

48. Construction de complexes tétranucléaires de ruthénium à ossature planaire par condensation de deux unités diruthénium à l'aide de ligands pontants: synthèse et structure moléculaire de $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_4]$ et de $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Cy})\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_2]$ (Cy = cyclohexyl)

par Alain Béguin, Gerd Rheinwald, Helen Stoeckli-Evans et Georg Süss-Fink*

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

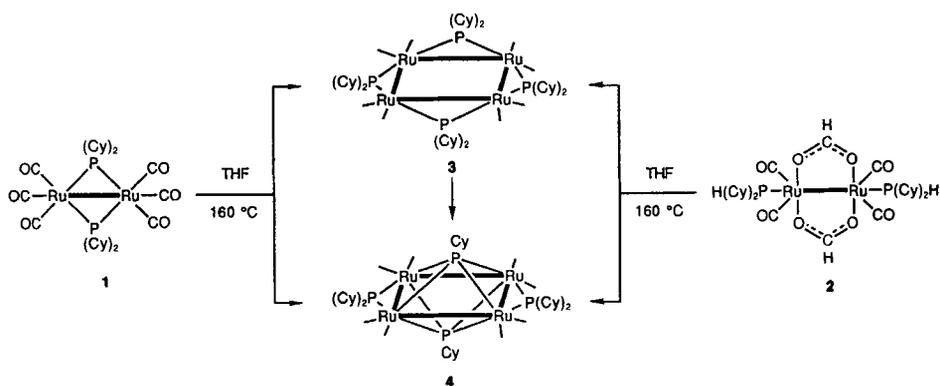
(17.XI.93)

Assembly of Tetranuclear Ruthenium Complexes with Planar Metal Core by Condensation of Two Diruthenium Units Using Bridging Ligands: Synthesis and Molecular Structure of $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_4]$ and $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Cy})\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_2]$ (Cy = Cyclohexyl)

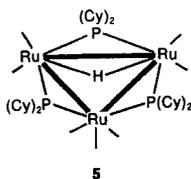
The dinuclear complexes $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{Cy})_2\}_2]$ (**1**) or $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-(HCO}_2\text{)}\}_2\{\text{P}(\text{Cy})_2\text{H}\}_2]$ (**2**) react in THF solution at 160° to give the tetranuclear complexes $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_4]$ (**3**) and $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Cy})\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_2]$ (**4**), as well as the trinuclear complex $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_2\text{-H})\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_3]$ (**5**). If the reaction is performed at 200°, the biccapped tetranuclear species **4** is obtained in a higher yield, whereas **3** and **5** are formed in trace amounts only. The phenyl derivatives $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$ (**6**) or $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-(EtCO}_2\text{)}\}_2\{\text{P}(\text{Ph})_2\text{H}\}_2]$ (**7**) react in a similar manner to give only the complex $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Ph})\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$ (**8**), analogous to **4**. The molecular structure of **3** consists of a planar framework of four Ru-atoms, each Ru–Ru bond being bridged by a μ_2 -dicyclohexylphosphino ligand. The complex **4** represents a planar rectangular Ru core, both faces being capped by μ_4 -cyclohexylphosphinidene ligands and two opposite edges being bridged by μ_2 -dicyclohexylphosphino ligands.

Introduction. – La synthèse de complexes multinucléaires se fait généralement par des voies pyrolytiques et est peu systématique. L'assemblage conceptionnel de structures supérieures à partir de structures de nucléarité inférieure est encore assez limité. Adams et collaborateurs ont démontré l'utilité de la présence de ligands auxiliaires ayant la capacité de ponter plusieurs atomes métalliques, pour de telles réactions [1–5]. Récemment nous avons publié la synthèse de clusters hexanucléaires contenant une ossature métallique en forme de bateau ou de divan, par condensation de deux unités trinuécléaires [6]. Dans le présent travail nous décrivons l'assemblage de clusters tétranucléaires à ossature planaire, à partir de deux unités dinucléaires.

Résultats et discussion. – La thermolyse à 160° des complexes dinucléaires $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{Cy})_2\}_2]$ (**1**) ou $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-(HCO}_2\text{)}\}_2\{\text{P}(\text{Cy})_2\text{H}\}_2]$ (**2**) dans le THF donne invariablement naissance aux deux complexes tétranucléaires $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_4]$ (**3**) et $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Cy})\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_2]$ (**4**; schéma). Cette réaction consiste en une condensation de deux unités Ru_2P_2 , aboutissant à la formation d'une unité Ru_4P_4 , dans chaque cas. Le produit majeur des deux réactions est cependant le cluster trinuécléaire $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_2\text{-H})\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_3]$ (**5**); l'origine de l'hydrure de **5** est peut-être due au solvant. La réaction de thermolyse des analogues phéniliques $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$ (**6**) ou $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-(EtCO}_2\text{)}\}_2\{\text{P}(\text{Ph})_2\text{H}\}_2]$ (**7**) ne produit que le cluster tétranucléaire analogue $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Ph})\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$ (**8**), dont l'analogue de fer est connu [7].

Schéma. Condensation thermique des complexes **1** et **2**

Si la thermolyse de **1** ou **2** est effectuée à 200°, le complexe coiffé **4** se forme en majorité à côté de **3** et de **5**, qui sont obtenus en quantité de traces seulement. Le complexe **3** est vraisemblablement un précurseur du complexe **4**; conformément à cette hypothèse, la thermolyse de **3** à 200° pendant 6 h donne le complexe **4** dans un rendement de 30%, à côté d'un solide brun-noir, insoluble dans tous les solvants et non caractérisé.



Les complexes cyclohexyliques **3–5**, ainsi que l'homologue phénylique **8**, peuvent être séparés par chromatographie sur couche mince préparative (CCM prép.); on les obtient sous forme de cristaux rouges (**3**), vert foncé (**4**), jaunes (**5**) et verts (**8**). Tous les composés sont peu sensibles à l'air et sont solubles dans les solvants organiques polaires ou apolaires, mis à part **3**, qui ne s'y dissout que très faiblement. Les solutions dans le CH₂Cl₂ des complexes **4** et **8**, verts à l'état solide, ont une couleur bleu-violet et rouge-bordeaux, respectivement. Ces deux complexes sont si stables qu'ils ne réagissent ni avec H₂O₂, ni avec H₂SO₄ concentré, à température ambiante. Le complexe **7**, en revanche, est photosensible et se dégrade après une exposition à la lumière du jour de quelques h seulement.

Le complexe **3** contient quatre ligands dicyclohexylphosphino et représente le premier exemple de réseau métallique tétranucléaire plan carré ponté par quatre ligands phosphino. Sur le spectre RMN-³¹P{¹H} les 4 atomes de P, magnétiquement équivalents, produisent un *s* à 151 ppm. Le spectre IR de **3** contient uniquement quatre bandes d'absorption dans la région des carbonyles, ce qui confirme la grande symétrie de ce complexe.

Les structures moléculaires des complexes **3** et **4** ont été déterminées par des analyses cristallographiques aux rayons-X. Les dessins des structures, de type SCHAKAL [8], sont représentés sur les Fig. 1 (complexe **3**) et 2 (complexe **4**). Les longueurs de liaisons et angles de torsion importants de **3** et **4** sont données dans les tab. 1 et 2; les données expérimentales des analyses cristallographiques se trouvent dans le tab. 3.

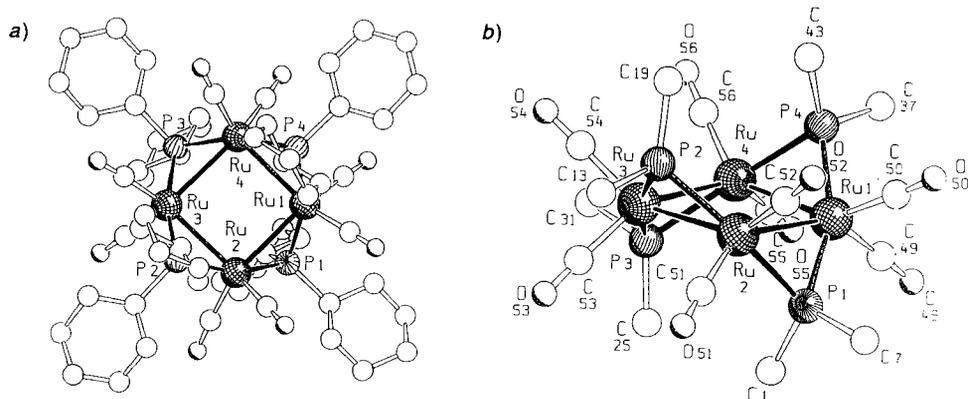


Fig. 1. Structure moléculaire de 3: a) vue du dessus. b) vue de côté (pour plus de clarté les groupes cyclohexyle ont été partiellement tronqués). Dessins SCHAKAL [8].

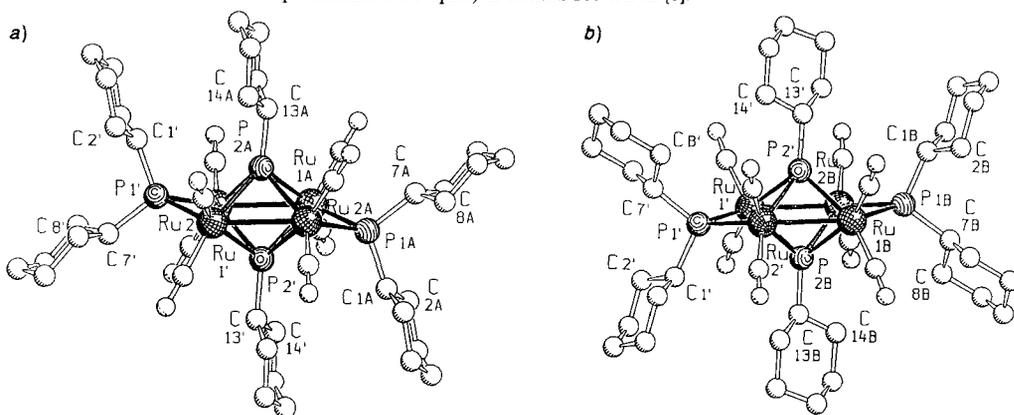


Fig. 2. Structures moléculaires des deux isomères indépendants de 4: a) Isomère A et b) Isomère B. Dessins SCHAKAL [8].

Tab. 1. Distances [Å] et angles [°] de liaisons importants de 3

Ru(1)–Ru(2)	2,995(1)	Ru(2)–P(2)	2,348(3)
Ru(1)–Ru(4)	2,938(1)	Ru(3)–Ru(4)	3,038(1)
Ru(1)–P(1)	2,314(3)	Ru(3)–P(2)	2,349(3)
Ru(1)–P(4)	2,302(3)	Ru(3)–P(3)	2,367(3)
Ru(2)–Ru(3)	2,985(1)	Ru(4)–P(3)	2,365(3)
Ru(2)–P(1)	2,364(3)	Ru(4)–P(4)	2,365(3)
Ru(4)–Ru(1)–Ru(2)	89,56(4)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(4)	87,88(4)
P(4)–Ru(1)–P(1)	160,0(1)	P(2)–Ru(3)–P(3)	165,0(1)
P(1)–Ru(1)–Ru(2)	50,93(8)	P(3)–Ru(3)–Ru(4)	50,03(8)
P(1)–Ru(1)–Ru(4)	112,70(8)	P(3)–Ru(3)–Ru(2)	118,56(9)
P(4)–Ru(1)–Ru(2)	111,73(9)	P(2)–Ru(3)–Ru(4)	115,65(9)
P(4)–Ru(1)–Ru(4)	51,95(8)	P(2)–Ru(3)–Ru(2)	50,52(8)
Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	91,12(4)	Ru(3)–Ru(4)–Ru(1)	91,19(4)
P(2)–Ru(2)–P(1)	160,8(1)	P(3)–Ru(4)–P(4)	163,9(1)
P(2)–Ru(2)–Ru(3)	50,57(8)	P(4)–Ru(4)–Ru(1)	50,03(8)
P(2)–Ru(2)–Ru(1)	120,59(9)	P(4)–Ru(4)–Ru(3)	114,96(8)
P(1)–Ru(2)–Ru(3)	110,48(8)	P(3)–Ru(4)–Ru(1)	118,45(9)
P(1)–Ru(2)–Ru(1)	49,47(8)	P(3)–Ru(4)–Ru(3)	50,10(8)

Tab. 2. Distances [Å] et angles [°] de liaisons importants des deux isomères indépendants^{a)} de 4

Isomère A			
Ru(1A)–Ru(2A)	2,7576(6)	Ru(2A)–Ru(1A)–Ru(2A')	90,20(2)
Ru(1A)–Ru(2A')	2,9085(6)	Ru(2A)–Ru(1A)–P(1A)	53,38(3)
Ru(1)–P(1A)	2,308(1)	Ru(2A)–Ru(1A)–P(2A)	55,10(3)
Ru(1A)–P(2A)	2,4338(1)	Ru(2A)–Ru(1A)–P(2A')	56,41(3)
Ru(1A)–P(2A')	2,449(1)	Ru(2A')–Ru(1A)–P(1A)	139,93(4)
P(1A)–C(1A)	1,854(6)	P(1A)–Ru(1A)–P(2A)	104,36(4)
P(2A)–C(13A)	1,854(5)	P(1A)–Ru(1A)–P(2A')	89,47(5)
Isomère B			
Ru(1B)–Ru(2B)	2,7660(6)	Ru(2B)–Ru(1B)–Ru(2B')	90,15(2)
Ru(1B)–Ru(2B')	2,8955(7)	Ru(2B)–Ru(1B)–P(1B)	53,52(3)
Ru(1B)–P(1B)	2,308(1)	Ru(2B)–Ru(1B)–P(2B)	55,38(3)
Ru(1B)–P(2B)	2,431(2)	Ru(2B)–Ru(1B)–P(2B')	55,79(3)
Ru(1B)–P(2B')	2,449(1)	Ru(2B')–Ru(1B)–P(1B)	143,09(4)
P(1B)–C(1B)	1,843(5)	P(1B)–Ru(1B)–P(2B)	100,86(5)
P(2B)–C(13B)	1,8638(6)	P(1B)–Ru(1B)–P(2B')	94,98(5)

^{a)} A' et B' représentent les équivalents de symétrie de A et B, respectivement.

Tab. 3. Données expérimentales des analyses cristallographiques de 3 et 4

	3	4
Formule brute	C ₅₆ H ₈₈ O ₈ P ₄ Ru ₄	C ₄₄ H ₆₆ O ₈ P ₄ Ru ₄
<i>M</i>	1417,4	1251,2
Dimensions du cristal/mm	0,49 × 0,23 × 0,11	0,46 × 0,30 × 0,19
Couleur et forme du cristal	bloc rouge	bloc noir
Système cristallin	triclinique	triclinique
<i>a</i> /Å	13,348(2)	11,410(1)
<i>b</i> /Å	15,010(2)	11,724(1)
<i>c</i> /Å	16,935(2)	19,470(3)
α /°	90,00(1)	101,58(1)
β /°	80,80(1)	95,90(1)
γ /°	79,05(2)	94,53(1)
<i>V</i> /Å ³	3286,7(8)	2524,7(5)
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1,432	1,646
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	1,04	1,32
<i>F</i> (000)	1448	1250
Mode de balayage	ω/θ	$\omega/2\theta$
Nombre de réflexions indépendantes	11907	8856
Nombre de réfl. utilisées avec [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	11879	7055
<i>RF</i> ^{a)} (ωR^2) ^{b)}	0,081 (0,252)	
<i>RF</i> ^{a)} (<i>Rw</i>) ^{c)}		0,035 (0,058)
Densité électronique résiduelle (maximum/minimum)/e Å ⁻³	4,46 ^{d)} , -0,54	1,13, -0,64

^{a)} $RF = \Sigma (|F_0 - F_c|) / \Sigma |F_0|$.

^{b)} $\omega R^2 = (\Sigma [\omega R (F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [\omega F_0^4])^{1/2}$; $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (0,1494 P)^2 + 31,18 P$; $P = [\max(F_0^2, 0)] + 2(F_c^2)/3$.

^{c)} $Rw = \Sigma [\omega (F_0 - F_c)^2] / \Sigma (\omega F_0^2)^{1/2}$; $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0) + k(F_0^2)$.

^{d)} Densité électronique résiduelle élevée, due à la présence de solvant peu identifiable et localisable.

Le squelette métallique du complexe 3 est électroniquement insaturé et consiste en un arrangement planaire presque carré de quatre atomes de Ru (angle de valence Ru(1)–Ru(2)–Ru(3) = 91,12(4)°), dont les arêtes sont pontées par quatre ligands μ_2 -dicyclohexylphosphino (fig. 1). Toutes les distances Ru–Ru sont remarquablement longues

(Ru(1)–Ru(2) = 2,995(1) Å, Ru(2)–Ru(3) = 2,985(1) Å, Ru(3)–Ru(4) = 3,038(1) Å, Ru(4)–Ru(1) = 2,938(1) Å. La distance moyenne de 2,989 Å est plus courte d'environ 0,06 Å que celle d'un autre cluster tétranucléaire saturé, $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}\{\mu_2\text{-P}(\text{Ph})_2\}_4]$ (3,050 Å [9]), et plus longue de 0,175 Å que celle de $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$ (2,814(1) Å [10]). Par rapport au plan Ru_4 , deux arêtes opposées du carré sont pontées au-dessus du plan et les deux autres au-dessous. L'angle moyen formé par les ponts phosphino, par rapport au plan Ru_4 , est de 50,83°. Une comparaison de cette valeur avec l'arrangement presque parfaitement planaire de $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}\{\mu_2\text{-P}(\text{Ph})_2\}_4]$ montre que les groupes cyclohexyle ont un encombrement stérique très différent des groupes phényle.

Le complexe **4**, ainsi que son analogue phénylique **8**, contient deux ligands organylphosphinidène coiffant les faces du réseau rectangulaire plan et deux ligands diorganylphosphino pontant deux arêtes opposées de celui-ci. L'allure des spectres IR dans la région des carbonyles est caractéristique dans chaque cas d'une unité Ru_2 'chevalet' légèrement perturbée. L'analyse RMN- $^{31}\text{P}(\text{H})$ de **4** donne un *t* à 322 et un *m* centré à 231 ppm et celui de **8** un *t* à 299 et un *m* centré à 251 ppm. Les *t* correspondent aux coiffes μ_4 -phosphinidène; leur multiplicité indique que les deux ligands μ_4 -phosphinidène de chaque complexe analogue sont parfaitement équivalents et couplent avec les ponts μ_2 -phosphino. La présence de signaux *m*, correspondant aux ligands μ_2 -phosphino, est probablement due au fait que les atomes de P correspondants ne sont pas tout-à-fait équivalents entre eux. Il est possible que les ligands μ_2 -PR₂ s'animent d'un mouvement de battement, comme le propose Haines et collaborateurs pour $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Bu})_2\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Bu})\text{H}\}_2]$ [11]; une explication alternative serait la présence des deux isomères observés à l'état solide (voir ci-dessous) aussi en solution.

L'analyse cristallographique de **4** (monocristaux obtenus à température ambiante) révèle la présence de deux structures isomères indépendantes dans la maille cristalline (isomères A et B, *fig. 2*). Pour chaque isomère la structure moléculaire représente un squelette Ru_4 quasiment rectangulaire (angles de valence Ru(2)–Ru(1)–Ru(2') = 90,20(2) (isomère A) et 90,15(2)° (isomère B), dont deux arêtes opposées sont pontées par des ligands $\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2$ et dont les deux faces sont coiffées par des ligands $\mu_4\text{-P}(\text{Cy})$. La présence d'un centre d'inversion dans les deux quadrilatères confère à chaque isomère le groupe de symétrie cristallographique C_i . Chaque atome a un équivalent symétrique. Tandis que les longueurs des arêtes portant les ligands pontants (Ru(1)–Ru(2) = 2,758(1) (isomère A) et 2,766(1) Å (isomère B)) sont comparables à la distance de 2,814(1) Å, trouvée dans $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$ [10], les autres arêtes sont plus longues d'environ 0,1 Å (2,909(1) (isomère A) et 2,896(1) Å (isomère B)). Dans l'isomère A la conformation des six atomes $\mu_2\text{-P-Ru}_4\text{-}\mu_2\text{-P}$ peut être comparée à une forme chaise aplatie du cyclohexane (Ru(2A')–Ru(1A)–P(1A) = 139,93(4)°; distance P(1A)–plan Ru_4 : –0,573 Å). Au sein de l'isomère B, en revanche, cette structure hexanucléaire est beaucoup plus plate (Ru(2B')–Ru(1B)–P(1B) = 143,09(4)°; distance P(1B)–plan Ru_4 : 0,227(1) Å). Les positions relatives des groupes cyclohexyles par rapport aux squelettes Ru_4 diffèrent considérablement d'un isomère à l'autre. Ces différences majeures entre les deux structures peuvent être quantifiées par la comparaison des angles de torsion Ru(1)–P(2)–C(13)–C(14) (–154,1(4) (isomère A) et –54,8(5)° (isomère B)) et des angles de torsion Ru(1)–P(1)–C(7)–C(8) (–72,7(3) (isomère A) et –43,8(6)° (isomère B)).

Le complexe trinuécléaire $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_2\text{-H})\{\mu_2\text{-P}(\text{Cy})_2\}_3]$ (**5**) a entièrement été caractérisé sur la base de ses spectres RMN- ^1H , RMN- $^{31}\text{P}(\text{H})$ et IR, ainsi que de son analyse

élémentaire. Il est analogue au dérivé phénylique connu [12]. Le spectre RMN-¹H dans la région des hydrures montre un *dt* en recouvrement partiel, autour de -18 ppm. Un découplage ³¹P 'bande large' transforme ce signal en un *s*, ce qui permet de l'attribuer à un hydrure couplant avec 3 atomes de P: 2 équivalents et 1 non-équivalent. Curieusement, les spectres RMN-³¹P{¹H} et -³¹P de **5** sont des *s*, à température ambiante et à -50°. Une explication probable de ce phénomène pourrait être que les couplages ¹H, ³¹P observés sur le spectre RMN-¹H ne sont pas visibles sur l'échelle de temps des spectres ³¹P{¹H}. Les complexes analogues à **5** déjà mentionnés dans la littérature, [Ru₃(CO)₇(μ₂-H){μ₂-P(Ph)₂}] [12] et [Os₃(CO)₇(μ₂-H){μ₂-P(Cy)₂}] [13], ont des spectres RMN différents: dans le complexe phénylique de Ru, l'hydrure pontant se manifeste par un *dt*, tandis que l'on observe deux signaux ³¹P{¹H} (*d* et *t*, système de spins *AB*₂), ce qui est en accord avec une structure rigide. Par contre, dans le complexe cyclohexylique d'Os, l'hydrure donne un *q* (¹H) et les 3 ponts phosphino donnent un *s* (³¹P{¹H}), ce qui a été interprété par une fluxionnalité du pont hydrure. Les données RMN de **5** reflètent une situation intermédiaire: la fluxionnalité du pont μ₂-H sur les trois arêtes Ru-Ru est visible sur le spectre RMN-³¹P{¹H}, mais ne l'est pas sur le spectre RMN-¹H; le couplage ³¹P, ¹H est visible sur le spectre RMN-¹H, mais ne l'est pas sur le spectre RMN-³¹P.

Partie expérimentale

1. *Généralités*. Les complexes suivants ont été préparés selon des modes opératoires issus de la littérature: [Ru(CO)₂(μ-HCO₂)_n] [14], [Ru₂(CO)₄{μ-(EtCO₂)₂}{P(Ph)₂H₂}] (7) [15] et [Ru₂(CO)₆(μ-PR₂)₂] (R = Cy, **1** [16]; R = Ph, **6** [15]). La phosphine P(Cy)₂H provient de la Maison *Strem Chemicals Co.* et a été utilisée sans purification préalable. La synthèse de [Ru₂(CO)₄{μ-(HCO₂)₂}{P(Cy)₂H₂}] (**2**) a été effectuée dans un tube de *Schlenk*, dans une atmosphère d'N₂ purifié. Les réactions de thermolyse se sont déroulées sous N₂ dans des autoclaves en acier inoxydable. Les solvants ont été distillés sur des agents dessiccants, désoxygénés avant utilisation et conservés sous N₂. CCM prép.: plaques en verre de 20 × 20 cm, recouvertes d'une fine couche de gel de silice (*Macherey-Nagel G/UV₂₅₄*). Spectres FT-IR: spectromètre *Perkin-Elmer 1720* × . Spectres RMN: spectromètres *Varian Gemini-200 BB* et *Bruker AMX-400*; δ en ppm, *J* en Hz; à 293 K. Spectres RMN-³¹P{¹H}: références par rapport à un standard externe de H₃PO₄ 85%. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Mikroelementaranalytisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, à Zurich.

2. *Bis(μ-formato)bis{dicarbonyl[di(cyclohexyl)phosphine]ruthénium(I)}(Ru-Ru)* ([Ru₂(CO)₄{μ-(HCO₂)₂}{P(Cy)₂H₂}]₂; **2**). Par analogie à **7** [15]. Une suspension orange de [Ru(CO)₂(μ-HCO₂)_n] (505 mg, 2,5 mmol) et de P(Cy)₂H (496 mg, 0,5 ml, 2,5 mmol) dans le THF (50 ml) est agitée pendant 2 h à temp. amb. La soln. limpide résultante, jaune, est évaporée à sec. Le résidu microcristallin est lavé avec du pentane (3 × 10 ml), puis séché une nuit sous vide poussé: 833 mg (83%) de **2**. Cristaux jaune vif. IR (KBr): 2307*w* (PH), 2023*vs*, 1969*s*, 1943*vs* (br.), 1896*m* (sh, CO), 1593*vs* (OCO). RMN-¹H (400, 14 MHz, CDCl₃): 8,19 (*s*, 2 μ-HCO₂); 4,08 (*dt*, *J*(PH) = 310,7, ³*J*(HH) = 4,1, 2 PH); 2,31-1,21 (*m*, 44 H, C₆H₁₁). RMN-³¹P{¹H} (161,97 MHz, CDCl₃): 13,10 (*s*). Anal. calc. pour C₃₀H₄₈O₈P₂Ru₂ (800,80): C 45,00, H 6,04; tr.: C 45,21, H 6,15.

3. *Thermolyse de 1 à 160°: Octacarbonyltétrakis[μ₂-di(cyclohexyl)phosphino]-quadro-tétraruthénium(I) (4 Ru-Ru)* ([Ru₄(CO)₈{μ₂-P(Cy)₂}]₄; **3**), *Octacarbonylbis[μ₄-cyclohexylphosphinidène]bis[μ₂-di(cyclohexyl)phosphino]-quadro-tétraruthénium(I) (4 Ru-Ru)* ([Ru₄(CO)₈{μ₄-P(Cy)₂}{μ₂-P(Cy)₂}]₂; **4**) et *Heptacarbonyltris[μ₂-di(cyclohexyl)phosphino](μ₂-hydruro)-triangulo-triruthénium(I) (3 Ru-Ru)* ([Ru₃(CO)₇(μ₂-H){μ₂-P(Cy)₂}]₃; **5**). Dans un autoclave une soln. de **1** (250 mg, 0,33 mmol) dans le THF (10 ml) est mise sous N₂ à pression amb. et agitée 14 h à 160°. Après refroidissement la soln. brun foncé est conservée une nuit à temp. amb. sous N₂. Le complexe **3** cristallise (cristaux rouge-orange; 46 mg, 10%). La soln. surnageante est évaporée et le résidu, dissout dans 5 ml de CH₂Cl₂, soumis à la CCM prép. (silicagel, CH₂Cl₂/hexane 1:15): 11 bandes (dans l'ordre d'éluion), jaune, rouge-orange, beige, rouge, brun-noir, bleu, brun, vert, brun, vert, brun-rouge. A l'exception des bandes *l* (jaune) et *6* (bleue), toutes se trouvent en quantité de traces et n'ont pas été extraites. Les bandes *l* et *6* sont extraites avec le CH₂Cl₂ et les résidus microcristallins séchés une nuit sous vide poussé: **5** (cristaux jaunes; 119 mg, 33%) et **4** (cristaux vert foncé; 59 mg, 14%), resp. Des monocristaux rouges de **3** sont obtenus par recristallisation dans une

soln. concentrée dans le CH_2Cl_2 , pendant une nuit à $+4^\circ$. Des monocristaux noirs (blocs rectangulaires) de **4** sont obtenus en 1 h par évaporation d'une soln. concentrée dans le pentane, à temp. amb.

3: IR (THF): 2015vs, 1967m, 1959w (sh), 1928vw (CO). RMN- ^1H (199,98 MHz, CDCl_3): 2,28–0,89 (m). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (80,96 MHz, CDCl_3): 151,1 (s). Anal. calc. pour $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{P}_4\text{Ru}_4$ (1417,50): C 43,89, H 5,84; tr.: C 43,92, H 5,97.

4: IR (pentane): 2055vw (sh), 2019w, 2003vs, 1984m, 1972w, 1961s, 1938vw (sh, CO). RMN- ^1H (400, 14 MHz, CDCl_3): 2,32–0,26 (m). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161,97 MHz, CDCl_3): 322,1 (t, $^2J(\text{P,P}) = 15,3$, 2 $\mu_4\text{-P}$); 231,1–230,8 (m, 2 $\mu_2\text{-P}$). Anal. calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{O}_8\text{P}_4\text{Ru}_4$ (1251,19): C 42,24, H 5,32; tr.: C 42,50, H 5,40.

5: IR (pentane): 2018vs, 2001vw (sh), 1971m, 1962w, 1932vw (CO). RMN- ^1H (199,98 MHz, CDCl_3): 2,43–1,26 (m, 66H, C_6H_5); –18,22 (dt, $^2J(\text{P,H}) = 20,6$, $^2J(\text{P,H}) = 10,4$, 1 Ru–H–Ru). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161,97 MHz, CDCl_3): 150,4 (s). Anal. calc. pour $\text{C}_{43}\text{H}_{67}\text{O}_7\text{P}_3\text{Ru}_3$ (1092,14): C 47,29, H 6,18; tr.: C 47,68, H 6,55.

4. Thermolyse de **2** à 160° . Par analogie à l'expér. **3**, à partir de **2** (120 mg, 0,15 mmol), **3** (27 mg, 13%), **4** (23 mg, 12%) et **5** (58 mg, 35%) sont obtenus.

5. Thermolyse de **6** à 160° : Octacarbonylbis(μ_2 -diphénylphosphino)bis(μ_4 -phénylphosphinidène)-'quadro'-tétraruthénium(**1**) (**4** Ru–Ru) ($[\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2\{\mu_2\text{-P}(\text{Ph})_2\}_2]$; **8**). Dans un autoclave une soln. de **6** (250 mg, 0,34 mmol) dans le THF (10 ml) est mise sous N_2 à pression amb. et agitée 14 h à 160° . Après refroidissement la soln. brun foncé est évaporée et le résidu, dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , soumis à la CCM prép. (silicagel, CH_2Cl_2 /hexane 1:4): 6 bandes (dans l'ordre d'éluion), incolore, orange, jaune, rouge-bordeaux, brun, brun-vert. A l'exception des bandes **1** (incolore) et **4** (rouge-bordeaux), toutes se trouvent en quantité de traces et n'ont pas été extraites. Les bandes **1** et **4** sont extraites avec le CH_2Cl_2 et les résidus microcristallins séchés une nuit sous vide poussé: **6** (44 mg, 17%) et **8** (cristaux verts: 59 mg, 14%). **8**: IR(THF): 2032w, 2011vs, 1996m, 1970m (CO). RMN- ^1H (400, 14 MHz, CDCl_3): 7,08–6,34 (m). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161,97 MHz, CDCl_3): 298,8 (t, $^2J(\text{P,P}) = 23,8$, 2 $\mu_4\text{-P}$); 251,0–250,8 (m, 2 $\mu_2\text{-P}$). Anal. calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{P}_4\text{Ru}_4$ (1214,90): C 43,50, H 2,49; tr.: C 43,63, H 2,69.

6. Thermolyse de **7** à 160° . Par analogie à l'expér. **5**, à partir de **7** (250 mg, 0,30 mmol), **8** (63 mg, 17%) est obtenu.

7. Thermolyse de **1** à 200° . Par analogie à l'expér. **3**, mais à 200° , à partir de **1** (250 mg, 0,33 mmol). Le mélange réactionnel est bleu-violet. CCM prép.: 3 bandes (dans l'ordre d'éluion), jaune, rouge-orange, bleu. Les bandes jaune et rouge-orange, en quantité de traces, correspondent à **5** et à **3**, respectivement (identifiées par IR). La bande bleue donne **4** (135 mg, 33%).

8. Thermolyse de **2** à 200° . Par analogie à l'expér. **3**, mais à 200° , à partir de **2** (120 mg, 0,15 mmol). Le mélange réactionnel est bleu-violet. CCM prép.: 3 bandes (dans l'ordre d'éluion), jaune, rouge-orange, bleu. Les bandes jaune et rouge-orange, en quantité de traces, correspondent à **5** et à **3**, respectivement (identifiées par IR). La bande bleue donne **4** (68 mg, 36%).

9. Thermolyse de **3** à 200° . Dans un autoclave une soln. de **3** (50 mg, 0,035 mmol) dans le THF (10 ml) est mise sous N_2 à pression ambiante et agitée 6 h à 200° . Après refroidissement une suspension brun-noir dans une soln. bleu-violet est obtenue. Le mélange est évaporé à sec et le résidu dissout dans 5 ml de CH_2Cl_2 , filtré, puis soumis à la CCM prép. (silicagel, CH_2Cl_2 /hexane 1:15). La bande bleue unique donne **4** (13 mg, 30%).

10. Analyses cristallographiques aux rayons-X. Les données pour les analyses ont été recueillies sur un diffractomètre à 4 cercles Stoe-Siemens AED2 à 293 K, avec monochromateur au graphite et rayonnement MoK_α , $\lambda = 0,71073$ Å; groupes spatiaux *P*-1 pour les deux structures, $Z = 2$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$. La structure de **3** a été résolue avec le programme SHELXL-93 [17] et celle de **4** avec le programme NRCVAX [18]. Données expér.: v. tab. **3**. Les paramètres atomiques et les tables complètes des distances de liaisons ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Angleterre.

Nous remercions le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour son soutien financier et le Johnson Matthey Technology Centre pour un échantillon de chlorure de ruthénium(III)-hydrate.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. D. Adams, Z. Dawoodi, D. F. Foust, *Organometallics* **1982**, *1*, 411.
- [2] R. D. Adams, Z. Dawoodi, D. F. Foust, B. E. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 831.
- [3] R. D. Adams, D. F. Foust, B. E. Segmüller, *Organometallics* **1983**, *2*, 308.
- [4] R. D. Adams, D. F. Foust, *Organometallics* **1983**, *2*, 323.
- [5] R. D. Adams, I. T. Horvath, Li-Wu Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1533.

- [6] U. Bodensieck, L. Hoferkamp, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 127.
- [7] U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. Kristallogr.* **1991**, 194, 140.
- [8] E. Keller, 'SCHAKAL 92/V256, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models', University of Freiburg, Germany, 1992.
- [9] G. Hogarth, J. A. Phillips, F. Van Gastel, N.J. Taylor, T.B. Marder, A.J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1570.
- [10] L.M. Bullock, J.S. Field, R.J. Haines, E. Minshall, M.H. Moore, F. Mulla, D.N. Smit, L.M. Steer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 429.
- [11] J.S. Field, R.J. Haines, D.N. Smit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1315.
- [12] R.P. Rosen, G.L. Geoffroy, C. Bueno, M.R. Churchill, R.B. Ortega, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 89.
- [13] A.M. Arif, T.A. Bright, D.E. Heaton, R.A. Jones, C.M. Nunn, *Polyhedron* **1990**, 9, 1573.
- [14] G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2761.
- [15] A. Béguin, H.-C. Böttcher, G. Süss-Fink, B. Walther, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2133.
- [16] A. Béguin, H.-C. Böttcher, M. C. Dai, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, B. Walther, *Chimia* **1993**, 47, 192.
- [17] G.M. Sheldrick, 'SHELXL-93', *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, sous presse.
- [18] E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F.L. Lee, P.S. White, 'NRCVAX', *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 384.