

# Activation d'hydrogène par des complexes arène–ruthénium en solution aqueuse

## III <sup>☆</sup>. Synthèse de complexes hydrures hétérométalliques ruthénium–rhodium

Götz Meister, Gerd Rheinwald, Helen Stoeckli-Evans, Georg Süss-Fink <sup>\*</sup>

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

Reçu le 28 novembre 1994; révisé le 27 janvier 1995

### Abstract

The low pressure hydrogenation of the hydrolysis mixture of  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  in water leads, after removal of chloride by silver carboxylates, to the formation of dinuclear hydrido complexes of the type  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ . Analogously, the treatment of a mixture of  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  and  $(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$  with silver carboxylates and subsequent hydrogenation affords the mixed-metal monohydrido complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CR})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ , containing two metal atoms in a chiral environment. The use of  $\alpha$ -hydroxycarboxylates for this reaction causes the formation of the dihydrido complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{R})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ . The X-ray structure analyses of  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CMe})][\text{ClO}_4]$  and  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)][\text{ClO}_4]$  are reported.

**Keywords:** Ruthenium; Rhodium; Hydrogen activation

### 1. Introduction

La chimie des complexes organométalliques hydro-solubles représente un nouveau domaine de recherche qui jouit d'un intérêt croissant [2–4]. Pour la conception de telles molécules, les unités semi-sandwich  $(\eta^6\text{-arène})\text{ruthénium(II)}$  sont des fragments convenables, non seulement par leur stabilité prononcée envers l'hydrolyse, mais aussi par leur accessibilité facile. Dans notre publication précédente [1], nous avons montré que les complexes  $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$  ( $x = 0\text{--}2$ ), obtenus par dissolution de  $(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  dans l'eau, réagissent avec l'hydrogène moléculaire pour donner naissance à des clusters cationiques trinucéaires et tétranucéaires.

Dans l'article présent, nous décrivons l'activation de l'hydrogène moléculaire en solution aqueuse par les mêmes complexes, mais en présence de carboxylates,

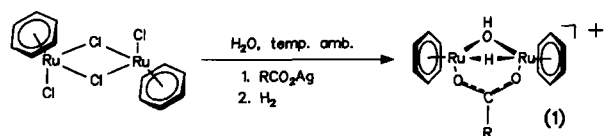
conduisant à la formation de complexes hydrures binucléaires. En outre, la stratégie de synthèse a été élargie dans le but de synthétiser des complexes hydrures hétérométalliques contenant les unités isoélectroniques  $(\eta^6\text{-arène})\text{Ru(II)}$  et  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh(III)}$ . Une partie de ce travail a déjà fait l'objet d'une communication [5].

### 2. Résultats et discussion

L'hydrogénation (1.5 atm) du mélange hydrolytique de  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  conduit, après précipitation complète des ions chlorures par un carboxylate d'argent (ou un mélange de sulfate d'argent et du carboxylate de sodium correspondant), à la formation de complexes hydrures binucléaires du type  $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CR})]^+$  (**1a–1e**) (Schéma 1). Les carboxylates utilisables sont restreints par leur solubilité nécessaire dans l'eau, le benzoate d'argent donnant un rendement nettement meilleur que les carboxylates aliphatiques. Dans le cas du complexe acétato (**1a**), l'hydrogénation doit être effectuée à une pression de 50 atm pour supprimer une réaction parasite.

<sup>☆</sup> Pour II, voir [1]. Dédié à Monsieur le Professeur Klaus Bernauer à l'occasion de son 60ème anniversaire.

<sup>\*</sup> Corresponding author.



cation	1a	1b	1c	1d	1e
R	Me	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(OH)Me	CH(OH)Et

Schéma 1.

Des complexes binucléaires étroitement apparentés à **1** sont connus dans la littérature: des cations analogues contenant l'unité ( $\eta^6$ -*p*-cymène)osmium(II) [6] ainsi que l'unité isoélectronique ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)rhodium(III) ont été synthétisés par Maitlis et collaborateurs [7]. Cependant, les méthodes de synthèse utilisées dans ces exemples ne sont pas applicables à la synthèse des complexes du type **1**.

Un monocristal du perchlorate de [Ru<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>2</sub>-OH)(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CMe)]<sup>+</sup> (**1a**) a été soumis à une analyse par radiocristallographie. Le Tableau 1 résume les distances et angles de liaison importants et la Fig. 1 montre l'image SCHAKAL [8] du cation. Il se compose de deux fragments ( $\eta^6$ -benzène)ruthénium liés entre eux par une liaison Ru–Ru et par trois ligands pontants. Les ligands benzéniques sont plans, les déviations maximales s'élevant à 0.008(3) Å. La taille différente des ligands pontants implique que les deux systèmes aromatiques ne sont pas situés parallèlement et forment un angle de 67.6(1)°. L'angle étonnement petit de 80.3(2)° entre les deux plus grands ligands pontants représente une particularité structurale, mais s'accorde bien avec la valeur de 83° trouvée dans le complexe analogue d'osmium [Os<sub>2</sub>(*p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>2</sub>-OH)(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CH)] [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [6].

En considérant le comportement chimique similaire des unités ( $\eta^6$ -arène)Ru(II) et ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(III), la question s'est posée de savoir si des complexes hydrures hétérométalliques de ruthénium et de rhodium peuvent être assemblés. En effet, l'hydrolyse d'un mélange de (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> et de (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> dans l'eau, suivie de la précipitation du chlorure par un carboxylate d'argent, conduit après hydrogénation à un mélange de complexes hydrures dont la composition dépend du carboxylate utilisé. Tandis que l'acétate et le 3-hydroxybutanoate favorisent la formation de complexes monohydrido [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(μ<sub>2</sub>-OH)(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CR)Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> (cations **2a** et **2b**), l'utilisation d' $\alpha$ -hydroxycarboxylates mène à la formation de complexes dihydrido du type [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CCH(OH)R)Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> (cations **3a** et **3b**) (Schéma 2).

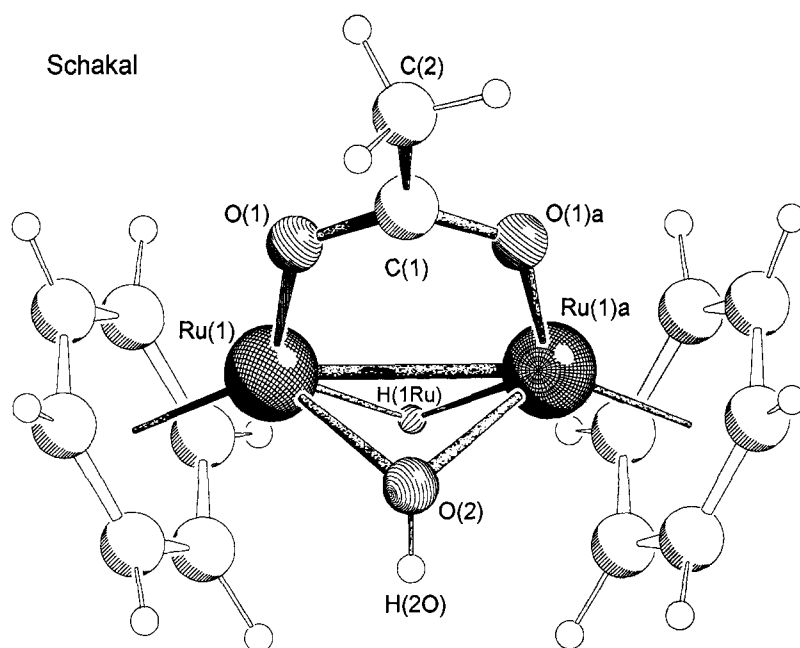
Un problème particulier d'isolement des complexes mixtes Ru–Rh **2** et **3** consiste en leur séparation des complexes homométalliques Ru–Ru et Rh–Rh avec les mêmes ligands pontants qui sont formés comme produits secondaires. Il peut être résolu par la cristallisation fractionnée des hexafluorophosphates (**2a**) et des perchlorates (**3a**) ou par l'extraction des perchlorates dans un mélange CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (**2b** et **3b**).

Les complexes hétérométalliques du type **2** sont particulièrement intéressants du point de vue stéréochimique. Ils contiennent deux atomes métalliques asymétriques et existent par conséquent comme paire d'énantiomères (Fig. 2). Avec un ligand carboxylato chiral, on obtient une paire de diastéréoisomères, comme c'est le cas pour le cation **2b** avec (*S*)-3-hydroxybutanoate. Les spectres <sup>1</sup>H-RMN des deux diastéréoisomères (*R*<sub>Rh</sub>, *S*<sub>Ru</sub>, *S*<sub>C</sub>) et (*S*<sub>Rh</sub>, *R*<sub>Ru</sub>, *S*<sub>C</sub>) montrent des signaux légèrement différents uniquement pour le ligand carboxylato ( $\delta = 0.01$  ppm pour le doublet du groupe-

Tableau 1  
Distances (Å) et angles de liaison et de torsion (°) importants de [Ru<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>2</sub>-OH)(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CMe)]<sup>+</sup> (cation **1a**)

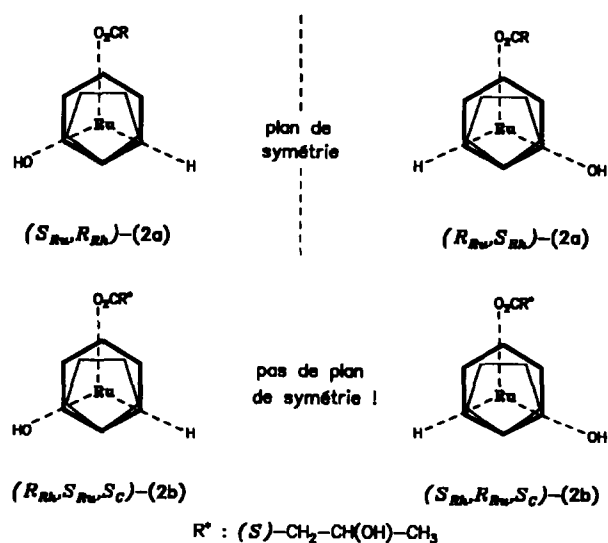
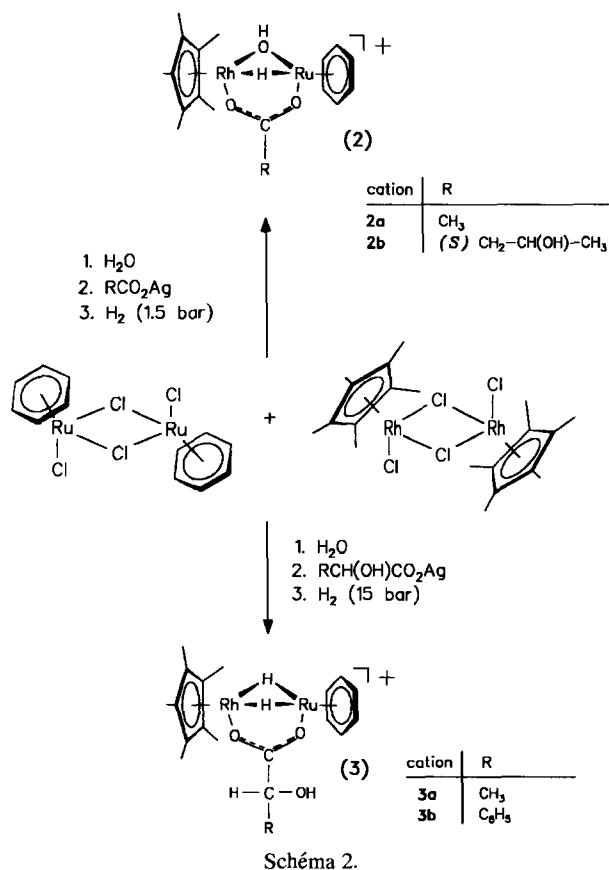
Distances			
Ru(1)–O(1)	2.093(3)	O(1)–C(1)	1.267(4)
Ru(1)–O(2)a	2.155(5)	O(2)–Ru(1)a	2.155(5)
Ru(1)–O(2)	2.155(5)	O(2)–H(2O)	0.83(3)
Ru(1)–C <sub>ar</sub> (m)	2.18(1)	C(1)–O(1)a	1.267(4)
Ru(1)–Ru(1)a	2.7851(8)		
Ru(1)–H(1Ru)	1.75(10)		
Angles de liaison			
O(1)–Ru(1)–O(2)	77.9(2)	Ru(1)a–Ru(1)–H(1Ru)	37(4)
O(1)–Ru(1)–Ru(1)a	82.77(8)	C(1)–O(1)–Ru(1)	124.2(3)
O(2)–Ru(1)–Ru(1)a	49.75(11)	Ru(1)–O(2)–Ru(1)a	80.5(2)
O(1)–Ru(1)–H(1Ru)	119(4)	Ru(1)–O(2)–H(2O)	115(6)
O(2)–Ru(1)–H(1Ru)	70(10)	O(1)–C(1)–O(1)a	126.1(5)
Angles de torsion			
O(2)–Ru(1)–O(1)–C(1)	50.29(11)	O(1)–Ru(1)–O(2)–Ru(1)a	–90.7(2)
Ru(1)a–Ru(1)–O(1)–C(1)	0.0	Ru(1)–O(1)–C(1)–C(2)	180.0

Transformations de symétrie utilisées pour créer les atomes équivalents: a,  $-x + \frac{1}{2}$ ,  $-y + \frac{1}{2}$ , *z*; b, *x*,  $-y + \frac{1}{2}$ , *z*; c,  $-x + \frac{3}{2}$ ,  $-y + \frac{1}{2}$ , *z*; d,  $-x + \frac{1}{2}$ , *y*, *z*.

Fig. 1. Image SCHAKAL [8] du cation  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CMe})]^+$  (1a).

ment méthyle), tandis que les protons des ligands aromatiques ainsi que l'hydrure pontant ne diffèrent pas dans la position de leurs signaux respectifs. De plus, le spectre RMN indique, par les intensités égales des

signaux des diastéréoisomères, l'absence d'une stéréosélectivité dans la synthèse du **2b**. La séparation des diastéréoisomères de **2b** est possible en employant la chromatographie à phase inverse avec formation de paires d'ions. Une première application analytique de cette méthode aux complexes (arène)ruthénium fut récemment décrite par Götze et al. [9]. Cependant, le transfert de l'échelle analytique à l'échelle préparative n'est pas faisable à cause de l'élimination impossible du dodécylsulfate de sodium qui doit être utilisé en grand excès.

Fig. 2. Relations stéréochimiques dans les complexes hétérométalliques  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-O}_2\text{CR})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$  (2).

Le complexe dihydro  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(S)\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$  (**3b**) contenant le (*S*)-mandélate comme ligand pontant se distingue par un comportement spectroscopique singulier. Contrairement au complexe analogue du lactate, la région des hydrures du spectre  $^1\text{H-RMN}$  ne présente pas le doublet escompté résultant du couplage  $\text{H-}^{103}\text{Rh}$ . Au lieu de cela, un signal complexe composé de huit pics est observé (deux doublets de doublets; conf. Tableau 3). Ce fait indique la non-équivalence des deux ligands hydrures entraînant un couplage entre eux et avec l'atome de rhodium dans **3b**. L'analyse par radiocristallographie du perchlorate de **3b** apporte d'autres arguments pour la présence de deux hydrures non-équivalents. La Fig. 3 montre l'image SCHAKAL [8] du cation et le Tableau 2 résume les distances et angles de liaison importants. Le complexe consiste en une unité  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$  et une unité  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$  pontées par deux hydrures et un ligand mandélate. Les encombrements différents des ligands pontants sont responsables de l'arrangement non-parallèle des deux unités semi-sandwich qui forment un angle de  $69^\circ$  entre elles. L'arrangement des groupements fonctionnels dans le ligand mandélate est d'un intérêt particulier. Alors que le substituant phényl est orienté de façon inattendue vers le ligand encombrant  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , l'atome d'oxygène du groupe OH O(3) est situé à la distance la plus petite possible de l'atome d'oxygène O(1) du pont carboxylato. Bien que nous n'ayons pas réussi à localiser l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle, nous

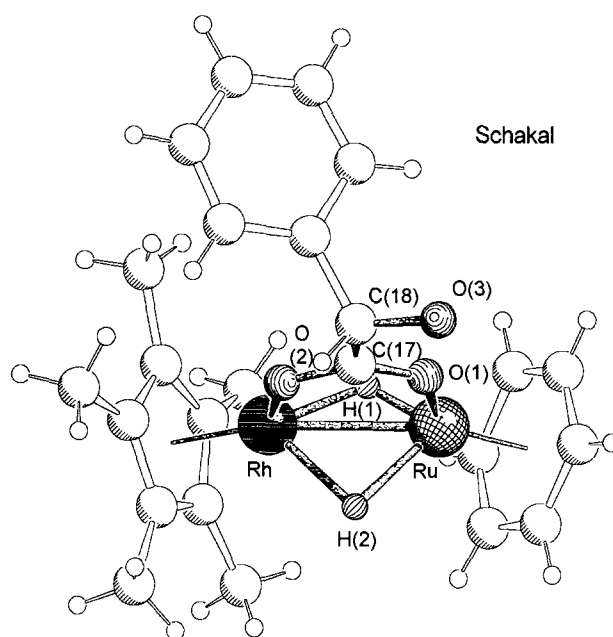


Fig. 3. Image SCHAKAL [8] du cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(S)\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$  (**3b**).

supposons qu'un pont hydrogène  $\text{O}(1) \cdots \text{H}-\text{O}(3)$  est la cause de cette disposition spéciale ( $\text{O}(1) \cdots \text{O}(3)$ , 2.66(2) Å). Même en solution, cette interaction faible était la molécule dans une mesure telle que la rotation libre du ligand carboxylato autour de l'axe  $\text{C}(17)\text{-C}(18)$  est impossible et, par conséquent, les deux hydrures deviennent non-équivalents.

Tableau 2

Distances (Å) et angles de liaison et de torsion ( $^\circ$ ) importants de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(S)\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$  (cation **3b**)

<i>Distances</i>			
Ru–O(1)	2.08(1)	O(1)–C(17)	1.24(2)
Ru–C <sub>ar</sub> (m)	2.17(1)	O(2)–C(17)	1.27(2)
Ru–Rh	2.674(2)	O(3)–C(18)	1.38(2)
Ru–H(1)	1.31(12)	C(17)–C(18)	1.54(2)
Ru–H(2)	1.95(10)	C(18)–C(19)	1.53(2)
Rh–O(2)	2.07(1)		
Rh–C <sub>ar</sub> (m)	2.14(1)		
Rh–H(1)	1.71(11)		
Rh–H(2)	1.97(11)		
<i>Angles de liaison</i>			
O(1)–Ru–Rh	82.6(3)	O(1)–C(17)–O(2)	126.1(13)
O(2)–Rh–Ru	85.3(3)	O(1)–C(17)–O(18)	118(2)
Ru–H(1)–Rh	124(4)	O(2)–C(17)–C(18)	116(2)
Ru–H(2)–Rh	96(4)	O(3)–C(18)–C(19)	115(2)
C(17)–O(1)–Ru	124.6(10)	O(3)–C(18)–C(17)	112(2)
C(17)–O(2)–Rh	120.9(10)	C(19)–C(18)–C(17)	106.8(14)
<i>Angles de torsion</i>			
O(1)–Ru–Rh–O(2)	–3.4(4)		
Ru–O(1)–C(17)–O(2)	3(3)		
Ru–O(1)–C(17)–C(18)	–178.8(11)		
Rh–O(2)–C(17)–O(1)	–7(3)		
O(1)–C(17)–C(18)–O(3)	–9(3)		
O(2)–C(17)–C(18)–O(3)	170(2)		

Tableau 3  
Spectres  $^1\text{H-RMN}$  des complexes binucléaires de ruthénium et de rhodium <sup>a</sup>

Cation	$^1\text{H-RMN}$ , $\delta$ (ppm)			Autres ligands
	Ligands aromatiques <sup>b</sup>	Ligands hydriques		
<b>1a</b>	6.00	-7.14 (s)	1.67 (s, Me)	
<b>1b</b>	5.94	-7.20 (s)	3.13 (s, CH <sub>2</sub> ), 6.88 (d, CH <sub>ar</sub> 2,6, J = 8 Hz), 6.69 (d, CH <sub>ar</sub> 3,5, J = 8 Hz)	
<b>1c</b>	6.07	-6.97 (s)	7.36–7.73 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	
<b>1d</b>	5.99	-7.17 (s)	0.95 (d, Me, J = 7 Hz), 3.53 (d, CH(OH), J = 5 Hz), 3.73 (m, CH(OH))	
<b>1e</b>	5.99	-7.16 (s)	0.69 (tr, Me, J = 7 Hz), 1.29 (m, CH <sub>2</sub> ), 3.59 (m, CH)	
<b>2a</b>	5.92–1.95	-7.59 (d, J <sup>(H-Rh)</sup> = 26 Hz)	1.73 (s, Me)	
<b>2b</b>	5.89–1.97	-7.54 (d, J <sup>(H-Rh)</sup> = 26 Hz)	0.99–0.98 <sup>c</sup> (d, Me, J = 6 Hz), 2.10–2.18 (m, CH <sub>2</sub> ) 3.40–3.41 <sup>c</sup> (d, CH(OH), J = 4 Hz), 3.76–3.89 (m, CH(OH)), 6.77–7.38 (m, BPh <sub>4</sub> )	
<b>3a</b>	6.02–1.93	-12.05 (d, J <sup>(H-Rh)</sup> = 35 Hz)	1.19 (d, Me, J = 7 Hz), 4.06 (d, CH(OH), J = 6 Hz), 4.27 (m, CH(OH)), 6.73–7.34 (m, BPh <sub>4</sub> )	
<b>3b</b>	6.05–1.92	-12.02 (dd, J <sup>(H-Rh)</sup> = 35 Hz, J <sup>(H-H)</sup> = 4 Hz), -12.07 (dd, J <sup>(H-Rh)</sup> = 35 Hz, J <sup>(H-H)</sup> = 4 Hz)	4.81 (d, CH(OH), J = 6 Hz), 5.31 (d, CH(OH), J = 6 Hz), 6.73–7.34 (m, BPh <sub>4</sub> )	

<sup>a</sup> Solvant, acétone-*d*<sub>6</sub>.

<sup>b</sup> Toujours singulet.

<sup>c</sup> Mélange des diastéréoisomères.

Le cation hétérométallique **3b** comble la lacune entre les espèces homométalliques connues  $[(C_6Me_6)Ru_2(\mu_2-H)_2(\mu_2-\eta^2-O_2CMe)]^+$  [10] et  $[(C_5Me_5)Rh_2(\mu_2-H)_2(\mu_2-\eta^2-O_2CMe)]^+$  [11]. Tandis que le complexe de ruthénium n'a pas été soumis à une analyse structurale par radiocristallographie, la structure détaillée de l'hexafluorophosphate du complexe de rhodium est connue ce qui permet une comparaison avec **3b**. Outre la longueur presque identique de la liaison entre les deux atomes métalliques, (Ru–Rh, 2.674(2) Å; Rh–Rh, 2.680(1) Å), les observations les plus intéressantes pour le cation **3b** et le complexe homométallique Rh–Rh sont la non-équivalence des hydrures dans le cas de **3b** et les angles d'inclinaison des ligands aromatiques ( $C_6H_6-C_5Me_5$ , 69° (**3b**);  $C_5Me_5-C_5Me_5$ , 56° (Rh–Rh)). A notre connaissance, l'analyse par radiocristallographie du perchlorate de **3b** montre pour la première fois une molécule contenant une liaison directe entre les unités  $(\eta^5-C_5Me_5)Rh$  et  $(\eta^6-C_6H_6)Ru$ , deux fragments très usuels dans la synthèse organométallique<sup>1</sup>.

### 3. Partie expérimentale

#### 3.1. Généralités

Toutes les manipulations ont été effectuées dans une atmosphère d'azote en employant la technique de tube de Schlenk. L'eau bidistillée et tous les autres solvants ont été dégazés avant l'utilisation. Les composés de départ  $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$  [13] et  $(C_5Me_5)_2Rh_2Cl_4$  [14] ont été préparés selon les modes opératoires issus de la littérature. Tous les autres réactifs ont été achetés et utilisés sans purification préalable. Spectromètre RMN, Varian Gemini 200 BB; spectromètre FTIR, Perkin–Elmer 1720 X. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Mikroelementaranalytisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, à Zurich.

Les Tableaux 3, 4 et 5 résume les spectres <sup>1</sup>H-RMN, les valeurs spectroscopiques IR et les valeurs microanalytiques respectivement des complexes binucléaires de ruthénium et de rhodium.

#### 3.2. $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-\eta^2-O_2CMe)]-[PF_6]$ (cation **1a**)

Une suspension de  $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$  (150 mg, 0.3 mmol) et d'acétate d'argent (201 mg, 1.2 mmol) dans l'eau (18 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration du AgCl précipité, la solution a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable et hydrogénée à tempéra-

<sup>1</sup> Pour un complexe comprenant  $(C_5Me_5)Rh$  et  $Ru(C_6H_6)$  sans liaison intermétallique directe (conf. [12]).

Tableau 4

Valeurs spectroscopiques IR des complexes binucléaires de ruthénium et de rhodium (KBr)

Cation	$\nu(OH)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{asym}(OCO)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{sym}(OCO)$ ( $cm^{-1}$ )
<b>1a</b>	3536 (m)	1542 (s)	1438 (s)
<b>1b</b>	3521 (m)	1547 (m)	1398 (m)
<b>1c</b>	3534 (m)	1520 (s)	1397 (s)
<b>1d</b>	3547 (m)	1546 (s)	1439 (m)
<b>1e</b>	3544 (m)	1545 (s)	1439 (m)
<b>2a</b>	3558 (m)	1542 (s)	1418 (s)
<b>2b</b>	3524 (m)	1543 (m)	1425 (m)

ture ambiante (TA) sous une pression de 50 atm. Après 9 h, la pression a été relâchée et la solution a été filtrée. La précipitation par  $NH_4PF_6$  (150 mg dans 2 ml  $H_2O$ ) a donné le produit orange avec une pureté analytique (110 mg (65%)).

#### 3.3. $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-\eta^2-O_2CCH_2-C_6H_4OH)]-[PF_6]$ (cation **1b**)

Une suspension de  $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$  (75 mg, 0.15 mmol) et de sulfate d'argent (93 mg, 0.3 mmol) dans l'eau (30 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration du AgCl précipité, la solution a été transférée dans un tube de Schlenk à pression contenant l'acide 4-hydroxyphénylacétique (91.3 mg, 0.6 mmol) et  $NaHCO_3$  (48 mg, 0.6 mmol). Ce mélange a été agité à TA sous une pression de  $H_2$  de 1.5 atm pendant 24 hs, puis  $NH_4PF_6$  (150 mg dans 3 ml  $H_2O$ ) a été ajouté à la solution filtrée. La cristallisation lente à 3°C a donné des cristaux brun jaune du produit (35 mg (40%)).

#### 3.4. $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-\eta^2-O_2C-C_6H_5)]-[PF_6]$ (cation **1c**)

Une suspension de  $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$  (100 mg, 0.2 mmol) et de benzoate d'argent (183 mg, 0.8 mmol) dans l'eau (40 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration du AgCl précipité, la solution a été transférée dans un tube de Schlenk à pression et agitée sous une pression de  $H_2$  de 1.5 atm à TA. Après 32 h, la solution jaune a été filtrée, et le cation **1c** est précipité avec  $NH_4PF_6$  (150 mg dans 3 ml  $H_2O$ ). Le produit a été filtré et séché (110 mg (85%)).

#### 3.5. $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-\eta^2-O_2CCH(OH)Me)]-[PF_6]$ (cation **1d**)

Une suspension de  $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$  (150 mg, 0.3 mmol), de lactate d'argent (236 mg, 1.2 mmol) et de  $NH_4PF_6$  (75 mg) dans l'eau (15 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration du AgCl précipité, la solution a été transférée dans un tube de Schlenk à pression et agitée

sous une pression de H<sub>2</sub> de 1.5 atm à TA. Après 96 h, le précipité orange a été filtré et séché (127 mg (69%)).

3.6.  $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)\{\mu_2-\eta^2-O_2CCH(OH)CH_2Me\}][PF_6]$  (cation **1e**)

Une suspension de (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (150 mg, 0.3 mmol) et de sulfate d'argent (187 mg, 0.6 mmol) dans l'eau (12 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration du AgCl précipité, la solution a été transférée dans un tube de Schlenk à pression contenant du 2-oxobutanoate de sodium (149 mg, 1.2 mmol). Ce mélange a été agité à TA sous une pression de H<sub>2</sub> de 1.5 atm pendant 24 h. A la solution filtrée, NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (150 mg dans 3 ml H<sub>2</sub>O) a été ajouté. Après la précipitation lente à 3°C, le produit a été filtré et séché (35 mg (40%)).

3.7.  $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-\eta^2-O_2CMe)Rh(\eta^5-C_5Me_5)][PF_6]$  (cation **2a**)

Un mélange de (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (50 mg, 0.1 mmol) et de (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (62 mg, 0.1 mmol) a été hydrolysé dans l'eau (25 ml) pendant 12 h. De l'acetate d'argent solide (133 mg, 0.8 mmol) a été ajouté et après 2 h, le AgCl précipité a été filtré. L'hydrogénation de la solution à TA dans un tube de Schlenk à pression à 1.5 atm a donné après 24 h un mélange de  $[(C_5Me_5)_2Rh_2(H)_2(O_2CMe)]^+$  et de **2a** qui a été séparé par la cristallisation fractionnée des hexafluorophosphates. Après l'addition de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (200 mg dans 4 ml H<sub>2</sub>O), le complexe de rhodium pure a lentement cristallisé à 3°C. Ensuite, la solution filtrée a été concentrée jusqu'à ce que l'hexafluorophosphate de **2a** ait précipité (51 mg (40%)).

3.8.  $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(\mu_2-OH)(\mu_2-H)\{\mu_2-\eta^2-(S)-O_2CCH_2CH(OH)Me\}Rh(\eta^5-C_5Me_5)][BPh_4]$  (cation **2b**)

Une suspension de (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (162 mg, 0.324 mmol), de (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (100 mg, 0.162 mmol) et de sulfate d'argent (303 mg, 0.972 mmol) dans l'eau

(30 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration du AgCl précipité, la solution a été transférée dans un tube de Schlenk à pression contenant du (S)-3-hydroxybutanoate de sodium (122 mg, 0.972 mmol). Ce mélange a été agité à TA sous une pression de H<sub>2</sub> de 1.5 atm pendant 24 h. Après filtration et addition de NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (400 mg), la solution a été transférée dans un entonnoir à séparation et extraite avec CHCl<sub>3</sub> (3 × 5 ml) et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 ml). Les trois premières fractions contiennent des produits secondaires, les suivantes contiennent le perchlorate de **2b**. Après l'évaporation du solvant, le perchlorate de **2b** a été converti en son tétraphénylborate en dissolvant les fractions combinées dans l'eau (20 ml) et traitant la solution avec du NaBPh<sub>4</sub> (200 mg dans 5 ml H<sub>2</sub>O). Le solide jaune résultant a été filtré et séché (97 mg (35%)). Séparation des diastéréoisomères par "high performance liquid chromatography": chromatographe Hewlett-Packard série 3B; système de détection 1040A (434 nm); colonne Bischoff Hyperchrome Nucleosil 100-7-C<sub>18</sub> (250 × 8 mm); injection de 50 µl d'une solution du perchlorate de **2b** dans un mélange H<sub>2</sub>O:acétone (80:20 v/v); élution avec une solution de dodécylsulfate de sodium (1.25 g l<sup>-1</sup>) dans un mélange H<sub>2</sub>O:acétone (65:35 v/v; 3.5 ml min<sup>-1</sup>); t<sub>R</sub> ≈ 60 min.

3.9.  $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(\mu_2-H)_2\{\mu_2-\eta^2-O_2CCH(OH)Me\}Rh(\eta^5-C_5Me_5)][BPh_4]$  (cation **3a**)

Un mélange de (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (121 mg, 0.243 mmol) et de (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (50 mg, 0.081 mmol) a été hydrolysé dans l'eau (25 ml) pendant 12 h. Du lactate d'argent solide (255 mg, 1.29 mmol) a été ajouté et le AgCl précipité a été filtré après 2 h. La solution a été transférée dans un autoclave et hydrogénée à TA à 15 atm. Après 24 h, la pression a été relâchée et la solution a été filtrée. L'addition de NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (400 mg dans 8 ml H<sub>2</sub>O) et l'évaporation partielle du solvant ont conduit à la précipitation du perchlorate de **3a**. Pour purifier le produit, le solide séché a été extrait avec de l'acétone (2 × 5 ml). Après évaporation à sec de la

Tableau 5

Valeurs microanalytique pour les complexes binucléaires de ruthénium et de rhodium <sup>a</sup>

	Cation	M	C (%)	H (%)
	<b>1a</b>	580.39	28.96 (28.97)	2.83 (2.95)
	<b>1b</b>	672.48	35.92 (35.72)	3.39 (3.15)
	<b>1c</b>	642.45	35.29 (35.52)	3.13 (2.98)
	<b>1d</b>	610.42	29.89 (29.52)	3.45 (3.14)
	<b>1e</b>	624.43	30.89 (30.78)	3.44 (3.39)
	<b>2a</b>	639.33	33.41 (33.82)	3.73 (4.10)
	<b>2b</b>	857.67	62.13 (61.62)	6.35 (5.88)
	<b>3a</b>	827.64	62.64 (62.40)	5.81 (5.85)
	<b>3b</b>	889.71	64.38 (64.80)	5.92 (5.66)

<sup>a</sup> Les valeurs calculées sont données entre parenthèses.

Tableau 6  
Données expérimentales des analyses cristallographiques <sup>a</sup>

Composé	[Ru <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (HXO <sub>2</sub> CMe)(OH)](ClO <sub>4</sub> ) (cation <b>1a</b> )	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Ru(H) <sub>2</sub> {(S)-O <sub>2</sub> CCH(OH)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }Rh(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) (cation <b>3b</b> )
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>7</sub> Ru <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> ClO <sub>7</sub> RhRu
Coleur et forme du cristal	Feuillet orange	Feuillet rouge foncé
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
<i>M</i>	534.88	669.91
Groupe spatial	<i>Pmmn</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> (Å)	10.490(2)	10.771(2)
<i>b</i> (Å)	8.231(2)	11.482(2)
<i>c</i> (Å)	9.296(2)	20.545(3)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90
<i>U</i> (Å <sup>3</sup> )	802.6(3)	2540.9(7)
<i>Z</i>	2	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	2.213	1.751
<i>F</i> (000)	524	1344
Dimensions du cristal (mm)	0.46 × 0.35 × 0.03	0.53 × 0.23 × 0.08
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	2.082	1.39
Scan range (°)	4 < 2 $\theta$ < 68	3 < 2 $\theta$ < 50
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	± 16, ± 12, ± 14	+ 12, + 13, + 24
<i>T</i> (K)	193(2)	193(2)
Variation de l'intensité (%)	< 1	< 1
Nombre des réflexions observées	1477	2542
<i>N<sub>r</sub></i> <sup>b</sup>	1727	2541
<i>N<sub>p</sub></i> <sup>b</sup>	88	320
Indices finaux <i>R</i> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ <sub><i>i</i></sub> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0478, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1188	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0626, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1198
Indices finaux <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0582, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1313	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0969, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1418
<i>a</i> <sup>b</sup>	0.0771	0.0458
<i>b</i> <sup>b</sup>	0.5777	12.3212
Goodness of fit <i>S</i> <sup>b</sup>	1.100	1.099
Maximum $\Delta/\sigma$	-0.008	-1.184
Maximum, minimum $\Delta\rho$ (electrons Å <sup>-3</sup> )	2.142, -2.413	0.875, -0.805
Paramètre de structure absolu	-	-0.2(2)

<sup>a</sup> Conditions générales: diffractomètre à quatre cercles Stoe-Siemens AED2 avec monochromateur au graphite et rayonnement Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å; mode de balayage  $\omega$ - $\theta$ , pas de correction pour l'absorption; raffinement par la méthode des moindres carrés sur *F*<sup>2</sup> dans la matrice entière, programme de résolution de structure SHELXS-86 [15], programme de raffinement de structure SHELXL-93 [16].

<sup>b</sup> *N<sub>r</sub>*, nombre des réflexions utilisées; *N<sub>p</sub>*, nombre des paramètres raffinés; *R*<sub>1</sub> =  $\sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|$ , *wR*<sub>2</sub> =  $(\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; *w* =  $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , *P* =  $(F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ ; *S* =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_r - N_p)^{1/2}$ .

solution violette, le résidu solide a été dissous dans l'eau (10 ml) et le cation **3a** a été précipité avec NaBPh<sub>4</sub> (10 mg dans 0.5 ml H<sub>2</sub>O) (40 mg (30%)).

### 3.10. [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\mu_2$ -H)<sub>2</sub>{ $\mu_2$ - $\eta^2$ -(S)-O<sub>2</sub>CCH(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}Rh( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)](BPh<sub>4</sub>) (cation **3b**)

Une suspension de (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (120 mg, 0.24 mmol), de (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (75 mg, 0.12 mmol) et de sulfate d'argent (225 mg, 0.72 mmol) dans l'eau (30 ml) a été agitée pendant 2 h. Après filtration de AgCl précipité, la solution a été transférée dans un autoclave contenant de l'acide (S)-mandélique (152 mg, 1.0 mmol) et NaHCO<sub>3</sub> (84 mg, 1.0 mmol) et a été agitée à TA sous une pression de H<sub>2</sub> de 15 atm pendant 24 h. Ensuite, la pression a été relâchée et la solution a été filtrée. L'addition de NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O solide (400 mg) a conduit à la précipitation d'un mélange de perchlorates (**3b** et

produits secondaires). Ce précipité a été séché et dissous dans CHCl<sub>3</sub> (10 ml) et extrait avec de l'eau (3 × 5, 3 × 30 ml). Les trois premières fractions contiennent des produits secondaires, les fractions suivantes contiennent le perchlorate de **3b** qui a été converti en son tétraphénylborate en traitant les fractions combinées avec une solution aqueuse de NaBPh<sub>4</sub> (250 mg dans 5 ml H<sub>2</sub>O). Le solide violet rouge a été filtré et séché (64 mg (30%)).

### 3.11. Analyses par radiocristallographie

Des cristaux du perchlorate de **1a** ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution aqueuse chaude saturée (70°C). Des cristaux du perchlorate de **3b** ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du sel dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le Tableau 6 résume les données expérimentales et cristallographiques. Les paramètres



des mailles élémentaires ont été raffinés en utilisant 22 réflexions (plus équivalents) dans la zone  $28^\circ < 2\theta < 46^\circ$  pour **1a** et 16 réflexions (plus équivalents) dans la zone  $24^\circ < 2\theta < 32^\circ$  pour **3b**.

Les paramètres atomiques et les tables complètes des distances et des angles de liaisons ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Angleterre.

### Remerciements

Nous remercions le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique de son aide financière ainsi que le Johnson Matthey Technology Centre pour nous avoir fourni un échantillon de chlorure de ruthénium(III)-hydrate.

### Références

- [1] G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 3215.
- [2] M. Barton et J.D. Atwood, *J. Coord. Chem.*, 24 (1991) 43.
- [3] A.G. Samuelson, *Curr. Sci.*, 63 (1992) 547.
- [4] W.A. Herrmann et C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem., Int. Eds. Engl.*, 32 (1993) 1524.
- [5] U. Bodensieck, A. Meister, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans et G. Süss-Fink, *Chimia*, 47 (1993) 189.
- [6] J.A. Cabeza, A.J. Smith, H. Adams et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1155.
- [7] J. Cook, J.E. Hamlin, A. Nutton et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2342.
- [8] E. Keller, *SCHAKAL 92 / V256, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, University of Freiburg, Freiburg, 1992, 1993.
- [9] H.-J. Götze, W.S. Sheldrick et A.F.M. Siebert, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346 (1993) 634.
- [10] M.A. Bennett et J.P. Ennett, *Inorg. Chem. Acta*, 198–200 (1992) 583.
- [11] A. Nutton, P.M. Bailey et P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 313.
- [12] M. Valderrama, M. Scotti, J. Cuevas, D. Carmona, M.P. Lamata, J. Reyes, F.J. Lahoz, E. Oñate et L.A. Oro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2735.
- [13] T. Arthur et T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 369.
- [14] B.L. Booth, R.N. Haszeldine et M. Hill, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1299.
- [15] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 467.
- [16] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.