C. Limberg, A. J. Downs, A. J. Blake and S. Parsons, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4439
- [40] J. A. Beaver and M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 1376
- [41] S.-G. Roh, A. Proust, F. Robert and P. Gouzerh, *J. Cluster Sci.* **1996**, 7, 593
- [42] A. Proust, P. Gouzerh and F. Robert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 819

- [43] C. Limberg, M. Büchner, K. Heinze and O. Walter, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 872
- [44] A. J. Wilson, W. T. Robinson and C. J. Wilkins, *Acta Cryst.*, **1983**, *C39*, 54
- [45] R. Delmont, Doctoral Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1997**
- [46] D. C. Crans, F. Jiang, J. Chen, O. P. Anderson and M. M. Miller, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1038
- [47] D. C. Crans, R. W. Marshman, M. S. Gotlieb, O. P. Anderson and M. M. Miller, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4939
- [48] M. I. Khan and J. Zubieta, *Prog. Inorg. Chem.*, **1995**, *43*, 1
- [49] Y. Chang, Q. Chen, M. I. Khan, J. Salta and J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1873
- [50] I. Lindqvist, *Arkiv. Kemi.*, **1952**, *5*, 247
- [51] I. Lindqvist, B. Aronsson, *Arkiv. Kemi.*, **1954**, *7*, 49
- [52] O. Nagano and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **1979**, *B35*, 2387
- [53] J. Fuchs, W. Freiwald and H. Hartl, *Acta Crystal.*, **1978**, *B34*, 1764
- [54] J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, M. Müller and K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1309
- [55] J. R. Galsworthy, J. C. Green, M. L. H. Green and M. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 15
- [56] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson and A. K. Smith, *Inorg. Synth.*, **1982**, *21*, 74
- [57] B. L. Booth, R. N. Haszeldine and M. Hill, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1299
- [58] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, 467
- [59] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination", *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, 467
- [60] G. M. Sheldrick, "SHELXL-93, A Program for Crystal Structure Refinement"; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1993**

- [61] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97", 1997, Universität Göttingen, Göttingen, Germany
- [62] L. Zsolnai and H. Pritzkow, ZORTEP: University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 1994 (a modified version of ORTEP (for PC) by Johnson, C. K., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN)
- [63] Keller, E. SCHAKAL 92/V256, A Fortran Program for The Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, 1992, University of Freiburg, Freiburg, Germany

4.7 Données cristallographiques

Tableau 14

Données cristallographiques de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}] \cdot 6 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$

Compound	6
Crystal habit	Red-orange rod
Crystal size (mm)	0.57 x 0.27 x 0.17
Empirical Formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{Ru}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$
formula Weight (g.mol ⁻¹)	1765.30
Temperature (K)	223
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a (Å)	13.846(2)
b (Å)	15.210(2)
c (Å)	16.104(1)
α (°)	88.12 (1)
β (°)	78.94(1)
γ (°)	65.47 (1)
U (Å ³)	3023.7(6)
Z	2
D_{calc} / g cm ⁻³	1.939
Diffractometer	Stoe-Siemens AED2 4-circle
Radiation	Mo-K α graphite monochromated
λ (Å)	0.71073
Scan type	ω -2 θ
Absorption coefficient (Mo K α , mm ⁻¹)	1.659
$F(000)$	1736
θ Scan range(°)	$2.01 \leq \theta \leq 25.50$
h, k, l ranges	$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, 0 \leq l \leq 19$
Reflections collected	11234
Independent reflections	11234
Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	9940
Data / restraints / parameters	11234 / 0 / 717
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]/ $R1$ (all data) ^a	0.0324 / 0.0404
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]/ $wR2$ (all data) ^b	0.0701 / 0.0736
Goodness of fit on F^2 ^c	1.118
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	0.749 and -0.580
Empirical Absorption coorection	Empirical [DIFABS]
Transmission factors: min / max	0.667 / 1.248

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR2 = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)\}^{1/2}$, ^c $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$ (n - number of reflections, p - number of parameters).

Tableau 15

Données cristallographiques de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4] (\mathbf{9}) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3p\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Compound	9
Crystal habit	orange plate
Crystal size (mm)	0.40 x 0.40 x 0.10
Empirical Formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{Mo}_2\text{O}_{14}\text{Ru}_2$
formula Weight (g.mol ⁻¹)	1079.89
Temperature (K)	193(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
a (Å)	9.0127(8)
b (Å)	14.6731(13)
c (Å)	15.0174(15)
α (°)	97.419(11)
β (°)	97.512(11)
γ (°)	92.030(11)
<i>U</i> (Å ³)	1949.7(3)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.839
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer System (IPDS)
Radiation	MoK α
λ (Å)	0.71073
Scan type	ϕ oscillation scans
Absorption coefficient (Mo K α , mm ⁻¹)	1.306
<i>F</i> (000)	1082
θ Scan range(°)	2.28 ≤ θ ≤ 25.90
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	15290
Independent reflections	7026
Reflections observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4842
Data / restraints / parameters	7026 / 0 / 485
<i>R</i> 1[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]/ <i>R</i> 1(all data) ^a	0.0321 / 0.0634
<i>wR</i> 2[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]/ <i>wR</i> 2(all data) ^b	0.0562 / 0.0678
Goodness of fit on <i>F</i> ² ^c	0.844
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	0.801 and -0.869

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$ (*n* - number of reflections, *p* - number of parameters).

Tableau 16

Données cristallographiques de $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}] (\mathbf{10}) \cdot 0.83 \text{H}_2\text{O}$

Compound	10
Crystal habit	dark-brown block
Crystal size (mm)	0.38 x 0.34 x 0.23
Empirical Formula	$\text{C}_{40} \text{H}_{56} \text{O}_{19} \text{Ru}_4 \text{V}_6 \cdot 0.83 \text{H}_2\text{O}$
formula Weight (g.mol ⁻¹)	1565.78
Temperature (K)	293(2)
Crystal system	Cubic
Space group	$\text{P a } \bar{3}$
a (Å)	31.753(2)
b (Å)	31.753(2)
c (Å)	31.753(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
U (Å ³)	32016(3)
Z	24
D_{calc} / g cm ⁻³	1.949
Diffractometer	Stoe Imaging Plate Diffractometer System (IPDS)
Radiation	MoK α
λ (Å)	0.71073
Scan type	φ oscillation scans
Absorption coefficient (Mo K α , mm ⁻¹)	2.166
$F(000)$	18488
θ Scan range(°)	$1.81 \leq \theta \leq 24.08$
h, k, l ranges	$-36 \leq h \leq 36, -36 \leq k \leq 23, -36 \leq l \leq 31$
Reflections collected	119211
Independent reflections	8432
Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	5677
Data / restraints / parameters	8428 / 0 / 646
$R1[\text{I} > 2\sigma(\text{I})]/R1(\text{all data})^a$	0.0366 / 0.0602
$wR2[\text{I} > 2\sigma(\text{I})]/wR2(\text{all data})^b$	0.0964 / 0.1076
Goodness of fit on F^2 ^c	0.906
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	1.033 and -0.534

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$. ^c $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$ (n - number of reflections, p - number of parameters).

Résumé

Depuis 1967, date de leur découverte par *Winkhaus* et *Singer*, les complexes dinucléaires arène-ruthénium $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arène})]_2$, à l'origine considérés par erreur comme polymères, ont largement été étudiés et employés en chimie organométallique. Très souvent utilisés en synthèse et en catalyse homogène, ils présentent l'avantage d'être facilement accessibles et parfaitement stables à l'air. *Koelle* a montré notamment qu'en solution aqueuse le complexe dinucléaire benzène-ruthénium $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ subit une hydrolyse et donne naissance à un mélange d'espèces mononucléaires $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$ ($n = 0 - 2$) en équilibre. Par la suite *Meister* et *Süss-Fink* ont étudié le comportement en solution aqueuse de ces fragments $(\eta^6\text{-arène})$ -ruthénium vis-à-vis de l'hydrogène permettant ainsi d'aboutir à la synthèse de nouveaux clusters tétranucléaires hydrure aqua-solubles $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2).

Le présent travail de thèse poursuit l'étude de la réactivité en solution aqueuse des fragments $(\eta^6\text{-arène})$ -ruthénium dans trois directions distinctes et développe particulièrement :

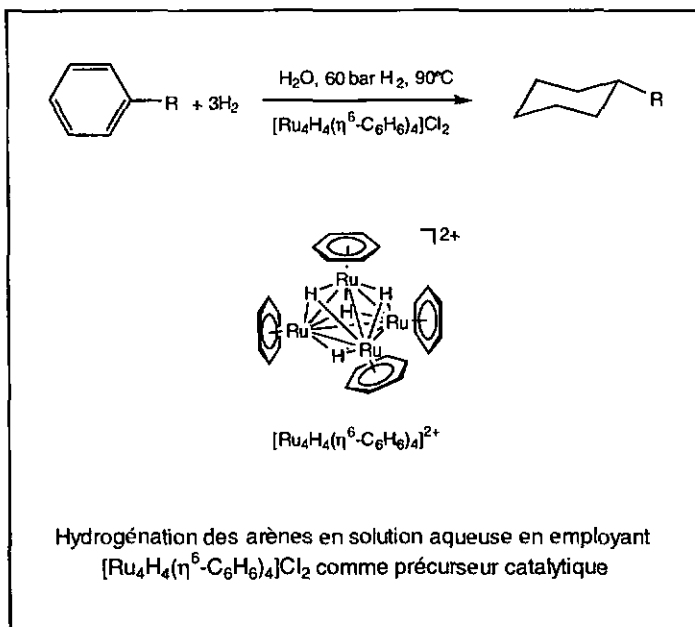
- L'emploi du cluster tétrahydrure $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et du complexe dinucléaire précurseur $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ comme catalyseurs d'hydrogénation des dérivés benzéniques en catalyse homogène biphasique.

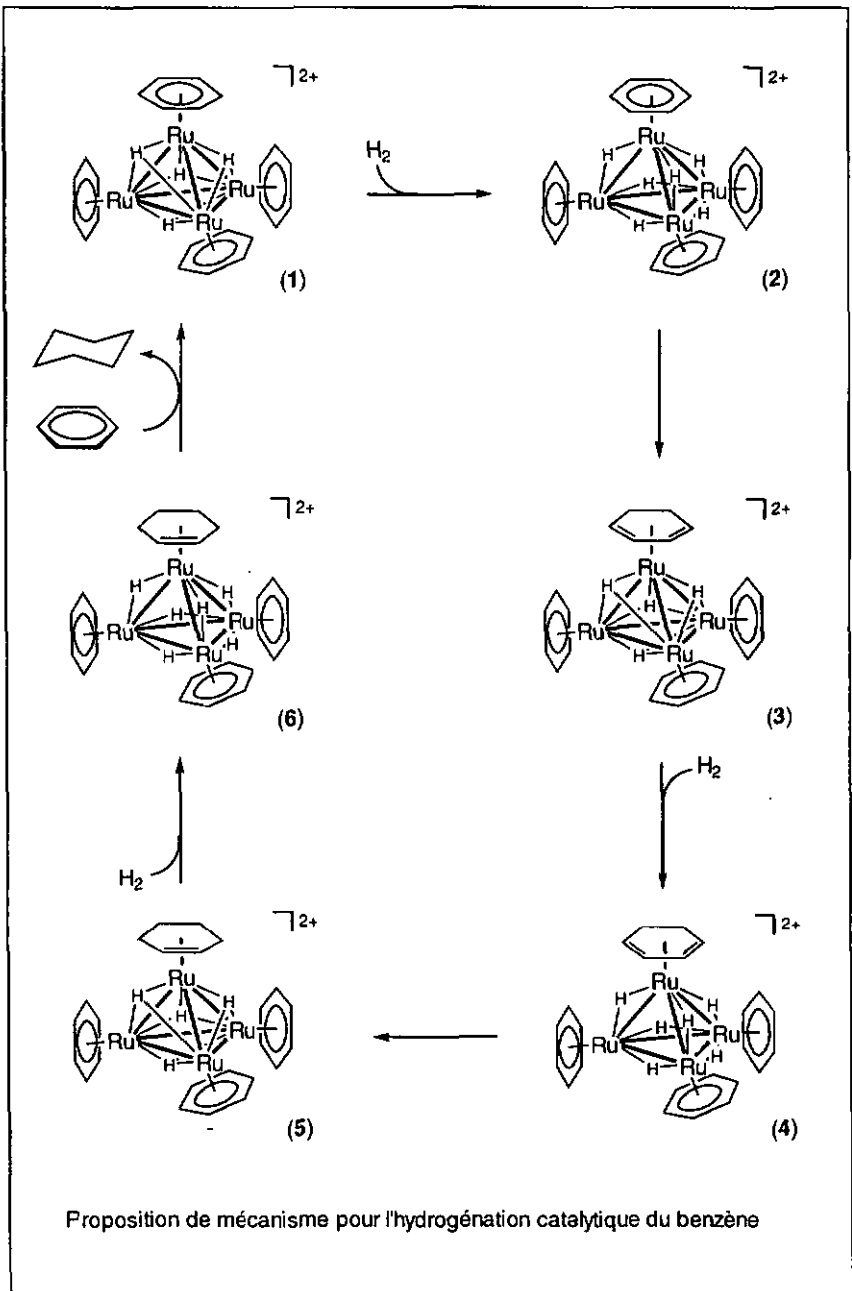
- Une étude spectroscopique (RMN ^1H) et radiocristallographique (rayons-X) du cluster $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et du cluster analogue $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4) inconnu jusqu'ici, afin de mettre en évidence la présence de ligands intacts H_2 .
- La réactivité des complexes arène-ruthénium en solution aqueuse vis-à-vis d'oxoanions tels que le molybdate et le vanadate dans l'optique d'accéder à de nouveaux édifices polyoxométalates organométalliques.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'emploi du sel aqua-soluble $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ isolé par *Meister et Süss-Fink*, comme précurseur catalytique pour l'hydrogénation des arènes en solution aqueuse. Le benzène et ses dérivés sont hydrogénés par une solution aqueuse de $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ sous pression d'hydrogène (60 bar), à 90°C pour donner les dérivés du cyclohexane correspondants. La meilleure activité catalytique a été déterminée dans le cas du benzène (940 cycles catalytiques). Le nombre de substituants alkyles et l'augmentation de la taille des groupements ramifiés (méthyle, *iso*-propyle, propyle) rendent plus difficile la réaction d'hydrogénation et entraînent une diminution de l'activité catalytique. Dans le cas de dérivés aromatiques fonctionnalisés (acétophénone, styrène), le système catalytique s'avère peu sélectif.

D'un point de vue mécanistique, durant le processus catalytique nous avons détecté par spectroscopie RMN ^1H (D_2O) la formation de l'espace tétranucléaire hexahydrure $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2). Les deux clusters tétranucléaires $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2)

participent directement dans le procédé d'hydrogénation. Sur la base de l'étude spectroscopique RMN ^1H (D_2O), nous proposons pour l'hydrogénation du benzène un cycle catalytique faisant intervenir les deux clusters tétranucléaires $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) et $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2). Le mécanisme proposé comprend une succession de transferts d'hydrogène, du squelette métallique des espèces catalytiques vers les ligands arènes coordonnés. Parallèlement, nous avons mis en évidence, toujours par spectroscopie RMN ^1H (D_2O), une réaction progressive d'échange des ligands arènes par des molécules du substrat aromatique.

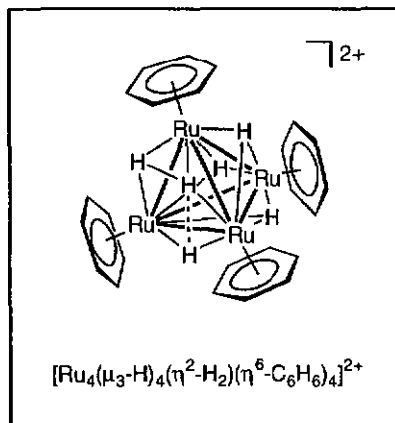




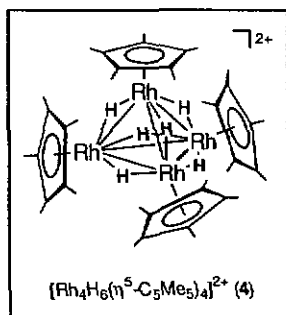
Le complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ constitue le précurseur synthétique des espèces **1** et **2**, pour cette raison nous avons également mesuré son activité catalytique pour l'hydrogénation des arènes. Il ressort de cette étude que le complexe $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$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

La deuxième partie de ce manuscrit tend à préciser la véritable nature du cluster tétranucléaire dicationique $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (**2**). Jusqu'à présent, cette espèce obtenue par hydrogénation sous des conditions poussées (60 bar d' H_2 , 55°C) du complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ était décrite comme un cluster tétranucléaire benzène-ruthénium de géométrie tétraédrique possédant six ligands hydrures (μ_2), en pont sur chaque arête du tétraèdre. L'analyse détaillée des distances interatomiques H-H [1.1(0.14) Å] de l'analyse radiocristallographique et surtout la détermination par spectroscopie RMN ^1H d'une valeur de temps de relaxation T_1 proche de 30 ms permet d'établir la présence d'un ligand dihydrogène ($\eta^2\text{-H}_2$). D'après ces données l'espèce $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ serait en réalité un cluster tétranucléaire tétrahydure doté d'un

ligand dihydrogène $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$. Jusqu'ici, un tel ligand n'avait jamais été observé sur des complexes polynucléaires.

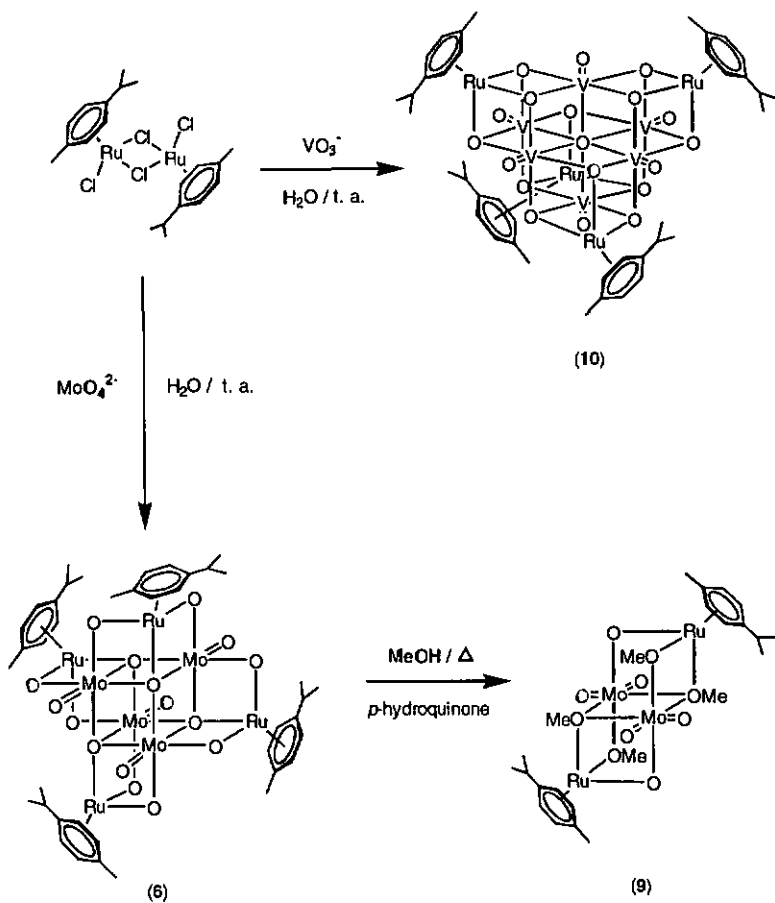


Par analogie avec le système arène-ruthénium, la réaction du dichlorure de pentaméthylcyclopentadiényl-rhodium dimère avec de l'hydrogène en solution aqueuse a été étudiée. Outre les clusters connus, $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ et $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-O})]^+$, le nouveau cluster hexahydrure $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4), isoélectronique à 2, a été identifié, mais en raison de son instabilité il n'a pas été possible de l'isoler. La véritable nature des six ligands hydrures de 4 reste également à déterminer.



La troisième partie qui constitue la partie synthétique de cette thèse s'intéresse à la synthèse d'édifices polyoxométalates organométalliques c'est-à-dire la complexation de cations organométalliques par des anions polyoxométalates. Nous avons employé le complexe dinucléaire $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ comme source de fragments organométalliques. En solution aqueuse, à température ambiante, ce complexe peut réagir avec le molybdate de sodium pour former un nouveau cluster neutre organoruthénium oxomolybdène : $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6). L'analyse radiocristallographique de ce composé a révélé que la molécule est constituée d'un squelette unique du type $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ qui peut être décrit comme un cube central Mo_4O_4 possédant quatre ramifications ORuO . En raison de la ressemblance existant entre ces ramifications et les ailes d'un moulin à vent, nous avons appelé ce composé « complexe éolienne ». L'analyse spectroscopique RMN ^{17}O et un calcul de distribution des charges ont confirmé l'existence de trois types d'atomes d'oxygène au sein de la molécule : quatre atomes d'oxygène terminaux, huit atomes d'oxygène pontant (μ_2) et quatre atomes d'oxygène quadruplement pontants (μ_4) constituant le cube central.

Le molybdate de sodium réagit également en solution aqueuse avec un mélange équimolaire de $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ et de $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ pour donner un mélange de complexes mixtes ruthénium-rhodium. Deux nouveaux oxoclusters $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (7) et $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (8) ont pu être isolés par chromatographie sur couche mince.



Réactivité en solution aqueuse des complexes arène-ruthénium vis-à-vis du molybdate et du vanadate

La réaction entre **6**, le « complexe éolienne », et le méthanol, sous des conditions de reflux, en présence de *p*-hydroquinone entraîne le clivage du squelette octamétallique en deux parties et permet d'obtenir un oxocluster tétranucléaire $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (**9**). Ce composé constitue un exemple peu courant d'oxocluster neutre mixte tétranucléaire comprenant deux fragments organométalliques (*p*-cymène)-ruthénium reliés à deux unités dioxo-molybdène par des ligands oxo et méthoxo pontants.

Toujours en solution aqueuse, à température ambiante, le complexe dinucléaire $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ réagit également avec le vanadate de sodium pour former un cluster organoruthénium oxovanadium : $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (**10**). La structure peut être décrite comme constituée d'une unité anionique hexavanadate $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et de quatre unités cationiques organométalliques $[(p\text{-cymène})\text{Ru}]^{2+}$. Les unités ruthénium sont situées alternativement sur quatre faces de l'octaèdre formé par l'unité hexavanadate. Chaque atome de ruthénium est raccordé à l'édifice inorganique par trois atomes d'oxygène en pont de type μ_3 . Cette structure n'est pas originale, elle a déjà été rencontrée dans le cas des oxoclusters $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ isolés par *Isobe*.

Ce travail de recherche qui porte sur trois domaines d'investigation, catalyse, structure et réactivité, démontre le potentiel et la richesse de la chimie des complexes arène-ruthénium. Concernant la synthèse de nouveaux composés organométalliques polyoxométalates, les résultats présentés constituent une première approche et laissent entrevoir de fructueuses perspectives.

Summary

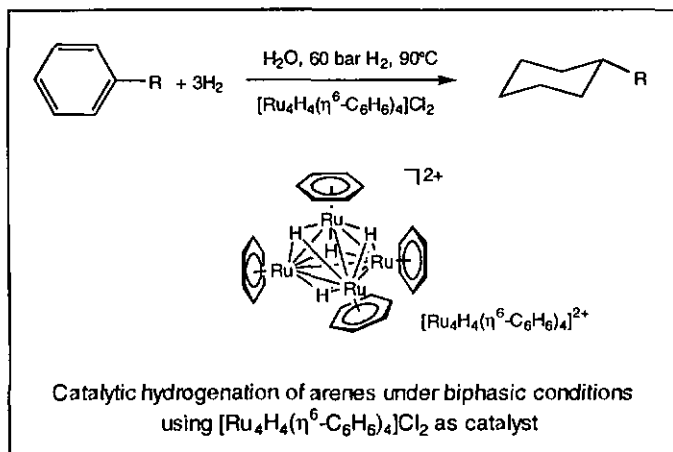
Since their discovery in 1967 by *Winkhaus* and *Singer*, dinuclear arene-ruthenium complexes $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arène})]_2$ (erroneously considered as polymers in the beginning) have been widely used in organometallic chemistry. Very often employed in synthesis and in homogeneous catalysis, arene-ruthenium complexes are easily accessible and completely air-stable. *Koelle* has shown that in water, arene-ruthenium complexes $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ undergo hydrolysis and form mononuclear complexes of the type $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}]^{(2-n)+}$ ($n = 0 - 2$). Later on *Meister* and *Süss-Fink* have studied the reactivity of these arene-ruthenium fragments towards hydrogen in aqueous solution, which led to the isolation and characterisation of the water-soluble tetranuclear hydrido-clusters $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) and $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2).

The present work continues the reactivity study of the reactivity of arene-ruthenium complexes in aqueous solution in three distinctive fields and develops particularly:

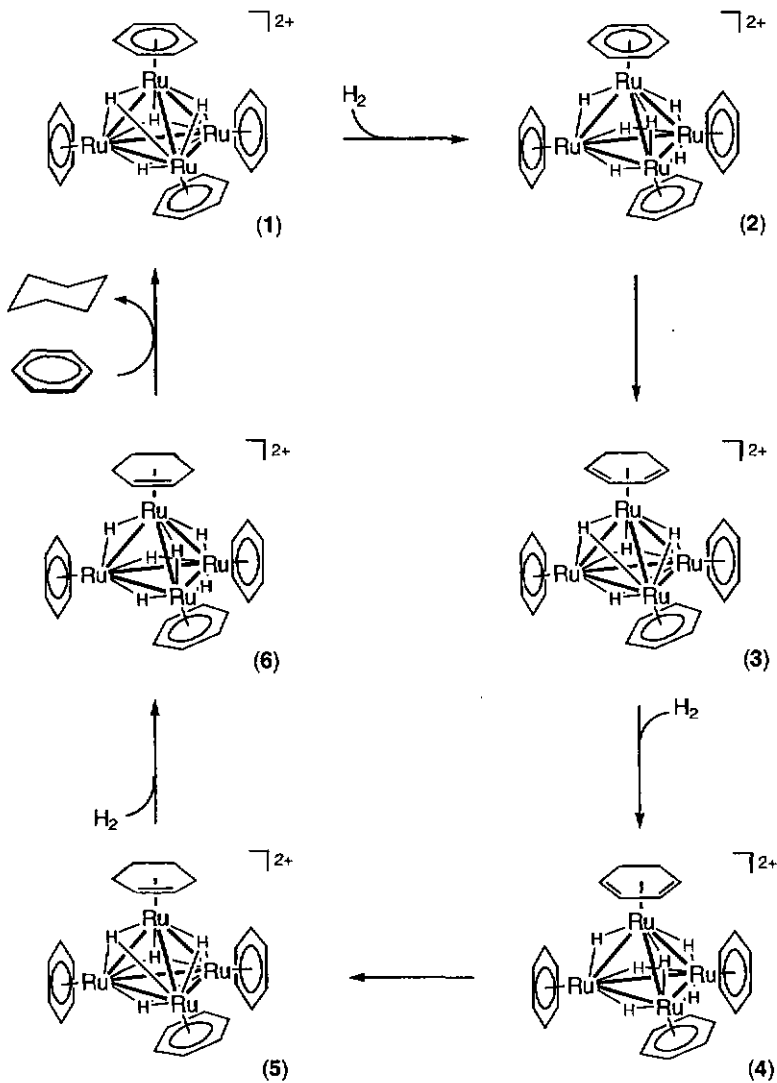
- The catalytic hydrogenation of various benzene derivatives under biphasic conditions, using the salt $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ and also the precursor complex $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ as catalyst.
- A ^1H NMR spectroscopic and X-ray crystallographic study of the cluster $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) and of its hitherto unknown rhodium analogue $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4), in order to find evidence for the presence of intact H_2 ligands.

- The reactivity of the arene-ruthenium complexes in aqueous solution with oxoanions such sodium molybdate and sodium vanadate in order to synthesize new organometallic polyoxometalate compounds.

The first part of this thesis reports on the catalytic hydrogenation of various benzene derivatives using the salt $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ in aqueous solution as the catalyst precursor. Under these biphasic conditions, the corresponding cyclohexane derivatives are obtained with catalytic turnover rates of more 100 cycles per hour. In the case of the hydrogenation of the parent benzene, the ^1H NMR analysis of the aqueous phase revealed the presence of the hexahydrido species $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) together with the tetrahydrido species $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) under hydrogen pressure.



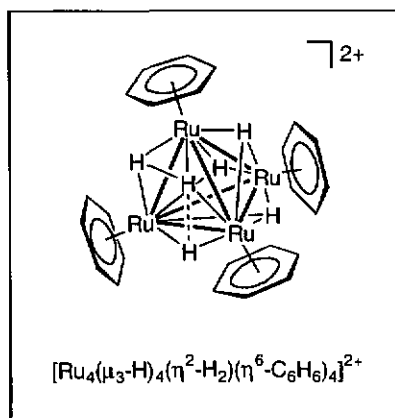
An exchange study of the reaction of the *para*-cymene analogue $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})_4]^{2+}$ with benzene showed the four arene ligands in the tetrahydrido cluster to be successively replaced by other aromatic ligands under catalytic conditions. On the bases of the ^1H NMR studies during the catalytic hydrogenation and the aromatic exchange experiments we propose the mechanism depicted on the page 120 for the catalytic hydrogenation of benzene using the cluster cation $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) as the catalyst.



Proposed mechanism for the catalytic hydrogenation of benzene

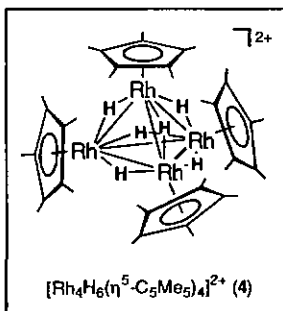
Moreover, the catalytic hydrogenation of various benzene derivatives was studied, using directly the complex $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ in aqueous solution as the catalyst precursor. Under biphasic conditions, the corresponding cyclohexane derivatives are obtained with catalytic turnover rates which vary, depending on the substrate, from 20 to 2000 cycles per h. After a catalytic run, the aqueous solution contains the two tetranuclear cations $[\text{Ru}_4\text{H}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (1) and $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2), but the activity of which is considerably lower than that of the $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ precursor. An intermediate, presumably the more active species, was detected by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy under catalytic conditions and identified as the trinuclear cluster $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$.

In the second part, light is shed on the true nature of the tetranuclear hexahydrido cluster $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2). Up to now this species was described as a benzene-ruthenium cluster with six hydride ligands (μ_2) bridging the six edges of the tetrahedron.



The observation of a short T_1 value in ^1H NMR spectroscopy (30 ms) and the determination by X-ray diffraction of a short H-H distance [1.1(0.14) Å] are diagnostic for the presence of a H_2 ligand. In fact the species $[\text{Ru}_4\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ (2) turns out to be a tetrahydrido dihydrogen cluster, $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$. Up to now an intact H_2 ligand has not been observed in metal clusters.

By analogy with the arene-ruthenium system, the reaction of the pentamethylcyclopentadienyl-rhodium dichloride dimer in aqueous solution towards hydrogen has been studied. As well as the known clusters, $[\text{Rh}_4\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ and $[\text{Rh}_3\text{H}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-O})]^+$, the new cluster $[\text{Rh}_4\text{H}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4]^{2+}$ (4), isoelectronic to 2, has been identified, but up to now owing to its instability it was not possible to isolate it and to analyse completely the true nature of the six hydrido ligands in 4.



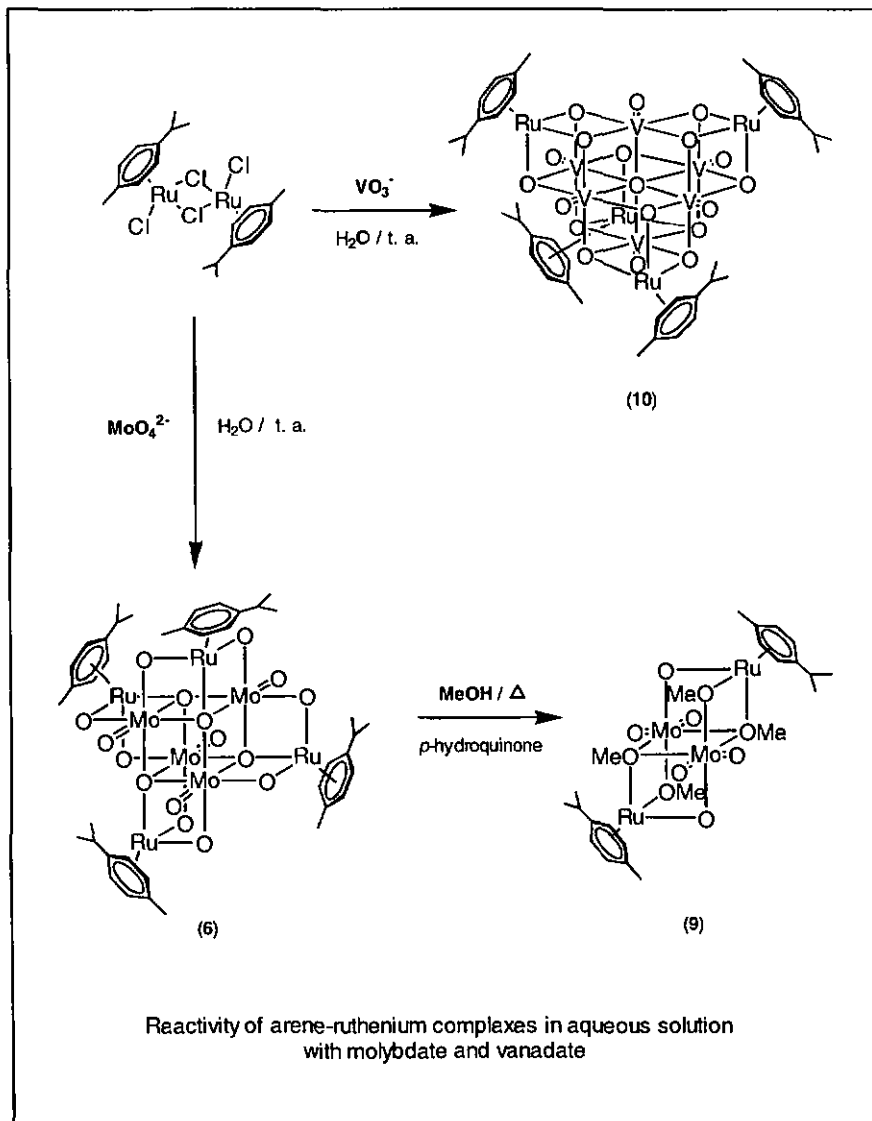
The third part, which constitutes the synthetic part of this thesis, develops the reactivity of the arene-ruthenium fragments in aqueous solution with different oxoanions. *Para*-cymene ruthenium dichloride dimer reacts in aqueous solution with sodium molybdate to give the oxocluster $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (6). A single-crystal X-ray structure

analysis of **6** revealed the molecule to contain a unique $\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ framework which can be described as a central Mo_4O_4 cube with four folded ORuO flaps resembling the sails of a windmill. ^{17}O NMR spectroscopy and partial charge calculations confirm the presence of three different types of oxygen atoms in **6**.

The mixed-metal clusters $[(\eta^6\text{-}i\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3\text{-Mo}_4\text{O}_{16}]$ (**7**) and $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (**8**) are accessible from a mixture of *para*-cymene ruthenium dichloride dimer and pentamethylcyclopentadienyl rhodium dichloride dimer with sodium molybdate in aqueous solution.

The complex $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ (**6**) reacts with refluxing methanol in the presence of *p*-hydroquinone to give, with cleavage of the octametallal skeleton into two halves, the tetranuclear oxocluster, $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (**9**). Compound **9** consists of a $\text{Mo}_2\text{Ru}_2\text{O}_2(\text{OMe})_4$ framework which can be described as two $\text{Mo}_2\text{RuO}(\text{OMe})_3$ half-cubes being fused together to give a chair-like structure.

Para-cymene ruthenium dichloride dimer reacts in aqueous solution with sodium vanadate to give the oxocluster $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (**10**). The analogous reaction of hexamethylbenzene ruthenium dichloride dimer with sodium vanadate gives $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (**11**). The structure of **10** can be considered as comprising one $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}^{8-}$ unit and four $[(p\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}]^{2+}$ groups, sitting on alternating faces of the octahedron formed by the hexavanadate unit through oxygen bridges.



The present work comprising three aspects of research, catalysis, structure and reactivity, bears witness to the potential and the richness of the chemistry of arene-ruthenium complexes. As far as the synthesis of new organometallic polyoxometalate compounds is concerned, from the results presented here fruitful perspectives are to be expected.