

<b>Zeitschrift:</b>	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
<b>Herausgeber:</b>	Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
<b>Band:</b>	118 (1995)
<b>Artikel:</b>	Etude de la réactivité et de l'activité catalytique de complexes Arène-Ruthénium : chimie organométallique en solution aqueuse
<b>Autor:</b>	Meister, Annette / Meister, Götz / Rheinwald, Gerd
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-89430">https://doi.org/10.5169/seals-89430</a>

### 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:** 19.01.2026

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

# ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ ET DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DE COMPLEXES ARÈNE-RUTHÉNIUM: CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

ANNETTE MEISTER, GÖTZ MEISTER, GERD RHEINWALD,  
HELEN STOECKLI-EVANS et GEORG SÜSS-FINK

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel. Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel,  
Suisse.

## Résumé

Contre toute attente, la synthèse de complexes organométalliques multinucléaires de ruthénium s'est avérée possible en solution aqueuse. La formation des complexes hydrures di-, tri- et tétranucléaires a lieu sous clivage hétérolytique de l'hydrogène moléculaire. Ils se distinguent par une grande stabilité, même en milieu acide. Leur charge positive, liée à leur bonne solubilité en solution aqueuse, permet la synthèse de complexes d'intercalation avec le silicate en couches hectorite. Ces complexes d'intercalation montrent des activités catalytiques élevées pour l'hydrogénération des arènes.

**Summary:** Reactivity and Catalytic Activity Study of Arene Ruthenium Complexes: Organometallic Chemistry in Aqueous Solution.

It has been shown that, contrary to all expectation, the synthesis of multinuclear ruthenium hydrido complexes succeeds easily in aqueous solution. With heterolytic hydrogen cleavage, di-, tri- and tetranuclear clusters are formed, which exhibit a remarkable stability also in acid solution. Their positive charge combined with a good water solubility permits a facile synthesis of intercalation compounds with the layer silicate hectorite. The intercalation compounds thus obtained show a remarkable catalytic activity for the hydrogenation of arenes.

## Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß — entgegen bisheriger Annahmen — die Synthese mehrkerniger Ruthenium-Hydrid-Komplexe in wässriger Lösung gelingt. Unter heterolytischer Wasserstoffspaltung bilden sich dabei zwei-, drei- und vierkernige Komplexe, die eine bemerkenswerte Stabilität auch im sauren Milieu aufweisen. Ihre positive Ladung, verbunden mit guter Wasserlöslichkeit, gestattet die einfache Synthese von Intercalationsverbindungen mit dem Schichtsilicat Hectorit. Die erhaltenen Intercalationsverbindungen zeigen eine hohe katalytische Aktivität für die Hydrierung von Aromaten.

## AVANT-PROPOS

Le présent article est un condensé de chapitres choisis des thèses de doctorat de deux des auteurs (A. MEISTER 1994, G. MEISTER 1994). Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Organométalliques et de Catalyse Homogène de l’Institut de Chimie de l’Université de Neuchâtel.

## INTRODUCTION

La chimie des complexes organométalliques hydrosolubles représente un nouveau domaine de recherche qui, particulièrement en vue d’une application catalytique, jouit d’un intérêt croissant (HERRMANN & KOHLPAINTNER 1993). Pour la conception de telles molécules, les unités ( $\eta^6$ -arène)ruthénium(II) ont été choisies comme briques de construction, non seulement à cause de leur stabilité prononcée envers l’hydrolyse, mais aussi à cause de leur facile accessibilité. Le travail présenté avait pour but d’étudier quelques aspects de la réactivité en solution aqueuse des fragments ( $\eta^6$ -arène)ruthénium(II).

Les points principaux de cette recherche étaient la réaction avec l’hydrogène, l’intercalation de ces organométalliques hydrosolubles dans le silicate en couches hectorite et le potentiel catalytique des produits d’intercalation ainsi obtenus. Le développement de ces nouveaux matériaux pour la catalyse hétérogène s’est renforcé pendant les dernières années en utilisant des minéraux argileux naturels ou synthétiques (SHIMAZU *et al.* 1987). A part leur fonction comme support de catalyseurs, les minéraux argileux peuvent montrer un effet sélectif sur la forme du substrat pendant la réaction catalytique. Cette propriété les distingue de la silice, de l’alumine et du charbon actif.

## ACTIVATION DE L’HYDROGÈNE MOLÉCULAIRE

La réactivité de l’unité ( $\eta^6$ -arène)ruthénium(II) se caractérise particulièrement par la capacité à dissocier hétérolytiquement l’hydrogène moléculaire à température ambiante et pression normale. En fonction des conditions réactionnelles, elle permet la synthèse de complexes hydrures comprenant deux, trois ou quatre atomes de ruthénium. Contrairement à un préjugé répandu, l’eau se révèle être un solvant convenable pour l’assemblage de tels complexes multinucléaires (MEISTER, G. *et al.* 1994).

Le complexe téranucléaire  $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$  (**1**), avec quatre ligands hydrures, se forme lorsque le mélange d’hydrolyse de  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  réagit avec l’hydrogène moléculaire (1.5 atm, température ambiante) (Fig. 1) en présence de  $\text{NaBF}_4$ . Dans des conditions plus forcées (60 atm, 55°C), par contre, c’est le complexe téranucléaire  $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$  (**2**) avec six ligands hydrures qui se forme exclusivement. Ce dernier réagit avec l’oxygène pour donner le cluster **1** avec quatre ligands hydrures et une molécule d’eau. Les analyses des structures aux rayons X pour  $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$  (cation **1**) et  $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (cation **2**) prouvent la présence des complexes tétraédriques  $\text{Ru}_4$  contenant quatre ligands benzéniques coordonnés de façon  $\eta^6$ .

Dans le cas où, lors de l’hydrogénéation à basse pression du mélange d’hydrolyse de  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ , le précipitant  $\text{NaBF}_4$  est remplacé par  $\text{NaClO}_4$ , on obtient le complexe trinucléaire  $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$  (**3**) (Fig. 2). L’analyse de la structure aux rayons X, effectuée avec un monocristal du perchlorate, confirme la présence de deux différents ligands benzéniques dans un rapport 2:1, détectée préalablement dans le spectre  $^1\text{H-RMN}$ . Deux unités équivalentes

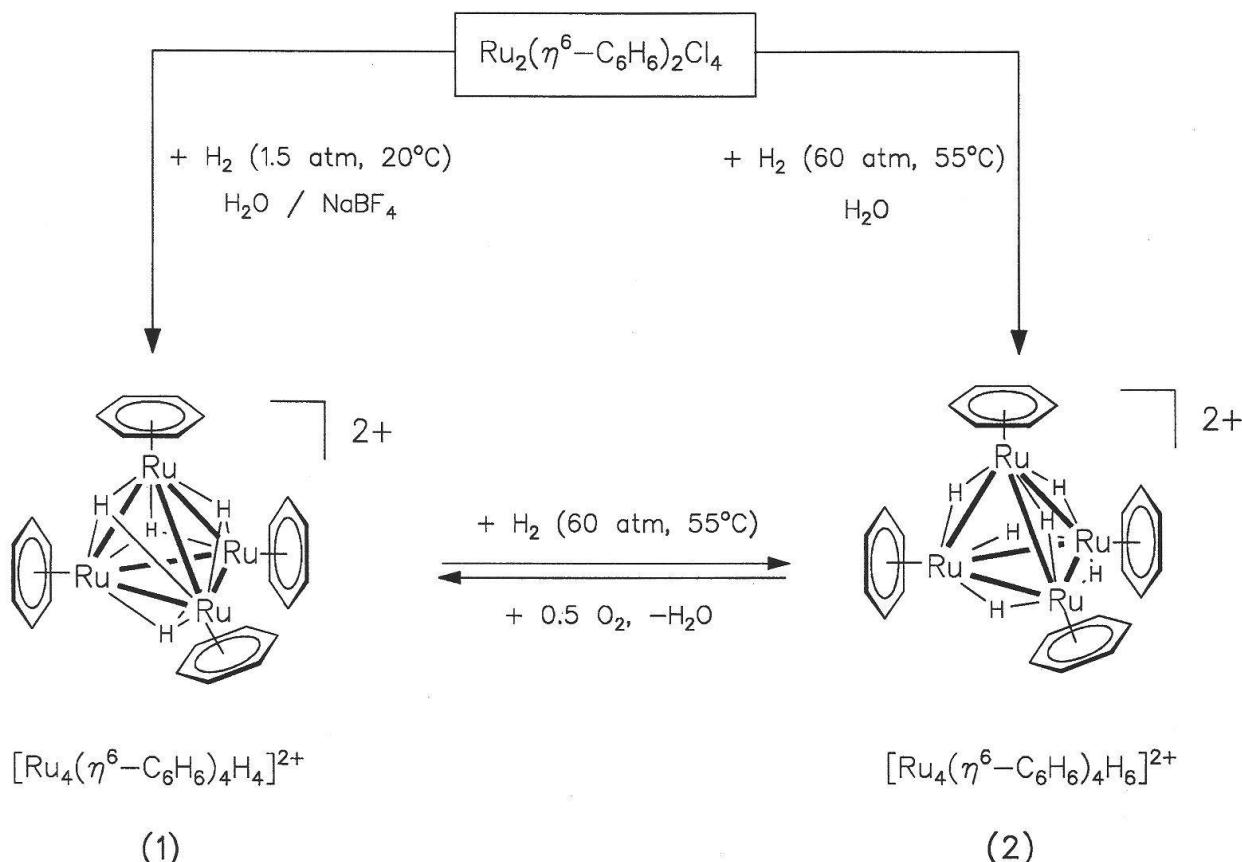


Fig.1 - Synthèse de complexes tétranucléaires de ruthénium par hydrogénéation en solution aqueuse

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$  sont coordonnées à une unité centrale  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$ . L'absence d'une troisième liaison intermétallique correspond au nombre de 50 électrons de valence dans la molécule.

Le complexe trinucléaire  $[Ru_3(\eta^6-C_6H_2Me_4)_3(\mu_3-Cl)H_3]^{2+}$  (**4**), qui est structurellement apparenté à **3**, est accessible par l'hydrogénéation à haute pression du dérivé  $(C_6H_4Me_4)_2Ru_2Cl_4$  en solution aqueuse (60 atm, 55°C) (Fig. 2). Le cation **4** subit une hydrolyse lente en échangeant le ligand  $\mu_3$ -chloro pontant le triangle métallique contre le ligand  $\mu_3$ -oxo, ce qui est accompagné d'une diminution de la charge positive d'une unité. D'après l'analyse de la structure aux rayons X du tétrafluoroborate, le produit de l'hydrolyse  $[Ru_3(\eta^6-C_6H_2Me_4)_3(\mu_3-O)H_3]^+$  (**5**) montre un triangle équilatéral d'atomes de ruthé-

nium avec trois liaisons intermétalliques, en conformité avec le nombre d'électrons de valence de 48.

En présence d'acides carboxyliques, l'hydrogénéation du mélange d'hydrolyse de  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  aboutit à la formation de complexes dinucléaires du type  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$  (**6a, b**) (Fig. 3). Pourtant, si l'on précipite complètement les ions chlorures par l'engagement des carboxylates d'argent respectifs, on isole les dérivés  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$  (**7a-e**) avec un ligand  $\mu_2$ -hydroxo au lieu du ligand  $\mu_2$ -chloro des complexes **6a, b**.

INTERCALATION

Les complexes cationiques du ruthénium  $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}_4-(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$  (**1**),  $[\text{Ru}_4(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$  (**2**)

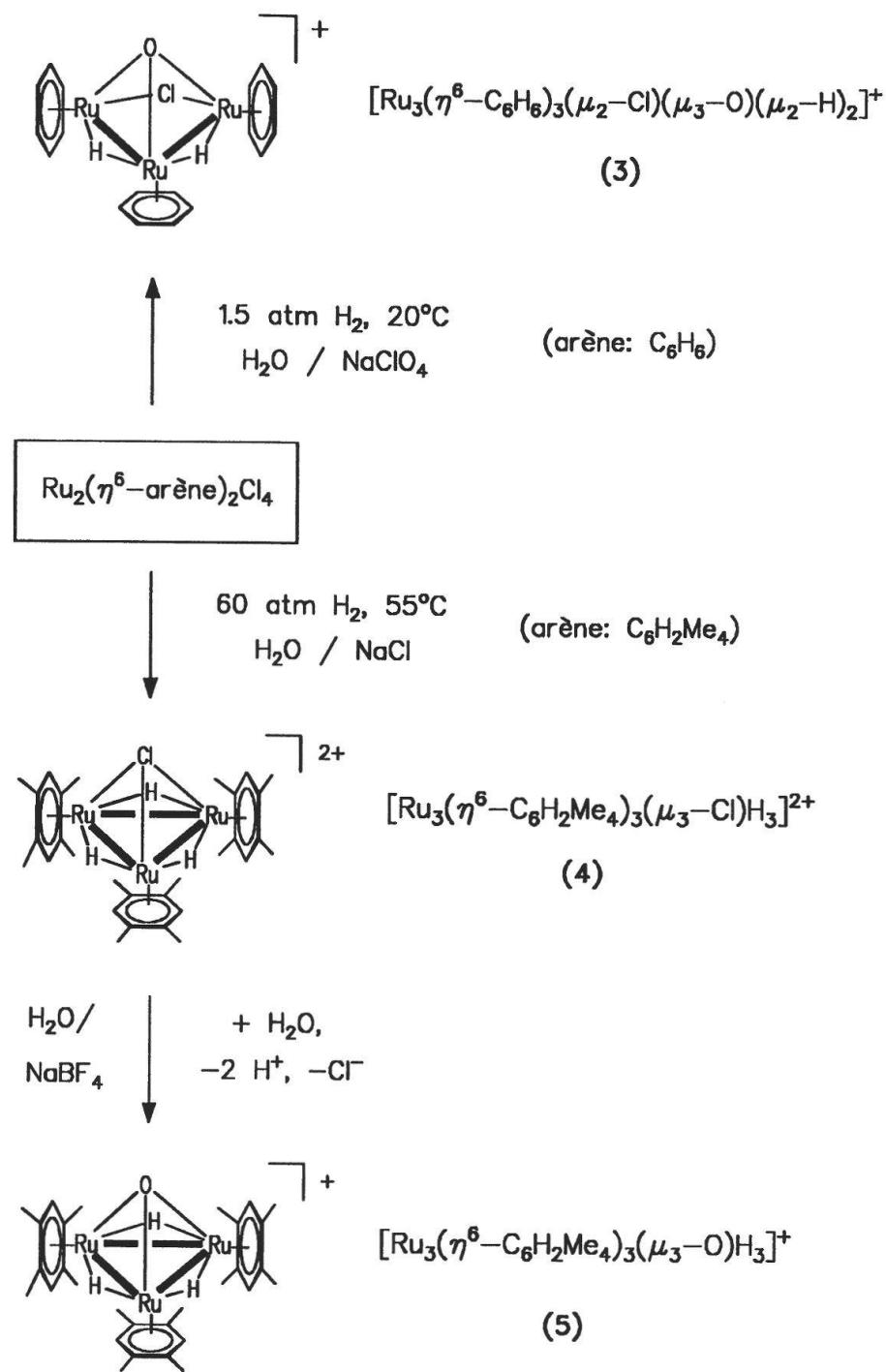


Fig.2 - Synthèse de complexes trinucléaires de ruthénium par hydrogénéation en solution aqueuse

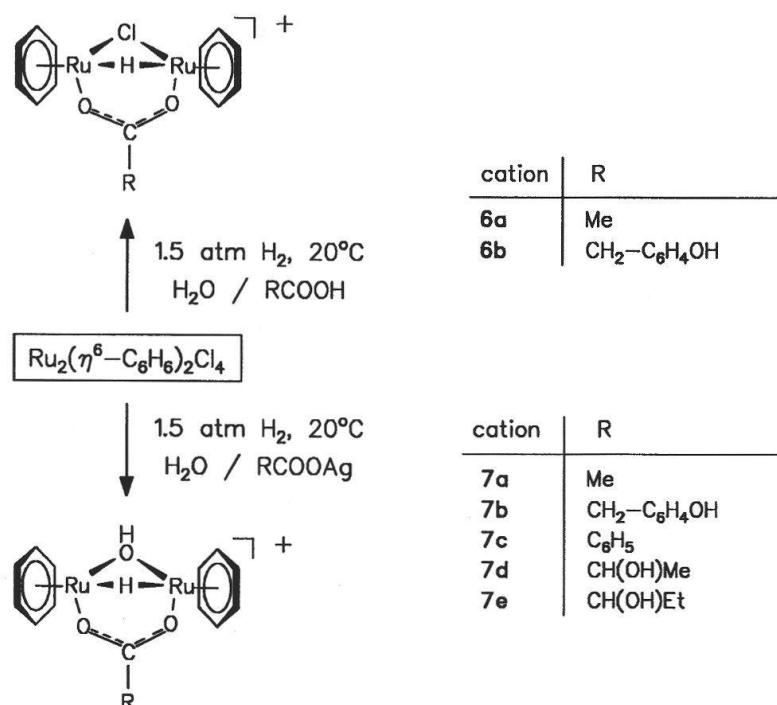


Fig. 3 - Synthèse de complexes dinucléaires de ruthénium en solution aqueuse

et  $[\text{Ru}_2(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2-\text{H})(\mu_2-\text{OH})(\mu_2-\text{O}_2\text{CMe})]^+$  (**7a**) ont été inclus en solution aqueuse ou acétonique dans le silicate en couches hectorite (Fig. 4) par échange des ions sodium de l'hectorite contre les complexes cationiques de ruthénium (Fig. 5). En raison des différentes tailles des complexes inclus, la distance basale de 12.8 Å pour l'hectorite de sodium augmente jusqu'à 18.5 Å pour les hectorites contenant les complexes tétranacléaires de ruthénium. L'intercalation de tous ces complexes cationiques est combinée avec une décoloration totale des solutions et un changement de couleur des hectorites modifiées.

#### CATALYSE HÉTÉROGÈNE

La réduction des complexes inclus au ruthénium métallique (50 atm H<sub>2</sub>, 100°C, EtOH) donne accès à des catalyseurs qui sont très actifs pour l'hydrogénéation du benzène en cyclohexane (MEISTER, A. *et al.* 1994). Les activités les plus élevées ont été atteintes par l'hectorite modifiée avec

$[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , pour laquelle on a déterminé une valeur c.t.r. (catalytic turnover rate) de 4150 ( $\pm 100$ ) h<sup>-1</sup> dans dix réactions catalytiques successives (50 atm H<sub>2</sub>, 50°C).

L'influence sélective de la forme du substrat par rapport au catalyseur a été clairement montrée pour l'hydrogénéation des arènes portant des groupements alkyliques plus ou moins encombrants dans l'éthanol. Tandis que l'hydrogénéation du benzène, toluène et *n*-butylbenzène s'est passée avec 3000-4000 cycles catalytiques par heure, les valeurs c.t.r. pour le cumène (1450) et le *tert*-butylbenzène (285) ont été considérablement plus basses. Le groupement encombrant C(Me)<sub>3</sub> du *tert*-butylbenzène a probablement évité la pénétration dans l'espace interlamellaire du catalyseur. Une partie minoritaire de *tert*-butylbenzène a été hydrogénée aux cristallites de ruthénium à la surface de l'hectorite. Cette préférence prononcée n'a pas été observée si le ruthénium est incorporé dans l'alumine, un support commun de la catalyse hétérogène.

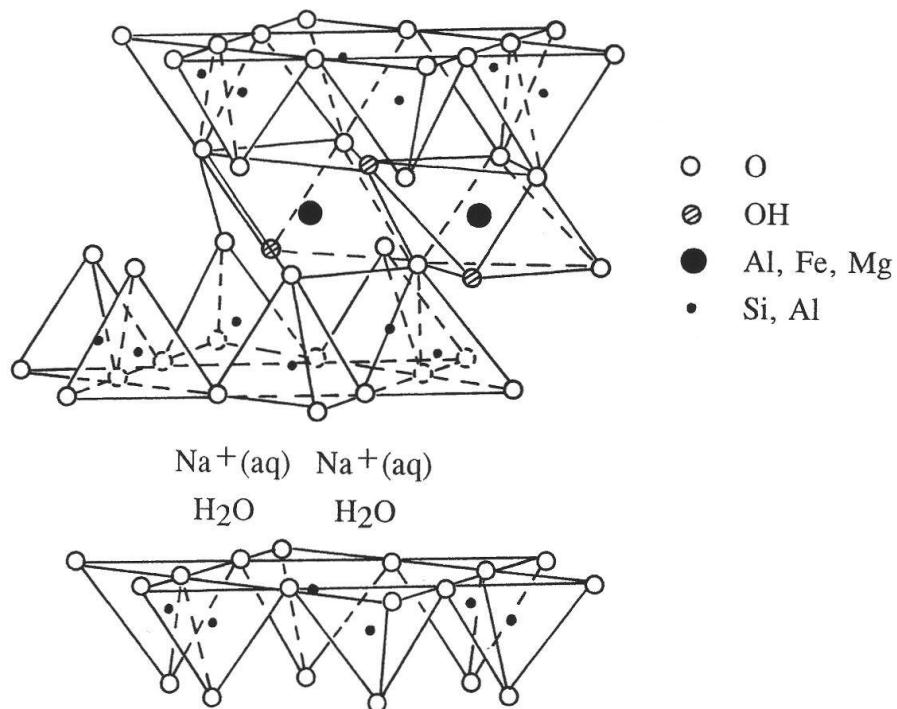


Fig. 4 - Représentation schématique de l'hectorite (GRIM 1968)

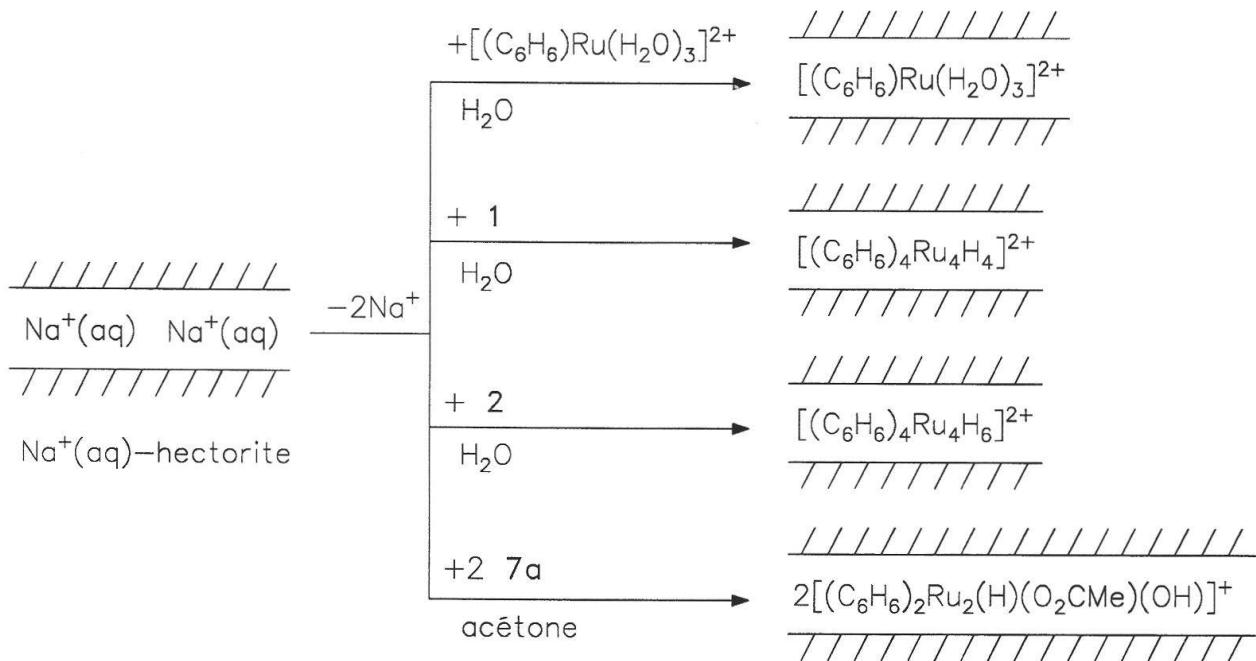


Fig. 5 - Intercalation de complexes cationiques de ruthénium dans le silicate en couches hectorite

BIBLIOGRAPHIE

- GRIM, R. E. 1968. Clay Mineralogy, 4. Structure of the Clay Minerals: Smectite Minerals. *Mc Graw-Hill Intern. Series in the Earth and Planetary Sciences*
- HERRMANN, W. A. & KOHLPAINTRER, C. W. 1993. Water-Soluble Ligands, Metal Complexes, and Catalysts: Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 : 1524.
- MEISTER, A. 1994. Modifizierung von Hectorit-Schichtsilikaten mit Ruthenium, Nickel- und Kupfer-Komplexen durch Intercalations- und Funktionalisierungsreaktionen. Thèse de doctorat sci. *Inst. Chim. Univ. Neuchâtel*.
- MEISTER, G. 1994. Zur Chemie von Aren-Ruthenium-Komplexen in wässriger Lösung. Thèse de doctorat sci. *Inst. Chim. Univ. Neuchâtel*.
- MEISTER, A., MEISTER, G. & SÜSS-FINK, G. 1994. Hectorite-Supported Ruthenium: A Hydrogenation Catalyst with Molecular-Sieve Properties. *J. Mol. Catal.* 92 : L 123.
- MEISTER, G., RHEINWALD, G., STOECKLI-EVANS, H. & SÜSS-FINK, G. 1994. Hydrogen Activation by Arene-Ruthenium Complexes in Aqueous Solution. Part 2. Build-Up of Cationic Tri- and Tetranuclear Ruthenium Clusters with Hydrido Ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3215.
- SHIMAZU, S., HIRANO, T. & UEMATSU, T. 1987. Shape-Selective Hydrogenation by Ruthenium-Hectorite Catalysts with Various Interlayer Distances. *Appl. Catal.* 34 : 255.