

Les polyoxométallates fonctionnalisés : une nouvelle génération d'oxydes solubles

Anna Proust* maître de conférences

Summary : *Functionalized polyoxometalates : a new generation of soluble oxides*

Owing to the diversity of their structures, properties and applications, polyoxometalates, or polyoxoanions, attract much attention. The functionalization of polyoxometalates includes : formal substitution of nitrosyl, imido, cyclopentadienyl... ligands for oxo ligands ; grafting of organometallic fragments on polyanion surface ; introduction of other metallic centers than those of groups 5 or 6. This results in stabilization of new architectures and more generally in fine tuning of the parent electronic properties. Functionalization also provides structural, spectroscopic, and, in some cases, functional models for oxide surface reactions. It opens new perspectives in the fields of analytical chemistry, catalysis and molecular materials.

Mots clés : *Polyoxométallates fonctionnalisés, oxydes organométalliques, réactivité.*

Key-words : *Functionalized polyoxometalates, organometallic oxides, reactivity.*

Les polyoxométallates [1], ou poly-anions, sont constitués de l'assemblage de métaux de haut degré d'oxydation des groupes 5 et 6 (V^V, Mo^{VI}, W^{VI}) par des ligands oxo. De par leur structure mais aussi leurs propriétés, ils peuvent être considérés comme des fragments d'oxydes et sont souvent désignés sous le terme d'oxydes solubles. Certaines espèces sont dites « classiques », comme les espèces à structure de Lindqvist [M₆O₁₉]²⁻ (M = Mo, W), Keggin [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ (X = P, As, Si, Co, Ni...) ou Dawson [X₂M₁₈O₆₂]ⁿ⁻ ; ce sont celles majoritairement utilisées dans les applications des polyoxométallates. D'une façon générale, les polyoxométallates suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés diverses et des applications multiples qui en découlent. Ils sont stables à l'air et solubles dans la plupart des solvants,

à condition d'utiliser un contre-ion adapté, leurs taille, forme, charge et composition sont modulables et sont ainsi ajustables leur solubilité, leurs arrangements cristallins à l'état solide, leurs propriétés redox et magnétiques (par exemple, lorsque qu'un atome métallique constituant est remplacé par un cation de transition)... Ils trouvent des applications en analyse, en catalyse (acide ou d'oxydation, homogène comme hétérogène), en sciences des matériaux, en médecine...

La fonctionnalisation des polyoxométallates

Au cours de ma thèse puis comme maître de conférences, je me suis consacrée à l'étude des polyoxométallates fonctionnalisés.

Au sens le plus général du terme, la fonctionnalisation des polyoxométallates inclut (cf. figure 1) :

– le **remplacement formel d'un ligand oxo**, par un autre ligand : les anions [Mo₆O₁₈(NO)]³⁻, [Mo₆O₁₈(NAR)]²⁻ et [Cp*Mo₆O₁₈]⁻, renfermant respectivement des ligands nitrosyle, imido et pentaméthylcyclopentadiényle, sont ainsi apparentés à l'anion à structure de Lindqvist [Mo₆O₁₉]²⁻.

– le **remplacement de groupes fonctionnels** comme {MoO₂(OR)}⁺ par des groupes isolobaux comme {Mn(CO)₃}⁺ (M' = Mn, Re) ou {Ru(arène)}²⁺. Les anions [Mo₂O₆(OMe)₄{Re(CO)₃}]²⁻, [Mo₂O₆(OMe)₄{Ru(*p*-cymène)}₂] ont ainsi une structure analogue à celle du composé parent [Mo₄O₁₀(OMe)₆]²⁻.

– le **greffage d'un fragment organométallique** à la surface d'un polyanion, complet ou lacunaire.

La fonctionnalisation : pourquoi ?

La fonctionnalisation relève de l'étude de la **réactivité des polyoxométallates**, que ce soit celle des polyoxométallates « classiques », exploitée lors de la synthèse des espèces fonctionnalisées, ou celle des polyoxométallates fonctionnalisés eux-mêmes, comparée, le cas échéant, à celle des espèces parentes, non fonctionnalisées. La fonctionnalisation permet ainsi de **moduler les propriétés électroniques** d'un anion de structure donnée. La modification de la densité surfacique de charge par fonctionnalisation **stabilise certaines architectures**, comme celle de l'anion pentamolybdique

Anna Proust est la lauréate 1999 du prix de la division Chimie de coordination de la SFC.

Ce travail a été réalisé à l'université Pierre et Marie Curie, dans le Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, dirigé par Michel Verdaguer, au sein de l'équipe « Polyoxométallates », animée par Pierre Gouzerh.

* Chimie inorganique et matériaux moléculaires, Unité CNRS ESA 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, Case 42, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.30.34. Fax : 01.44.27.38.41.
E-mail : proust@ccr.jussieu.fr

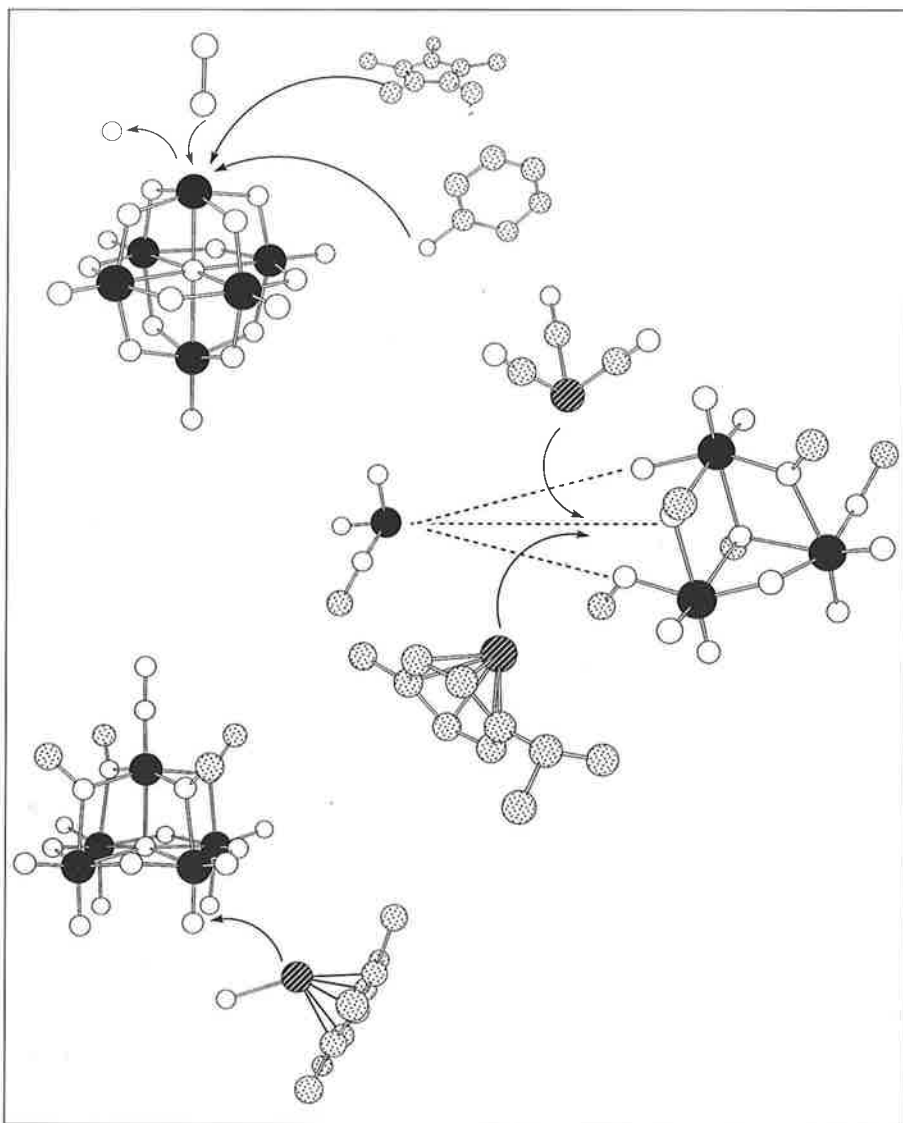


Figure 1 - Fonctionnalisation des polyoxométallates.

lacunaire, que j'ai isolé sous la forme $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})]^{3-}$, dite « Mo_5 », apparentée à $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. L'étude de la réactivité de l'anion « Mo_5 » s'est révélée particulièrement féconde.

La fonctionnalisation des polyoxométallates relève également de la **modélisation des réactions de surface des oxydes** : l'analogie structurale entre les oxydes et les polyoxométallates a été maintes fois soulignée. La fonctionnalisation procure ainsi **des modèles structuraux et spectroscopiques** aux interactions substrat organique/catalyseur oxyde ou catalyseur organométallique/support oxyde. L'étude des dérivés méthoxo est ainsi à mettre en relation avec la modélisation de la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur oxyde de molybdène [2], tandis que l'étude des dérivés imido participe à la modélisation de la réaction d'am-

moxydation du propène en acrylonitrile sur oxyde mixte de molybdène et de bismuth, réaction qui reposerait sur des fonctions intermédiaires $\{\text{Mo}=\text{NH}\}^{4+}$ [3]. Au-delà de la modélisation structurale et spectroscopique, la décomposition du dérivé $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NCH}_2\text{Ph})]^{2-}$ en benzonitrile, rapportée par E. A. Maatta en 1997, constitue un premier pas vers une modélisation fonctionnelle [4]. L'étude de la réactivité des polyoxométallates fonctionnalisés nous a permis de **reproduire, à l'échelle moléculaire, des réactions de réarrangement de surface et de migration à la surface d'un oxyde**.

Enfin, nous avons pour objectif d'élaborer des **systèmes bipolaires en interaction forte**, parce que covalente, en reliant par un ligand bifonctionnel adapté deux entités chimiques, poly-anioniques ou non.

La fonctionnalisation : comment ?

Méthodologies de synthèse

L'idée la plus simple pour obtenir un polyoxométallate fonctionnalisé est de remplacer un ligand oxo par un ligand isoélectronique, donneur $\sigma + 2\pi$. C'est le cas des ligands imido ArN^{2-} , cyclopentadiényle Cp^{3-} ou carbyne CR^{3-} , auxquels je me suis intéressée.

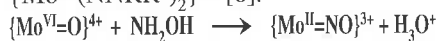
D'autre part, j'ai montré au cours de ma thèse qu'il était possible d'introduire dans une structure polyoxo-anionique un ligand nitrosyle NO^+ , accepteur π . Il est facile de montrer que les fragments $d^0\text{-}\{\text{MO}\}$ et $d^4\text{-}\{\text{M}(\text{NO})\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sont isolobaux. Le concept d'**analogie isolobale** apparaît donc comme un guide potentiel vers la conception de nouveaux systèmes fonctionnalisés. L'analogie isolobale entre les fragments $d^0\text{-}\text{fac-}\{\text{MoO}_3\}$ et $d^6\text{-}\text{fac-}\{\text{M}'\text{L}_3\}$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Ru}$; $\text{L}_3 = (\text{CO})_3, \text{ArH}$) rend ainsi compte de l'existence des oxydes organométalliques qui seront présentés ci-après.

Méthodes de synthèse

Je me suis efforcée tout au long de mes recherches de rationaliser les différentes méthodes de synthèse, tant celles décrites dans la littérature que celles que nous avons développées au laboratoire. Ceci m'amène à considérer trois grandes voies d'accès aux polyoxométallates fonctionnalisés : les **réactions de condensation** et les **réactions de métathèse**, qui reposent toutes deux sur l'analogie de réactivité entre la fonction $\{\text{Mo}=\text{O}\}$ et la fonction carbonyle, et les **réactions d'auto-assemblage**.

L'action de l'hydroxylamine sur les polyoxomolybdates conduit à des **complexes oxo-nitrosyle** à valence mixte, renfermant la fonction $\{\text{Mo}^{\text{II}}(\text{NO})\}^{3+}$, où le ligand nitrosyle est sous la forme NO^+ . L'action des hydrazines monosubstituées peut de même conduire à des complexes oxo-diazénido, renfermant la fonction $\{\text{Mo}^{\text{II}}(\text{NNR})\}^{3+}$, mais elle donne le plus souvent des complexes renfermant la fonction $\{\text{Mo}^0(\text{NNR})_2\}^{2+}$ [5]. La réduction n'est pas observée avec les hydrazines disubstituées qui conduisent à des complexes oxo-hydrazido renfermant

les fonctions $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NNRR}')\}^{4+}$ ou $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NNRR}')_2\}^{2+}$ [6].



L'anion $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})]^{3-}$ est ainsi obtenu par action de l'hydroxylamine sur $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, dans le méthanol, et l'anion $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NO})]^{3-}$, par action du chlorhydrate d'hydroxylammonium sur $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$, dans l'acétonitrile [7].

Les réactions de métathèse sont illustrées à travers l'exemple des **complexes oxo-imido**, renfermant un ligand RN^2 . L'action d'un isocyanate, d'une arène-sulfinylamine ou d'une phosphinimine Ph_3PNAr sur $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, selon un mécanisme supposé concerté, conduit, après rupture du métallacycle intermédiaire et élimination, selon le cas, de CO_2 , SO_2 ou Ph_3PO , aux espèces $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NAr})]^{2-}$ [8] (schéma 1). Il est également possible d'obtenir par cette voie des espèces polysubstituées [9].

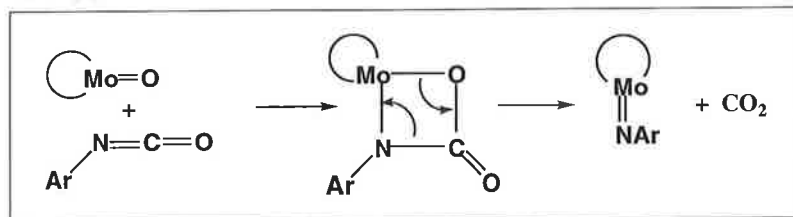


Schéma 1.

Les réactions précédentes ne peuvent être étendues aux polyoxotungstates, la fonction $\{\text{W}=\text{O}\}$ étant beaucoup moins réactive que la fonction $\{\text{Mo}=\text{O}\}$. Les polyoxotungstates fonctionnalisés seront donc obtenus par auto-assemblage [10].

Ce type de réaction, basé sur la réaction entre un précurseur oxo et un complexe de faible nucléarité porteur de la fonction à introduire, s'applique largement à la synthèse des **dérivés organométalliques** des polyoxométallates. Ainsi la réaction entre la base de Lewis $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ et des fragments acides « MoO_2^{2+} », générés en solution par dégradation de l'espèce $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_4\text{Cl}_2]^{2-}$, conduit au dérivé $[\text{Cp}^*\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^-$. Une synthèse de ce composé avait été décrite par F. Bottomley en 1992, à partir d'un mélange de $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$ et de $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$, résultant de l'oxydation à l'air d'une solution de $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$ dans le chloroforme [11]. Nous proposons ici une voie d'accès différente, plus rationnelle, directement basée sur l'expérience acquise dans le domaine de la fonction-

nalisation des polyoxométallates [12].

La généralisation des méthodes précédemment exposées n'est pas toujours immédiate. Ainsi, l'action d'un ylure de phosphore sur un polyoxomolybdate (schéma 2), ne conduit pas, par analogie avec la réaction de Wittig, à un dérivé oxo-alkylidène mais à des dérivés réduits, par **transfert mono-électronique de l'ylure au polyanion**. Par abstraction d'hydrogène, le radical cation résultant évolue quantitativement vers la forme phosphonium [13].

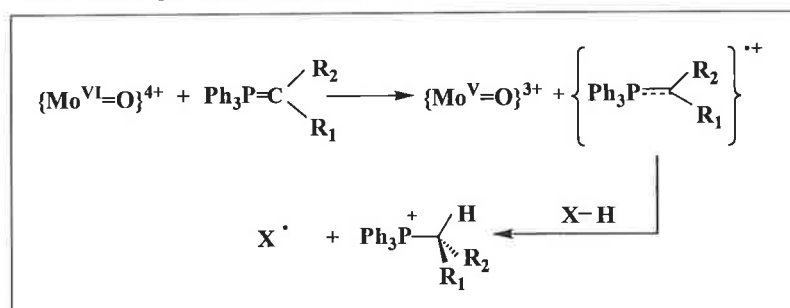


Schéma 2.

Nos recherches sur les dérivés oxo-alkylidène ont été entreprises en relation avec la modélisation des réactions de métathèse des oléfines, en particulier pour essayer de préciser les intermédiaires formés lorsque $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ lui-même est utilisé comme pré-catalyseur [14]. Les espèces obtenues, avec un environnement oxygéné particulier, auraient pu, elles-aussi, avoir une activité catalytique propre, à l'instar des catalyseurs de type Schrock.

Fonctionnalisation des polyoxométallates et stabilisation de nouvelles architectures

Par modification des propriétés électroniques, la fonctionnalisation permet de stabiliser de nouvelles architectures. C'est le cas de l'anion lacunaire $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})]^{3-}$ (« Mo_5 »), dérivé de $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, qui demeure inconnu. Seul l'analogue tungstique $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ avait été décrit sous une forme stabilisée par complexation de cations lantha-

nides. De même, alors que la réactivité du decatungstate $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ a été abondamment explorée, l'analogue molybdique reste inconnu. Nous avons décrit une famille de dérivés réduits $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{31-x}(\text{OMe})_x(\text{NO})]^{y-}$ ($x = 6$, $y = 1$; $x = 7$, $y = 2$, deux isomères) qui lui est apparentée.

L'espèce $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})]^{3-}$ présente une chimie de coordination remarquable par sa diversité. Isolée sous forme d'un sel de sodium, elle peut se comporter comme un ligand

bidentate, bisbidentate, tridentate ou tétradentate. La spectroscopie IR est alors un outil précieux pour distinguer les différents modes de coordination. Si par certains côtés la chimie de coordination de l'espèce « Mo_5 » ressemble à celle d'autres espèces monolacunaires, elle sait également faire preuve d'originalité. Quelques exemples sont présentés sur la figure 2. Dans le complexe $[\text{Ba}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{4-}$, le cation Ba^{2+} est dans un environnement cubique, à la différence des environnements anti-prismatiques observés pour les cations Ce^{3+} et Eu^{3+} . [15] Le complexe $[\{\text{Ag}\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{4-}$ stabilise le cation Ag^+ dans un environnement plan carré déformé assez rare, mais la principale originalité du complexe réside dans la formation d'une liaison Ag-Ag [16]. La lacune initiale peut ne pas être totalement saturée lors de la complexation : c'est le cas des complexes $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+}) et du complexe $\text{Rh}(\text{COD})^+$ supporté $[\{\text{Rh}(\text{COD})\}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]^{2-}$. Enfin, l'action d'un cation métallique peut conduire au réarrangement partiel du ligand comme lors de la formation du triple cluster $[\{\text{Mo}(\text{NO})\}_2\{\text{Ni}(\text{MeOH})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_4(\mu_3\text{-OH})_2\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{2-}$, qui présente de plus un couplage ferromagnétique entre les deux cation Ni^{2+} [17]. Est reproduit ici, à l'échelle moléculaire, le réarrangement

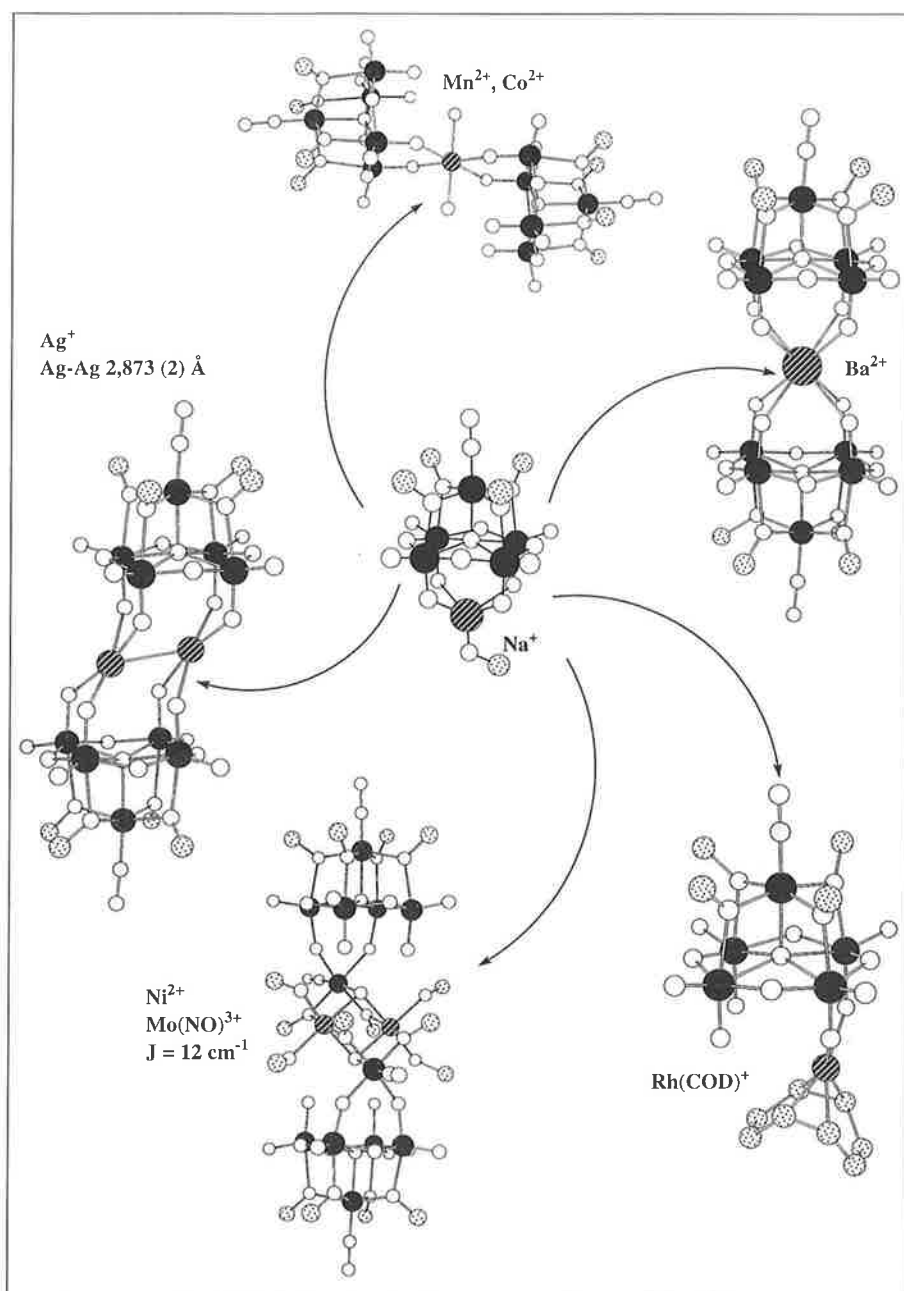


Figure 2 - Chimie de coordination de l'anion $[Mo_5O_{13}(OMe)_4(NO)]^{3-}$.

d'une surface parfois observé lors de la préparation d'un catalyseur supporté par imprégnation.

Fonctionnalisation des polyoxométallates et modulation des propriétés électroniques

L'introduction d'une fonction modifie les propriétés du polyanion parent. Nous illustrerons ce point à travers deux exemples : l'activation des atomes d'oxygène de surface des anions

$[M_5O_{18}\{Mo(NO)\}]^{3-}$ ($M = Mo$ ou W) et la transmission des effets électroniques du substituant Z au polyanion dans la série $[Mo_6O_{18}(NC_6H_4-p-Z)]^{2-}$ ($Z = OMe, Me, H, F, Cl, Br, CF_3, NO_2$).

Activation des atomes d'oxygène de surface des anions $[M_5O_{18}\{Mo(NO)\}]^{3-}$ ($M = Mo$ ou W)

Les anions $[M_5O_{17}(OMe)\{Mo(NO)\}]^{2-}$ sont obtenus, dans l'acétonitrile, par action du sulfate de méthyle sur les espèces oxo-nitrosyle $[M_5O_{18}\{Mo(NO)\}]^{3-}$, alors que le composé parent $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ne réagit pas dans des conditions sem-

blables [18]. Cette différence de réactivité trouve vraisemblablement son origine dans l'augmentation de la densité de charge surfacique par augmentation de la charge globale d'une unité. Cependant, l'effet de la fonctionnalisation ne se limite pas à ce simple effet de charge puisqu'un seul isomère est obtenu ici, alors que plusieurs sont obtenus à partir des anions $[VM_5O_{19}]^{3-}$, par exemple. Trois isomères de position sont *a priori* envisageables. L'étude par diffraction des RX sur mono-cristal ne permet pas de conclure définitivement puisque l'anion est fortuitement localisé sur un centre d'inversion cristallographique. Une étude approfondie de l'espèce $[W_5O_{17}(OMe)\{Mo(NO)\}]^{2-}$ par RMN ^{183}W et des calculs de cartes de potentiel électrostatique, réalisés à l'université Louis Pasteur par M.-M. Rohmer et M. Bénard sur les espèces $[M_5O_{18}\{Mo(NO)\}]^{3-}$, ont démontré, de façon indépendante, que la méthylation a lieu en position adjacente du ligand nitrosyle. En effet, d'après le spectre RMN ^{183}W de l'espèce $[W_5O_{17}(OMe)\{Mo(NO)\}]^{2-}$, un seul signal, correspondant à un seul atome de tungstène, se présente sous forme d'un quadruplet, par couplage scalaire avec les trois protons du ligand méthoxo ($^3J_{W-H} = 1,2 \text{ Hz}$). Quant aux cartes de potentiel électrostatique des espèces $[M_5O_{18}\{Mo(NO)\}]^{3-}$, elles mettent en évidence un puits de potentiel plus profond sur les ligands oxo pontants adjacents à la fonction $\{Mo(NO)\}$.

Transmission des effets électroniques du substituant Z au polyanion dans la série $[Mo_6O_{18}(NC_6H_4-p-Z)]^{2-}$ ($Z = OMe, Me, H, F, Cl, Br, CF_3, NO_2$)

Notre but ultime étant de réaliser la jonction entre deux entités, polyoxo-anioniques ou non, par un ligand bifonctionnel, il était essentiel d'aller au-delà de la mise en évidence d'un effet de charge éventuel et de nous assurer de la communication des effets électroniques à travers le ligand. L'étude de la série $[Mo_6O_{18}(NC_6H_4-p-Z)]^{2-}$ ($Z = OMe, Me, H, F, Cl, Br, CF_3, NO_2$) nous a permis de vérifier la transmission de l'information du substituant Z au cœur polyanionique. Nous avons ainsi établi qu'il existait une corrélation linéaire entre le poten-

tiel de réduction de l'anion et la constante de Hammett du substituant Z : comme attendu, plus le substituant est attracteur, plus la réduction est facile. Nous avons également observé une corrélation entre le déplacement chimique du centre molybdène porteur de la fonction imido en RMN ^{95}Mo et la constante de Hammett du substituant Z. Le signal correspondant est globalement blindé par rapport à celui du composé parent $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, ce qui, en première approximation, est cohérent avec un ligand imido meilleur donneur $\sigma+2\pi$ que le ligand oxo. La position du signal est alors modulée en fonction du substituant Z, le signal étant d'autant plus blindé que le substituant Z est plus attracteur, ce qui révèle la contribution de la constante d'écran paramagnétique à la constante d'écran total. Une tendance analogue a, d'autre part, été mentionnée dans la littérature à propos des complexes mononucléaires $[\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_3]$ et $[\text{W}(\text{NAr})\text{Cl}_4]$ [19].

Les oxydes organométalliques

De façon arbitraire, les dérivés organométalliques des polyoxométallates [20] peuvent être répartis en trois classes :

– les sels à **cations organométalliques** comme $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ décrit par A. R. Siedle [21]. La structure de ce composé n'est certes pas très excitante, cependant il mérite d'être mentionné au titre de son **activité catalytique bifonctionnelle** : l'hydroformylation sur le centre Rh est en effet suivie d'une oxydation par le polyanion, ce qui suffit à motiver l'intérêt porté aux oxydes organométalliques en général.

– les **dérivés organométalliques supportés** à la surface d'un polyanion, illustrés par le complexe de « Mo_5 » $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]^{2-}$ ou le dérivé $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}\}]^{8-}$, décrit par R. Finke [22]. Ce dernier est un catalyseur d'oxydation et un pré-catalyseur de réduction, puisqu'il conduit, sous atmosphère de dihydrogène, à la formation de clusters Ir_{-300} , stabilisés par le polyanion. Les dérivés de rhodium $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]^{2-}$ et $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Cl}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]$ que nous avons isolés appartiennent également à cette catégorie [23]. Tous deux ont été caractérisés

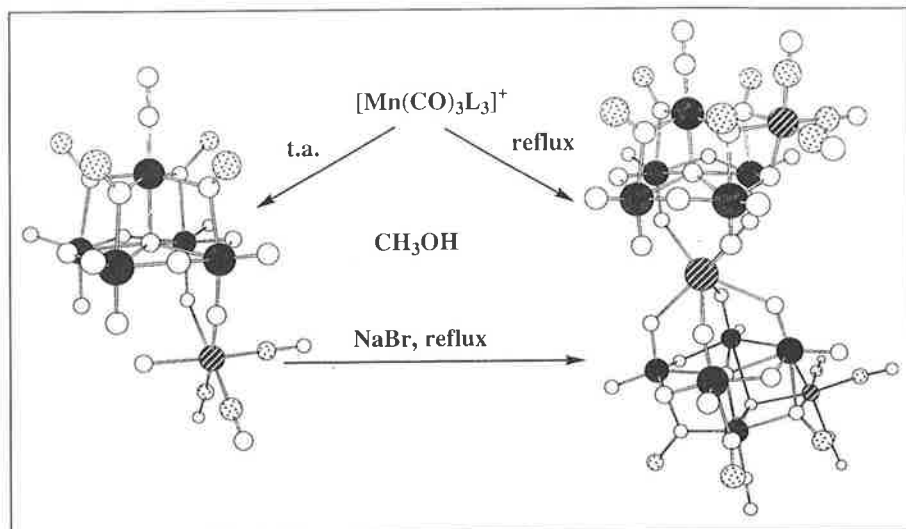


Figure 3 - Migration du fragment $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ à la surface de l'anion « Mo_5 ».

par spectroscopie EXAFS au seuil K du rhodium, en collaboration avec F. Villain et M. Verdagner du laboratoire. Ils nous ont ainsi servi de modèles pour élucider la structure d'un troisième dérivé qui s'est révélé être un mélange de $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Cl}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]$ et de l'anion « Mo_5 » de départ. Plus généralement, les données ainsi acquises peuvent s'appliquer à la **modélisation de la fixation d'un fragment $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ sur une surface d'oxyde**.

– les **dérivés organométalliques intégrés** à la structure intime du polyanion, comme l'anion $[\text{Cp}^*\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^-$. Le complexe de structure triple-cubane $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_4\{\text{Mo}_4\text{O}_{16}\}]$, actif en métathèse du propène, décrit par K. Isobe [24] et le complexe plan $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_2]$ obtenu indépendamment par G. Süß-Fink [25a] et par nous-mêmes se rangent également dans cette classe.

Dérivés organométalliques supportés et modélisation des réactions de surface des oxydes

Comme nous l'avons déjà mentionné, les dérivés organométalliques des polyoxométallates procurent des modèles structuraux et spectroscopiques de la fixation des fragments organométalliques sur les surfaces d'oxyde. Ils permettent également une modélisation, à l'échelle moléculaire, de la dynamique aux surfaces, comme la migration de fragments carbonyle de l'anion « Mo_5 ». Selon les conditions

expérimentales, deux complexes peuvent être obtenus entre l'anion « Mo_5 » et un complexe précurseur du fragment $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$: $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]^{2-}$ se forme à température ambiante alors que $[\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{3-}$ est formé au reflux du méthanol. De plus, il est possible de passer du premier au second par chauffage à reflux du méthanol et en présence de NaBr, ce qui suggère que $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}]^{2-}$ est le produit cinétique de la réaction, alors que $[\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{3-}$ en est le produit thermodynamique. La transformation de l'un en l'autre s'accompagne en outre de la **migration du fragment $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$** des sites oxo durs de la lacune vers des sites méthoxo et oxo pontant plus mous (cf. figure 3). L'anion « Mo_5 » présente ainsi dans le composé $[\text{Na}\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2]^{3-}$ un mode de coordination tridentate original (voir ci-dessus les autres modes de coordination de l'anion « Mo_5 ») [26].

Dérivés organométalliques intégrés : analogies topologiques [27]

Les réactions entre $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ et $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ ou $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$ conduisent respectivement aux dérivés plans $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2]^{2-}$ et $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_2]$. Les structures de ces deux complexes dérivent de celle de l'anion $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_6]^{2-}$ décrit par J. Zubieta [28] par substitution formelle de deux groupes $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ ou $[\text{Ru}(p\text{-cymène})]^{2+}$

à deux groupements $\{\text{MoO}_2(\text{OR})\}^+$. Cette analogie topologique peut être étendue à d'autres couples : $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OMe})_5\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]^-$, de structure cubane et non plane, obtenu par action de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ sur $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ dans le méthanol, et $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\mu\text{-OMe})_4]$ [29] ; $[\text{Mo}_2\text{O}_4\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}]^-$ et $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{OMe})\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2]^-$ [30] ; $[\text{Mo}_2\text{O}_4\{\text{HOC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]$ et $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OEt})_2\{\text{HOC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2]$ [31] ; $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OMe})_2\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]^{2-}$ et $[\text{Mo}_8\text{O}_{20}(\text{OMe})_4\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2]^{2-}$ [32]. Les dernières structures illustrent l'aptitude des ligands trisalkoxo à stabiliser des édifices de faible nucléarité et/ou ouverts [33].

La mise en évidence de l'analogie topologique entre les groupes fonctionnels $\{\text{MoO}_2(\text{OR})\}^+$ et $\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}^+$ ou $\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}^{2+}$ ainsi que l'analogie isolobale démontrée par Szyperki [34] entre les fragments ReO_3 et $\text{Re}(\text{CO})_3$ nous amènent à conclure à l'**analogie isolobale entre les fragments $d^0\text{-fac}\text{-}\{\text{MoO}_3\}$ et $d^6\text{-fac}\text{-}\{\text{M}'\text{L}_3\}$** ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Ru}$; $\text{L}_3 = (\text{CO})_3, \text{ArH}$).

Dérivés organométalliques intégrés : fluxionnalité du système $[\{\text{Ru}(\text{arène})\}_4\text{M}_4\text{O}_{16}]$

Les analogies topologiques précédemment exposées nous ont motivés à poursuivre l'étude des réactions de condensation entre précurseurs oxométalliques et $[\text{Ru}(\text{arène})\text{Cl}_2]_2$. Deux composés répondant à la formule $[\{\text{ML}_3\}_4\text{M}_4\text{O}_{16}]$, mais d'arrangement spatial des fragments organométalliques différent, avaient été décrits dans la littérature : le composé triple cubane $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$, publié par K. Isobe [24], et le composé dit moulin à vent $[\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$, rapporté par G. Süß-Fink (*figure 4*) [25b].

Par réaction entre $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$ et $[\text{WO}_4]^{2-}$, dans l'acétonitrile, nous avons obtenu le complexe $[\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$, de forme moulin à vent à l'état solide. Le spectre de RMN ^{17}O de ce composé en solution dans le chloroforme comporte quatre signaux correspondant respectivement aux atomes d'oxygène terminaux, aux deux types d'atomes d'oxygène doublement pontant et aux atomes d'oxygène quadruplement pontant, ce qui indique

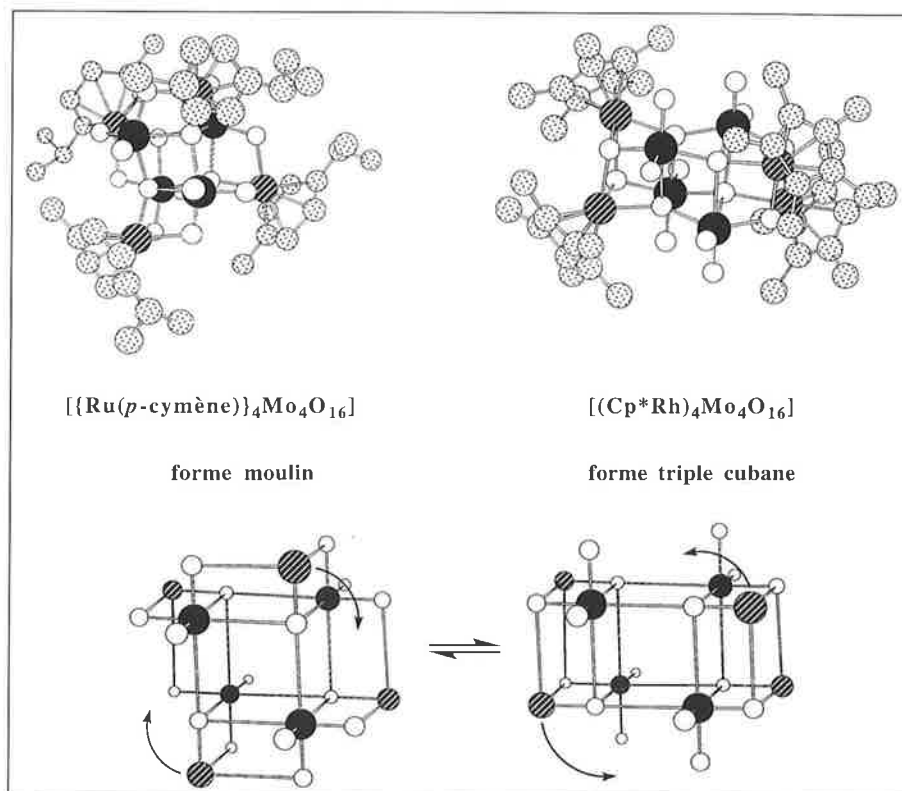


Figure 4 - Schématisation de l'interconversion entre les formes moulin à vent et triple cubane de l'espèce $[\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$.

que la structure moulin à vent est maintenue en solution. Par contre, le spectre obtenu par Süß-Fink pour l'analogue molybdique $[\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ en solution dans le dichlorométhane [25c] n'est pas compatible avec la forme moulin à vent ce qui nous a conduit à reprendre l'étude de ce composé. Une étude par RMN multinucléaire (^{95}Mo , ^{17}O , ^1H) dans différents solvants (CH_2Cl_2 et CHCl_3) et à différentes températures, a montré que le complexe est **en équilibre en solution sous les deux formes triple cubane et moulin à vent**. Bien que seule la forme moulin à vent cristallise à partir des solutions, la forme triple cubane est majoritairement présente dans CH_2Cl_2 , contrairement aux conclusions de la littérature, alors que les deux formes ont sensiblement le même poids dans CHCl_3 . A cet équilibre, lent à l'échelle de temps de la RMN, se superpose un processus plus rapide qui rend équivalents les deux types d'oxygène doublement pontant de la forme moulin à vent. La position de l'équilibre entre les formes moulin et triple cubane dépend du solvant, du métal, $[\{\text{Ru}(p\text{-cymène})\}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]$ est rigide, et du ligand arène puisque le cluster $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ est également rigide [35].

D'autres oxydes organométalliques ont été obtenus par cette voie, ils sont en cours de caractérisation. De par leur structure, ils repoussent la frontière entre dérivés organométalliques des polyoxométallates et oxydes organométalliques « classiques ».

Conclusion

Nous avons vu comment la fonctionnalisation des polyoxométallates permet de :

- stabiliser de nouvelles architectures,
- moduler les propriétés électroniques des dérivés obtenus par rapport aux composés parents,
- modéliser, à l'échelle moléculaire, les réactions de surface des oxydes.

Certains des oxydes organométalliques que nous avons obtenus sont actuellement testés en catalyse homogène. Nous espérons que la fonctionnalisation des polyoxométallates fournira de nouveaux catalyseurs ou précatalyseurs. Enfin, nous comptons l'appliquer à l'élaboration de matériaux moléculaires bipolaires, par introduction d'un ligand bifonctionnel reliant deux entités chimiques, polyanioniques ou non, en

interaction forte car reliées de façon covalente.

Remerciements

Je tiens à remercier les étudiants de DEA qui ont collaboré aux résultats ici présentés, X. Buch, C. Dablemont, C. Da Cruz, O. Horner et S. Taunier. Je remercie plus particulièrement V. Artero et le Dr R. Villanneau qui ont effectué leur thèse sous ma direction. Le complexe de Rh(COD)⁺ supporté sur « Mo₅ » a été obtenu par le Dr E. Marceau lors de son stage d'ATER au laboratoire et les oxydes organométalliques incorporant les ligands trisalkoxo ont été préparés conjointement par les Dr R. Villanneau et R. Delmont. Les arène-sulfinylamines précurseurs de la famille [Mo₆O₁₈(NC₆H₄-p-Z)]²⁻ nous ont été fournies par J.-B. Baudin de l'École Normale Supérieure. Les études par diffraction des RX sur monocristal ont été effectuées au laboratoire, en collaboration avec F. Robert, P. Herson et le Dr J. Vaissermann. Les études RMN multinucléaires ont été réalisées par le Dr R. Thouvenot.

Références

- [1] (a) Souchay P., *Polyanions and Polycations*, Gauthier-Villars, Paris, **1963** ; (b) Souchay P., *Ions Condensés Minéraux*, Masson, Paris, **1969** ; (c) Pope M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, New-York, **1983** ; (d) Pope M.T., Müller A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, p. 34 ; (e) *Polyoxometalates : From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, édité par M.T. Pope, A. Müller, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1994** ; (f) Numéro spécial de *Chemical Reviews* consacré aux polyoxométallates, **1998**, *98*.
- [2] McCarron III E.M., Harlow IR.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 6179.
- [3] Grasselli R.K., Burrington J.D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, *23*, p. 394.
- [4] Mohs T.R., Du Y., Plashko B., Maatta E.A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, p. 1707.
- [5] (a) Hsieh T.-C., Zubieta J., *Polyhedron*, **1986**, *5*, p. 1655 ; (b) Chen Q., Zubieta J., *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *114*, p. 107 ; (c) Khan M.I., Zubieta J., *Progr. Inorg. Chem.*, **1995**, *43*, p. 1.
- [6] (a) Shaikh S.N., Zubieta J., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, p. 4613 ; (b) **1988**, *27*, p. 1896.
- [7] (a) Gouzerh P., Jeannin Y., Proust A., Robert F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, p. 1363 ; (b) Jeannin Y., Hervé G., Proust A., *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *198-200*, p. 319 ; (c) Roh S.-G., Proust A., Gouzerh P., Robert F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 836 ; (d) Proust A., Gouzerh P., Robert F., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 5291 ; (e) Gouzerh P., Jeannin Y., Proust A., Robert F., Roh S.-G., *Molecular Engineering*, **1993**, *3*, p. 79 ; dans *Polyoxometalates : From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, édité par M.T. Pope and A. Müller, Kluwer Academic Publishers, **1994**, p. 115.
- [8] Proust A., Thouvenot R., Chaussade M., Gouzerh P., Robert F., *Inorg. Chim. Acta.*, **1994**, *224*, p. 81.
- [9] (a) Strong J.B., Ostrander R., Rheingold A.L., Maatta E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 3601 ; (b) Strong J.B., Haggerty B.S., L. Rheingold A., Maatta E.A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, p. 1137.
- [10] (a) Proust A., Thouvenot R., Roh S.-G., Yoo J.-K., Gouzerh P., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 4106 ; (b) Proust A., Fournier M., Thouvenot R., Gouzerh P., *Inorg. Chim. Acta.*, **1994**, *215*, p. 61.
- [11] Bottomley F., Chen J., *Organometallics*, **1992**, *11*, p. 3404.
- [12] Proust A., Thouvenot R., Herson P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, p. 51.
- [13] Artero V., Proust A., Robert F., *J. Eur. Inorg. Chem.*, soumis.
- [14] McCann M., McDonnell D., Goodall B.L., *J. Mol. Cat. A : Chemical* **96**, **1995**, p. 31.
- [15] Villanneau R., Proust A., Robert F., Gouzerh P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, p. 421.
- [16] Villanneau R., Proust A., Robert F., Gouzerh P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, p. 1491.
- [17] Villanneau R., Proust A., Robert F., Veillet P., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, p. 4981.
- [18] Proust A., Thouvenot R., Robert F., Gouzerh P., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 5299.
- [19] (a) Devore D.D., Lichtenhan J.D., Takusagawa F., Maatta E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 7408 ; (b) Bradley D.C., Hodge S.R., Runnacles J.D., Hughes M., Mason J., Richards R.L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1663.
- [20] Gouzerh P., Proust A., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 77.
- [21] Siedle R., Markell C.G., Lyon P.A., Hodgson K.O., Roe A.L., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, p. 219.
- [22] (a) Mizuno N., Weiner H., Finke R.G., *J. Mol. Catal.*, **1996**, *114*, p. 15 ; (b) Aiken III J.D., Lin Y., Finke R.G., *J. Mol. Catal.*, **1996**, *114*, p. 29.
- [23] Proust A., Gouzerh P., Robert F., *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, p. 81 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, p. 115.
- [24] Hayashi Y., Toriumi K., Isobe K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 3666.
- [25] (a) Plasseraud L., Stoeckli-Evans H., Süß-Fink G., *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, p. 920 ; (b) Süß-Fink G., Plasseraud L., Ferrand V., Stoeckli-Evans H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, p. 1657 ; (c) Süß-Fink G., Plasseraud L., Ferrand V., Stanislas S., Neels A., Stoeckli-Evans H., Henry M., Laurency G., Roulet R., *Polyhedron*, **1998**, *17*, p. 2817.
- [26] Thèse, université Pierre et Marie Curie, de Villanneau R., **1997**.
- [27] Villanneau R., Delmont R., Proust A., Gouzerh P., *Chem. Eur. J.*, sous presse.
- [28] Kang H., Liu S., Shaikh S.N., Nicholson T., Zubieta J., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 920.
- [29] Holloway A.E., Melnik M., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *396*, p. 129.
- [30] Ma L., S. Liu, Zubieta J., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 175.
- [31] Wilson A.J., Robinson W.T., Wilkins C.J., *Acta Crystallogr., sect. C*, **1983**, *39*, p. 54.
- [32] Ma L., Liu S., Zubieta J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, p. 440.
- [33] Delmont R., Proust A., Robert F., Herson P., Gouzerh P., *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C*, accepté pour publication.
- [34] Szyperski T., Schwerdtfeger P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, p. 1228.
- [35] Artero V., Proust A., Herson P., Thouvenot R., Gouzerh P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, soumis.