Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Band: 123 (2000)

Artikel: Réactivité des complexes arène-ruthénium vis-à-vis d'oxoanions : synthèse de nouveaux oxoclusters organométalliques amphiphiles

Autor: Plasseraud, Laurent / Neels, Antonia / Stoeckli-Evans, Helen

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-89543

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

RÉACTIVITÉ DES COMPLEXES ARÈNE-RUTHÉNIUM VIS-À-VIS D'OXOANIONS: SYNTHÈSE DE NOUVEAUX OXOCLUSTERS ORGANOMÉTALLIQUES AMPHIPHILES

LAURENT PLASSERAUD, ANTONIA NEELS,
HELEN STOECKLI-EVANS & GEORG SÜSS-FINK

Laboratoire de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Homogène, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Suisse.

Mots-clés: Structures cristallographiques. Oxoclusters. Complexes arène-ruthénium. Molybdène. Vanadium.

Keywords: Crystal structures. Oxo clusters. Arene-ruthénium complexes. Molybdenum. Vanadium.

Résumé

Le complexe *para*-cymène ruthénium dichlorure dimère réagit en solution aqueuse avec le molybdate de sodium ou le vanadate de sodium pour donner de nouveaux oxoclusters amphiphiles, respectivement $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (**1**) et $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**). La réaction entre le complexe **1** 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'accéder à l'oxocluster tétranucléaire $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4]$ (**2**).

Summary: *Reactivity of Arene-Ruthenium Complexes towards Oxoanions: Synthesis of New Amphiphilic Organometallic Oxo Clusters.*

Dimeric *para*-cymene ruthenium dichloride reacts in aqueous solution with sodium molybdate or sodium vanadate to give the new amphiphilic oxo clusters $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (**1**) and $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**) respectively. Complex **1** reacts with refluxing methanol in the presence of *p*-hydroquinone to give, with cleavage of the octametallic skeleton into two halfs, the tetranuclear oxo cluster, $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4]$ (**2**).

Zusammenfassung: *Reaktivität von Aromat-Ruthenium-Komplexen gegenüber Oxoanionen: Synthese von neuen amphiphilen metallorganischen Oxoclustern.*

Para-cymol-ruthenium-dichlorid dimer reagiert in wässeriger Lösung mit Natriumvanadat oder –molybdat zu den neuen amphiphilen Oxoclustern $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (**1**) bsw. $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**). Die Umsetzung von Komplex **1** in siedendem Methanol mit *p*-Hydrochinon ergibt, unter Spaltung des Octametallskeletts in zwei Hälften, den vierkernigen Oxocluster $[(\eta^6\text{-}p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4]$ (**2**).

AVANT-PROPOS

Le présent article rend compte de recherches en synthèse organométallique réalisées dans le cadre d'une thèse de doctorat (PLASSERAUD, 1999). Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Homogène de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

INTRODUCTION

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* (POPE, 1983). En fonction de leur composition, les complexes polyoxométalates sont divisés en deux classes: les *isopolyoxoanions* $[M_mO_y]^{p-}$, par exemple $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (DAY *et al.*, 1977), constitués d'un seul type de métal (Fig. 1) et les *hétéropolyoxoanions* $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$), par exemple $[(Me_2AsO_2)Mo_4O_{12}(OH)]^{2-}$ (BARKIGIA *et al.*, 1975), comprenant un ou plusieurs hétéroatomes X (fig. 2). Ces espèces trouvent des applications dans de nombreuses disciplines, notamment en catalyse, en médecine et en chimie des matériaux.

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. Ce domaine de recherche constitue un point de rencontre entre la chimie inorganique et la chimie organométallique (GOUZERH & PROUST, 1998).

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. 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.

Selon le mode d'insertion de la partie organométallique, nous pouvons distinguer deux types de polyoxométalates organométalliques. Le complexe organométallique peut être soit supporté par un polyoxoanion

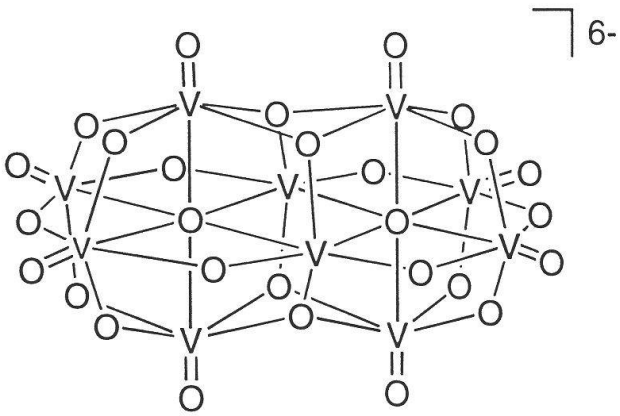


Figure 1: Isopolyoxoanion: $[V_{10}O_{28}]^{6-}$

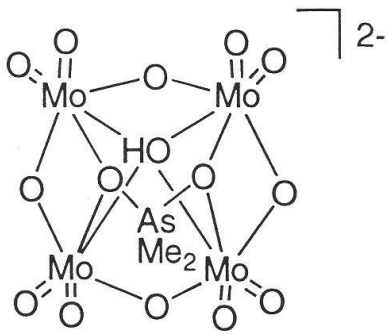


Figure 2: Hétéropolyoxoanion: $[(Me_2AsO_2)Mo_4O_{12}(OH)]^{2-}$

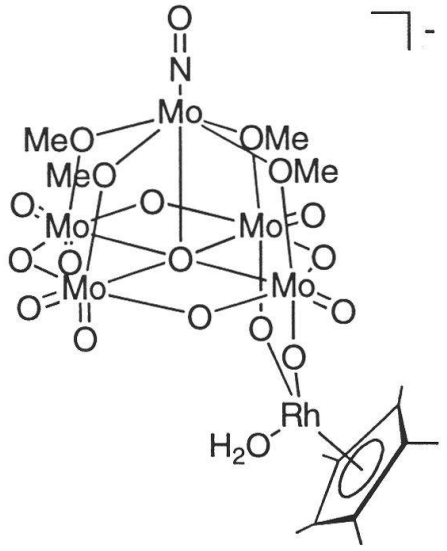


Figure 3: Complexe organométallique *supporté* par un polyoxoanion.

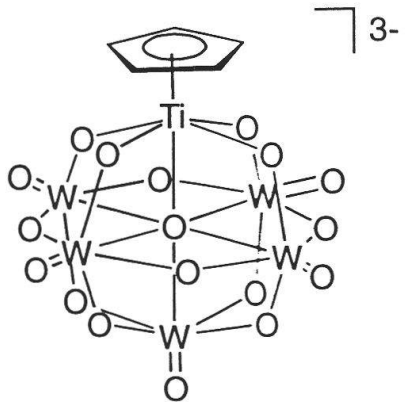


Figure 4: Complexe organométallique *incorporé* dans un polyoxoanion.

(fig. 3), par exemple $[Mo_5O_{13}(OMe)_4(NO)\{Rh(\eta^5\text{-}C_5Me_5)H_2O\}]^-$ (PROUST *et al.*, 1993) soit incorporé directement dans le squelette inorganique (fig. 4), par exemple $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(W_5O_{18})]^{3-}$ (CHE *et al.*, 1985). 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.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le but de ces recherches étaient la synthèse de nouveaux oxoclusters organométalliques. Nous avons employé comme source de fragments organométalliques les complexes arène-ruthénium et nous avons étudié leur réactivité en solution aqueuse vis-à-vis d'oxoanions tel ques le molybdate $[MoO_4]^{2-}$ et le vanadate $[VO_3]^-$. Les complexes arène-ruthénium sont facilement accessibles à partir de trichlorure de ruthénium hydraté ($RuCl_3 \cdot x\ H_2O$) et de 1,3-cyclohexadiène, sous des conditions de reflux dans l'éthanol. Ces complexes présentent la particularité d'être aqua-solubles. En effet, en solution aqueuse, le complexe dinucléaire benzène-ruthénium $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ subit une hydrolyse et donne naissance à un mélange d'espèces mononucléaires $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Ru(H_2O)_{3-n}]^{(2-n)+}$ (n = 0 - 2) en équilibre (ROBERTSON *et al.*, 1978).

Le complexe dinucléaire $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)RuCl_2]_2$ réagit dans l'eau avec le molybdate de sodium pour former un nouveau cluster organoruthénium oxomolybdène: $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (**1**) (SÜSS-FINK *et al.*, 1997). Des cristaux oranges de ce composé sont obtenus par cristallisation à température ambiante dans un mélange de dichlorométhane et de 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.

$$2\,[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)RuCl_2]_2 + 4\,Na_2MoO_4 \longrightarrow (p\text{-}Pr^iC_6H_4M_2)_4Ru_4Mo_4O_{16} + 8\,Na\,Cl$$

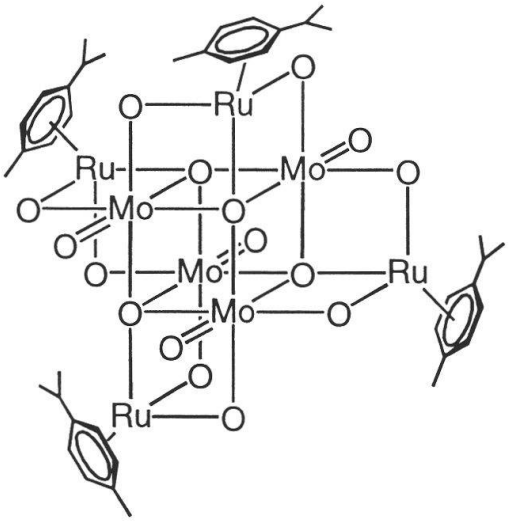
(1)

L'analyse radiocristallographique du complexe **1** a révélé que la molécule était formée d'un squelette du type $Ru_4Mo_4O_{12}$ qui peut être décrit comme un cube central Mo_4O_4 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 (fig. 5).

Par la suite nous avons étudié la réactivité du complexe **1**. La réaction entre le complexe *éolienne* $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ **(1)** 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, $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4]$ **(2)** (PLASSERAUD *et al*,. 1999). La cristallisation dans un mélange de méthanol et d'hexane a permis d'obtenir 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.

$$(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16} + 8\,MeOH + 4\,p\text{-}HOC_6H_4OH \longrightarrow 2(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4 + 4\,H_2O + 4\,p\text{-}OC_6H_4O$$

(2)



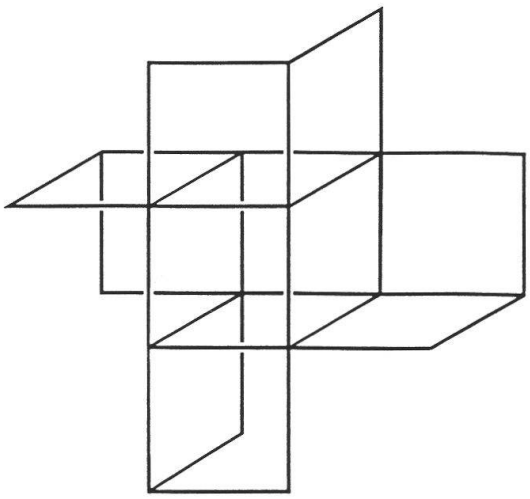


Figure 5: Représentation moléculaire de $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ **(1)**

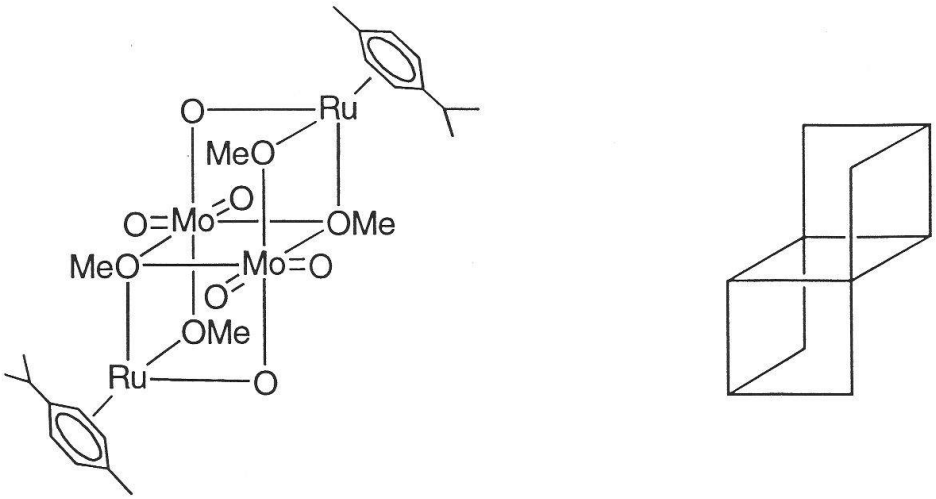


Figure 6: Représentation moléculaire de $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4]$ **(2)**

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de **2** a révélé que la molécule possède une symétrie C_i et est constituée d'un squelette de type $Mo_2Ru_2O_2(OMe)_4$ pouvant être décrit comme deux demi-cubes, $Mo_2RuO(OMe)_3$, accolés. Le plan central est constitué de deux atomes de molybdène et de deux atomes d'oxygène tandis 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 coordinés à six atomes d'oxygène et possèdent une géométrie pseudo-octaédrique (fig. 6).

Le composé **2** constitue un exemple peu courant d'oxocluster neutre mixte tétranucléaire, comprenant deux fragments organométalliques arène-ruthénium reliés par des ligands oxo et méthoxo pontants à deux unités dioxo molybdène.

Toujours en solution aqueuse, à température ambiante, le complexe dinucléaire *p*-cymène ruthénium $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)RuCl_2]_2$ réagit également avec le vanadate de sodium, $NaVO_3$, pour former un nouveau cluster organoruthénium oxovanadium: $[p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**) (SÜSS-FINK *et al.*, 1998). 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.

$$2\ [(\eta^6\text{-}p\text{-}MeC_6H_4{}^iPr)_2Ru_2Cl_4] + 6\ NaVO_3 + H_2O \longrightarrow [(\eta^6\text{-}p\text{-}MeC_6H_4{}^iPr)_4Ru_4V_6O_{19}] + 6\ NaCl + 2\ HCl$$

(3)

L'analyse radiocristallographique d'un monocristal de $[(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**) a révélé un squelette du type $Ru_4V_6O_{13}$ qui peut être décrit comme un empilement de quatre cubes dont le centre est occupé par un atome d'oxygène (μ_6). Cette structure est dérivée de l'anion hypothétique $[V_6O_{19}]^{8-}$, isostructural des anions connus $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ et $[W_6O_{19}]^{8-}$. La structure de ce composé peut être décrite comme formée d'une unité anionique hexavanadate $[W_6O_{19}]^{8-}$ et de quatre groupes cationiques organométalliques $[(p\text{-cymène})Ru]^{2+}$. Les unités ruthénium sont situées alternativement sur

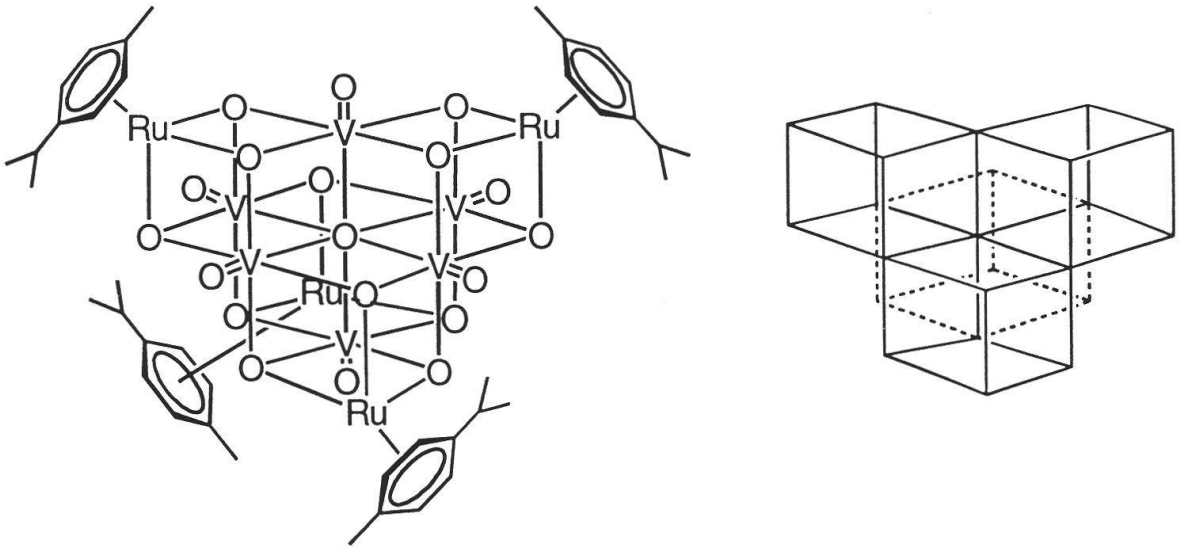


Figure 7: Représentation moléculaire de $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**)

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 (fig. 7).

CONCLUSION

Bien que présentant des structures nettement différentes, ces trois nouvelles molécules possèdent une unité géométrique commune: le cube. De ce fait, ces nouveaux complexes polyoxométalates organométalliques $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}]$ (**1**), $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4]$ (**2**) et $[(p\text{-Pr}^iC_6H_4Me)_4Ru_4V_6O_{19}]$ (**3**) peuvent être classés dans la famille des clusters de type *cubane*. Il est intéressant de noter qu'une telle organisation, basée sur l'unité cubique, est également rencontrée dans le cas de molécules biologiques (squelette Fe_4S_4 de la ferrédoxine). Les résultats présentés, résumés sur la figure 8, constituent une première approche et laissent entrevoir de fructueuses perspectives.

BIBLIOGRAPHIE

BARKIGIA, K. M., RAJKOVIC, L. M., POPE, M. T. & QUICKSALL, C. O. 1975. A New Type of Heteropoly Anion. Tetramolybdo Complexes of Dialkyl- and Diarylarsinates. *J. Am. Chem. Soc.* 97: 4146.

CHE, T. M., DAY, V. W., FRANCESCONI, L. C., FREDRICH, M. F., KLEMPERER, W. G. & SHUM, W. 1985. Synthesis and Structure of the $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(Mo_5O_{18})]^{3-}$ and $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(W_5O_{18})]^{3-}$ Anions. *Inorg. Chem.* 24 : 4055.

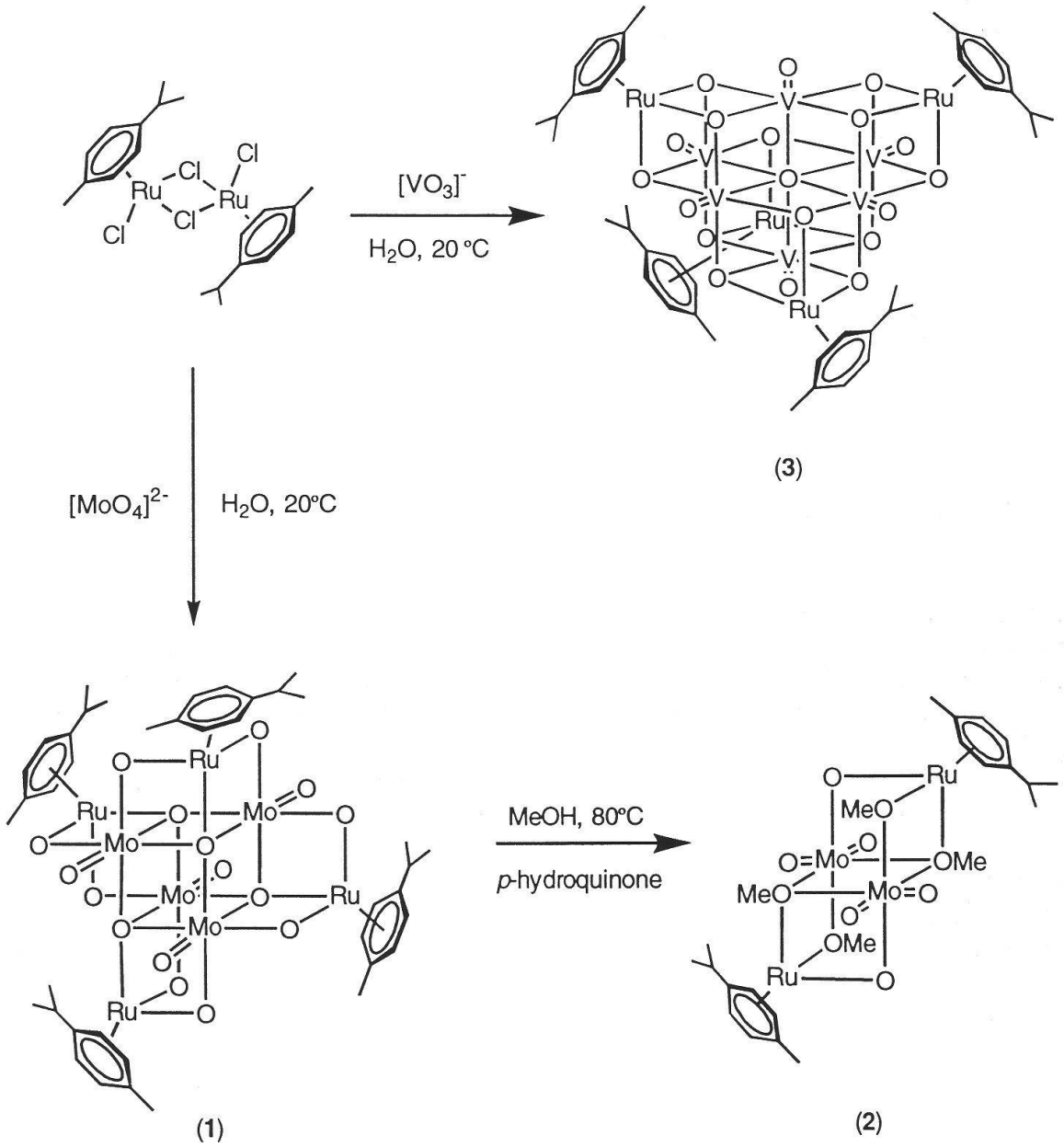


Figure 8: Réactivité en solution aqueuse des complexes arène-ruthénium vis-àvis du molybdate et du vanadate.

DAY, V. W., FREDRICH, M. F., KLEMPERER, W. G. & SHUM, W. 1977. Structural and Dynamic Stereochemistry of α-$Mo_8O_{26}^{4-}$. *J. Am. Chem. Soc.* 99 : 952.

GOUZERH, P. & PROUST, A. 1998. Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates. *Chem. Rev.* 98 : 77.

PLASSERAUD, L. 1999. Complexe multinucléaires arène-ruthénium amphiphiles: Synthèse, structure et activité catalytique. *Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.*

PLASSERAUD, L., STOECKLI-EVANS, H. & SÜSS-FINK, G. 1999. [(*p*-$Pr^iC_6H_4Me)_2Ru_2Mo_2O_6(OMe)_4$]: a New Tetranuclear Mixed-Metal Oxo Cluster Presenting a Cube-Based Chair Structure. *Inorg. Chem. Commun.* 2 : 344.

POPE, M. T. 1983. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. *Springer-Verlag. New York.*

PROUST, A. GOUZERH, P. & ROBERT, F. 1993. Organometallic Oxides: Lacunary Lindqvist-Type Polyanion-Supported Cyclopentadienylrhodium Complex Fragments. *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 : 115.

ROBERTSON, D. R., STEPHENSON, T. A. & ARTHUR, T. 1978. Cationic, Neutral and Anionic Complexes of Ruthenium(II) containing η^6-Arene Ligands. *J. Organomet. Chem.* 162 : 121.

SÜSS-FINK, G., PLASSERAUD, L., FERRAND, V. & STOECKLI-EVANS, H. 1997. [(*p*-$Pr^iC_6H_4Me)_4Ru_4Mo_4O_{16}$]: An Amphiphilic organoruthenium oxomolybdenum Cluster Presenting a Unique Framework Geometry. *Chem. Commun.* 1657.

SÜSS-FINK, G., PLASSERAUD, L., FERRAND, V., STANISLAS, S., NEELS, A., STOECKLI-EVANS, H., HENRY, M., LAURENCZY, G. & ROULET, R. 1998. Amphiphilic Organoruthenium Oxomolybdenum and Oxovanadium Clusters. *Polyhedron.* 17 : 2817.