



De la compréhension vers la conception de nouveaux complexes au molybdène pour la métathèse des oléfines linéaires

Alexandre Nasr

► To cite this version:

Alexandre Nasr. De la compréhension vers la conception de nouveaux complexes au molybdène pour la métathèse des oléfines linéaires. Chimie organique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10177 . tel-01169259

HAL Id: tel-01169259

<https://theses.hal.science/tel-01169259>

Submitted on 29 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 177 - 2013

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité : **Chimie organometallique et catalyse**

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 21 Octobre 2013

par

Alexandre NASR

De la compréhension vers la conception de nouveaux complexes au molybdène pour la métathèse des oléfines linéaires

M. Bruno CHAUDRET,
M. Christian BRUNEAU,
M. Eric MONFLIER,
M. Olivier BAUDOUIN,
Mme. Emmanuelle SCHULZ,
M. Pierre-Alain BREUIL,
M. Marc LEMAIRE,
M. Yves CHAUVIN,

Professeur à l'Université de Toulouse,
Professeur à l'Université de Rennes,
Professeur à l'Université d'Artois,
Professeur à l'Université de Lyon,
Directrice de recherches à l'Université d'Orsay,
Ingénieur de recherche, IFP Energies Nouvelles,
Professeur à l'Université de Lyon,
Directeur de recherches honoraire, Nobel 2005,

Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Promoteur IFPEN
Directeur de thèse
Membre invité

RESUME: Cette thèse porte sur l'élaboration de nouveaux complexes au molybdène bien définis pour la métathèse des oléfines. La majeure partie des travaux porte sur la synthèse et l'étude de la réactivité des acides arylboriniques avec un précurseur au molybdène. La fonction hydroxyle des acides permet de substituer un des deux ligands pyrroles du précurseur $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(2,5\text{-Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2)_2$ pour conduire à de nouveaux complexes comportant une liaison Mo–O–B. La résolution par diffraction des rayons X a permis de confirmer la structure du complexe $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(2,5\text{-Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2)(\text{OB}(\text{Mes})_2)$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) obtenu ainsi que la nature covalente des liaisons Mo–O et O–B. Ce complexe mono boroxy pyrrolure (MBP) s'est avéré actif pour l'homométathèse sélective d'oléfines linéaires modèles (octène-1 et octène-2). L'utilisation d'autres acides arylboriniques synthétisés au laboratoire a permis de générer *in situ* de nouveaux complexes mono boroxy pyrrolure et de comparer leur réactivité pour la métathèse de l'octène-1 et de l'octène-2 sans les isoler. Nous nous sommes également intéressés à la réactivité de ligands alkoxy fonctionnalisés par une phosphine avec un précurseur du molybdène. L'étude par diffraction des rayons X du complexe chélate pentavalent $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(2,5\text{-Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2)(\text{OCMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$ a confirmé la formation d'une liaison Mo–P covalente de coordination. Cette liaison renforce la stabilité du complexe vis-à-vis de l'air et de l'humidité. Il n'est cependant pas actif pour la métathèse des oléfines linéaires. L'emploi d'acides de Lewis et d'acides de Brønsted comme activateurs de ces complexes chélates a été abordé.

TITLE: Comprehension and design of new molybdenum-based complexes for linear olefins metathesis

ABSTRACT: This thesis is about the design of new well-defined molybdenum-based complexes for olefin metathesis. The main part of this work dealt with the synthesis and the reactivity of arylborinic acids with molybdenum complexes precursor. $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(2,5\text{-Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2)_2$ precursor reacted with the hydroxyl moiety of the acid to remove one pyrrolide ligand leading to new complexes bearing a Mo–O–B bond. X-ray diffraction confirmed such structure for $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(2,5\text{-Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2)(\text{OB}(\text{Mes})_2)$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) complex. This mono boroxy pyrrolide (MBP) complex showed activity for model linear olefins homometathesis (1-octene and 2-octene). Screening of more synthesized arylborinic acids lead to *in situ* generation of new MBP complexes which demonstrated activity for 1-octene and 2-octene homometathesis without requiring their isolation. We also focused on the reactivity of alkoxy ligands bearing phosphine moieties with molybdenum complexes precursor. X-ray diffraction of the five-coordinated $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(2,5\text{-Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2)(\text{OCMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$ adduct confirmed formation on a strong Mo–P covalent bond. This bond strengthen stability of the complex toward air and moisture. Nonetheless, this complex did not show activity for linear olefin metathesis. The use of Lewis acids and Brønsted acids as activators for these adducts has been studied and described.

DISCIPLINE: Chimie organométallique, chimie organique, catalyse homogène

MOTS-CLES : Complexes organométallique – Métathèse – Oléfines linéaires – Molybdène – Catalyse homogène – Alkylidène – Borinique – RMN ^{95}Mo

KEYWORDS : Organometallic complexes – Metathesis – Linear olefins – Molybdenum – Homogeneous catalysis – Alkylidene – Borinic – ^{95}Mo NMR

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : IFP Energies nouvelles
Direction Catalyse et Séparation / Département Catalyse Moléculaire
Rond-Point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize

« Ne te contente pas du “qu’est ce que c’est”, mais essaie de savoir le “pourquoi” et le “comment” ».

Robert Baden-Powell

À mon père,

À Séverine,

Remerciements

Au-delà de l'expérience de la science et de la compréhension, la thèse est avant tout une expérience humaine. Elle nous pousse aux frontières de nous-même et pose autant de questions qu'elle apporte de réponses. Elle n'est pas une fin mais un commencement. En vertu de cela, je tiens à remercier en premier lieu les personnes qui, comme Sylvie MARTHON ou Gaël UNG, ont su me communiquer la passion et me persuader qu'avec elle l'ascension n'a plus de limites.

J'adresse mes plus sincères remerciements à M. Denis GUILLAUME et Mme Hélène OLIVIER-BOURBIGOU pour m'avoir accueilli pour cette thèse au sein du département Catalyse Moléculaire de la division Catalyse et Séparation d'IFP Énergies nouvelles ainsi que pour leurs conseils avisés, leur disponibilité et les discussions enrichissantes que nous avons partagés tout au long de ces trois ans. Je tiens également à remercier MM. Bruno CHAUDRET, Christian BRUNEAU, Eric MONFLIER, Olivier BAUDOIN, Yves CHAUVIN et Mme. Emmanuelle SCHULZ pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Pierre-Alain BREUIL pour m'avoir encadré pendant la dernière année de ma thèse, ainsi que pour sa présence, ses idées, son soutien permanent et son dynamisme en toutes circonstances. Merci de m'avoir toujours poussé à m'accrocher. Je remercie Mikaël BERTHOD pour son expérience, sa confiance, sa bonne humeur permanente et ses conseils durant les deux premières années de ma thèse. Je tiens à remercier Marc LEMAIRE, mon directeur de thèse, pour n'avoir jamais cessé d'être là quand il le fallait malgré la distance et d'avoir cru en moi tout au long de cette aventure ainsi que pour nos nombreux échanges et ses précieux conseils.

Ces trois années ne seraient pas ce qu'elles ont été sans la présence au quotidien de tous les ingénieurs, techniciens, post-doc, thésards et stagiaires du département Catalyse Moléculaire. Merci à tous pour votre dynamisme et votre bonne humeur ! Si ce département est unique en son genre, c'est grâce à vous.

Merci à Séverine, pour avoir supporté mes questions incessantes, mes « madââame Forget » lancés à chaque entrée dans le bureau et mes manip à haute pression en tube RMN, même si nous savons tous qu'elle n'aime pas ça. Merci pour ton soutien (même quand tu te

moques de moi en boîte à gants !), ta bonne humeur au labo et ta façon de pourrir Adrien qui me manque. Merci à Seb' « Ronchon », pour qui le labo n'est jamais assez bien rangé, pour sa disponibilité, son immense culture technique et ses conseils avisés en droit du travail. Merci également pour avoir vainement tenté de m'inculquer ton amour de l'infra-rouge et de Catasepa ! Merci à Sandrine, qui partage ma passion du handball, pour tous les petits échanges à l'heure du café, pour m'avoir fait me sentir moins seul à 7 h du matin et pour les bidons de produits qui m'ont fait faire du sport régulièrement.

Merci à Olivia, toujours tout sourire, pour sa bonne humeur, son dévouement permanent pour les autres, et pour un certain tournoi de pétanque. Merci au père Pellier, Manu pour les Dames, pour toutes ses extravagances qui m'ont presque motivé pour rester trois ans de plus ! Merci pour tes t-shirts, tes coups de gueule, et surtout pour la magnifique photo qui orne le calendrier d'Adrien. Merci à Rosalba pour m'avoir permis de travailler mon anglais au quotidien pendant un bon mois, pour sa capacité à rire d'Hugo quand il passe trois jours à nettoyer ses réacteurs et pour ton soutien et tes encouragements pendant la rédaction de cette thèse. Merci à Cedrik, maintenant parti vers d'autres horizons, pour sa disponibilité, ses coups de gueules que l'on entend du couloir et cette capacité à faire rire Danielle sur commande.

Merci à David pour son dévouement, sa gentillesse, son calme olympien en toutes circonstances et sa capacité à abandonner tout ce qu'il fait pour prendre le temps d'expliquer les subtilités de la RMN. Merci pour tout ce que tu m'as appris. J'espère que tu m'apprendras à tirer à la pétanque ! Merci à Stéphane, fidèle disciple du « Ronchon » pour sa bonne humeur, son franc-parler en réunion de département et sa façon de tenir tête à Seb. N'oublie jamais ceci : on a toujours besoin d'un plus ronchon que soi, surtout quand on bosse sur une unité qui ne marche pas. Merci à Aurélie, nouvelle recrue mais pas des moindres, qui découvre petit à petit les joies de ce département où une semaine passée sans gâteau est comme un jour sans soleil. Bon courage pour supporter Steph' !

Merci à Nico, le roi de la boîte à gants et des cristaux, pour son savoir, son envie d'apprendre, sa disponibilité et son dynamisme au labo. On n'a passé trop peu de temps ensemble mais j'ai énormément appris et progressé à ton contact. Merci pour tes encouragements dans les moments difficiles, ainsi que pour tous tes précieux conseils.

Merci à Didier pour toutes nos discussions d'organiciens et pour toutes tes anecdotes du monde de la chimie qui ne cesseront jamais de me faire rire. J'espère en voir au moins d'aussi bonnes dans le futur. Merci à Lionel pour sa disponibilité, ses conseils en matière de chimie organometallique et sa récente conversion au sport (ou pas). J'ai confiance : un jour tu t'imposeras à l'ALSIP. Merci à Christophe qui, fort de l'expérience de Vinciane, a su me

conseiller à mes début. Merci à Damien pour son soutien et ses conseils pour la recherche d'emploi qui m'ont souvent redonné le moral.

Un grand merci à Adrien, mon mentor pendant deux ans. Merci pour ta culture cinématographique et ton humour cinglant en rédaction, ainsi que pour tous tes coups de main au labo. Tu m'as fortement manqué en troisième année, surtout que ton bureau et ta paillasse sont beaucoup moins bien rangés maintenant !

Merci à Alban, mon éternel complice musical. Merci pour ces deux ans de délires, de partage et de boulot dans la joie et dans la bonne humeur ainsi que pour nos répétitions endiablées. Ce fut un plaisir de t'avoir en face de moi, j'espère que mon successeur ne te fera pas m'oublier trop vite ! Bon courage pour la dernière ligne droite.

Merci à Hugo, que j'ai eu la chance d'initier dès son arrivée en école, pour l'année riche en pétages de plombs de ma part que nous avons partagé. Bon courage pour la suite et pour déboucher les réacteurs !

Merci à Pierre, star du labo enfin de retour d'exil, pour tous les petits trucs rapportés d'Amsterdam que tu as eu le temps de me transmettre, ainsi que pour toutes nos discussions chimie.

Merci à Vinciane pour m'avoir pris sous son aile au bureau (j'ai hérité de ta plante, pour le moment elle survit !).

Merci à Fabien « Fafou » pour sa disponibilité et l'ambiance qu'il a su mettre dans le département du début jusqu'à la fin de sa thèse. Au passage, je crois que tu manques particulièrement à Steph' !

Merci à Jérémy pour tout, tout simplement. Pour la complicité du covoiturage, pour le Gangnam, pour Alexander Pistoletov, pour nos soirées LAN ou alcoolisées, pour ta classe naturelle (même en sandales) et, surtout, pour ta copine qui envoie presque autant de lourd que toi.

Merci à Gabriel pour cette belle dernière année de covoiturage, pour m'avoir transmis ta passion de la basse, pour me rappeler de lire le dernier Naruto chaque mercredi, pour avoir toléré mes retards du matin et pour toutes ces heures de délires et de boulot passées en commun. Petit remerciement spécial pour m'avoir accueilli dans ton bureau lors des moments les plus difficiles de la rédaction !

Merci à Sylvie, toujours fidèle au poste pour corriger mes anomalies, pour n'avoir jamais refusé un service ainsi que pour tous nos échanges. Merci également à Sandrine, Valérie et Nathalie du secrétariat pour leur précieuse aide au niveau administratif.

Mes prochains remerciements sont pour les thésards, BTS et stagiaires que j'ai côtoyé durant ces trois années. Dans le désordre, merci à Ema, Cécile G., Camille M., Camille G., Débo, Manu, Fouad, Régis, Guillaume, Thibault, Lilia, Fabien C., Benoît, Vincent G., Agnès, Florine, Vincent L., Caro, Antoine, Rim, Maria, Yoldes, Taha, Nabil, Ferdaous, Fabien L., Bertrand, Fabien C., Laure Braconnier, Duarte, Sophie, Cécile P., Rémi, Marcelo, Adeline, Anna, Mathieu B, Joachim et tous ceux que j'ai pu oublier.

Merci également à papy Ludo et Jérémy Ponthus pour leur disponibilité et leur bonne humeur permanente !

Je veux également remercier ceux qui étaient physiquement loin de moi mais qui d'une certaine façon ne m'ont jamais quitté. Merci à mes chers GG Chmeuh, P-O et Thomas B.... Vous ne pouvez pas savoir comme nos exploits de l'école me manquent ! Merci à toi, Noémie H., pour notre amitié et notre complicité qui n'ont cessé de perdurer, ainsi que pour m'avoir permis de te faire découvrir les Lumières. Merci à Charles, PA, Gutron, Thomas D., Max, Blarre, Laurent, Mappy, Ventrine, Noémie, Marie G., Nikki, Anaël, Alice, Zag, Karen et Pierre Buisson. Je n'ai pas pu vous voir aussi souvent que je l'aurais voulu et j'espère y remédier très vite ! Merci à Boris et Aurélie, amoureux transis installés chez les caribous, pour n'avoir jamais changé malgré la distance. Maintenant je vais pouvoir venir au Canada ! Merci à Wautier et Jon pour toutes ces années d'amitié malgré la distance et le boulot.

Merci également à tous les CPéens que j'ai eu la chance de recroiser à Lyon ! Merci à Chtoubi, Joli-cœur, Juju, Tiago, Etienne, Jérôme et à tous les gens géniaux que j'ai pu rencontrer grâce à vous : Sliwa, mon tendre polonais, Jacky et son costume, Manu, Clarisse, Laure, Anaïs et Audrey.

Enfin, je souhaite remercier mes parents Nabil et Christiane, ainsi que ma petite sœur Ariane. Merci pour votre patience et votre soutien indéfectible. Vous m'avez toujours laissé le choix, vous avez été présents dans le doute et vous avez su me rassurer quand j'en avais le plus besoin. Si j'ai pu arriver aussi loin, c'est grâce à vous.

Pour finir, merci à toi, Séverine, compagne des bons comme des mauvais jours. Pour ton amour, ta présence et ta patience (ainsi que pour m'avoir botté le cul pour que je retourne rédiger et pour la nuit blanche passée ensemble à mettre en page ce manuscrit). Merci de m'avoir si souvent redonné le sourire et pour n'avoir jamais cessé de croire en moi.

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS	11
------------------------------	----

INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
-----------------------------	----

CHAPITRE I LES COMPLEXES AU MOLYBDENE POUR LA METATHESE DES OLEFINES : DES SYSTEMES CATALYTIQUES FORMES IN SITU AUX CARBENES DE SCHROCK BIEN DEFINIS	21
--	----

I. INTRODUCTION	21
A. La réaction de métathèse	21
B. Les principaux types de catalyseurs	24
1. Catalyseurs homogènes	24
a) Les catalyseurs formés in situ (type Ziegler-Natta)	24
b) Les complexes bien définis (type Schrock-Grubbs)	26
2. Catalyseurs hétérogènes	28
C. Applications clés	30
1. Pétrochimie	30
2. Oléochimie	32
3. Synthèse asymétrique et chimie fine	34
II. SYSTEMES CATALYTIQUES AU MOLYBDENE FORMES IN SITU	36
A. Les complexes de type nitrosyle à base de Mo(0), (II) et (VI)	36
B. Les complexes oxo au Mo(VI)	40
C. Les complexes imido alkylidène au Mo(VI) stabilisés par effet donneur	41
III. LES COMPLEXES IMIDO ALKYLIDENE DE SCHROCK AU MO(VI) BIEN DEFINIS	42
A. Première génération : complexes symétriques à ligands achiraux	42
1. Les complexes bisalkoxy et bisaryloxy	42
2. Les complexes bispyrrolure	52
B. Deuxième génération : complexes symétriques à ligands chiraux	53
C. Troisième génération : complexes dissymétriques	58
1. Les complexes mono alkoxy/aryloxy néopentyle	58
2. Les complexes Mono Alkoxy Pyrrolures (MAP)	60
D. Stabilisation par des amines bidentes : vers une quatrième génération ?	65
IV. CONCLUSION	67

CHAPITRE II NOUVEAUX LIGANDS A BASE DE BORE POUR LA SYNTHESE DES COMPLEXES	
--	--

DE METATHESE : DEVELOPPEMENT DES ACIDES ARYLBORINIQUES	69
--	----

I. INTRODUCTION	70
II. SYNTHSE PAR TRAITEMENT ACIDE D'AMINO(ARYL)BORINATES STABLES	71
A. Historique et synthèse générale	71
B. Résultats et discussion	72
III. SYNTHSE PAR ACIDIFICATION CONTROLEE DE SELS D'HYDROXYBORATE D'AMMONIUM	75
A. Historique et synthèse générale	75
B. Résultats et discussion	76
IV. SYNTHSE PAR DEPROTECTION D'ARYLBORINATE SUR COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE	78
A. Synthèse générale	78
B. Résultats et discussion	79
V. CONCLUSION	81
VI. PARTIE EXPERIMENTALE	82

CHAPITRE III PREPARATION DE PRECURSEURS IMIDO ALKYLIDENE BISPYRROLURE ET	
--	--

CARACTERISATION PAR RMN ⁹⁵ MO	85
--	----

I. INTRODUCTION	86
II. STRATEGIE DE SYNTHSE ET PREPARATION DU PRECURSEUR BISPYRROLURE	87

A.	<i>Les différentes voies de synthèse</i>	87
B.	<i>Préparation et caractérisation du complexe</i>	90
III.	DEVELOPPEMENT DE LA RMN ⁹⁵ Mo POUR L'ANALYSE DES COMPLEXES DE METATHESE	94
A.	<i>Le molybdène en RMN</i>	94
B.	<i>Calibrage des impulsions</i>	94
C.	<i>Observation du ⁹⁵Mo et séquences d'impulsions</i>	97
D.	<i>Caractérisation RMN ⁹⁵Mo du complexe bispyrrolure et des intermédiaires de synthèse</i>	103
IV.	CONCLUSION	107
V.	PARTIE EXPERIMENTALE.....	108
CHAPITRE IV VERS LA SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPLEXES IMIDO ALKYLIDENE A		
BASE DE BORE AU MOLYBDÈNE ET APPLICATION A LA METATHESE D'OLEFINES		
LINEAIRES		113
I.	INTRODUCTION	114
II.	ISOLEMENT DU PREMIER COMPLEXE MONO BOROXY PYRROLURE (MBP).....	115
A.	<i>Synthèse et caractérisation du complexe</i>	115
B.	<i>Evaluation de l'activité du complexe pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈</i>	118
III.	GENERALISATION DU CONCEPT A D'AUTRES ACIDES BORINIQUES	123
A.	<i>Synthèse et caractérisation des complexes</i>	123
B.	<i>Evaluation in situ de l'activité des complexes pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈</i>	125
IV.	CONCLUSION	127
V.	PARTIE EXPERIMENTALE	128
CHAPITRE V DE L'UTILISATION DE LIGANDS ALKOXY PHOSPHINES POUR LA SYNTHÈSE		
DE CHELATES IMIDO ALKYLIDENE PENTAVALENTS : ETUDE STRUCTURALE ET		
REACTIVITE VIS-A-VIS DE LA METATHESE D'OLEFINES LINEAIRES		145
I.	INTRODUCTION	146
II.	ISOLEMENT ET ETUDE STRUCTURALE DES CHELATES ALKOXY PHOSPHINES	147
III.	EVALUATION PRELIMINAIRE DE L'ACTIVITE DES CHELATES POUR LA METATHESE DU 1-C ₈ ET DU 2-C ₈	151
IV.	CONCLUSION	157
V.	PARTIE EXPERIMENTALE.....	158
CONCLUSION GÉNÉRALE		167
PERSPECTIVES		171

Liste des abréviations

A

Ac	:	acétate ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}-$)
Ad	:	adamantane (tricyclo[3.3.1.1]décane)
ADMET	:	métathèse de diène linéaire (<i>Acyclic Diene METathesis</i>)
Ar	:	aromatique
ARCM	:	fermeture de cycle par métathèse asymétrique (<i>Asymmetric Ring-Closing Metathesis</i>)
AROCM	:	métathèse croisée asymétrique par ouverture de cycle (<i>Asymmetric Ring-Opening Cross Metathesis</i>)
AROM	:	métathèse asymétrique par ouverture de cycle (<i>Asymmetric Ring-Opening Metathesis</i>)
atm	:	atmosphère (1013 hPa)

B

BINOL	:	1,1'-binaphtalène-2,2'-diol
BIPHEN	:	3,3'-di- <i>tert</i> -butyl-5,5',6,6'-tétraméthyl-1,1'-biphényl-2,2'-diol
bipy	:	2,2'-bipyridine
BITET	:	5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphtalène-2,2'-diol
Bn	:	benzyle (C_7H_7)
Bu	:	butyle ($\text{CH}(\text{CH}_3)_3$)

C

1- C_8	:	1-octène ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$)
2- C_8	:	2-octène ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)
C_{12}	:	6-dodécène ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$)
C_{14}	:	7-tétradécène ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}$)
cat.	:	catalytique
CM	:	métathèse croisée (<i>Cross Metathesis</i>)
conv.	:	conversion
Cy	:	cyclohexyle ($-\text{C}_6\text{H}_{11}$)

D

DCMNBD	:	dicarbométhoxynorbornadiène
<i>de</i>	:	délai de pré-scan
dme	:	1,2-diméthoxyéthane
DMF	:	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	:	diméthylsulfoxyde
d.r.	:	rapport diastéréoisomérique
dtc	:	dithiocarbamate

E

e^-	:	électron
e.e.	:	excès énantiomérique
EI	:	impact électronique (<i>Electron Impact</i>)
e.r.	:	rapport énantiomérique
<i>e. g.</i>	:	<i>exempli gratia</i> (par exemple)
éq	:	équivalent (en quantité de matière)

ESI : ionisation par électrospray (*Electrospray Ionization*)
 Et : éthyle ($-\text{C}_2\text{H}_5$)

F

FT : Procédé Fischer-Tropsch

H

H_2Pyr : ligand pyrrole ($-\text{NC}_4\text{H}_4$)
 HMT : hexaméthylterphénol (2,6-dimésitylphényle)
 hv : apport énergétique (lumière)

I

i. e. : *id est* (c'est-à-dire)
 IP : produits d'isomérisation (*Isomerization Products*)
*i*Pr : isopropyle ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 IR : infra-rouge

K

Kcal : kilocalorie (1000 calories = 4182 Joules à 20 °C)

L

lb : coefficient de prédiction linéaire (*line broadening*)

M

MAP : MonoAlkoxy Pyrrolure
 MBP : MonoBoroxy Pyrrolure
 Me : méthyle ($-\text{CH}_3$)
 Me_2Pyr : 2,5-diméthylpyrrole ($-\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$)
 Mes : mésitylène (1,3,5-triméthylphényle)
 Mo : molybdène (métal)
 Mol : molaire

N

NBDF₆ : 2,3-Bis(trifluorométhyle)norbornadiène
*n*C₅ : *n*-pentane
 Np : néopentyle ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 Npl : néophyle ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$)

O

OR_{F3} : 1,1,1-trifluoro-2-méthylpropan-2-olate ($-\text{OCMe}_2\text{CF}_3$)
 OR_{F6} : 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-olate ($-\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$)

P

Ph : phényle ($-\text{C}_6\text{H}_5$)
 PHP : produits d'homométathèse primaire (*Primary Homometathesis Products*)
 PhMe : toluène (C_7H_8)

PMB : *para*-méthoxybenzyle (4-MeOBn)
 Py : pyridine (C₅H₅N)
 Pyr : -NC₄H₂

R

R : alkyle
 RCM : métathèse par fermeture de cycle (*Ring-Closing Metathesis*)
 Re : rhénium (métal)
 RIM : *Reaction Injection Molding*
 RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
 ROCM : métathèse croisée par ouverture de cycle (*Ring-Opening Cross Metathesis*)
 ROM : métathèse par ouverture de cycle (*Ring-Opening Metathesis*)
 ROMP : métathèse polymérisante par ouverture de cycle (*Ring-Opening Metathesis Polymerisation*)
 RPE : résonance paramagnétique électronique
 Ru : ruthénium (métal)

S

SMP : produits de métathèse secondaire (*Secondary Metathesis Products*)
 SOMC : complexe organometallique de surface pour la métathèse (*Surface Organometallic Metathesis Complex*)
 SP : structure pyramide à base carrée (*Square Pyramidal structure*)

T

t : temps de réaction
 TA : température ambiante
 TBEC : 1,2-Bis(2-hydroxy-2,2-bis(trifluorométhyl)éthyl)cyclopentane
 TBP : structure bi-pyramide trigonale (*Trigonal BiPyramidal structure*)
 TBS : *tert*-butyldiméthylsilyle (-OSiMe₂*t*Bu)
 TBDPS : *tert*-butyldiphénylsilyle (-OSiPh₂*t*Bu)
*t*Bu : *tert*-butyle (-C(CH₃)₃)
 Tf : trifluorométhanesulfonyle (CF₃SO₃⁻)
 TFA : acide trifluoroacétique (CF₃COOH)
 THF : tétrahydrofurane
 TMS : triméthylsilyle (-SiMe₃)
 TOF : nombre de cycles catalytiques par unité de temps (*TurnOver Frequency*)
 TON : nombre de cycles catalytiques pour un test (*TurnOver Number*)
 Tp : trishydro(1-pyrazolyl)-borate

W

W : tungstène (métal)

X

XPS : spectrométrie photoélectronique X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La métathèse, découverte en 1956, est une réaction qui consiste en la redistribution des chaînes carbonées des oléfines par rupture de la double liaison carbone-carbone¹ (Schéma 1). Le mécanisme de cette redistribution fait intervenir un intermédiaire de type carbène.² Cette réaction trouve ses applications dans des domaines tels que la pétrochimie, la synthèse des polymères, l'oléo-chimie, la chimie fine et la synthèse de produits naturels.^{3,4}

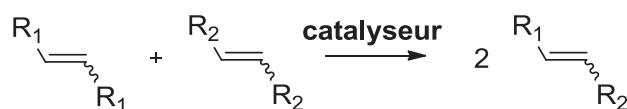


Schéma 1 : Equation générale de la métathèse

Dans le domaine de la pétrochimie, la métathèse des oléfines (linéaires) est une réaction très intéressante car elle permet par la redistribution des groupements alkylidènes de re-équilibrer les coupes oléfiniques et de les adapter aux demandes du marché. Par ailleurs, contrairement à la réaction d'oligomérisation, la métathèse permet d'accéder à des oléfines de longues chaînes complètement linéaires à partir d'oléfinas plus courtes linéaires. C'est ainsi que la métathèse a été appliquée industriellement avec succès sur de grosses capacités à la sortie de certains vapocraqueurs pour la production de propylène à partir d'éthylène et de butène-2. Un autre exemple d'application en pétrochimie est la redistribution des oléfines linéaires issues des procédés d'oligomérisation de l'éthylène (Procédé SHOP de Shell).

La métathèse des coupes légères (C₅₋₁₀) issues du procédé Fischer-Tropsch (FT) illustre également bien le potentiel de cette réaction.^{5,6} Ce procédé, découvert en 1923, permet

¹ Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42.

² Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.

³ (a) Bailey, G. C. *Catal. Rev.* **1969**, 3, 37. (b) Ivin, K.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, (Ed.: San Diego : Academic Press) **1997**.

⁴ Pour une revue détaillant les principales applications industrielles de la métathèse des oléfines : Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39.

⁵ Pour une revue sur la métathèse des coupes FT : Torres Galvis, H. M.; De Jong, K. P. *ACS. Catal.* **2013**, 3, 2130.

⁶ Pour quelques brevets portant sur la métathèse des coupes FT : (a) O'Rear, D. **2001**, WO0106816. (b) Morgan, D. H.; Nash, R. J.; De Wet, H.; Botha, J. M.; Kindermans, S.; Spamer, A.; Nkosi, B. S.; Mbatha, M. M. J. **2001**,

de convertir le monoxyde de carbone et l'hydrogène en hydrocarbures par réduction catalytique (Schéma 2).⁷



Schéma 2 : Equation générale du procédé Fischer-Tropsch

Il produit majoritairement des composés carbonés oléfiniques et paraffiniques ainsi que des dérivés oxygénés. Parmi ceux-ci, les coupes légères dites C₅₋₁₀ sont particulièrement abondantes (entre 16 % et 36 %). Selon la technologie de la transformation et le type de catalyseurs utilisés, la part entre les oléfines et les paraffines, comme la quantité des oxygénés varie. Au sein de la coupe C₅₋₁₀, les oléfines sont les produits les plus abondants. Elles sont présentes à hauteur de 39 % à 70 % (Tableau 1). Parmi les oléfines C₅₋₁₀, les α-oléfiniques (ou oléfines terminales) linéaires sont toujours les composés principaux, quelque soit le procédé employé. Les autres composés présents dans ces fractions C₅₋₁₀ sont des oléfines méthyl-branchées, des paraffines, des composés oxygénés et dans certains cas des aromatiques.

Tableau 1 : Distribution des composés contenus dans la coupe C₅-C₁₀

Type de procédé	LT-FT-Co	LT-FT-Fe	HT-FT-Fe
C ₅ -C ₁₀ (wt% Paraffines)	60	29	13
C₅-C₁₀ (wt% Oléfines)	39	64	70
C ₅ -C ₁₀ (wt% Aromatiques)	0	0	5
C ₅ -C ₁₀ (wt% Alcools)	1	7	12

Une des meilleures manières de donner de la valeur ajoutée à ces coupes C₅₋₁₀ sous-utilisées, est d'en extraire les oléfines et de ré-équilibrer la distribution du nombre de leurs atomes de carbones. Pour cette application, il y a besoin de fournir un procédé de métathèse efficace capable de convertir les oléfines linéaires à chaînes courtes (C₅₋₁₀) en oléfines à chaînes plus longues en évitant l'isomérisation parasite de la double liaison des oléfines présentes dans le milieu, qui conduirait des réactions secondaires de métathèse et des

WO01002328 A1. (c) Botha, J. M.; Spamer, A.; Mbatha, M. M.; Nkosi, B. S.; Reynhardt, J. P. K.; Jacobus, K. S.; Schwikkard, G. W. **2001**, WO01002324. (d) Forman, G. S.; Tooze, R. P. **2004** WO04056728.

⁷ Steynberg, A.; Dry, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 152, 1.

distribution de produits large en nombre d'atomes de carbone. Le système catalytique doit donc présenter de bonnes activités et sélectivités tout en étant stable et tolérant vis-à-vis des dérivés oxygénés présents dans la charge FT. Tous ces paramètres sont directement fonction de la structure du complexe, et donc de la nature des ligands et du métal qui le composent.

On dénombre aujourd'hui quatre métaux principalement utilisés pour la préparation des catalyseurs de la métathèse : le tungstène, le molybdène, le ruthénium et le rhénium. Ce dernier a déjà été exploité par IFPEN au travers du procédé Méta-4 dédié à la production de propylène. Ce procédé, reposant sur la réaction de l'éthylène et du 2-butène en phase liquide en présence de $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, s'est avéré capable de convertir par passe 63 % de la charge introduite.⁸ Le Re étant un métal très peu disponible et cher (environ 3000 \$/kilo),⁹ nous avons choisi de ne pas l'étudier à nouveau. Le ruthénium, du fait de son affinité pour les oléfines (Tableau 3), serait le métal le plus adapté à la conception de nouveaux catalyseurs de la métathèse. Il coûte cependant très cher (2500 \$/kilo).¹⁰ Les catalyseurs au tungstène, quant à eux, sont plus économiques (49 \$/kilo)¹⁰ mais sont plus sensibles aux dérivés oxygénés et souvent moins actifs pour la métathèse que leurs homologues à base de molybdène (*e. g.* cas du propylène : 25 000 TON pour le tungstène contre 138 000 TON pour le molybdène).¹¹

Tableau 3 : Degré de tolérance des catalyseurs en fonction du métal¹²

Re	W	Mo	Ru	
acides	acides	acides	<i>oléfines</i>	 Réactivité croissante
alcools, eau	alcools, eau	alcools, eau	acides	
aldéhydes	aldéhydes	aldéhydes	alcools, eau	
cétones	cétones	<i>oléfines</i>	aldéhydes	
<i>oléfines</i>	<i>oléfines</i>	cétones	cétones	
esters, amides	esters, amides	esters, amides	esters, amides	

Les complexes à base de molybdène (31 \$/kilo)¹⁰ apparaissent comme très intéressants dans ce contexte du fait de leur sensibilité aux groupes fonctionnels modérée et de leur bonne

⁸ (a) Amigues, P.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Lai, C. C.; Liu, Y. H.; Pan, J. M. *Hydrocarbon Process, Int. Ed.* **1990**, 69, 79. (b) Cosyns, J.; Chodorge, J.; Commereuc, D.; Torck, B. *Hydrocarbon Process., Int. Ed.* **1998**, 77, 61.

⁹ <http://www.metal-pages.com/metalprices/rhenium/> au 07/07/2013.

¹⁰ <http://www.infomine.com/chartsanddata/> au 07/07/2013.

¹¹ Van Leeuwen, P. W. N. M.; Chadwick, J. C. *Homogeneous Catalysts: Activity – Stability – Deactivation*, First Edition, **2011**, p 347-396

¹² Grubbs, R. H., *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 1-3.

réactivité (voir Tableau 3). Ils sont, de plus, actifs à température ambiante et possèdent un métallacycle beaucoup moins stable, ce qui favorise la perte d'une oléfine et stimule la réaction de métathèse.

De nombreux catalyseurs de métathèse formés *in situ* à partir de dérivés du molybdène et d'un co-catalyseur ont été développés vers le milieu des années 60 (*e. g.* MoCl₆/AlEt₃ pour la polymérisation du cyclopentène).¹³ L'espèce active n'a cependant jamais pu être caractérisée pour ce type de système (on parle de systèmes « mal définis »). Il faudra attendre les travaux de Schrock¹⁴ en 1987 pour voir apparaître les premiers complexes imido alkylidène « bien définis » au molybdène actifs en métathèse des oléfines. Dans ces systèmes, la nature des différents ligands (imido, alkoxy, aryloxy, carbène,...) est étroitement liée aux performances catalytiques des complexes, tout particulièrement vis-à-vis des substrats compatibles (fonctionnalisés, cycliques,...) et de la stéréosélectivité de la réaction (isomère *Z* ou *E* obtenu majoritairement).

L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux catalyseurs homogènes bien définis au molybdène pour la métathèse des oléfines linéaires. Deux voies d'accès à ces nouveaux complexes seront détaillées : l'utilisation de ligands attracteurs pour stimuler l'activité catalytique, et l'emploi de ligands fonctionnalisés par des groupements π -donneurs ayant pour but de renforcer la stabilité des complexes formés. L'accent sera également mis sur le développement de ces nouveaux ligands ainsi que sur celui des précurseurs au molybdène utilisés. Cette thèse est structurée en cinq chapitres.

Le chapitre I rassemble les principaux types de complexes au molybdène actifs pour la métathèse des oléfines. Après une introduction présentant sommairement les catalyseurs de métathèse au molybdène existant et les applications clés de la métathèse, une première partie décrit en détail l'ensemble des systèmes actifs *in situ* (de type Ziegler-Natta ou « mal définis ») et les applications associées. Les complexes « bien définis » (espèces actives isolées et caractérisées) sont détaillées en deuxième partie, ainsi que les applications en synthèse.

Dans le chapitre II, nous présentons la synthèse de plusieurs acides arylboroniques par addition de lithiens sur des dérivés de type borate. Ces ligands atypiques peuvent être

¹³ Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *11*, 723.

¹⁴ Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1373.

additionnés sur des précurseurs au molybdène préalablement préparés pour conduire à de nouveaux complexes pour la métathèse.

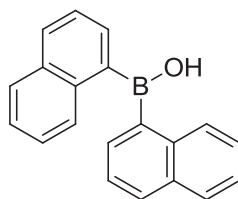


Schéma 2 : Un exemple d'acide arylborinique préparé : l'acide bis(1-naphtyl)borinique

Le chapitre III présente la synthèse de précurseurs au molybdène (Schéma 3). Ces composés permettent d'accéder en une seule étape à de nouveaux complexes de métathèse. Les détails de leur analyse structurale et de celle des intermédiaires de synthèses sont décrits dans ce chapitre. La mise au point d'une méthode de caractérisation de ces espèces par RMN ^{95}Mo est également détaillée.

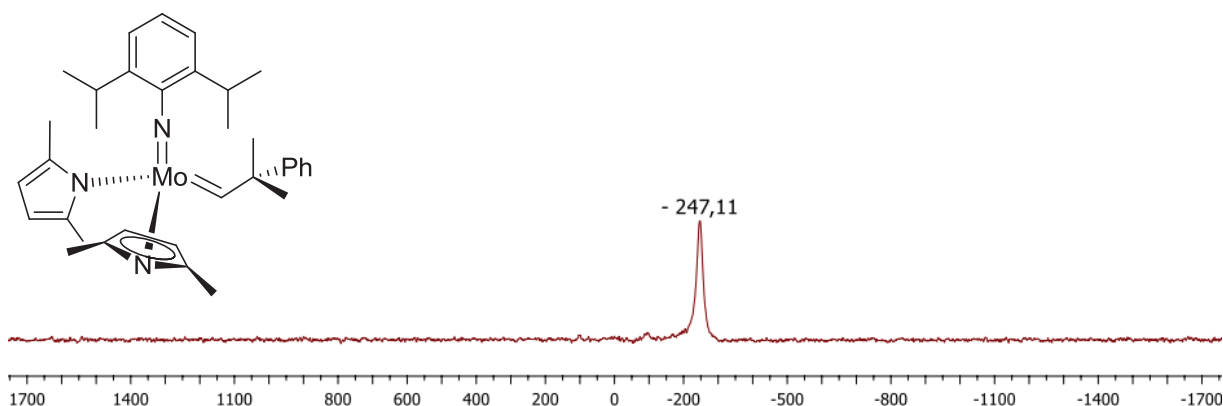


Schéma 3 : Exemple de précurseur des complexes de métathèse au molybdène et spectre RMN ^{95}Mo associé

Le chapitre IV traite de la synthèse de nouveaux complexes imido alkylidène de type mono boroxy pyrrolure (Schéma 4). Ces complexes ont été préparés par réaction entre un précurseur au molybdène et différents acides arylboriniques. Ils ont été caractérisés par RMN et l'utilisation de la DRX a permis d'analyser précisément leur structure. L'activité de ces complexes pour la métathèse d'oléfines linéaires modèles (octène-1 et octène-2) est également décrite dans ce chapitre, ainsi qu'une discussion de ces résultats.

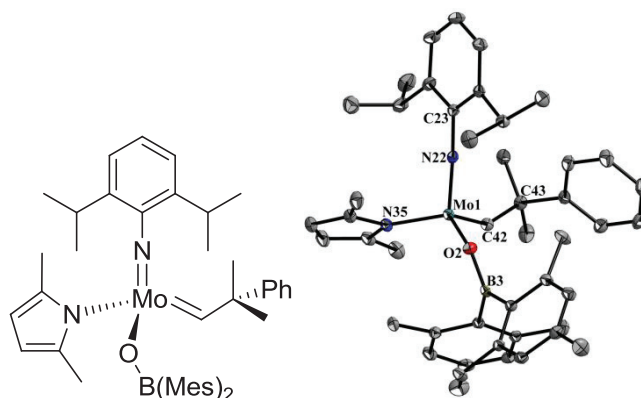


Schéma 4 : Un complexe mono boroxo pyrrolure (à gauche) et sa structure DRX associée (à droite)

Dans le chapitre V, nous décrivons la synthèse de nouveaux complexes chélates alkoxy phosphine au molybdène (Schéma 5). Ces complexes ont été préparés par addition de ligands alkoxy fonctionnalisés par une phosphine sur un précurseur au molybdène. Leur caractérisation par RMN et l'étude de leur géométrie et de la coordination des différents ligands par DRX sont détaillées. Ces espèces sont bien plus stables que la plupart des complexes de cette famille. L'emploi d'acides de Lewis et de Brønsted comme activateurs pour ces complexes a été abordé.

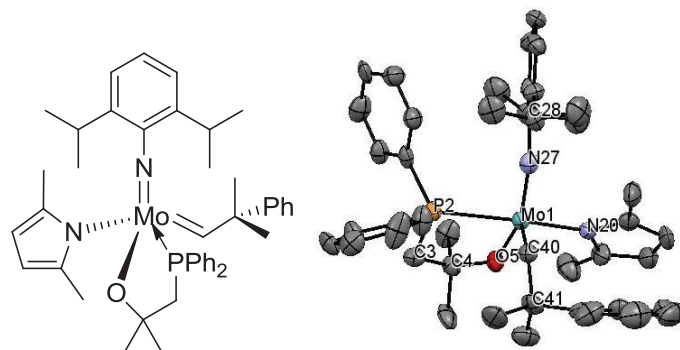


Schéma 5 : Un complexe chélate alkoxy phosphines (à gauche) et sa structure DRX (à droite)

Chaque chapitre est indépendant et possède ses propres références et sa propre numérotation des molécules.

CHAPITRE I

Les complexes au molybdène pour la métathèse des oléfines : des systèmes catalytiques formés in situ aux carbènes de Schrock bien définis

« Arrêter d'apprendre, c'est arrêter de vivre. »

Daniel Desbiens

I. Introduction

A. La réaction de métathèse

La réaction de métathèse consiste en la redistribution des chaînes carbonées des oléfines par rupture de la double liaison carbone-carbone¹ (Schéma 1). Elle fut découverte en 1956² par Eleuterio et ainsi nommée en 1967.³ Cette réaction a connu un nombre conséquent de développements dans des domaines tels que la pétrochimie, les polymères, l'oléo-chimie et la chimie fine.⁴

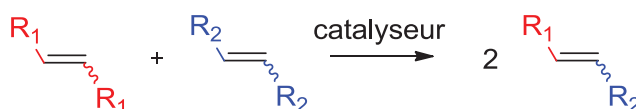


Schéma 1 : Représentation simplifiée de la métathèse

Les principales réactions sont la fermeture de cycle par métathèse (RCM pour *Ring-Closing Metathesis*), la polymérisation par métathèse de diènes acycliques (ADMET pour *Acyclic Diene METathesis*), la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP pour *Ring-Opening Metathesis Polymerisation*), la métathèse croisée (CM pour *Cross-Metathesis*) et la métathèse par ouverture de cycle (ROM pour *Ring-Opening Metathesis*),

¹ Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42.

² Rouhi, A. M. *Chem. Eng. News* (Washington) **2002**, 80, 34.

³ Calderon, N. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 127.

⁴ (a) Bailey, G. C. *Catal. Rev.* **1969**, 3, 37. (b) Ivin, K.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Ed. San Diego : Academic Press **1997**.

cette liste n'étant pas exhaustive (Schéma 2). La métathèse permet ainsi, de part cette diversité, d'accéder à une grande variété de molécules insaturées difficiles à préparer autrement.

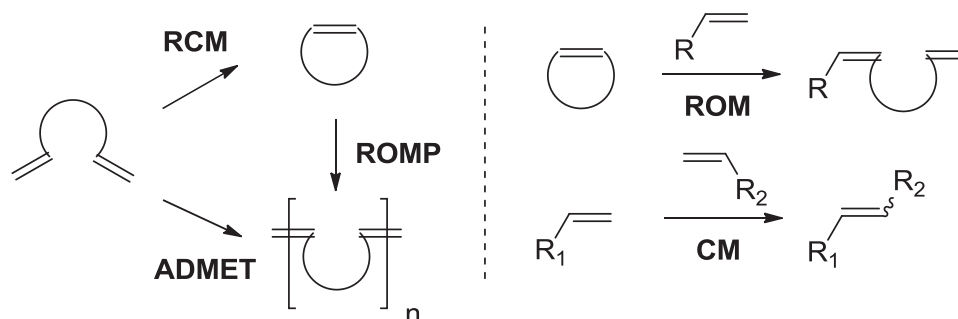


Schéma 2 : Quelques réactions classiques de métathèse

Les premiers complexes utilisés sont dits "mal définis", c'est-à-dire que leur structure et leur mécanisme d'action ne sont pas totalement connus. Certains catalyseurs furent utilisés pendant des années sans même qu'on sache pourquoi ils étaient actifs, et l'émergence des premiers complexes à haut degré d'oxydation à base de tantale⁵ issue des travaux de Schrock n'y a rien changé.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour cette réaction. Calderon a envisagé le passage par un intermédiaire cyclobutane complexé sur le métal en 1968.⁶ En 1971, Pettit a émis l'hypothèse d'un complexe intermédiaire de type tétraméthylène pour expliquer la réaction.⁷ Grubbs a également proposé une approche reposant sur la formation et le réarrangement d'un metallacyclopentane,⁸ (Schéma 3). Seul le mécanisme proposé par Chauvin et Hérisson⁹ en 1971 a pu être démontré.¹⁰

⁵ (a) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796. (b) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6577.

⁶ Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P. Allen Judy, W.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4133.

⁷ Lewandos, G. S.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7087.

⁸ Biefeld, C. G.; Eick, H. A.; Grubbs, R. H. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2166.

⁹ Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.

¹⁰ Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 4-7.

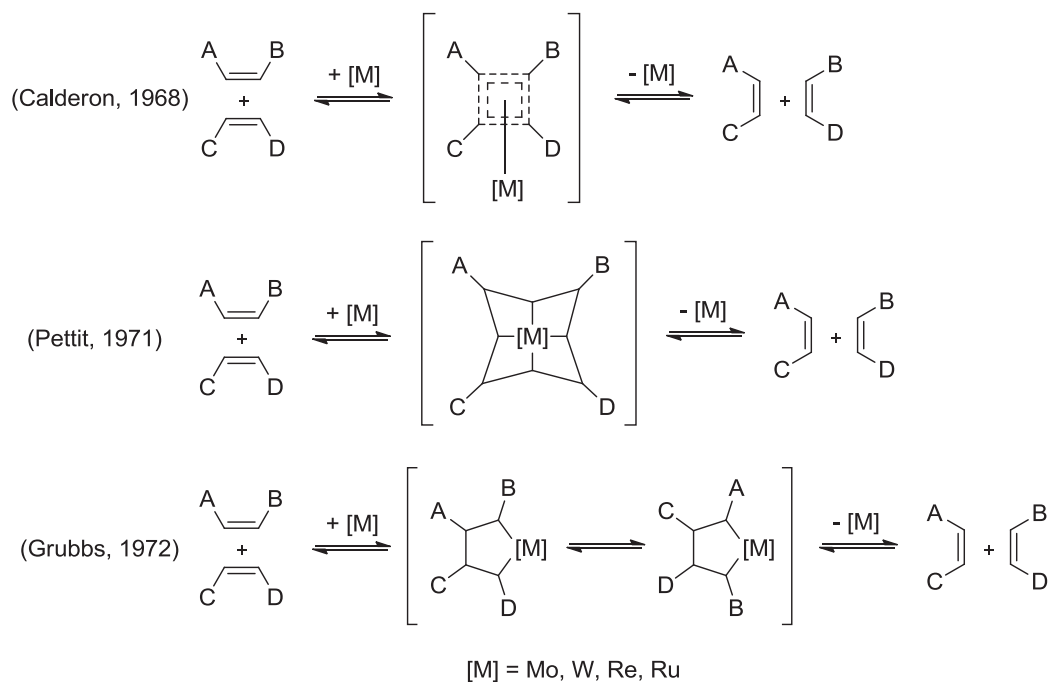


Schéma 3 : Mécanismes proposés pour la métathèse

Il consiste en une cycloaddition [2+2] après coordination de l'oléfine sur le métal. Le métallacyclobutane formé peut se réarranger de deux manières : soit en produisant une nouvelle oléfine et un nouveau complexe carbénique (métathèse productive), soit de façon à récupérer l'oléfine et le complexe carbénique de départ (métathèse dégénérée) (Schéma 4).

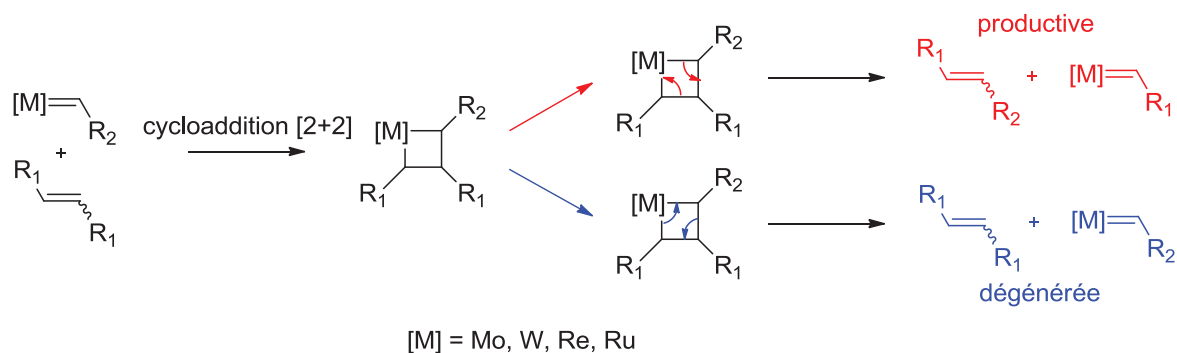


Schéma 4 : Mécanisme accepté proposé par Chauvin en 1971

B. Les principaux types de catalyseurs

1. Catalyseurs homogènes

a) Les catalyseurs formés *in situ* (type Ziegler-Natta)

Les catalyseurs homogènes de métathèse sont dits « de type Ziegler-Natta », lorsque le système catalytique est formé *in situ* par réaction entre un pré-catalyseur et un co-catalyseur.¹¹ Les espèces catalytiques actives formées ne sont pas isolées : on parle alors de catalyseurs « mal définis ».

Les premiers systèmes catalytiques de ce type ont été décrits par Natta en 1964.¹² Ils ont permis d'observer la polymérisation *cis* et *trans* du cyclopentène en présence de $\text{MoCl}_6/\text{AlEt}_3$ ou $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$ (Schéma 5). De nombreux systèmes catalytiques ont été développés à partir de cet exemple ($\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_3$, $\text{WCl}_6/\text{SnBu}_4$, $\text{RuCl}_3/\text{HCl}, \dots$).^{3,13}

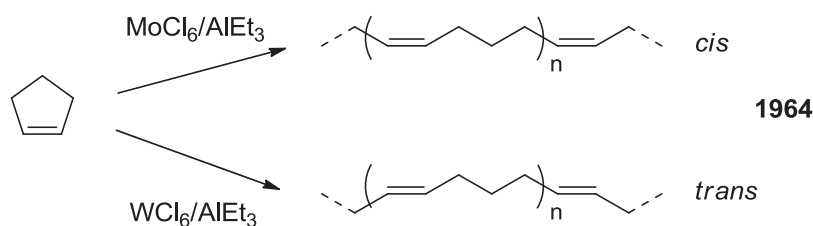


Schéma 5 : Polymérisation du cyclopentène en présence de $\text{MoCl}_6/\text{AlEt}_3$ ou $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$

D'autres systèmes catalytiques ont été générés *in situ* par addition d'alkylaluminium sur des dérivés au molybdène ou au tungstène nitrosyles à bas degré d'oxydation avec des alkylaluminium (Schéma 6).¹⁴ Ces systèmes sont actifs pour la métathèse d'oléfines linéaires terminales¹⁵ (pentène-1, octène-1) et internes¹⁶ (heptène-2, pentène-2, nonène-4).

¹¹ Hoff, R.; Mathers, R. T. *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts* **2010** (Ed.: John Wiley & Sons).

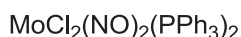
¹² Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *11*, 723.

¹³ (a) Calderon, N.; Chem, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327. (b) Leconte, M.; Basset, J.-M. *ChemTech*, **1980**, *10*, 762. (c) Quignard, F.; Larroche, C.; Leconte, M.; Basset, J.-M. *Mechanistic aspects of the olefin metathesis reaction* (Ed.: Braterman), Plenum press, **1983**. (d) Copéret, C.; Lefebvre, F.; Basset, J.-M. *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 33-44.

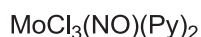
¹⁴ Pour un article décrivant les complexes nitrosyles actifs en métathèse : Seyferth, K.; Taube, R. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 53.

¹⁵ (a) Zuech, E. A. *Chem. Commun.* **1968**, 1182. (b) Zuech, E. A.; Hughes, W. B.; Kubicek, D. H.; Kittleman, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 528.

¹⁶ Hughes, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 532.



1968



1974



1982

co-catalyseur : RAlCl_2
(R = Me, Et, Ph)

Schéma 6 : Exemples de pré-catalyseurs nitrosyles au Mo(0) et (II)

Au début des années 80, des espèces de type oxo-Mo(VI) et oxo-W(VI) portant des ligands néopentyles (Schéma 7) ont été développées par Osborn.¹⁷ Ces complexes à haut degré d'oxydation se sont révélés actifs en métathèse en présence d'acides de Lewis comme co-catalyseurs (AlCl_3 , SnCl_4 ,...).¹⁸ Ils ont permis de réaliser la métathèse d'oléfines linéaire internes (pentène-2), cycliques (cyclooctène, cyclodécène) et polyfonctionnalisées (1,6-diacétoxyhex-3-ène, 3-hexène-1,6-dioate de méthyle).¹⁹

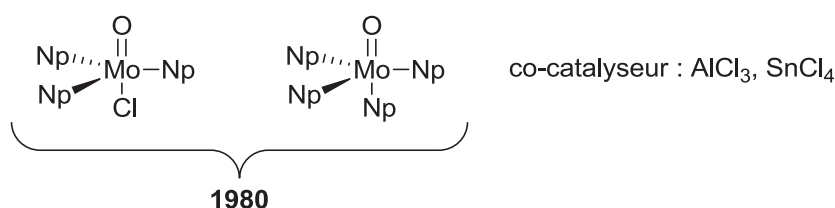


Schéma 7 : Les complexes oxo-alkyles au Mo(VI)

Au même moment, les complexes oxo alkylidène à base de W(VI) ont été découverts par l'équipe de Schrock (Schéma 8).²⁰ Ce sont les premiers complexes de type métal-carbène à générer un système catalytique actif en métathèse. Ces pré-catalyseurs à haut degré d'oxydation sont actifs pour l'homométathèse du pentène-2 et la ROMP²¹ du cyclooctène et du norbornène en présence d' AlCl_3 . Un exemple d'activation d'un initiateur de polymérisation du 5,6-dicarbométhoxynorbornadiène (5,6-DCMNBD) en présence de tris(pentafluorophényle)borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a récemment été décrit²² (voir Schéma 8, 2012).

¹⁷ Kress, J. R. M.; Russell, M. J. M.; Wesolek, M. G.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 431.

¹⁸ Kress, J.; Wesolek, M.; Le Ny, J. P.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1039.

¹⁹ Kress, J. R. M.; Osborn, J. A.; Wesolek, M. G. **1981**, FR2499083

²⁰ (a) Wengrovius, J.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515. (b) Churchill, M. R.; Rheingold, A. L.; Youngs, W.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *1*, 148.

²¹ Bloch, L. L.; Abboud, K.; Boncella, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (18), 7066.

²² Peryshkov, D. V.; Schrock, R. R.; Takase, M. K.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20754.

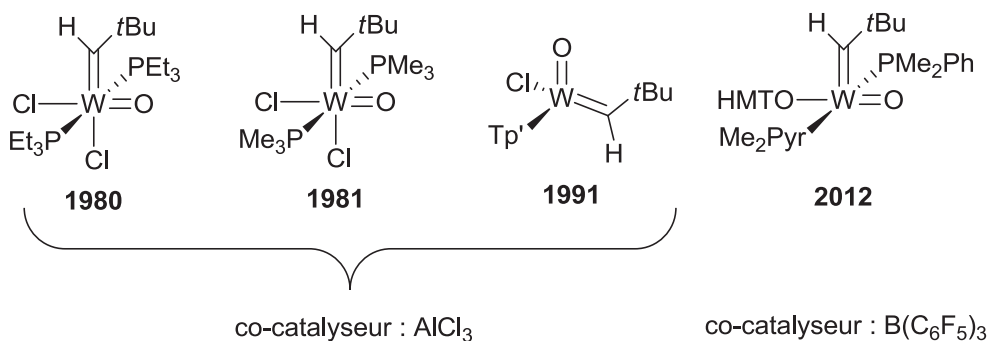


Schéma 8 : Quelques exemples de pré-catalyseurs oxo alkylidène au W(VI)

Plusieurs exemples de complexes imido alkylidène de type Ziegler-Natta au Mo(VI) et W(VI) ont été décrits dans les années 90 (Schéma 9).²³ Ces pré-catalyseurs, stabilisés par un ligand Tp (trishydro(1-pyrazolyl)-borate) très riches, montrent une activité pour la ROMP du cyclooctène, du norbornylène, et l'ADMET²⁴ du 1,9-décadiène en présence d' AlCl_3 comme co-catalyseur.

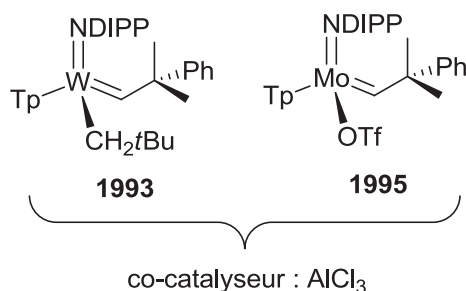


Schéma 9 : Quelques exemples de pré-catalyseurs imido alkylidène au W(VI) et au Mo(VI)

b) Les complexes bien définis (type Schrock-Grubbs)

Les premiers complexes au W(VI) et Mo(VI) « bien définis » ont été découverts au milieu des années 80.²⁵ Ils sont plus connus sous le nom de « catalyseurs de Schrock ». ²⁶ Ils se déclinent en trois générations (Schéma 10). Les complexes Schrock I sont par exemple

²³ (a) Gamble, A. S.; Boncella, J. M. *Organometallics* **1993**, 12, 2814. (b) Vaughan, W. M.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 37.

²⁴ (a) Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. P.; Hillmyer, M. A. *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 365. (b) Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. P. *Macromolecules* **1991**, 24, 2649.

²⁵ (a) Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771. (b) Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, 6, 1373.

²⁶ Revues portant sur le développement de catalyseurs de Schrock au Mo et leurs applications en métathèse : (a) Feldman, J.; Schrock, R. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 1. (b) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145. (c) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4592. (d) Schrock, R. R.; Czekelius, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 55. (e) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3211.

actifs pour la métathèse d'oléfines internes²⁷ (*cis*-pentène-2,...), tout particulièrement s'ils portent des ligands alkoxy attracteurs. Ils sont également capables de réaliser la RCM, la ROMP du norbornène et la polymérisation du 2,3-bis(trifluorométhyle)norbornadiène (NBDF₆). Les complexes Schrock II sont, entre autres, actifs pour la RCM et la ARCM de diènes substitués.²⁸ Et Enfin, les complexes Schrock III trouvent leurs applications en ARCM de cycles à six chaînons (92-99 % e.e.) et de produits naturels ((+)-quebrachamine : 92-96 % e.e.) jusqu'à trente fois mieux que les complexes de première génération.

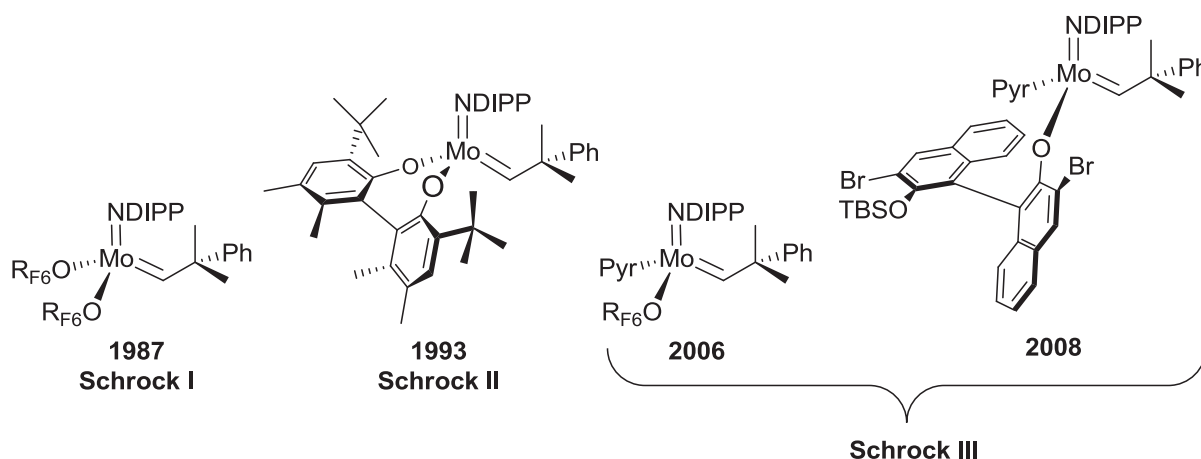


Schéma 10 : Exemples de complexes de Schrock I, II et III

Parallèlement, les premiers complexes alkylidène au ruthénium actifs en métathèse ont préparés par Grubbs au début des années 90.²⁹ Ces complexes, plus connus en tant que « complexes de Grubbs », se déclinent en deux générations (Schéma 11).³⁰ Les complexes Grubbs I sont actifs en ROMP du norbornène,³¹ ainsi que pour la RCM de diènes fonctionnalisés. Les complexes Grubbs II sont décrits comme actifs en ROMP³² et RCM.³³ Le ruthénium étant moins oxophile que le molybdène, ces complexes sont connus pour leur tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels (esters, alcools,...).

²⁷ (a) Schrock, R. R. *Topics in Organometallic Chemistry. Alkene Metathesis in Organic Synthesis, Vol. 1* (Ed.: A. Fürstner), Springer, Berlin, **1998**, pp. 1-36. (b) Schrock, R. R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141.

²⁸ (a) Alexander, J. B.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041. (b) Tsang, W. C. P.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5658.

²⁹ (a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. (b) Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856. (c) Roper, W. R., *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 86-94.

³⁰ Pour une revue sur les catalyseurs de métathèse au Ru : Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.

³¹ Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

³² Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.

³³ Bielawski, C.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.

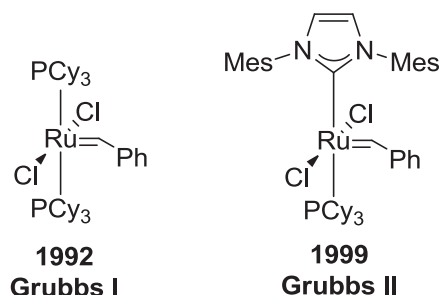


Schéma 11 : Exemples de complexes de Grubbs I et II

Les modifications apportées par Hoveyda ont conduit à la découverte de complexes similaires quelques années plus tard.³⁴ Elles consistent en la substitution d'une phosphine par un ligand isopropoxystyrène. Ces nouveaux complexes, connus sous le nom de « complexes de Grubbs-Hoveyda », se déclinent en deux générations (Schéma 12). Les complexes Grubbs-Hoveyda I catalysent, entre autres, la RCM de diènes cycliques et la ROMP du cyclooctène. Les complexes Grubbs-Hoveyda II permettent par exemple d'accéder à des alcènes trisubstitués par RCM et de réaliser la CM d'oléfines pauvres en électrons.³⁵

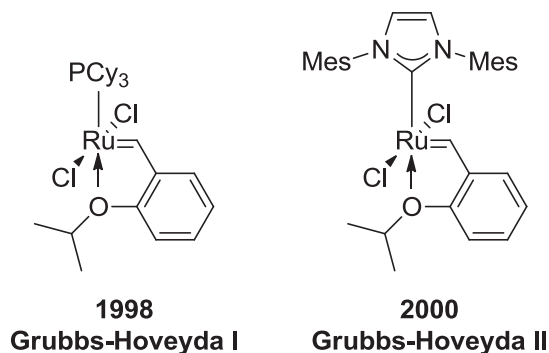


Schéma 12 : Exemples de complexes de Grubbs-Hoveyda I et II

2. Catalyseurs hétérogènes

L'un des premiers exemples décrit l'utilisation de $M(CO)_6$ ($M = Mo$ ou W) supporté sur alumine pour la synthèse de l'éthylène et du butène-2 à partir de propylène (procédé *Triolefin*).³⁶ Ce sont le plus souvent des oxydes de molybdène, tungstène ou rhénium supportés sur silice ou alumine (Schéma 13). Ils sont principalement impliqués dans la

³⁴ (a) Harrity, J. P. A.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Visser, M. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2343. (b) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.

³⁵ Connon, S. J.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900.

³⁶ Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Int. Eng. Prod. Dev.* **1964**, *3*, 170.

synthèse du propylène à partir d'éthylène et de butène-2 (procédés OCT, Méta-4,...). Ces catalyseurs sont beaucoup moins coûteux que leurs homologues homogènes et peuvent être recyclés. 80 % des procédés industriels emploient des catalyseurs hétérogènes, tout particulièrement en pétrochimie.³ Ils sont cependant peu sélectifs comparé aux systèmes homogènes. De plus, leur intolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels et les conditions d'utilisation drastiques qu'ils impliquent (35-260 °C, 30-60 bars) limitent leur utilisation en synthèse organique.

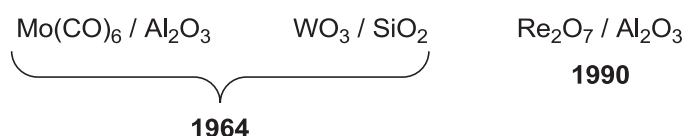


Schéma 13: Exemples de systèmes catalytiques hétérogènes

Combiner synthèse organométallique et utilisation de supports a permis de développer un nouveau type de catalyseurs hétérogènes pour la métathèse. Ces complexes SOMC (*Surface Organometallic Metathesis Complex*) se déclinent en trois générations³⁷ (Schéma 14). Les complexes SOMC I, formés *in situ*, sont actifs pour la métathèse du propylène et de l'octène-1 à très basse concentration (1 ppm) avec des TOFs jusqu'à 2000 fois supérieurs à ceux des catalyseurs hétérogènes classiques).³⁸ Les catalyseurs SOMC II bien définis réalisent la métathèse du propylène à hauteur de 10 ppm avec des TOFs trois fois plus faibles que les SOMC I mais à 25 °C (70 °C pour les SOMC I).³⁹ Les complexes SOMC III, développés à partir des complexes Schrock III, ont montré une activité pour la métathèse de l'octène-1 à 1% mol. (TOFs = 0,04 – 0,06 s⁻¹ après 5 minutes de réaction).⁴⁰ Ils se sont également révélés très actifs pour la métathèse du propylène (TOFs = 5,2 – 13,2 s⁻¹, TONs = 62 000 – 231 000) et de l'oléate d'éthyle (TOFs = 0,04 – 1,2 s⁻¹, TONs = 0,5 – 3),⁴¹ ainsi qu'en RCM.⁴² L'encombrement du support, qui a pour effet de freiner la dégradation des SOMC III par rapport aux Schrock III, est en partie responsable de ces activités.

³⁷ Pour une revue sur les catalyseurs SOMC : Copéret, C.; Chabanas, M.; Petroff Saint-Arroman R. Basset, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156.

³⁸ Weiss, K.; Loessel, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 62.

³⁹ (a) Herrmann, W. A.; Stumpf, A. W.; Priermeier, T.; Bogdanovic, S.; Dufaus, V.; Basset, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2803. (b) Chabanas, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2062.

⁴⁰ Blanc, F.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Lesage, A.; Emsley, L.; Sinha, A.; Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1216.

⁴¹ (a) Blanc, F.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Hock, A. S.; Tonzetich, Z. J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (5), 1044. (b) Blanc, F.; Berthoud, R.; Salameh, A.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Singh, R.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8434.

⁴² Rendon, N.; Berthoud, R.; Blanc, F.; Gajan, D.; Maishal, T.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Lesage, A.; Emsley, L.; Marinescu, S. C.; Singh, R.; Schrock, R. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5083.

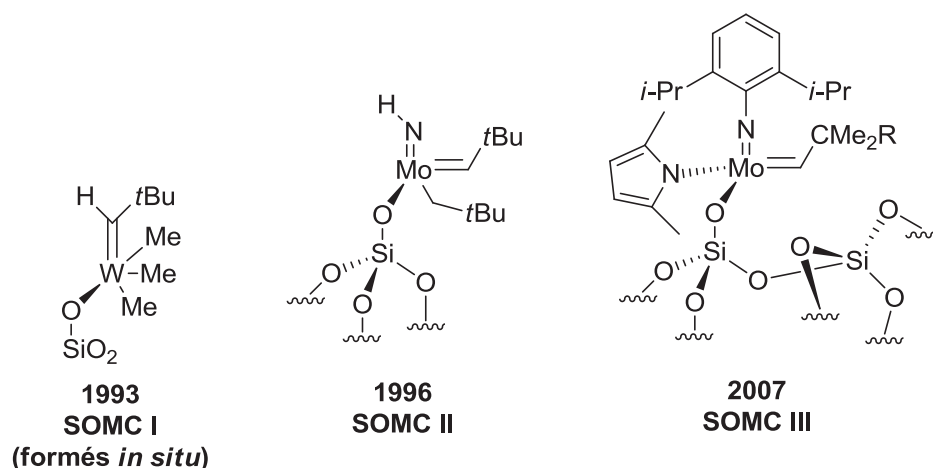


Schéma 14 : Exemples de catalyseurs hétérogènes SOMC I, II et III

C. Applications clés

1. Pétrochimie

De nombreux procédés industriels axés sur la pétrochimie et les polymères mettent en jeu la métathèse (Tableau 1).⁴³

Le procédé Phillips *Triolefin*,³⁶ basé sur la réaction du propylène en présence de WO_3 supporté sur silice à haute température,⁴⁴ fut utilisé entre 1966 et 1972 pour produire de l'éthylène en raison de la forte demande en polyéthylène (PE) et polybutadiène. Des catalyseurs au tungstène et au rhénium ont également été développés. Cependant, la demande en propylène a subitement explosé à partir de 1974. Il constitue aujourd'hui l'une des matières premières les plus importantes de l'industrie chimique. On l'utilise principalement pour produire du polypropylène, de l'acroléine, ainsi que de nombreux dérivés acryliques destinés à la production de parfums, de matières plastiques ou encore de peintures.

De nouvelles technologies ont été développées pour faire face au renversement brutal du marché.⁴⁵ Le procédé de production de propylène par métathèse le plus important à ce jour est le procédé OCT (*Olefins Conversion Technology*) licencié par Lummus Technology (Houston, USA). Il consiste à produire du propylène à partir de 2-butène et d'éthylène par catalyse hétérogène (WO_3/SiO_2).⁴⁶

⁴³ Pour une revue détaillant les applications industrielles de la métathèse des oléfines : Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39.

⁴⁴ Streck, R. *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 359.

⁴⁵ Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G.; Plotkin, J. S. *Industrial Organic Chemicals (Second Edition)*, Wiley-Interscience, **2004**, p I-XXXI.

⁴⁶ Parkinson, G. *Chem. Eng.* **2001**, 108, 27.

Tableau 1 : Principaux procédés industriels mettant en jeux la métathèse des oléfines (**He** : hétérogène, **Ho** : homogène)

Produit	Procédé	Compagnie	Production (Ktonnes/an)	Système catalytique (phase)
Propylène	OCT	Lummus Technology	4 200	WO ₃ / SiO ₂ (He)
Neodene [®]	SHOP	SHELL	1 190	(Mo ?) ⁴⁷ / Al ₂ O ₃ (He)
Vestenamer [®] 8012 (polyocténylène)	ROMP	Degussa-Hüls AG	3 ⁴⁸	WCl ₆ (Ho) EtAlCl ₂ (co-catalyseur)
Norsorex [®] (polynorbornène)	ROMP	CdF - Chimie	5	RuCl ₃ / HCl (Ho)
Polydicyclopentadiène	RIM		20 (total)	
Metton [®]		Hercules Inc.		WCl ₆ + WOCl ₄ (Ho) EtAlCl ₂ (co-catalyseur)
Telene [®]		BFGoodrich Co.		4(C ₁₂ H ₂₅) ₃ NH[Mo ₈ O ₂₆] EtAlCl ₂ / SiCl ₄ (co-catalyseur) (Ho)
Prometa [®]		Materia		(Cy ₃ P) ₂ Cl ₂ Ru=CHPh (Ho)

Il s'agit de la réaction inverse du procédé *Triolefin*. Il couvre près de 6 % (4,2 Mtonnes/an) de la consommation mondiale en propylène (75 Mtonnes/an en 2008). Le reste est produit par vapocraquage des coupes pétrolières *naphta* ainsi que par craquage catalytique (FCC) lors de la production de gazole (84 % au total). Les 10 % restant sont obtenus par déshydrogénation du propane (4,9 Mtonnes/an) ou lors de la synthèse de pétrole brut par traitement du charbon (procédé Fischer-Tropsch : 2,1 Mtonnes/an).

Le procédé SHOP,⁴⁹ industrialisé en 1977, permet de produire des oléfines linéaires à partir d'éthylène par oligomérisation puis métathèse. L'éthylène est d'abord oligomérisé pour donner un mélange d' α -oléfines linéaires de C₄ à C₄₀. La fraction C₆-C₁₈ est récupérée et les

⁴⁷ Structure non communiquée.

⁴⁸ Frenzel, U.; Nyuken, O. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2895.

⁴⁹ (a) Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, 75, 73. (b) Sherwood, M. *Chem. Ind.*, **1982**, 994.

fractions restantes sont isomérisées puis transformées par métathèse afin de redistribuer le nombre de leurs carbones et accéder à la gamme désirée (C₁₁-C₁₄).

Plusieurs procédés ont été développés pour la synthèse des polymères.⁵⁰ Degussa-Hüls AG produit aujourd'hui le *trans*-poly(octényle) (commercialisé sous le nom de Vestenamer[®] 8012) par métathèse ROMP du cyclooctène catalysée au WCl₆/EtAlCl₂. Ce polymère améliore les propriétés de nombreux mélanges d'élastomères. La réaction du norbornène selon le procédé développé par CdF-Chimie se déroule à l'air libre par catalyse au RuCl₃/HCl dans le butanol et conduit au polynorbornène par métathèse ROMP. Ce composé, commercialisé sous le nom de Norsorex[®], est principalement utilisé pour contrer les marées noires ou pour insonoriser les trains. En 1988, Hercules a lancé la production de poly(dicyclopentadiène) par catalyse au tungstène sous le nom de Metton[®]. BFGoodrich Co. a également investi ce marché en ayant recours à un catalyseur homogène au molybdène (Telene[®]). La compagnie Materia produit également le polydicyclopentadiène (commercialisé sous le nom de Prometa[®]) par polymérisation en phase homogène en présence d'un catalyseur Grubbs I.

2. Oléochimie

La métathèse trouve également des applications en oléochimie⁵¹ au travers de la valorisation des huiles végétales et de leurs dérivés. De nouveaux produits (diesters insaturés, acides carboxyliques, polymères,...)⁵² sont accessibles par métathèse ou éthénolyse (CM entre l'éthylène et une oléfine interne) avec une très bonne sélectivité à partir de ressources renouvelables. L'éthénolyse de l'oléate de méthyle (*cis*-octadécénoate de méthyle) constitue un bon exemple de valorisation.

Cet ester méthylique, qui peut être produit industriellement (Procédés Esterfip,⁵³ Esterfip-H), subit l'éthénolyse en présence d'un catalyseur Grubbs I ou II pour conduire qui conduit au 1-décène et au 9-décénoate de méthyle. Le 9-octadécène et le diméthyl-9-octadécène-1,18-dioate, sous-produits issus de l'homométathèse de l'oléate de méthyle, peuvent également se former (Schéma 15). Le 1-décène est utilisé pour produire des poly-

⁵⁰ Doledec, G. *Métathèse des oléfines, synthèse et propriétés des modèles homogènes du catalyseur Re₂O₇/Al₂O₃*, **1999**.

⁵¹ (a) Poels, E. K.; Moulijn, J. A.; Sibeijn, M. J. *Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 553. (b) Mol, J. C. *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 97.

⁵² Warwel, S. Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Rüschen-Klaas, M. *Chemosphere* **2001**, *43*, 39.

⁵³ Ballerini, D.; Hillion, G. *L'actualité Chimique* **2002**, 258-259, 64.

alpha-oléfines qui trouvent leurs applications dans le domaine des huiles moteurs et des lubrifiants industriels. Le 9-décénoate de méthyle est un précurseur de la synthèse des polyamides (nylon-10) qui peut également être converti en acide décanoïque ou en décanol qui sont utilisés comme lubrifiant ou plastifiant. Le 9-octadécène produit par métathèse sert à produire des lubrifiants, et le diméthyl-9-octadécène-1,18-dioate est impliqué dans la fabrication de polyamides ou de polyesters.

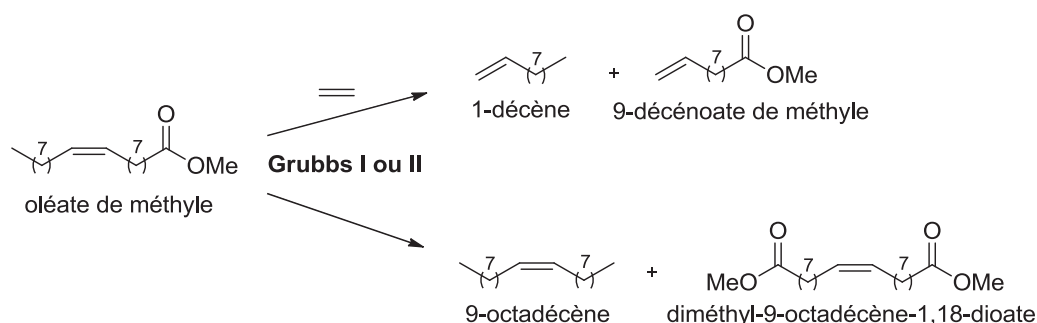


Schéma 15 : Produits d'éthénolyse et d'homométathèse de l'oléate de méthyle

Elevance a annoncé en 2010 la construction d'une bioraffinerie (capacité : 180 Ktonnes/an) en Indonésie destinée à valoriser les huiles végétales (huile de palme, de jatropha,...) de cette façon (Schéma 16). Elevance a acheté des licences à Evonik et XiMo lui permettant d'exploiter des catalyseurs Grubbs I/II ou Schrock II/III pour cette bio raffinerie. Aucune information n'est disponible sur le catalyseur utilisé pour l'instant.

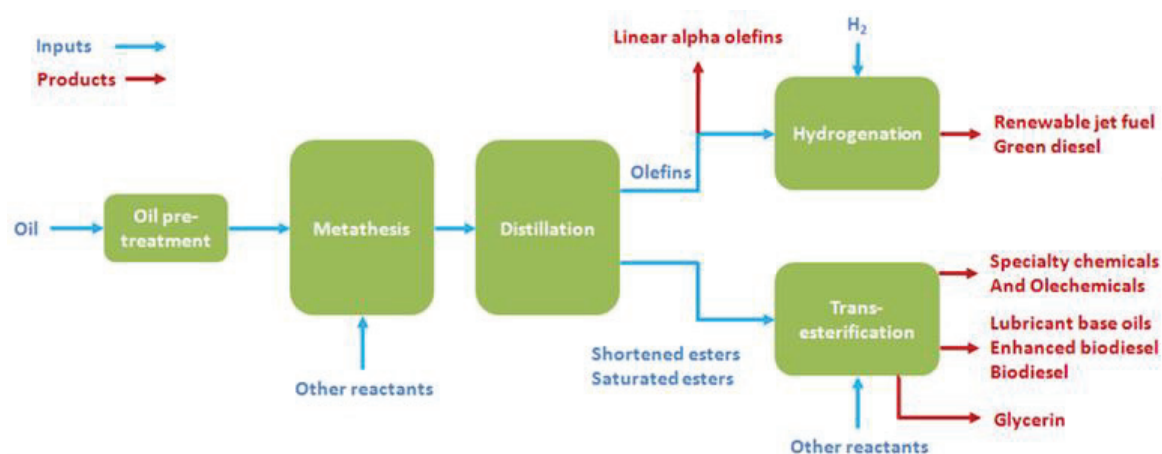


Schéma 16 : Représentation schématique de la bio raffinerie d'Elevance⁵⁴

⁵⁴ Reproduit d'après www.elevance.com/technology/biorefinery

3. Synthèse asymétrique et chimie fine

Les catalyseurs homogènes bien définis (Schrock II et III, Grubbs I et II, Grubbs-Hoveyda I et II, voir Schémas 10, 11 et 12) sont très utilisés en synthèse asymétrique.⁵⁵ Ils permettent d'accéder en une seule étape à des composés chiraux à partir de substrat *meso* prochiraux par des réactions de fermeture de cycle asymétrique (ARCM pour *Asymmetric Ring-Closing Metathesis*), de métathèse croisée par ouverture de cycle (AROCM pour *Asymmetric Ring-Opening Cross Metathesis*) et de métathèse croisée asymétrique (ACM pour *Asymmetric Cross Metathesis*) (Schéma 17).

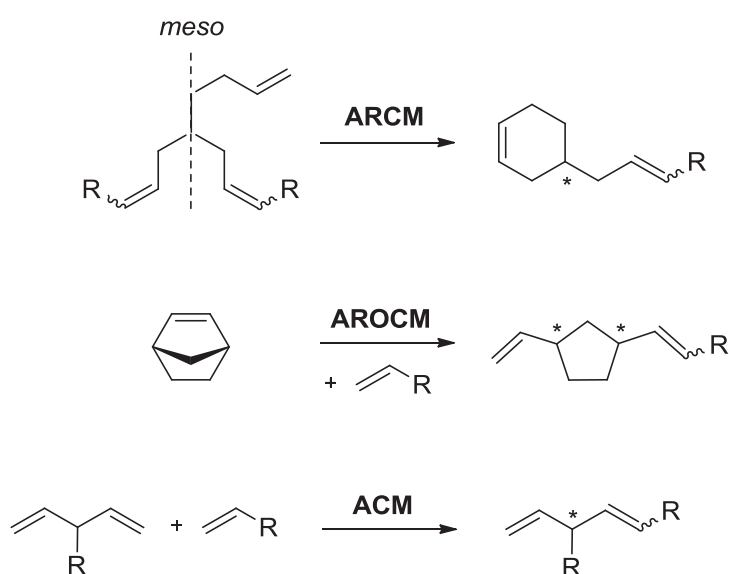


Schéma 17: Exemples de désymétrisation d'oléfines pro-chirales par métathèse asymétrique

De ce fait, ils sont impliqués dans certaines étapes clés de la synthèse de nombreux produits naturels (Schéma 18).⁵⁶ Leur utilisation permet d'accéder aux produits recherchés par métathèse stéréosélective sans induire d'épimérisation des substrats.

⁵⁵ Pour une revue récente sur les catalyseurs de métathèse chiraux et leurs applications en synthèse asymétrique : Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389.

⁵⁶ Pour des revues sur les applications de la métathèse asymétrique à la synthèse de produits naturels : (a) Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R. *Nature* **2007**, *450*, 243. (b) Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 34.

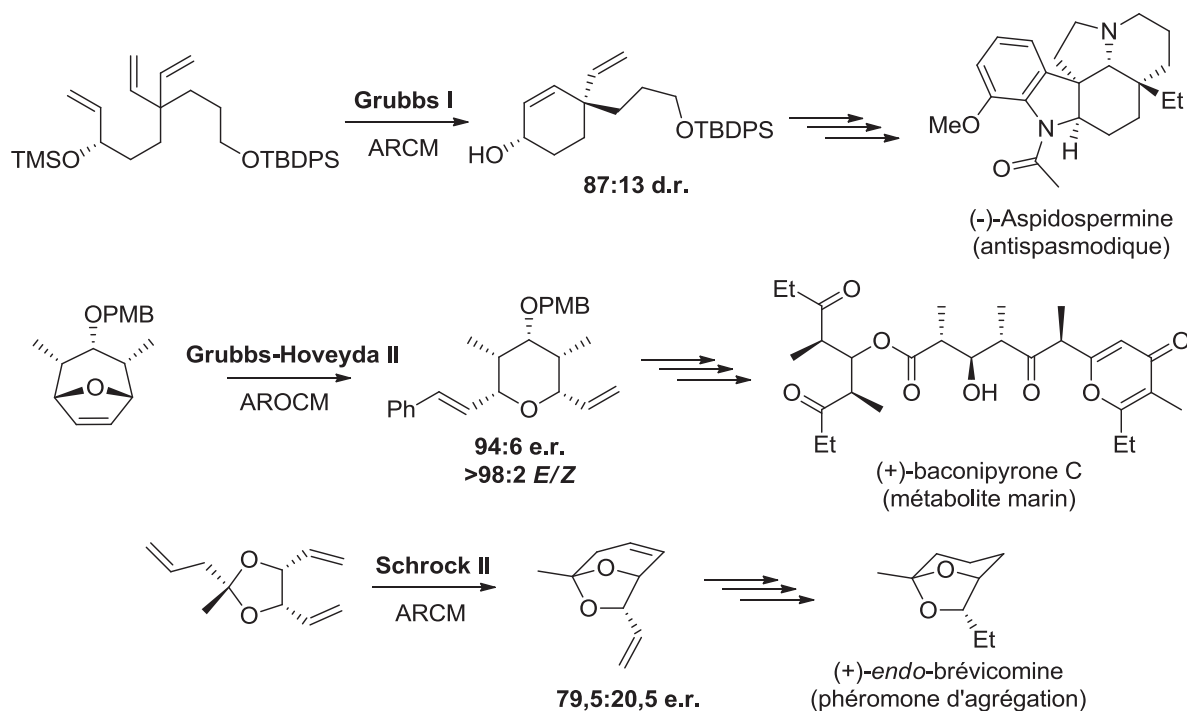


Schéma 18 : Quelques produits naturels accessibles grâce à la métathèse stéréosélective

Un exemple récent décrit même une synthèse à l'échelle de la demi-tonne du BILN 2061 ZW,⁵⁷ un principe actif contre l'hépatite C, par l'entreprise Boehringer Ingelheim Pharma en Allemagne. Cette synthèse comporte une étape de métathèse RCM catalysée par un complexe Hoveyda II (Schéma 19). Il s'agit de la toute première production d'un intermédiaire pharmaceutique par métathèse à cette échelle.

⁵⁷ Nicola, T.; Brenner, M.; Donsbach, K.; Kreye, P. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 513.

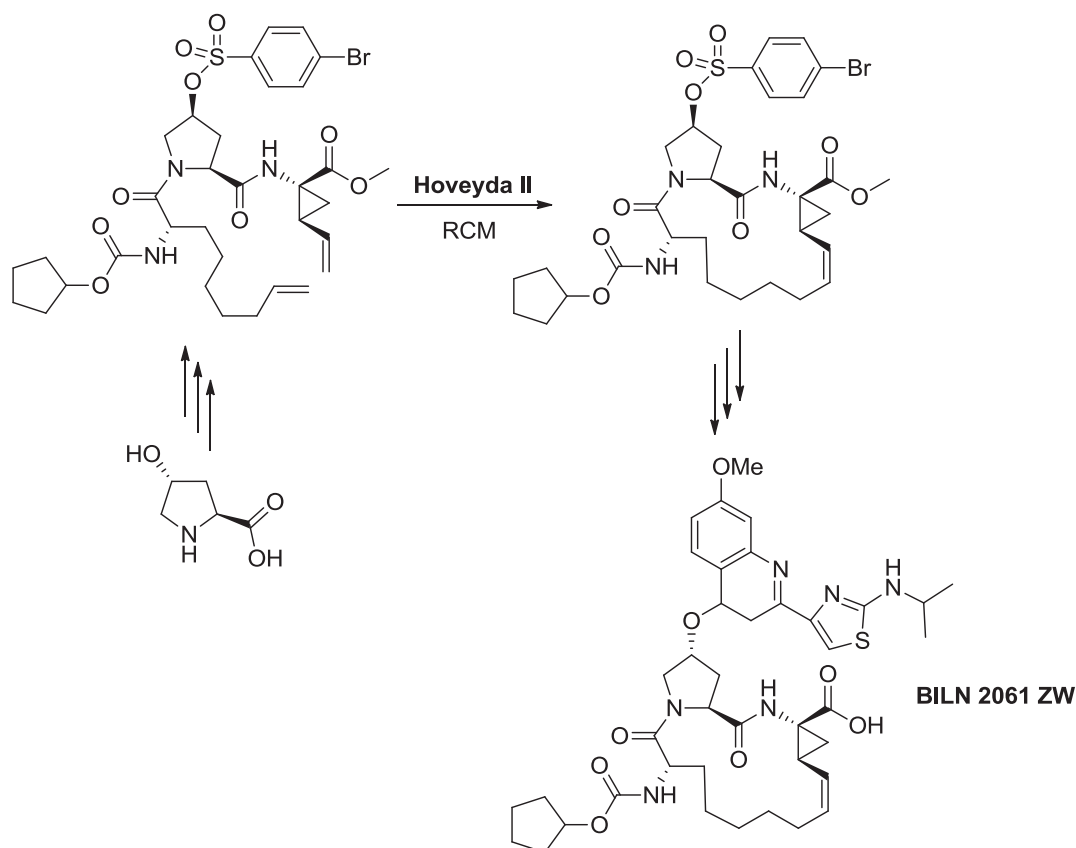


Schéma 19 : Illustration de l'étape de métathèse RCM de la synthèse du BILN 2061 ZW

II. Systèmes catalytiques au molybdène formés *in situ*

A. Les complexes de type nitrosyle à base de Mo(0), (II) et (VI)⁵⁸

Trois voies de synthèse ont été décrites pour les complexes de type $\text{Mo}^0(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (L = ligand donnant deux électrons). En 1964, Cotton et Johnson décrivent la synthèse de ces complexes par traitement d'un intermédiaire $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ avec divers ligands L dans le benzène ou l'acétone au reflux.⁵⁹ Les complexes $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ **1**, $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$ **2** et $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(p\text{-toluidine})_2$ **3** ont été isolés avec des rendements de 70 %, 71 % et 94 %. (Schéma 20). Yang et Su publièrent en 1976 une nouvelle voie de synthèse⁶⁰ faisant intervenir un intermédiaire $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (voir Schéma 20). Elle a permis d'isoler, en plus des complexes connus, un nouveau complexe **4** portant une amine bidente (rendement non précisé). Une troisième voie de synthèse¹⁴ a permis d'accéder aux complexes **5** à **8** à partir du

⁵⁸ Le ligand NO est assimilé à un ligand LX^+ (et non X^-) pour ces complexes dans la littérature.

⁵⁹ Cotton, F. A.; Johnson, B. F. G. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1609.

⁶⁰ Yang, D. L.; Su, C.-C. *Bull. Inst. Chem., Academia Sinica* **1976**, *23*, 66.

MoCl₅ par exposition au monoxyde d'azote suivie d'une mise en réaction avec différents ligands L (rendements non précisés).

1, de configuration *trans* pour les ligands PPh₃, s'est révélé très stable à l'air (conservé plusieurs semaines à température ambiante avant dégradation).⁶¹ La plupart de ces complexes peuvent être brièvement manipulés à l'air sans dégradation. Ils sont principalement caractérisés par infrarouge (vibration des liaisons N–O, C–O et Mo–Cl), RPE et XPS.⁶²

En présence d'alkylaluminiums (EtAlCl₂ ou Me₃Al₂Cl₃) comme co-catalyseur, les complexes **1** et **2** ont montré une activité pour la métathèse du pentène-2 (ratio [Mo]/Al/pentène-2 = 1:10:1000, solvant = chlorobenzène, t = 1h30).¹⁴ L'équilibre thermodynamique (correspondant à 54 % de conversion du pentène-2) a été atteint entre 10 et 30 min après le début de la réaction. **2** réalise également la métathèse d'oléfines terminales. En présence d'EtAlCl₂ dans le chlorobenzène à 50 °C, il réagit avec le pentène-1 (52 % de conversion) et l'octène-1 (75 % de conversion) en 25 min pour conduire aux produits d'homométathèse correspondants (conditions : 1 % mol. catalyseur, 30 % mol. EtAlCl₂).^{15b} **1** est également actif pour l'éthénolyse de diènes cycliques (cyclooctène, cyclodécène : 17 % de conversion) ainsi que pour la ROMP de dérivés du norbornadiène (conditions : 1% mol. catalyseur, 25 °C, 24h, 95 % de rendement).⁶³

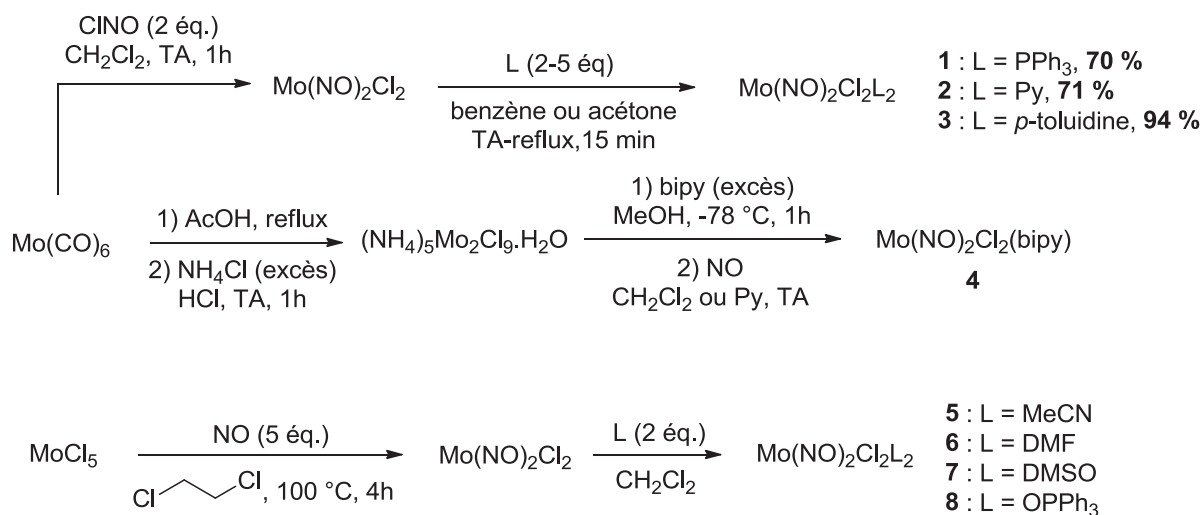


Schéma 20 : Les différentes voies de synthèse des complexes Mo(NO)₂Cl₂L₂

⁶¹ Hughes, W. B.; Zuech, E. A. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 471.

⁶² Salin, I.; Nefedov, V. I.; Taube, R.; Seyferth, K. *Koord. Chim.* **1977**, *3*, 1530.

⁶³ Sen, A.; Thomas, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 1251.

Les complexes nitrosyle $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ **9** à **12** (rendements non précisés) et $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$ **13** et **14** ont également été synthétisés à partir de MoCl_5 et $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Schéma 21).⁶⁴ Ces espèces ont été caractérisées par les mêmes techniques que celles évoquées précédemment (IR, RPE, XPS). **12** et **13** ont montré une activité pour la métathèse du pentène-2 à 25 °C (jusqu'à 55 % et 51 % de conversion en une minute, respectivement) en présence d' EtAlCl_2 (ratio $[\text{Mo}]/\text{Al}/\text{pentène-2} = 1:6:1000$).

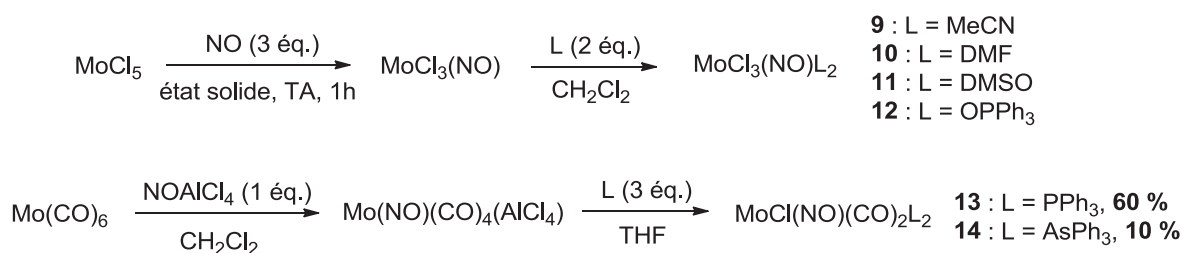


Schéma 21 : Synthèse des complexes $\text{MoCl}_3(\text{NO})\text{L}_2$ et $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$

La réaction de ces espèces avec du EtAlCl_2 engendre un intermédiaire "[$\text{MoCl}(\text{NO})$]" très réactif (Schéma 22).⁶⁵ Une étude portant sur la formation et la consommation de cet intermédiaire en fonction du temps et de la température⁶⁶ afin de mieux appréhender les mécanismes de la réaction. L'intermédiaire "[$\text{MoCl}(\text{NO})$]" a été formé puis piégé par du monoxyde de carbone ou du dithiocarbamate (dtc) pour donner des complexes plus stables et détectables par spectroscopie IR. Il a ainsi été possible de mesurer indirectement la quantité d'intermédiaire formée au cours de la réaction.

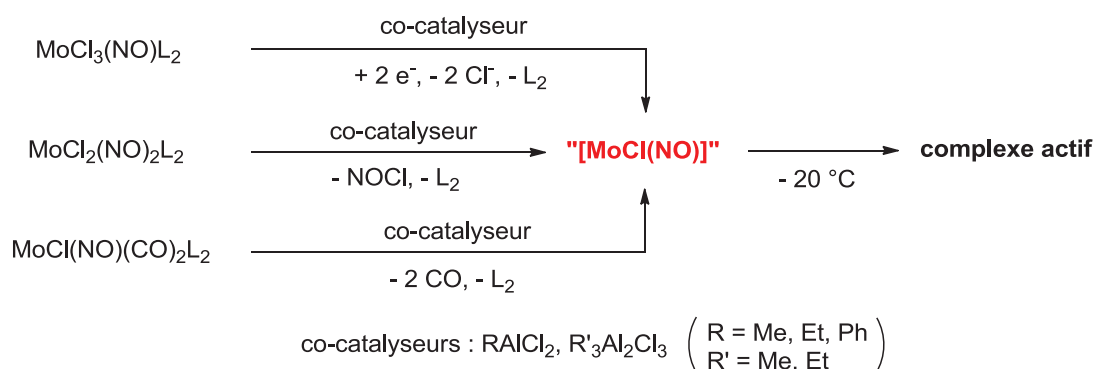


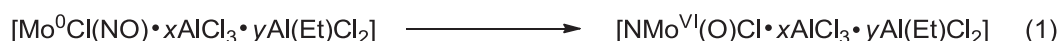
Schéma 22 : Formation de l'intermédiaire "[$\text{MoCl}(\text{NO})$]" en présence d'un co-catalyseur

⁶⁴ (a) Taube, R.; Seyferth, K. *Z. Chem.* **1974**, *14*, 284. (b) Taube, R.; Seyferth, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 213. (c) Taube, R.; Seyferth, K. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 257

⁶⁵ (a) Seyferth, K.; Taube, R.; Bencze, L.; Markó, L. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 275. (b) Taube, R.; Seyferth, K. *Proc. XIX ICCO, Prague* **1978**, 103. (c) Seyferth, K.; Taube, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 191.

⁶⁶ Seyferth, K.; Taube, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 155.

Il ressort de cette étude que l'intermédiaire se forme en grande quantité mais est totalement consommé au bout de 24h. Le système catalytique obtenu reste cependant actif pendant plusieurs jours. La température n'a pas d'influence sur la formation de l'intermédiaire mais sur sa conversion en espèce active, et donc sur la réaction de métathèse (aucune conversion observée à -30 °C). Les résultats obtenus suggèrent que le "[MoCl(NO)]" se décomposerait en un azoture de Mo(VI) *in situ* selon l'équation (1). Aucun mécanisme n'a cependant été décrit.



Les azotures de Mo(VI)⁶⁷ **15** à **17** ont pu être synthétisés en deux étapes à partir de MoCl₄(MeCN)₂ (Schéma 23).⁶⁸ **15** et **17** sont capables de convertir respectivement jusqu'à 53 % et 50 % du pentène-2 à 25 °C en présence d'EtAlCl₂ en 30 minutes (ratio [Mo]/Al/pentène-2 = 1:6:1000).¹⁴ **15** s'est même montré actif à -40 °C pour la métathèse du pentène-2 (49 % de conversion en 5 minutes, ratio [Mo]/Al/pentène-2 = 1:12:1000). L'azoture permet un équilibre et un amorçage de l'activité du complexe très rapide, mais celui-ci devient inactif après 24h.

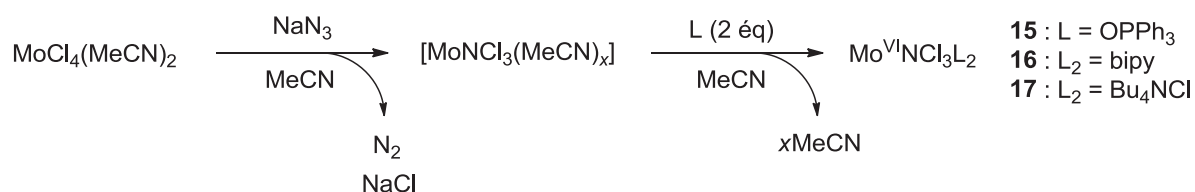


Schéma 23 : Synthèse des pré-catalyseurs de type azotures de Mo(VI)

Plusieurs études théoriques⁶⁹ laissent supposer que l'espèce catalytique active serait un carbène.⁷⁰ Sa formation résulterait de l'action d'EtAlCl₂ sur **15** selon une réaction d'éthylation/ α -élimination pour conduire au complexe carbénique de Mo(IV) **18** (Schéma 24) qui serait capable de réaliser la métathèse. Le mécanisme de cette réaction n'a cependant pas pu être démontré.

⁶⁷ (a) Dehnicke, K.; Strähle, J. Z. *Anorg. All. Chem.* **1965**, 339, 171. (b) Dehnicke, K.; Weiher, U.; Strähle, J. Z. *Naturforsch. Teil B* **1977**, 32, 1484. (c) Chatt, J.; Dilworth, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 983.

⁶⁸ Taube, R.; Seyferth, K. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, C19.

⁶⁹ (a) Rappé, A. K.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 448. (b) Taube, R.; Seyferth, K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 365.

⁷⁰ (a) Katz, T. *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 283. (b) Grubbs, R. H. *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, 24, 1 (c) Grimm, P. *Thèse de doctorat*, **1983**.

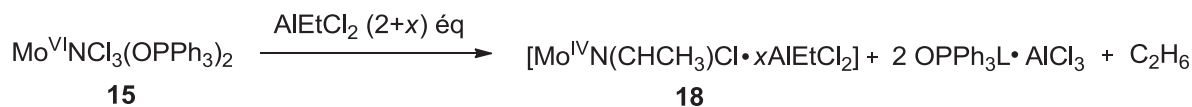


Schéma 24 : Illustration de l'interaction entre **15** et AlEtCl_2

B. Les complexes oxo au Mo(VI)

Osborn fut le premier à isoler les complexes oxo au Mo(VI) **19** et **20** de ce type à partir de MoOCl_4 par addition magnésienne (Schéma 25, rendements non précisés).¹⁷ Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H et IR (vibration des liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ et $\text{Mo}-\text{Cl}$). L'addition d'un acide de Lewis (*e. g.* AlCl_3) sur **19** conduit à l'adduit **21** qui a pu être isolé et caractérisé par RMN ^1H , IR et DRX.¹⁸

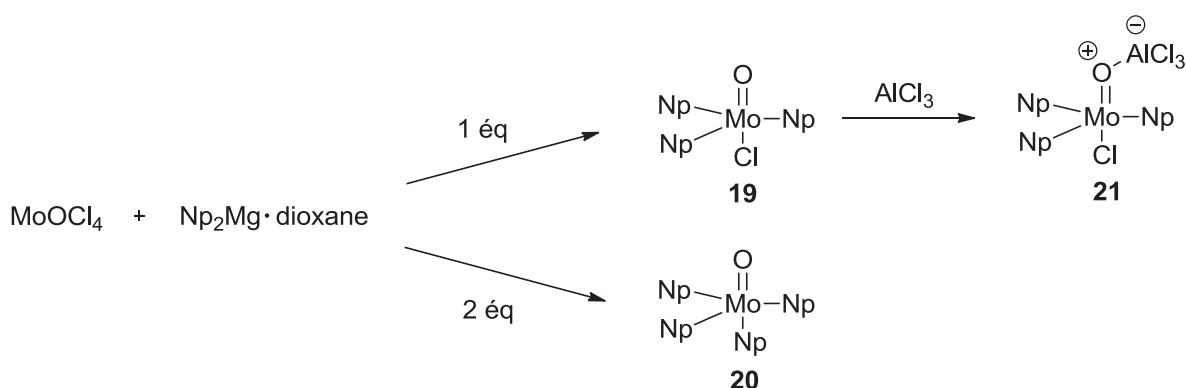


Schéma 25 : Préparation de complexes oxo au Mo(VI) et formation de l'adduit **21**

Sous l'action de la lumière, **21** libère un équivalent de néopentane en solution et devient actif pour la métathèse. En accord avec la théorie,⁷¹ les résultats d'une série d'expériences RMN ^1H suggèrent l'intervention d'un carbène [**21**].⁷² Il serait généré par α -élimination d'un proton d'un des ligands néopentyles (Schéma 26). Ce carbène n'a cependant pas pu être isolé.

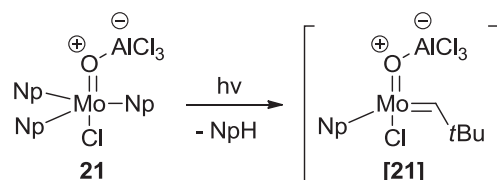


Schéma 26 : Formation de l'intermédiaire carbène [**21**] postulé à partir de **21**

⁷¹ Rappé, A. K.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5114.

⁷² Kress, J.; Wesolek, M.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 514.

Des pré-catalyseurs de type **19** et **20**, mis en présence d'un acide de Lewis (AlCl_3 , SnCl_4 ,...) dans le chlorobenzène, se sont montrés actifs pour la métathèse après activation thermique. 0,2 % mol. de complexe suffisent à réaliser la métathèse du pentène-2 en 30 minutes (atteinte de l'équilibre thermodynamique). Ils réalisent également la métathèse d'oléfines fonctionnalisées (2-penténoate de méthyle) ou cycliques (cyclooctène, cyclodécène) avec des activités allant jusqu'à 2000 moles/minute et des ratios oléfine/complexe allant jusqu'à 10^7 .¹⁹ Les solutions catalytiques obtenues n'étaient que très peu sensibles à l'air du fait de l'emploi d'oxydes de Mo(VI) et de W(VI). Les intermédiaires comme **21** étant particulièrement électrophiles, l'activité de ces complexes est cependant limitée par une tendance à la décomposition bimoléculaire en solution.

C. Les complexes imido alkylidène au Mo(VI) stabilisés par effet donneur

L'équipe de Boncella a réussi à préparer les premiers complexes imido alkylidène à base de $\text{Mo}^{23b,73}$ stabilisés par un ligand L_2X trishydro(1-pyrazolyl)-borate)⁷⁴ (Tp) fortement donneur (Schéma 27). Le complexe $\text{TpMo}^{\text{VI}}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NDIPP})(\text{OTf})$ **22** a été préparé avec un rendement de 86 % par addition de KTp sur le précurseur de Schrock $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$.⁷⁵ L'addition d'iodure de méthyle sur **22** permet de déplacer le ligand triflate OTf pour conduire au complexe $\text{TpMo}^{\text{VI}}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NDIPP})\text{Me}$ **23** avec un rendement de 75 %.

Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H ($H_\alpha(\mathbf{22}) = 14,73$ ppm; $H_\alpha(\mathbf{23}) = 13,11$ ppm) et ^{13}C dans le C_6D_6 , IR, analyse élémentaire et DRX. **22** s'est révélé très stable à l'air (aucunes traces de dégradation par RMN ^1H après un mois d'exposition) et à la chaleur (décomposition thermique à 155 °C). **23** ne craint ni l'air ni l'humidité et est stable jusqu'à 80 °C (décomposition en produits non identifiés). Cette stabilité s'explique par l'augmentation de la densité électronique et de l'encombrement stérique sur le molybdène due au ligand Tp.

En présence d' AlCl_3 comme co-catalyseur, **22** et **23** réalisent respectivement la ROMP du cyclooctène et du norbornylène avec des rendements quantitatifs (**22**/Al/cyclooctène = 1:6:500; **23**/Al/norbornylène = 1:7:500). Ces systèmes catalytiques ont également montré une

⁷³ Vaughan, W. M.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *Organometallics* **1995**, 14, 1567.

⁷⁴ Pour des revues sur le ligand Tp et ses dérivés : (a) Trofimenko, S. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 17. (b) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.

⁷⁵ Ce composé est décrit avec précision plus loin (voir Schéma 33).

faible activité pour l'ADMET du 1,9-décadiène (rendement < 10 %, [Mo]/Al/1,9-décadiène = 1:5:500).

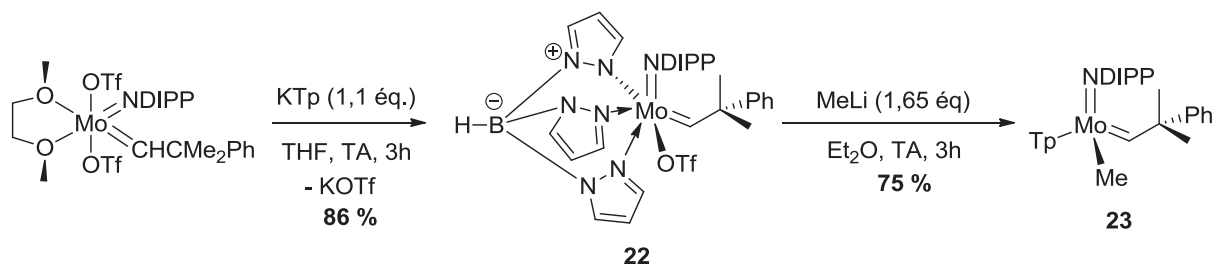


Schéma 27: Préparation des premiers complexes imido alkylidène au Mo(VI) portant un ligand Tp

Il n'a pas été possible d'isoler ou de caractériser ces systèmes catalytiques. L'analyse RMN ^1H de ces systèmes a mis en évidence la présence de pyrazole libre dans le mélange après plusieurs jours. Ces observations suggèrent un passage par un intermédiaire tétravalent lors de l'addition d' AlCl_3 sur **22** et **23**. Il serait formé par élimination du ligand OTf (**22**) ou Me (**23**) et du pyrazole du ligand Tp lié au molybdène de façon covalente. Ce mécanisme n'a cependant pas pu être démontré.

III. Les complexes imido alkylidène de Schrock au Mo(VI) bien définis

A. Première génération : complexes symétriques à ligands achiraux

1. Les complexes bisalkoxy et bisaryloxy

Tous les complexes de type imido alkylidène du molybdène de coordination 4 sont présents sous forme de deux isomères (ou rotamères) *syn* et *anti* (Schéma 28). En effet, le ligand imido est lié au métal par une pseudo-triple liaison. Il en résulte un angle Mo-N-C_{ipso} d'environ 180° et une orbitale *d* impliquée dans la formation de la liaison Mo=C perpendiculaire au plan N/Mo/C.⁷⁶ L'isomère *syn* est celui qu'on observe le plus souvent. Cette prédominance viendrait d'une interaction de type agostique entre le métal et la paire d'électrons fournie par la liaison C-H ($\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mo-N}}$).⁷⁷

Cette interaction diminue la constante de couplage J_{CH} du carbène et augmente la valeur de l'angle Mo=C. De ce fait, l'isomère *syn* présente très souvent une valeur J_{CH} plus faible que celle de l'isomère *anti*. Cette différence est utilisée pour identifier formellement la

⁷⁶ Wu, Y.-D.; Peng, Z.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8043-8049.

⁷⁷ Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.

configuration des complexes par RMN ^1H ($J_{\text{CH}}(\text{syn}) = 110 - 125 \text{ Hz}$ et $J_{\text{CH}}(\text{anti}) = 130 - 150 \text{ Hz}$ le plus souvent).^{26c} L'interaction agostique diminue également le caractère acide de Lewis du molybdène, ce qui laisse supposer que l'isomère *anti* serait plus actif en métathèse. Les isomères *syn* et *anti* peuvent s'inter-converter, la vitesse d'inter-conversion dépendant de la nature des ligands (jusqu'à 10^5 fois accélérée par les ligands alkoxy $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ attracteurs).⁷⁸ Si la vitesse d'inter-conversion est suffisamment lente, il est possible d'observer les deux isomères en solution. Des analyses RMN ^1H à température variable⁷⁹ ont permis de mettre en évidence le passage d'un isomère à l'autre par rotation autour de la liaison $\text{Mo}=\text{C}$.

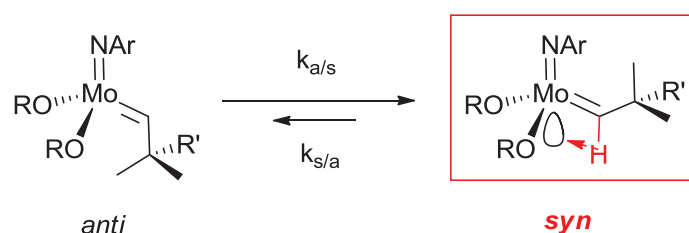


Schéma 28 : Équilibre d'isomérisation entre les formes *syn* et *anti* des complexes imido alkylidène

La première synthèse a été décrite en 1987 par Schrock (Schéma 29).^{25b} Les complexes $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OtBu})_2$ **25**, $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ **26** et $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ **27** ont été isolés à partir du $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{C-}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ avec des rendements compris entre 24 % et 33 % sur trois étapes.

Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H ($H_a(\mathbf{25}) = 12,06 \text{ ppm}$ ($J_{\text{CH}} = 117 \text{ Hz}$, *syn*); $H_a(\mathbf{26}) = 11,61 \text{ ppm}$ ($J_{\text{CH}} = 118 \text{ Hz}$, *syn*); $H_a(\mathbf{27}) = 11,23 \text{ ppm}$ ($J_{\text{CH}} = 117 \text{ Hz}$, *syn*)), ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{25}) = 288,2 \text{ ppm}$; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{26}) = 276,8 \text{ ppm}$; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{27}) = 265,8 \text{ ppm}$) dans le C_6D_6 , ainsi que par analyse élémentaire. Ils sont très sensibles à l'air et à l'humidité (décomposition en quelques minutes).

Ce sont les premiers complexes bien définis au $\text{Mo}(\text{VI})$ actifs pour la métathèse des oléfines. 0,2 % mol. de **27** ont permis de réaliser la métathèse du pentène-2 ($\text{TOF} = 250 \text{ min}^{-1}$). **25** n'a montré aucune activité pour la métathèse du pentène-2. Il réalise cependant la ROMP du benzonorbornadiène, du 2,3-DCMNBD et du NBDF₆ avec des rendements respectifs de 94 %, 91 % et 94 % pour une concentration de 1 % mol.⁸⁰

⁷⁸ Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831.

⁷⁹ Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7588.

⁸⁰ Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Oregan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.

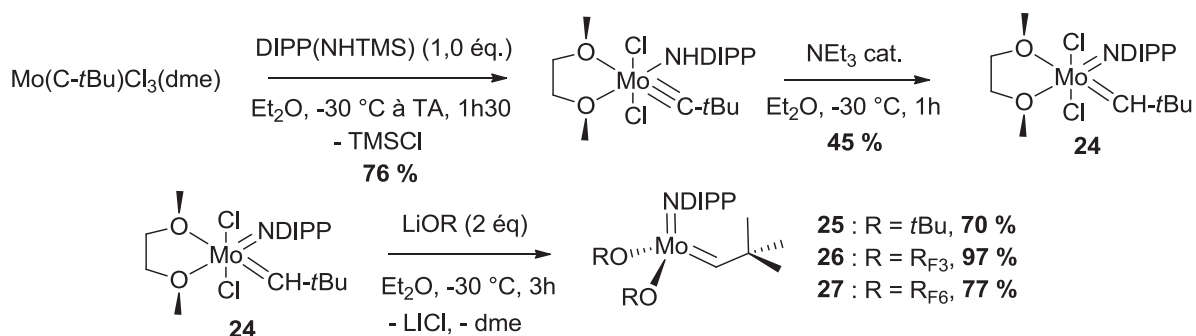


Schéma 29 : Synthèse des premiers complexes imido alkylidène bisalkoxy au Mo(VI) bien définis

L'intermédiaire **24** est cependant trop instable pour être préparé en grande quantité.⁸¹ Il se décompose en perdant son ligand dme pour conduire au dimère [**24**] selon une réaction réversible, ce qui explique la limitation du rendement pour la deuxième étape (Schéma 30). De plus, le $\text{Mo}(\text{C-}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$ n'est pas commercial. Il est préparé par traitement du $\text{Mo}(\text{C-}t\text{Bu})(\text{CH}_2-t\text{Bu})_3$ avec de l'acide chlorhydrique (3 éq.) dans l' Et_2O avec un faible rendement qu'il n'a pas été possible d'optimiser.

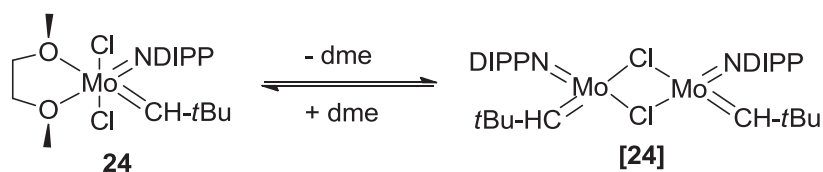


Schéma 30 : Equilibre d'inter-conversion entre **24** et [**24**]

La deuxième synthèse a été décrite par Osborn en 1989.⁸² Elle a permis d'isoler le complexe $\text{Mo}(\text{N-}t\text{Bu})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)(\text{CH-}t\text{Bu})$ **28** en quatre étapes à partir du MoO_2Cl_2 commercial avec un rendement global de 65 % (Schéma 31). **28** a été caractérisé par RMN ^1H ($H_\alpha(\mathbf{28}) = 12,73 \text{ ppm}$) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{28}) = 301,6 \text{ ppm}$ ($J_{\text{CH}} = 119 \text{ Hz}$, *syn*)) dans le C_6D_6 , IR, ainsi que tous les intermédiaires de synthèse. Seul **28** a pu être obtenu par cette voie de synthèse, les alcools moins acides (MeOH , $t\text{BuOH}$,...) et les dérivés du phénol ne réagissant pas avec le $\text{Mo}(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{Np})_2$ pour former le carbène correspondant.

Le complexe **28** est actif pour la métathèse du pentène-2 à 1 % mol. à température ambiante (atteinte de l'équilibre thermodynamique en quelques minutes). Il est cependant moins performant que le complexe **27** précédemment décrit (voir Schéma 29).

⁸¹ McCullough, L. G.; Schrock, R. R.; Dewan, J. C.; Murdzek, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987.

⁸² Schoettel, G.; Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062.

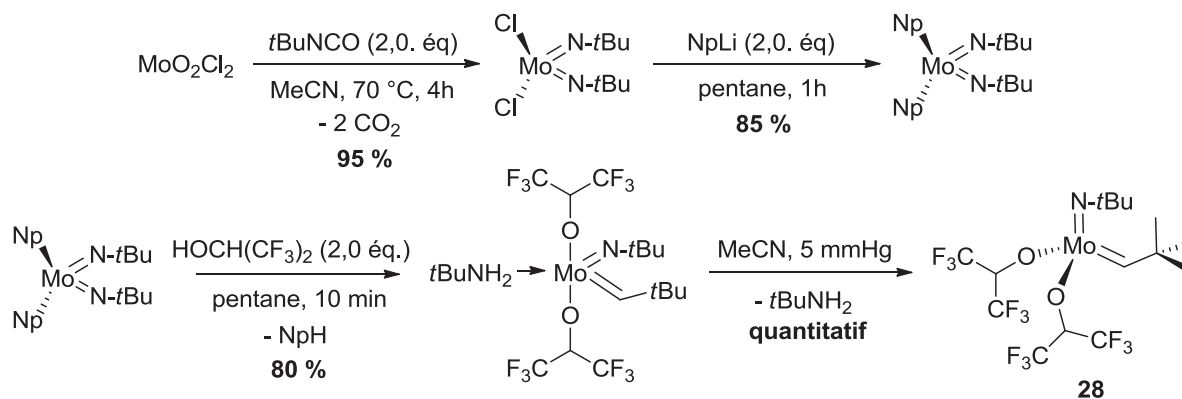


Schéma 31 : Synthèse du complexe bisalkoxy **28** selon le mode opératoire d'Osborn

La troisième synthèse a été décrite en 1990 par l'équipe de Schrock⁸³ (Schéma 32). Les complexes **30** à **32** aryloxy ont été isolés en trois étapes à partir du MoO_2Cl_2 préalablement traité dans le THF avec des rendements compris entre 50 % et 72 %. L'utilisation de $(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{O}_7$ comme précurseur de départ est envisageable.⁸⁴ L'intermédiaire bistriflate **29** à 18 électrons, aujourd'hui commercial, est un très bon précurseur pour la synthèse des complexes bisalkoxy. Il est stable vis-à-vis de l'acide triflique mais réagit très bien avec les alcoolates de lithium peu nucléophiles pour former les complexes **30** à **32**. Cette méthode de synthèse reste la plus privilégiée en vertu de son efficacité et de son coût.

Les complexes **30** à **32** ont été caractérisés par RMN ^1H ($H_a(\mathbf{30}) = 11,34$ ppm; $H_a(\mathbf{31}) = 11,77$ ppm (92 %, *syn*) et 12,74 ppm (8 %, *anti*); $H_a(\mathbf{32}) = 11,79$ ppm (94 %, *syn*) et 13,36 ppm (6 %, *anti*)) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{30})$ = non déterminé; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{31}) = 184,9$ ppm ($J_{\text{CH}} = 125$ Hz, *syn*), $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{32}) = 276,5$ ppm ($J_{\text{CH}} = 121$ Hz, *syn*)) dans le C_6D_6 , ainsi que par analyse élémentaire. L'intermédiaire **29** a été caractérisé par RMN ^1H ($H_a(\mathbf{29}) = 14,45$ ppm) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{29}) = 328,4$ ppm) dans le C_6D_6 , et par analyse élémentaire et par DRX.

S'il n'a qu'une activité modérée pour la métathèse du *cis*-pentène-2, **30** permet de réaliser la ROMP du 7-oxabenzonorbornadiène avec 90% de rendement pour une concentration de 0,0001 % mol. Aucune application en métathèse impliquant les complexes **31** et **32** n'a été décrite dans la littérature.

⁸³ Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; Oregan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

⁸⁴ Fox, H. H.; Yap, K. B.; Robbins, J.; Cai, S.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287.

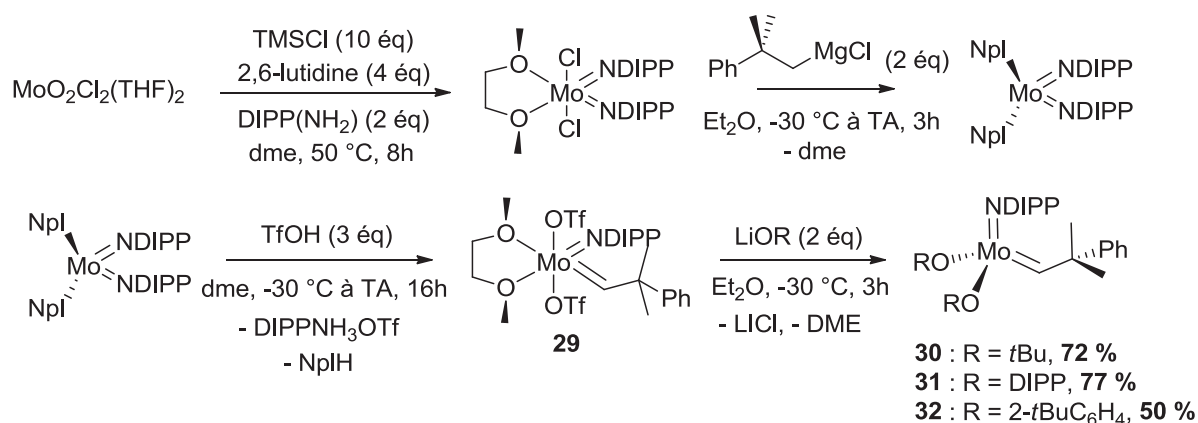


Schéma 32 : Synthèse des complexes bisalkoxy selon le mode opératoire de Schrock

Ces complexes à haut degré d'oxydation constituent un bon compromis entre réactivité stimulée par un déficit électronique sur le métal (complexes à 14 électrons) et une stabilité suffisante pour les caractériser de façon efficace.²⁶ Ils furent les premiers de tous ceux préparés à partir de molybdène à tolérer de façon suffisante les groupes fonctionnels (alcools protégés, éthers, aldéhydes, amines...), ouvrant ainsi la voie de la synthèse organique de composés hautement fonctionnalisés par métathèse.

La structure polyvalente de ce type de complexe a permis de synthétiser un très grand nombre de composés en faisant varier les ligands alkoxy et imido.⁸⁵ Les complexes **33** à **40** ont pu être isolés par addition de nouveaux ligands alkoxy avec des rendements compris entre 25 % et 76 %. Ces complexes ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C dans le C₆D₆, ainsi que par analyse élémentaire (Tableau 2).

Tableau 2 : Rendements de synthèse et déplacement chimique des carbènes des complexes **33** à **40** en RMN ¹H et ¹³C (C₆D₆)

Complexe	Ligand alkoxy	Rendement global (%)	$\delta^1\text{H}_a$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_a$ (ppm)	J_{CH} (Hz)
33	OCe ₃	47	11,17	261,8	119
34	O-1-adamantyl	35	11,33	262,2	119
35	OCMe ₂ (tBu)	31	11,29	236,4	119
36	OCHMe ₂	34	11,24	- ^a	N/A ^b

⁸⁵ Oskam, J. H.; Fox, H. H.; Yap, K. B.; McConville, D. H.; O'Dell, R.; Lichtenstein, B. J.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459 (1-2), 185-198

37	OR _{F3}	25	11,68	273,9	120
38	OR _{F6}	76	12,12	284,9	120
39	OC(CF ₃) ₃	37	12,87	298,6	122
40	OC(CF ₃) ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	32	12,92	299,6	122

^a Spectre RMN ¹³C non obtenu pour des raisons de solubilité. ^b N/A = non indiqué.

Seuls les complexes **37** et **38** ont été testés en métathèse. Ils se sont montrés actifs pour la métathèse du *cis*-pentène-2. Avec 0,1 mol. % de catalyseur, l'équilibre thermodynamique a été atteint au minimum après cinq minutes de réaction à 25 °C. **38**, qui porte des ligands alkoxy plus attracteurs que **37**, est bien plus actif (*e. g.* métathèse du *cis*-pentène-2 avec 2 % mol. de complexe : TOF(**38**) = 250 min⁻¹, TOF(**37**) = 5h⁻¹), mais se désactive cependant beaucoup plus rapidement (**38** : inactif après 2h, **37** : actif jusqu'à 24h). Les ligands alkoxy attracteurs stimulent le caractère acide de Lewis du molybdène et renforcent ainsi l'interaction entre l'oléfine et la liaison Mo=CHR.⁸⁶ Ce caractère attracteur semble cependant entraîner la dégradation prématurée des catalyseurs.

Le complexe **38** est également impliqué dans une étape de RCM clé de la synthèse totale du Fluvirucin-B₁⁸⁷ (fongicide naturel; 20 % mol., 91 % de rendement, 10h) et de la (+)-québrachamine (bloqueur des récepteurs de l'adrénaline; 30 % mol., 59 % de rendement, 2h). L'équipe de Grubbs⁸⁸ a également décrit la synthèse de plusieurs hétérocycles par RCM de diènes fonctionnalisés *via* **38** avec des rendements compris entre 71 % et 93 %. Ce complexe est également impliqué dans plusieurs applications en ROMP.⁸⁹

L'introduction de divers ligands imido a permis d'isoler les espèces **41** à **45** selon la synthèse de Schrock précédemment décrite (voir Schéma 32) avec des rendements compris entre 18 % et 33 % (Schéma 33). Le meilleur rendement global de synthèse étant obtenu pour le complexe **38** décrit plus haut (voir Tableau 2) portant le ligand imido DIPP (= 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).

⁸⁶ Pour une revue détaillée sur les complexes bisalkoxy de Schrock : Schrock, R. R. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.

⁸⁷ Houri, A. F.; Xu, Z. M.; Cogan, D. A.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943.

⁸⁸ (a) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426. (b) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324.

⁸⁹ Pour quelques exemples des applications en ROMP du complexe **27** : (a) Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H.-N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899. (b) Sunaga, T.; Ivin, K. J.; Hofmeister, G. E.; Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4043. (c) O'dell, R.; McConville, D. H.; Hofmeister, G. E.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3414.

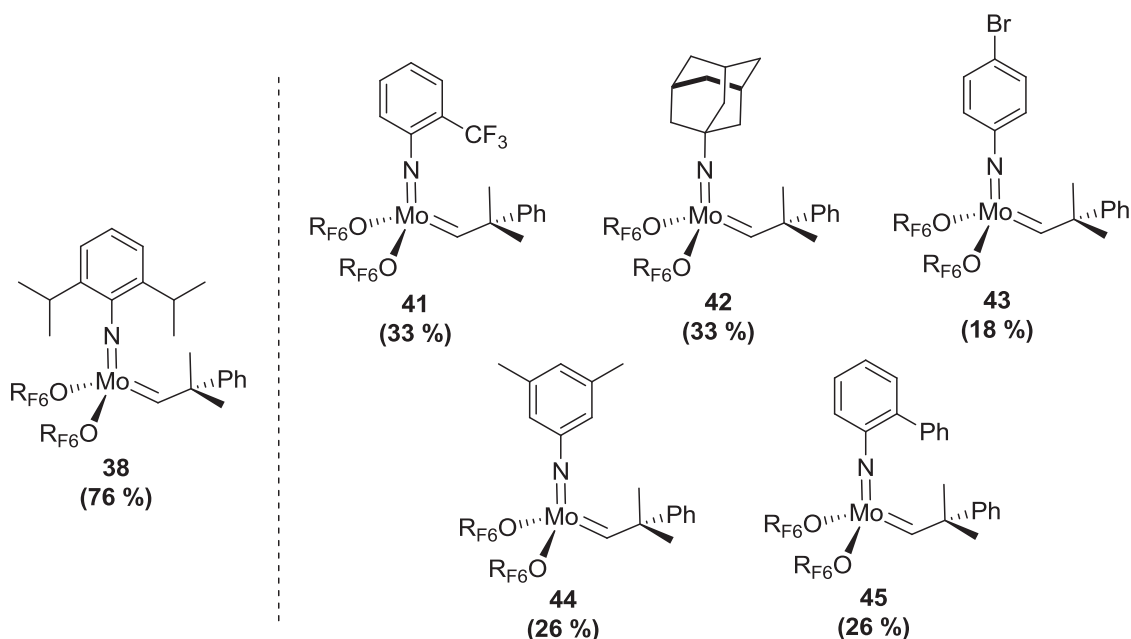


Schéma 33 : Exemples de variations sur le ligand imido et rendement global pour la synthèse des complexes

Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C dans le C_6D_6 , ainsi que par analyse élémentaire. Les déplacements chimiques des protons et carbone de l'alkylidène, ainsi que les constantes de couplages J_{CH} associées sont indiqués ci-dessous (Tableau 3). Aucun exemple d'application en métathèse impliquant les complexes **41** à **45** n'a cependant été décrit.

Tableau 3 : Déplacement chimique des carbènes des complexes **41** à **45** en RMN ^1H et ^{13}C (C_6D_6)

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	J_{CH} (Hz)
41	11,93	284,7	121
42	11,84 (90 %, <i>syn</i>); 13,10 (10%, <i>anti</i>)	278,3	120 (<i>syn</i>)
43	12,01	284,9	121
44	11,91	- ^a	N/A ^b
45	11,81	287,0	117

^a Spectre RMN ^{13}C non obtenu pour des raisons de solubilité. ^b N/A = non indiqué.

Le ligand DIPP encombré permet de freiner efficacement la « décomposition bimoléculaire » du complexe. Ce phénomène consiste en la réaction d'une molécule de complexe actif sur une autre ayant pour conséquence la formation d'une espèce bimoléculaire

et la destruction du carbène, désactivant le catalyseur. C'est la cause principale de désactivation prématurée des complexes de métathèse juste avant la réduction du Mo(VI) en Mo(IV) par réarrangement d'un métallacyclobutane, (Schéma 34).

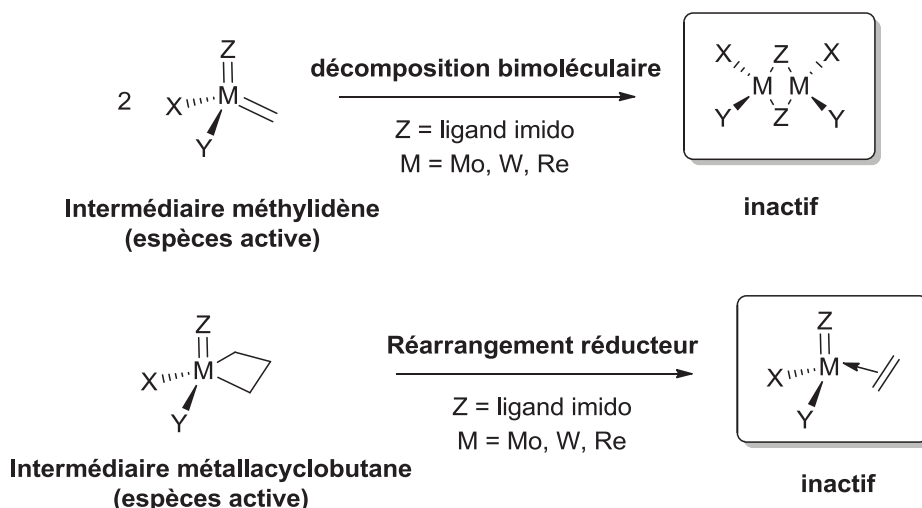


Schéma 34 : Les voies de dégradation des complexes carbéniques : réduction du molybdène par réarrangement et décomposition bimoléculaire

L'équipe d'Odom a effectué des variations sur le ligand imido auxiliaire en liant celui-ci au carbène par une chaîne aliphatique.⁹⁰ Le but recherché était de limiter la décomposition bimoléculaire des catalyseurs en piégeant les intermédiaires méthylidène.

Le complexe bisalkoxy **46** a été synthétisé en quatre étapes avec un rendement global de 37 % (Schéma 35). Il a été caractérisé par RMN ^1H ($H_\alpha(\mathbf{46}) = 13,10$ ppm (50 %, $J_{\text{CH}} = 139$ Hz, *anti*) et 12,40 ppm (50%, $J_{\text{CH}} = 121$ Hz, *syn*)) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{46}) = 311,0$ ppm (*anti*) et 298,8 ppm (*syn*)) dans le C_6D_6 , ainsi que par analyse élémentaire et DRX. La liaison entre le carbène et le ligand imido a pour effet de réduire l'interaction agostique stabilisant la forme *syn* du complexe, d'où le ratio *syn/anti* de 50/50 (100/0 pour le même complexe sans liaison carbène-imido). Ce complexe ne présente cependant aucune activité pour la métathèse.

⁹⁰ (a) Ciszewski, J. T.; Xie, B. H.; Cao, C. S.; Odom, A. L. *Dalton Trans.* **2003**, 4226. (b) Lokare, K. S.; Staples, R. J.; Odom, A. L. *Organometallics* **2008**, 27, 5130.

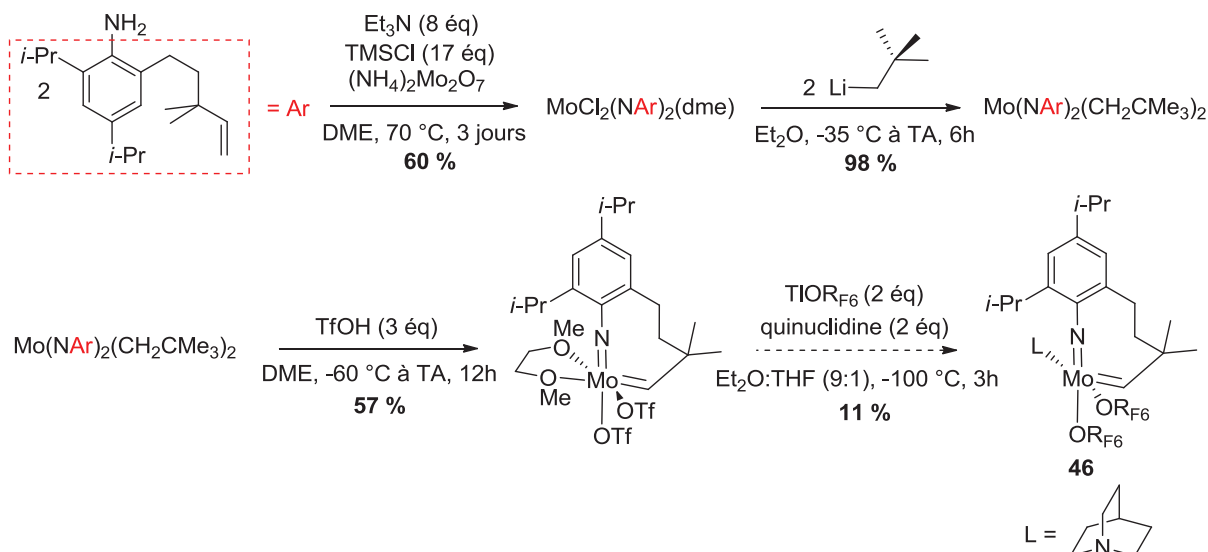


Schéma 35 : Un exemple de complexe bisalkoxy portant un ligand imido attaché au carbène

En plus des carbènes néopentylidène (= $-\text{CH}-t\text{Bu}$, voir Schéma 29 et 31) et néophylidène (= $-\text{CHCMe}_2\text{Ph}$, voir Schéma 32) déjà décrits, plusieurs variations ont été explorées sur le ligand alkylidène. Le groupe de Bochkarev a décrit la synthèse de complexes imido alkylidène comportant une liaison carbène-silicium et carbène-germanium (*e. g.* les complexes **47** et **48**, Schéma 36).⁹¹ Ces complexes ont été obtenus par addition de triphénylvinylsilane et de triméthylvinylgermane sur le complexe bisalkoxy **37** précédemment décrit (voir Tableau 2) avec des rendements de 45 % et 50 %.

47 et **48** ont été caractérisés par RMN ^1H ($H_a(\mathbf{47}) = 13,29$ ppm (66 %, *syn*) et 12,87 ppm (33 %, *anti*); $H_a(\mathbf{48}) = 13,34$ ppm (J_{CH} indéterminée)) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{47}) = 261,1$ ppm ($J_{\text{CH}} = 112,4$ Hz, *anti*) et 256,6 ppm ($J_{\text{CH}} = 112,9$ Hz, *syn*); $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{48}) = 261,6$ ppm) dans le C_6D_6 , ainsi que par analyse élémentaire et DRX. **47** est le premier complexe à présenter une constante de couplage J_{CH} plus élevée pour l'isomère *syn* que pour l'isomère *anti*. Il s'est révélé actif pour la métathèse de l'héxène-1 (30 % de conversion à TA après trois minutes avec 0,3 % mol. de catalyseur). Aucun exemple d'application en métathèse impliquant **48** n'a été décrit.

⁹¹ (a) Bochkarev, L. N.; Begantsova, Y. E.; Shcherbakov, V. I.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Malysheva, I. P.; Basova, G. V.; Bochkarev, A. L.; Barinova, Y. P.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kurskii, Y. A.; Abakumov, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24-25), 5720. (b) Begantsova, Y. E.; Bochkarev, L. N.; Barinova, Y. P.; Basova, G. V.; Stolyarova, N. E.; Grigor'eva, I. K.; Malysheva, I. P.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kurskii, Y. A.; Abakumov, G. A. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, 56 (2), 255. (c) Bochkarev, L. N.; Nikitinskii, A. V.; Begantsova, Y. E.; Shcherbakov, V. I.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Malysheva, I. P.; Basova, G. V.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kurskii, Y. A.; Abakumov, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (13), 3212. (d) Barinova, Y. P.; Bochkarev, A. L.; Begantsova, Y. E.; Bochkarev, L. N.; Kurskii, Y. A.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Abakumov, G. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, 80, 1945.

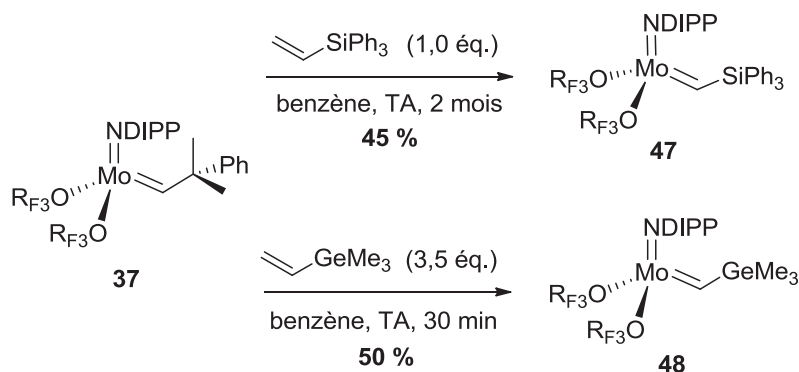


Schéma 36 : Exemples de complexes imido alkylidène comportant une liaison carbène-silicium ou carbène germanium

Récemment, il a été possible d'isoler et de caractériser des complexes bimétalliques contenant du silicium (Schéma 37).⁹² Ils sont préparés par addition d'un dérivé de type divinylsilane sur le complexe **37** précédemment décrit (voir Tableau 2). Les complexes **49** et **50** ont été isolés avec des rendements de 56 % et 52 %.

Ces espèces ont été caractérisées par RMN ^1H ($H_a(\mathbf{49}) = 13,13$ ppm (J_{CH} indéterminée); $H_a(\mathbf{50}) = 13,13$ ppm (J_{CH} indéterminée)) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{49}) = 270,2$ ppm; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{50}) = 263,9$ ppm) dans le C_6D_6 , ainsi que par analyse élémentaire et DRX.

Ces complexes présentent une activité pour la ROMP du cyclooctène. 0,3 % mol. de **49** et **50** permettent respectivement d'accéder au polycyclooctène à dominante *trans* et *cis* avec 97 % de rendement après 1h30 de réaction.

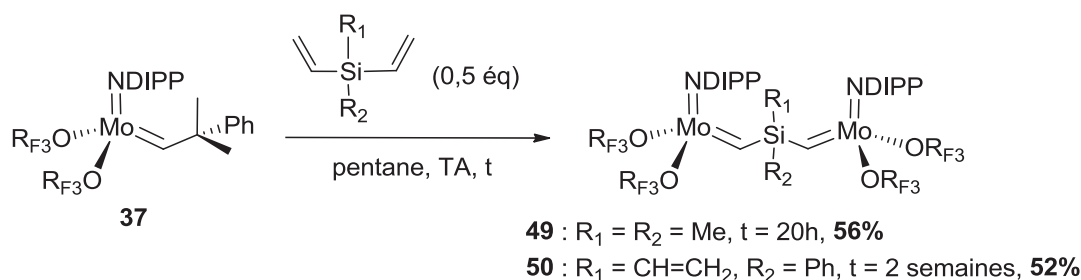


Schéma 37 : Exemples de complexes imido alkylidène bimétalliques contenant du silicium

⁹² Barinova, Y. P.; Begantsova, Y. E.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Kurskii, Y. A.; Bochkarev, L. N.; Abakumov, G. A. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2313.

2. Les complexes bispyrrolure

Le premier complexe **51** bispyrrolure a été isolé en 2006 par Schrock et Hoveyda.⁹³ En ayant recours à des lithiens moins basiques, l'idée serait de limiter la déprotonation de l'alkylidène conduisant à l'alkylidyne d'une part et obtenir des dérivés du pyrrole comme sous produits de réactions d'autre part, facilement séparables des catalyseurs par recristallisation. Le complexe **51** a été obtenu par addition de pyrrole lithié préalablement isolé sur le précurseur bistriflate **29** précédemment décrit (voir Schéma 32) avec un rendement de 80 % sur une étape. Il a été caractérisé par RMN ¹H ($H_{\alpha}(\mathbf{51}) = 13,18$ ppm) et ¹³C ($Mo=CH(\mathbf{51}) = 313,9$ ppm ($J_{CH} = 123$ Hz, *syn*)) dans le C₆D₆, ainsi que par analyse élémentaire et DRX. L'analyse de la structure DRX de **51** a montré qu'il se présentait sous forme d'un dimère dissymétrique $\{Mo(NDIPP)(CHCMe_2Ph)(NC_4H_4)_2\}_2$ avec des ligands pyrrole liés en η^1 et en η^5 au sein du monomère. Cette liaison de type η^5 permet une meilleure stabilisation du complexe par effet donneur.

L'addition de PMe₃ sur **51** conduit à la formation de l'adduit pentavalent Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(η^1 -NC₄H₄)(PMe₃) [**51**] de configuration *syn* qui a pu être caractérisé par RMN ¹H ($H_{\alpha}([\mathbf{51}]) = 12,49$ ppm ($J_{HP} = 5,0$ Hz)) et DRX. L'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ réagit également avec **51** pour conduire à un produit qui n'a pu être isolé mais pour lequel une structure a pu être proposée (Schéma 38). **51** ne présente pas d'activité pour la métathèse, probablement en raison de l'effet donneur important des ligands pyrroles qui stabilise le centre métallique.

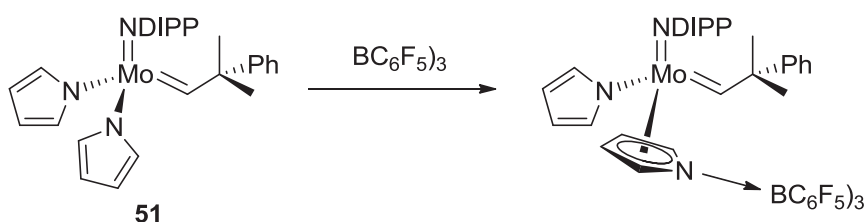


Schéma 38 : Structure proposée pour le produit résultant de l'addition de B(C₆F₅)₃ sur **51**

Peu de temps après, les complexes **52** à **55** ont été isolés avec des rendements compris entre 23 % et 90 % selon un protocole de synthèse identique (Tableau 4). La réaction se déroule indépendamment de l'encombrement stérique engendré par le groupement aromatique du ligand imido. De plus on n'observe peu ou pas de déprotonation compétitive de l'alkylidène

⁹³ Hock, A. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16373.

dans chacun de ces cas. Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C dans le C_6D_6 (Tableau 4), par analyse élémentaire et par DRX. Une étude RMN ^1H à température variable a révélé que la structure la plus stable pour les complexes **52** et **54** correspondait à celle comportant un ligand lié en η^1 et un ligand en η^5 , très probablement pour des raisons d'encombrement stérique. A l'instar de **51**, ces complexes **52** à **55** ne présentent pas d'activité pour la métathèse, probablement en raison de la stabilisation du centre métallique par les ligands dérivés du pyrrole riches en électrons.

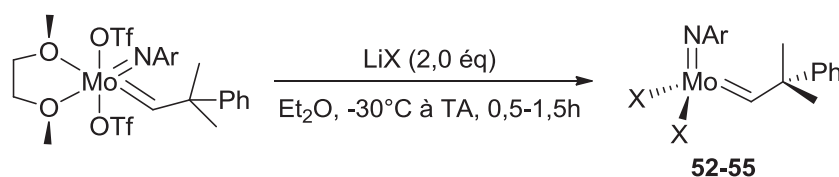


Tableau 4 : Principaux complexes bispyrrolure et déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C

X	Substrat	Rendement isolé (%)	$\delta^1\text{H}_a$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_a$ (ppm)	J_{CH} (Hz)	Complexe isolé
	Ar = DIPP (29)	90	13,30	315,16	120	52 ⁹⁴
	Ar = 1-Ad	86	12,94	306,9	120	53 ⁹⁴
	Ar = DIPP (29)	23	12,51	305,0	125	54 ⁹⁵
	Ar = DIPP (29)	83	13,58	305,8	124	55 ⁹⁵

B. Deuxième génération : complexes symétriques à ligands chiraux

Les premières complexes énantiomériquement purs **56** et **57** de ce type ont été décrits par l'équipe de Schrock en 1993.⁹⁶ Ils ont été isolés en une seule étape par réaction entre le précurseur **29** précédemment décrit (voir Schéma 32) et des diols de symétrie C_2 dérivés du tartrate et du BINOL (= 1,1'-binaphtalène-2,2'-diol) avec des rendements de 69 % et 70 % (Schéma 39). **57** est isolé sous forme d'adduit comportant une molécule de THF.

⁹⁴ Singh, R.; Czekelius, C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2528.

⁹⁵ Marinescu, S. C.; Singh, R.; Hock, A. S.; Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Muller, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 6570.

⁹⁶ McConville, D. H.; Wolf, J. R.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4413.

Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H ($H_\alpha(\mathbf{56}) = 12,15$ ppm; $H_\alpha(\mathbf{57}) = 10,71$ ppm (33 %, *syn*) et 13,31 ppm (66 %, *anti*)) et ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{56}) = 286,3$ ppm; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{57}) = 281,4$ ppm ($J_{\text{CH}} = 118$ Hz, *syn*) et 293,7 ($J_{\text{CH}} = 146$ Hz, *anti*)) dans le C_6D_6 et par analyse élémentaire.

56 et **57** réalisent la ROMP du NBDF₆ avec des rendements respectifs de 95 % et 87 % pour une concentration de 1 % mol (polymères jusqu'à 98 % *cis* et 88 % *cis*-tactiques). Ils polymérisent également le 2,3-DCMNBD à 1 % mol. avec des rendements de 85 % et 94 %, respectivement (polymères jusqu'à 93 % *cis* et 97 % *cis*-tactiques).

L'utilisation de ligands chiraux a permis de différencier les deux faces de la liaison $\text{Mo}=\text{C}$ et d'induire une sélectivité dans la ROMP, d'où l'obtention de polymères à haute tacticité.

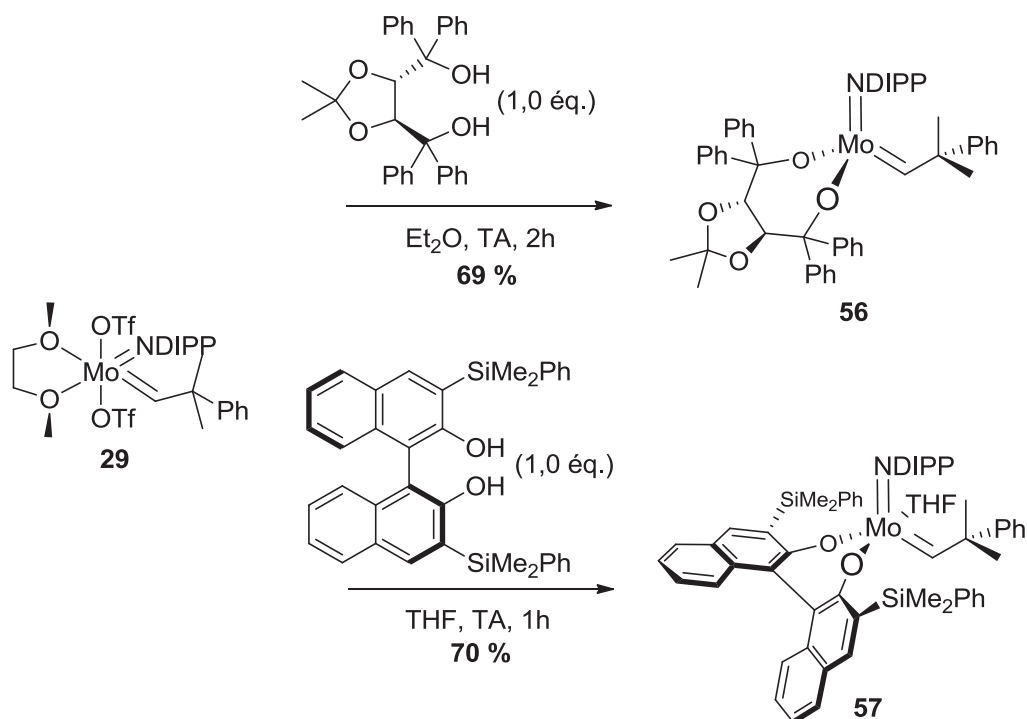


Schéma 39 : Synthèse des premiers complexes chiraux énantiomériquement purs **56** et **57**

Beaucoup d'autres complexes chiraux ont pu être préparé selon cette stratégie de synthèse par addition de nouveaux ligands.⁹⁷ Quelques exemples sont représentés sur le Schéma 40 (complexes **58** à **64**). Trois familles supplémentaires de complexes sont distinguées : les complexes à ligand dérivé du TBEC (= 1,2-Bis(2-hydroxy-2,2-

⁹⁷ Pour une revue sur les catalyseurs de métathèse chiraux au molybdène : Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4592 et les références citées.

bis(trifluorométhyl)éthyl)cyclopentane, *e. g.* **58**), les complexes à ligand dérivé du BIPHEN (= 3,3'-di-*tert*-butyl-5,5',6,6'-tétraméthyl-1,1'-biphényl-2,2'-diol, *e. g.* **61**) et ceux qui portent un ligand dérivé du BITET (= 5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphtalène-2,2'-diol, *e. g.* **63**).

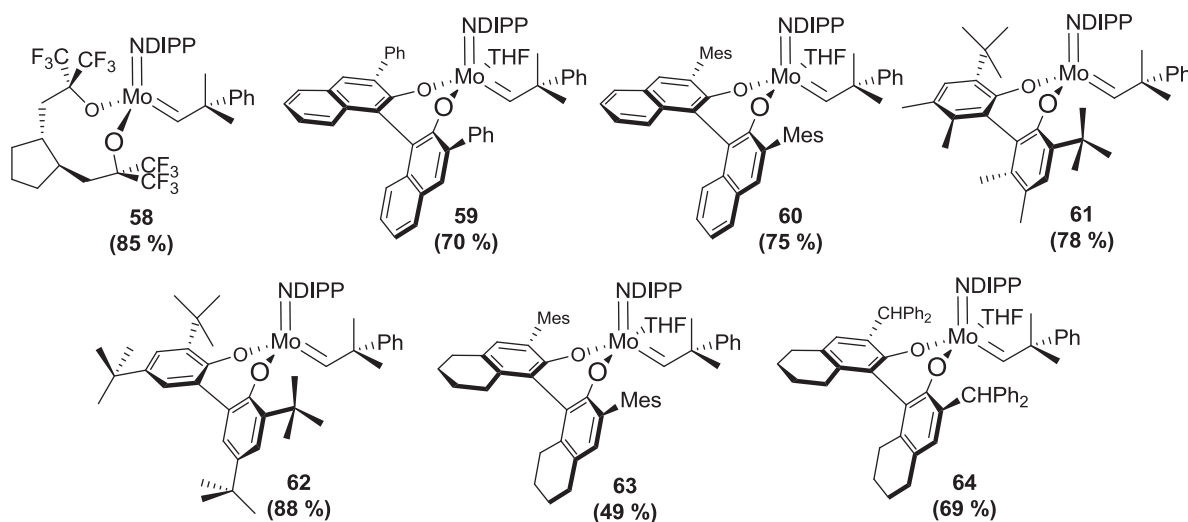


Schéma 40 : Quelques exemples de catalyseurs à ligands chiraux développés entre 1996 et 2003 et leurs rendements isolés

Ces complexes **58** à **64** ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C dans le C_6D_6 ou le CD_2Cl_2 , ainsi que par analyse élémentaire et DRX. Les déplacements chimiques des protons et carbone du ligand alkylidène, les constantes de couplages J_{CH} associées et la description d'un exemple d'application en métathèse sont indiqués ci-dessous pour chacun de ces complexes (Tableau 5).

Tableau 5 : Déplacement chimique des carbènes en RMN ^1H et ^{13}C (C_6D_6 ou CD_2Cl_2), constantes de couplage J_{CH} et exemple d'application en métathèse pour les complexes **58** à **64**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	J_{CH} (Hz)	Exemple d'application
58	12,51	291,2	N/A ^a	ROMP cyclooctadiène (1 % mol., 10 min, TA, 90 %, 86 % <i>trans</i>)
59	10,85 (20 %, <i>syn</i>)	315,0	122 (<i>syn</i>)	ARCM diènes fonctionnalisés (5 % mol., 30 min, TA, 90 %, 75 % e.e.)
	13,65 (80%, <i>anti</i>)		150 (<i>anti</i>)	
60	12,07 (20 %, <i>syn</i>)	298,0	115 (<i>syn</i>)	ARCM diènes fonctionnalisés (0,01 % mol., 30 min, TA, 94 %, 94 % e.e.)
	13,87 (80%, <i>anti</i>)	315,4	145 (<i>anti</i>)	
61	10,98 (N/A, <i>syn</i>)	277,1	123 (<i>syn</i>)	AROM triènes fonctionnalisés (5 %

	12,77 (N/A, <i>anti</i>)	N/A	146 (<i>anti</i>)	mol., 1h, TA, 68 % , 92 % e.e.)
62	11,14 (<i>syn</i>)	N/A	N/A	ROMP NBDF ₆ (1 % mol., 1h, TA, 95 % , 96 % <i>cis</i> , > 99 % isotactique)
63	11,16 (66 %, <i>syn</i>) 14,07 (33 %, <i>anti</i>)	_{-b}	_{-b}	ARCM diènes fonctionnalisés (5 % mol., 2h, TA, > 95 % , 93 % e.e.)
64	11,60 (44 %, <i>syn</i>) 13,80 (56 %, <i>anti</i>)	_{-b}	_{-b}	ARCM diènes fonctionnalisés (5 % mol., 3h, TA, 84 % , 93 % e.e.)

^a N/A = non indiqué. ^b Complexe observé et testé *in situ*.

Le complexe **58**, qui porte un ligand dérivé du TBEC, est également utilisé pour le dédoublement cinétique de diènes-1,6 fonctionnalisés⁹⁸ ($k_{rel} < 3$, k_{rel} étant le rapport des vitesses de réaction des deux énantiomères avec le complexe (Schéma 41)⁹⁹).

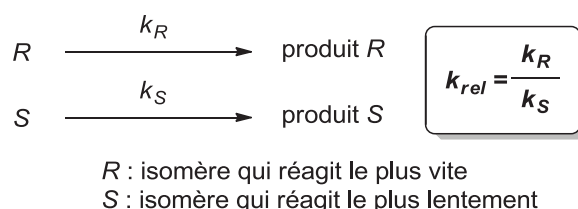


Schéma 41 : Illustration de la constante de vitesse relative k_{rel}

Les ligands de type TBEC est un chélate à neuf membres qui bloque l'une des faces de la liaison Mo=C, ce qui rend le dédoublement cinétique possible par attaque préférentielle de la face la moins encombrée (Schéma 42).

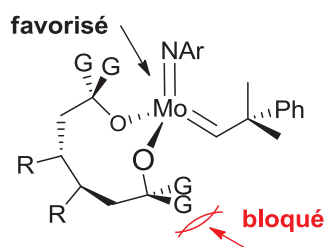


Schéma 42 : Illustration de l'encombrement des faces des ligands type TBEC

⁹⁸ (a) Fujimura, O.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *118*, 2499. (b) Fujimura, O.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *118*, 2499.

⁹⁹ Kagan, H. B.; Fiaud, J. C. *Top. Stereochem.* **1988**, *53*, 708.

Les complexes de type BIPHEN (*e. g.* **61** et **62**) sont plus efficaces que les complexes portant un ligand TBEC pour le dédoublement cinétique des diènes-1,6 fonctionnalisés (jusqu'à $k_{rel} > 25$).^{28a, 100} Le ligand BIPHEN encombré induit une attaque préférentielle du côté opposé sur la face C/N/O (Schéma 43). Cette attaque engendre un intermédiaire *anti*, plus réactif que l'isomère *syn*, ce qui explique la différence d'efficacité entre les complexes BIPHEN et TBEC. L'encombrement du ligand BIPHEN permettant de stabiliser les complexes vis-à-vis de la décomposition bimoléculaire, la majorité de ces complexes peut être conservé indéfiniment sous atmosphère inerte.

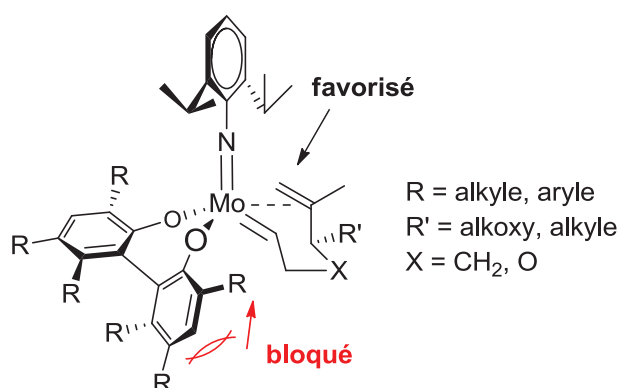


Schéma 43 : Illustration de l'encombrement des faces des ligands type BIPHEN

Les complexes de type BINOL (*e. g.* **59** et **60**) sont isolés sous forme d'adduits en présence de THF. Il a été démontré par RMN ¹H que la formation de ce type d'adduit entraîne, par la suppression de l'interaction agostique, la prépondérance de l'isomère *anti* plus réactif. Ainsi, ces complexes réalisent l'ARCM de diènes-1,7 fonctionnalisés avec une très bonne sélectivité (jusqu'à $k_{rel} > 25$).¹⁰¹ Cette sélectivité repose sur le même principe que pour les ligands BIPHEN. A l'instar des complexes BIPHEN, la plupart des complexes BINOL peuvent être conservés indéfiniment sous atmosphère inerte.

Les complexes de type BITET (*e. g.* **63** et **64**) présentent la particularité d'être exclusivement préparés et testés *in situ* sans recours à une atmosphère inerte. Une fois formées, ces espèces peuvent être stockées en solution à l'air pendant deux semaines sans

¹⁰⁰ La, D. S.; Alexander, J. B.; Cefalo, D. R.; Graf, D. D.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041.

¹⁰¹ Zhu, S. S.; Cefalo, D. R.; La, D. S.; Jamieson, J. Y.; Davis, W. M.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (36), 8251-8259

perte d'activité ni de sélectivité.¹⁰² Tout comme les complexes BIPHEN et BINOL, les complexes BITET doivent leur stabilité en solution à l'encombrement stérique du ligand introduit qui permet de freiner la décomposition bimoléculaire.

C. Troisième génération : complexes dissymétriques

1. Les complexes mono alkoxy/aryloxy néopentyle

Au milieu des années 2000, Schrock et son équipe ont réussi à isoler les premières espèces monoalkoxy et monoaryloxy néopentyle (Schéma 44).¹⁰³ Les complexes **65** à **68** ont été préparés par addition d'un ligand alkoxy ou aryloxy sur un précurseur bisnéopentyle préalablement synthétisé à partir du complexe **24** précédemment décrit (voir Schéma 29). Ils ont été isolés avec des rendements compris entre 52 % et 96 %. L'intérêt principal de cette approche réside dans la dissymétrie des complexes susceptible d'induire une approche préférentielle de l'oléfine en *trans* de l'un des ligands.

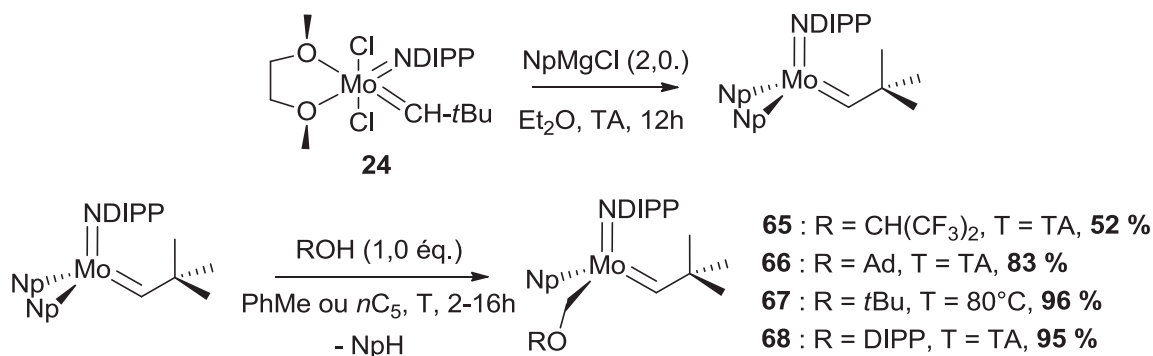


Schéma 44 : Quelques exemples de complexes monoalkoxy néopentyle préparés à partir de **24**

Ces espèces ont été caractérisées par RMN ^1H et ^{13}C dans le C_6D_6 ou le CD_2Cl_2 , par analyse élémentaire et par DRX. Les déplacements chimiques des protons et carbone du ligand alkylidène et les constantes de couplages J_{CH} caractéristiques de ces complexes sont indiqués ci-dessous (Tableau 6).

¹⁰² Aeilts, S. L.; Cefalo, D. R.; Bonitatebus, P. J.; Houser, J. H.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (8), 1452.

¹⁰³ (a) Sinha, A.; Schrock, R. R. *Organometallics* **2004**, 23 (8), 1643. (b) Sinha, A.; Lopez, L. P. H.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Muller, P. *Organometallics* **2006**, 25 (6), 1412.

Tableau 6 : Déplacement chimique des carbènes en RMN ^1H et ^{13}C (C_6D_6 ou CD_2Cl_2) et constantes de couplage J_{CH} pour les complexes **65** à **68**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_a$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_a$ (ppm)	J_{CH} (Hz)
65	11,80	284,5	116
66	11,71	275,7	115
67	11,63	275,9	115
68	11,99	277,7	116

Testés *in situ* (en tube RMN dans le C_6D_6), ces complexes présentent une très bonne activité pour la RCM de l'éther diallyliques à température ambiante (Tableau 7). À 5 % mol., ils permettent de convertir entre 79 % et 93 % de l'éther introduit, les meilleurs résultats étant observés avec le complexe **68** (probablement grâce au ligand aryloxy fortement attracteur). **67** est également très efficace (92 % de conversion à 5 % mol.) et reste actif jusqu'à 2h après le début de la réaction. La présence d'un ligand aryloxy encombré protège l'intermédiaire alkylidène formé et freine la décomposition de **67** en solution. D'autres exemples de RCM de diènes fonctionnalisés dans les mêmes conditions ont été décrits dans la littérature avec des rendements similaires.¹⁰⁴

Tableau 7 : RCM de l'éther diallylique par les complexes **65** à **68** à température ambiante

Complexe	Concentration (mol. %)	Temps de réaction (h)	Conv. (%)
65	2,5	17,5	52
	5	6,5	88
66	2,5	17,5	48
	5	6,5	79
67	2,5	0,2	88
	5	0,1	92
68	2,5	0,2	85
	5	0,1	93

¹⁰⁴ (a) Dolman, S. J.; Sattely, E. S.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6991. (b) Dolman, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4899.

Contrairement aux attentes, l'introduction de la dissymétrie sur le métal (molybdène stéréogène) n'a pas permis d'induire une approche préférentielle de l'oléfine d'un côté ou de l'autre de la face C/N/O des complexes. Ces complexes monoalkoxy/arylox néopentyle sont cependant plus actifs en métathèse que leurs homologues bisalkoxy et bisaryloxy.

2. Les complexes Mono Alkoxy Pyrrolures (MAP)

Les complexes MAP (= Mono Alkoxy Pyrrolure) ont été synthétisés pour la première fois par l'équipe de Schrock en 2007.¹⁰⁵ Ils sont isolés par addition d'un ligand alkoxy sur les précurseurs bispyrrolure précédemment décrits (*e. g.*, les complexes **51** et **52**, voir Schéma 38 et Tableau 4). L'utilisation de ligands alkoxy et aryloxy variés a conduit aux complexes **69** à **74** avec des rendements compris entre 45 % et 83 % (Schéma 45).

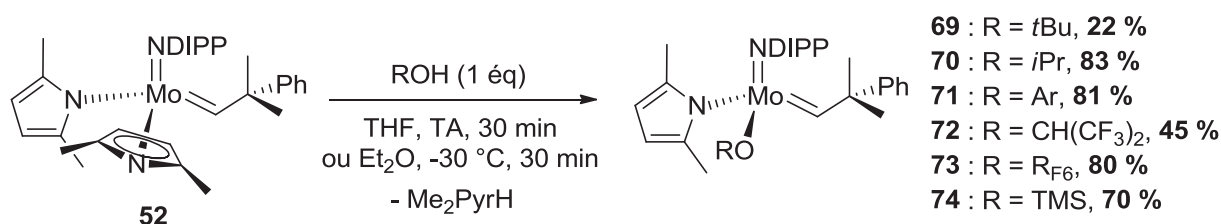


Schéma 45 : Synthèse de quelques complexes MAP à partir du précurseur **52**

Ces complexes ont été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F dans le C₆D₆ ou le CD₂Cl₂, par analyse élémentaire et par DRX. Les déplacements chimiques des protons et carbone de l'alkylidène et les constantes de couplages J_{CH} associées de ces complexes sont décrits ci-dessous (Tableau 8). Aucune résonance de proton caractéristique de l'isomère *anti* n'est observée pour ces complexes. Les ligands Me₂Pyr sont tous de type η¹, probablement pour des raisons d'encombrement stérique). Tous les complexes sont obtenus sous forme de mélange racémique.

¹⁰⁵ (a) Singh, R.; Schrock, R. R.; Muller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12654. (b) Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Hock, A. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 6674.

Tableau 8 : Déplacement chimique des carbènes en RMN ^1H et ^{13}C (C_6D_6 ou CD_2Cl_2) et constantes de couplage J_{CH} pour les complexes **69** à **74**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_a$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_a$ (ppm)	J_{CH} (Hz)
69	12,24	284,3	120
70	12,04	283,8	119
71	12,29	292,2	120
72	12,34	298,9	120
73	12,45	291,8	120
74	12,69	285,3	118

Les complexes **69** à **73** furent les de ce type à montrer une activité *in situ* pour la RCM des ényne-1,6 à 5 % mol. (entre 68 % et 83 % de rendement pour des temps de réactions compris entre 15 min et 12h), les meilleurs résultats étant obtenus avec **72** (83 % de rendement en 20 min). Sachant que le complexe bispyrrolure **52** est inactif en métathèse, les traces éventuelles de ce précurseur ne faussent pas les résultats des tests *in situ*.

Tout comme le complexe **38** bisalkoxy correspondant précédemment décrit (voir Schéma 33), **73** catalyse la RCM d'un intermédiaire de la (+)-québrachamine. Le complexe MAP est réalisée cependant cette réaction de façon bien plus efficace (1 % mol., 79 % de rendement, 1h, *in situ*) que son homologue bisalkoxy (30 % mol., 59 % de rendement, 2h, isolé). Cette réaction ne fonctionne pas avec des catalyseurs TBEC, BIPHEN, BINOL ou BITET (< 5 % de conversion avec 50 % mol. de complexe). Aucun exemple d'application en métathèse impliquant le complexe **74** n'a été décrit dans la littérature.

Plusieurs études théoriques¹⁰⁶ suggèrent que l'activité des complexes de Schrock serait favorisée par la présence de ligands aux propriétés électroniques opposées. La présence d'un ligand accepteur (A) renforcerait le caractère acide de Lewis du métal (meilleure interaction avec l'oléfine), tandis qu'un ligand donneur (D) se lierait à l'orbitale du métal la plus disponible et provoquerait une distorsion dissymétrique du complexe tétraédrique, rendant le site de coordination énergétiquement plus accessible.

Lors de la distorsion dissymétrique, un site de coordination devient vacant en *trans* du groupement D au sein de l'intermédiaire **II**, l'étape d'association entre l'oléfine et le complexe

¹⁰⁶ (a) Solans-Monfort, X.; Clot, E.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14015. (b) Poater, A.; Solans-Monfort, X.; Clot, E.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207.

est donc favorisée. Le complexe **III** conduit à l'espèce **IV** de géométrie bipyramide trigonale dont le metallacyclobutane est en *trans* par rapport à D. **IV** subit une cycloréversion, favorisée par le groupe donneur, pour conduire à **V** où D est toujours positionné en *trans* de l'oléfine libérée (Schéma 46).

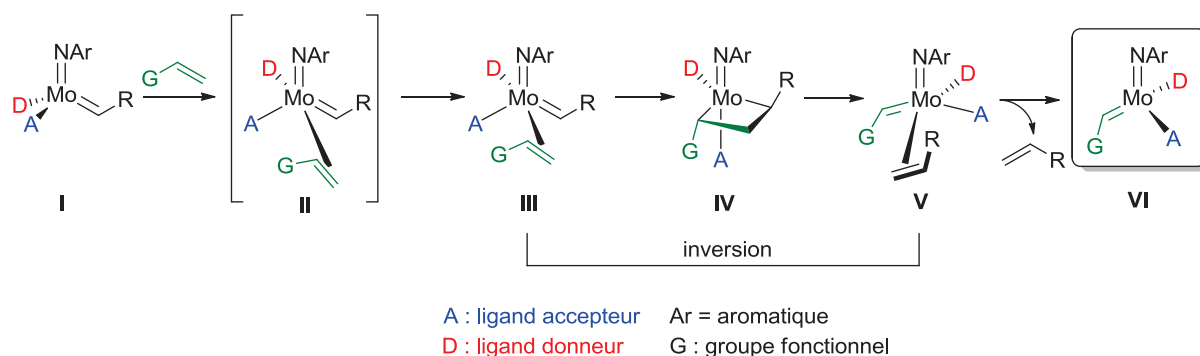


Schéma 46 : Illustration des effets de la présence de ligands aux propriétés opposées

L'addition d'un ligand de type BINOL encombré énantiomériquement pur sur le précurseur bispyrrolure **52** conduit à un mélange séparable des diastéréoisomères **S-75** et **R-75** (d.r. = 7:1) (Schéma 47).¹⁰⁷ Le mélange **S-75/R-75** a été caractérisé par RMN ¹H (H_α (**S-75/R-75**) = 12,92 ppm (J_{CH} indéterminée) et 11,58 ppm (J_{CH} indéterminée)).

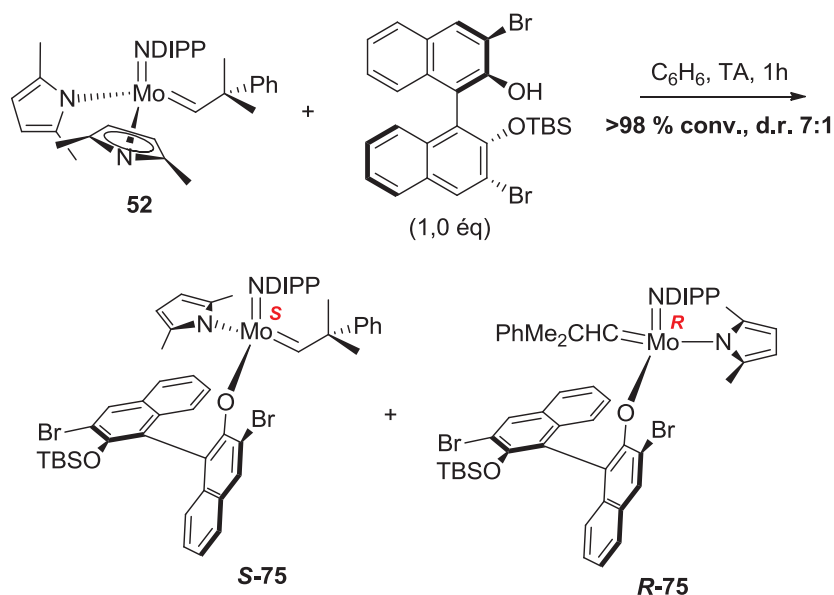


Schéma 47 : Synthèse des diastéréoisomères **S-75** et **R-75** par addition d'un ligand aryloxy encombré chiral

¹⁰⁷ Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Sattely, E. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2008**, 456, 933.

Les mélanges *R/S* d'isomères de complexes MAP présentant la même activité en métathèse que chacun des isomères séparés, les catalyseurs sont testés *in situ* sous forme de mélange et on peut s'affranchir de la notation *R/S*. Tout comme les espèces bisalkoxy **38** et MAP racémique **74** (voir Schémas 33 et 45), **75** est actif pour la synthèse d'un intermédiaire de la (+)-québrachamine. Il catalyse cependant la réaction de façon énantiosélective (ARCM), contrairement à ses analogues bisalkoxy et racémiques, avec 84 % de rendement et 96 % d'e.e. (d.r. = 98:2).¹⁰⁸

Beaucoup d'autres complexes de ce type ont pu être préparé selon cette stratégie de synthèse par addition de nouveaux ligands.¹⁰⁹ Quelques exemples sont représentés sur le Schéma 48 (complexes **76** à **80**). Tous ces complexes ont été générés *in situ* par addition des ligands BITET correspondant (entre 70 % et 98 % de conversion dans chaque cas). En plus du complexe mono aryloxy attendu, l'espèce bisaryloxy correspondante est susceptible de se former *in situ* (e. g. **77** : 56 % mono / 22 % bis / 22 % bispyrrolure et **78** : 62 % mono / 8 % bis / 30 % bispyrrolure). L'activité de ces complexes *in situ* ne sera donc pas équivalente à celle des espèces isolées.

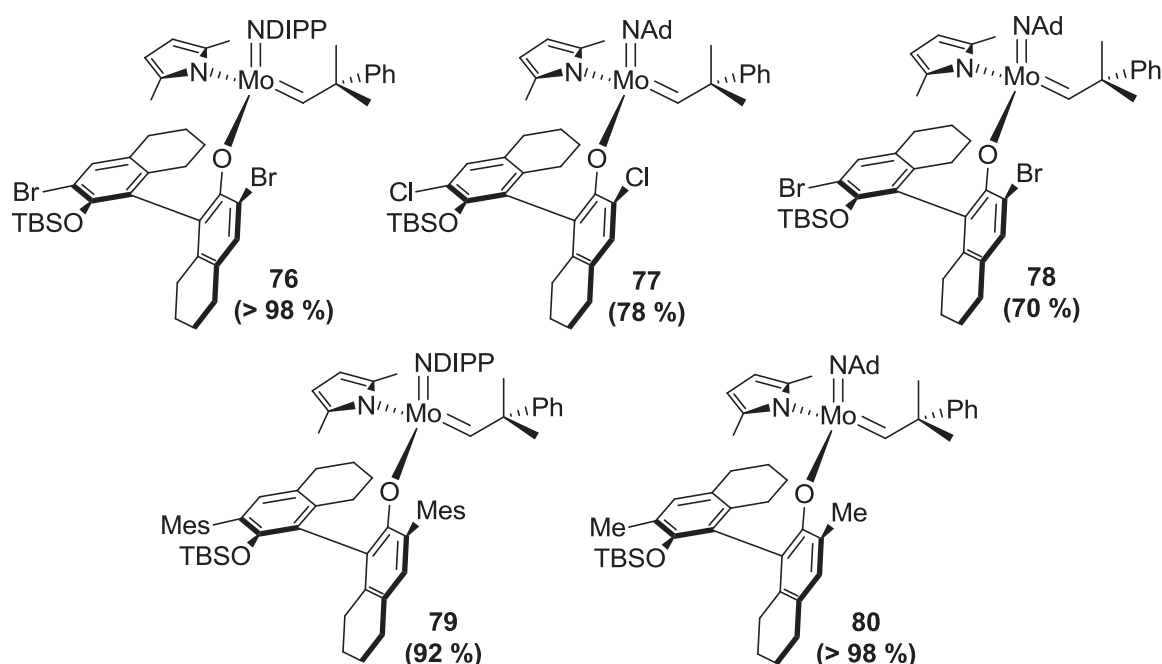


Schéma 48 : Quelques exemples de complexes MAP développés entre 2008 et 2011

¹⁰⁸ Sattely, E. S.; Meek, S. J.; Malcolmson, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943.

¹⁰⁹ Pour une revue sur les catalyseurs MAP à ligands encombrés et leurs applications en métathèse asymétrique : Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389 et les références citées.

Les complexes ont été caractérisés *in situ* par RMN ^1H . Les déplacements chimiques des protons des ligands alkylidènes ainsi qu'un exemple d'application en métathèse sont indiqués ci-dessous pour chacun de ces complexes (Tableau 9). Ces espèces trouvent leurs applications dans des domaines très variés et permettent d'accéder aux isomères *Z* thermodynamiquement défavorisés des produits recherchés avec des sélectivités comprises entre 70 % et 98 %.

Tableau 9 : Déplacement chimique des carbènes en RMN ^1H (C_6D_6 ou CD_2Cl_2) et exemple d'application en métathèse pour les complexes **76** à **80**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	Exemple d'application
76	12,92 11,58	CM <i>Z</i> -sélective d'éthers (2,5 % mol., 2h, TA, 47 % , 98 % <i>Z</i>)
77	N/A ^a	ROCM hétérocyles (1 % mol., 30 min, TA, 80 % , 98 % <i>Z</i>)
78	N/A	Ethénolyse <i>Z</i> -sélective octène-4 (0,4 % mol., 15 min, 4 atm, TA, 78 % , 98 % <i>E</i>)
79	11,20	Métathèse <i>Z</i> -sélective octène-1 (4 % mol., 15 min, TA, 58 % , 70 % <i>Z</i>)
80	12,24 (47 %) 11,80 (53 %)	ROMP <i>Z</i> -sélective 5,6-DCMNBD (2 % mol., 1h, TA, 95 % , 96 % <i>cis</i> , > 99 % syndiotactique)

^aN/A = non indiqué.

Un modèle mécanistique expliquant cette sélectivité a pu être établi.¹¹⁰ Lors de la réaction, l'oléfine approche le complexe en *trans* par rapport au pyrrole. Un intermédiaire molybdacyclobutane dont tous les ligands pointent vers l'imido (plus favorable que vers l'aryloxy encombré) est ainsi obtenu. La formation du produit *Z* est donc favorisée (Schéma 49). Ce cycle fait intervenir un changement de configuration du complexe entre le début de la réaction et la régénération de l'intermédiaire réactionnel. D'autres exemples décrivant l'addition de ligands aryloxy extrêmement encombrés (HMT = hexaméthylterphénol, HITP = hexaisopropylterphénol, TPP = tétraphénylphénol) ont été décrits dans la littérature, les complexes résultant également de réaliser la métathèse *Z*-sélective.¹¹¹

¹¹⁰ Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (12), 2085.

¹¹¹ Pour quelques exemples : (a) Marinescu, S. C.; Schrock, R. R.; Muller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10840. (b) Jiang, A. J.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16630. (c) Townsend, E. M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11334.

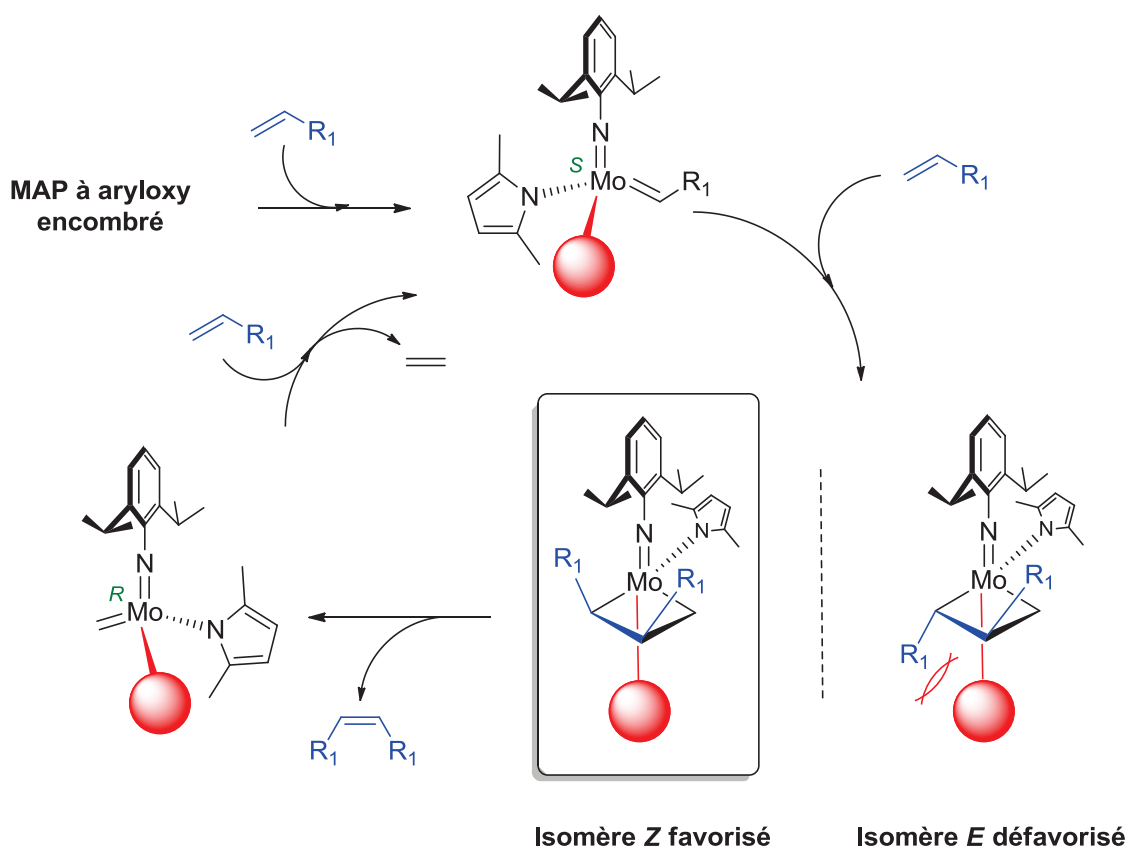


Schéma 49 : Modèle explicitant l'influence de l'encombrement sur le caractère Z-sélectif de la métathèse

D. Stabilisation par des amines bidentes : vers une quatrième génération ?

Récemment, Fürstner est parvenu, en s'inspirant des méthodes utilisées par Schrock pour isoler les intermédiaires méthylidènes,¹¹² à stabiliser les complexes de Schrock sous forme d'adduits pseudo-octaédriques à 18 électrons en les faisant réagir avec différentes imines bidentes.¹¹³ Les adduits **81** à **83** ont été isolés par l'addition de 2,2'-bipyridine (bipy) et de 1,10-phénantroline sur les complexes **38** et **61** précédemment décrits (voir Schémas 33 et 40) avec des rendements compris entre 74 % et 95 % (Schéma 50).

81, **82** et **83** ont été caractérisés par RMN ^1H ($H_\alpha(\mathbf{81}) = 13,74$ ppm (J_{CH} indéterminée); $H_\alpha(\mathbf{82}) = 13,88$ ppm (J_{CH} indéterminée); $H_\alpha(\mathbf{83}) = 13,03$ ppm (J_{CH} indéterminée)), ^{13}C ($\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{81}) = 309,0$ ppm; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{82}) = 309,6$ ppm; $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{83}) = 305,3$ ppm) et ^{19}F dans le CD_2Cl_2 , ainsi que par IR et analyse élémentaire. Ces déplacements chimiques sont

¹¹² Fox, H. H.; Lee, J. K.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1993**, 12 (3), 759.

¹¹³ Heppkeausen, J.; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7829.

relativement différents de ceux observé pour les complexes libres (± 2 ppm en proton, ± 25 ppm en carbone).

Ils se sont révélés inactifs pour la métathèse tel quels mais particulièrement stable vis-à-vis de l'air et l'humidité ambiante (5 % de dégradation après plusieurs semaines à l'air). Traiter ces adduits par du ZnCl_2 dans le toluène à 100°C permet de réactiver les complexes avant d'ajouter le substrat. L'acide de Lewis piégeant les diimines libres sous forme d'un précipité stable et inerte, le mélange n'a même pas besoin d'être filtré. Ainsi libéré, les complexes **38** et **61** retrouvent une activité pour la métathèse identique à celle des espèces libres.

Cette technique de stabilisation permet d'utiliser des complexes particulièrement efficaces pour la métathèse en s'affranchissant du même coup des inconvénients liés à leur sensibilité. Elle peut également être employée à des fins de purification par précipitation sélective ou de synthèse sélective de complexes.¹¹⁴

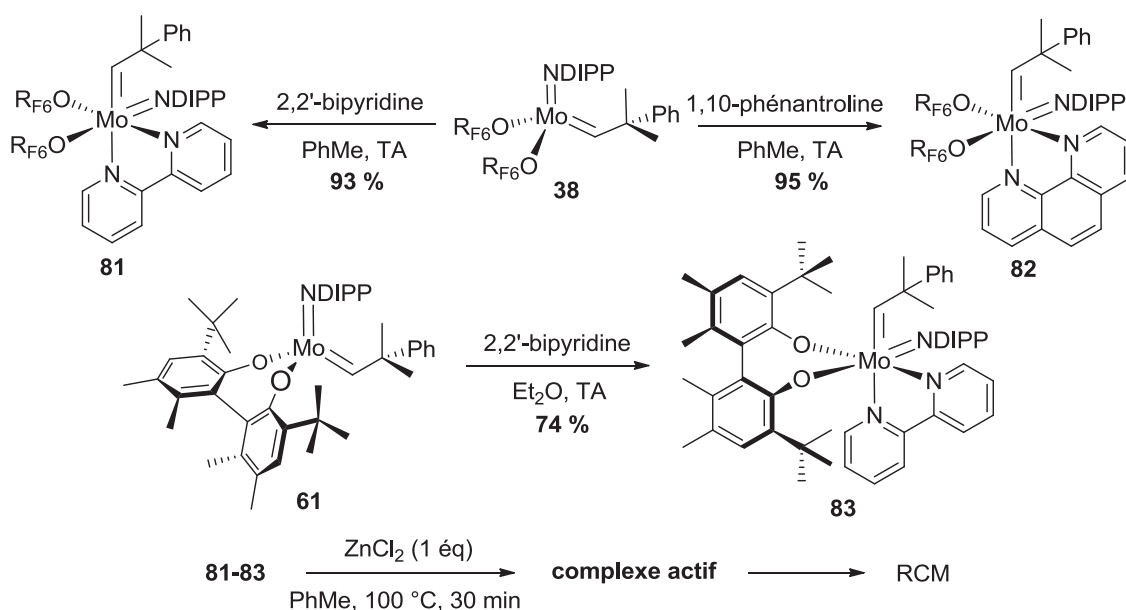


Schéma 50 : Synthèse des adduits stables à l'air de Fürstner via l'utilisation d'amine bidentes et réactivation des complexes

¹¹⁴ Lichtscheidl, A. G.; Ng, V. W. L.; Müller, P.; Takase, M. K.; Schrock, R. R. *Organometallics* **2012**, *31*, 4558.

IV. Conclusion

Depuis la découverte de la réaction de métathèse catalysée par des catalyseurs de type Ziegler-Natta activés par un co-catalyseur, l'identification du mécanisme et de l'espèce active associée ont permis de développer des catalyseurs bien définis ne nécessitant pas l'ajout d'un activateur. Hormis le fait que l'absence d'activateur ait autorisé l'utilisation de la réaction de métathèse en synthèse organique pour la préparation de molécules complexes et fonctionnalisées, notamment pour des applications pharmaceutiques, ces complexes parfaitement définis sont modulés par les ligands environnant le centre métallique pour conduire à des catalyseurs toujours plus actifs, plus stables et plus sélectifs.

La découverte des catalyseurs imido alkylidène de Schrock à la fin des années 80 a provoqué un bouleversement important dans le domaine de la métathèse. Leur structure polyvalente a accéléré la diversification des complexes de métathèse. L'activité de ces complexes pour la métathèse a pu être optimisée *via* l'utilisation de ligands attracteurs. L'émergence des complexes mono alkoxy pyrrolure (MAP) portant des ligands aux propriétés électroniques opposées a conduit à des résultats encore meilleurs en termes d'activité. Enfin, l'utilisation de ligands encombrés a permis d'isoler des espèces catalytiques plus stables et particulièrement sélectives.

Il est cependant difficile de trouver un compromis entre stabilité et activité pour ces complexes. En dépit de tous les progrès réalisés, leur stabilité reste très limitée à l'état solide et en solution. Seuls les adduits formés à partir de 2,2'-bipyridine ou de 1,10-phénantroline isolés par Fürstner se sont montrés stables après plusieurs semaines d'exposition à l'air. Le recours à des ligands possédant à la fois un effet attracteur activant et un encombrement stérique suffisant pour stabiliser les catalyseurs permettrait de réaliser ce compromis. Une autre technique consisterait à utiliser des ligands attracteurs fonctionnalisés par des groupements donneurs pour conduire à des complexes chélates stabilisés et activables *in situ*.

CHAPITRE II

Nouveaux ligands à base de bore pour la synthèse des complexes de métathèse : développement des acides arylboriniques

«Ce n'est pas parce qu'un problème n'a pas été résolu qu'il est impossible à résoudre. »

Agatha Christie

Résumé: Les stratégies de synthèse et les étapes de préparation d'acides arylboriniques sont détaillées dans ce chapitre. Trois stratégies de synthèse ont été étudiées. Le traitement acide d'adduits amino(aryl)borinates stables a conduit aux acides bis(1-naphtyl) (**1**) et bis(3,5-*t*Bu₂Ph) (**2**) boriniques avec de faibles rendements (10 % et 27 %, respectivement). Un mode de synthèse par traitement acide de sels d'hydroxyborates d'ammonium a permis d'améliorer ces résultats (38 – 41 % de rendement). Les acides bis(1-naphtyl) (**1**), bis(3,5-*t*Bu₂Ph) (**2**), et bis(4-*t*BuPh) (**3**) boriniques ont été isolés en une seule étape par déprotection des arylborinates correspondants sur colonne de silice avec des rendements compris entre 49 % et 56 %. Ces produits ont été caractérisés par RMN (¹H, ¹³C, ¹¹B), IR, analyse élémentaire et HR-MS.

I. Introduction

La découverte des complexes de Schrock bien définis imido alkylidène à la fin des années 80 a profondément influencé le développement des catalyseurs de métathèse. En effet, de nombreux ligands (*e. g.* pyrroles, alcools, phénols, silanols...) ont ainsi pu être introduits et la diversité de complexes générée a conduit à la découverte de réactivités et de sélectivités originales pour des applications très diverses telles que la métathèse *Z*-Sélective,¹ asymétrique², ou encore la synthèse de produits naturels par RCM.³ L'utilisation de ligands hydroxylés à base de bore n'a cependant encore jamais été décrite.

Les acides boriniques et boroniques sont représentatifs de cette famille de composés (Schéma 1). Les acides boroniques, utilisés comme agents de couplage,⁴ sont très stables et commerciaux. Ils ne sont cependant pas suffisamment acides⁵ pour s'additionner sur un complexe au molybdène. En revanche les acides boriniques, utilisés comme catalyseur organique d'aldolisation⁶ ou comme agent de couplage,⁷ présentent une acidité plus élevée ($pK_a = 5-8$) que les acides boroniques ($pK_a = 9-12$). Ce sont cependant des composés très sensibles à l'air (dégradation en acides boroniques) qui dimérisent sous l'influence de la température et de la pression pour conduire aux anhydrides correspondants.

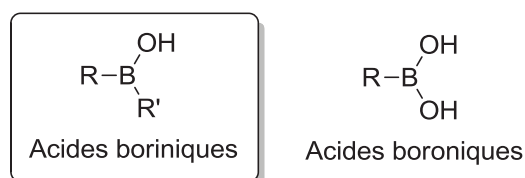


Schéma 1 : Structure générale des acides boriniques et boroniques

¹ Pour quelques exemples récents : (a) Meek, S. J.; O'Brien, R. V.; Llaveria, J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2011**, 471, 461. (b) Yu, M.; Wang, C.; Kyle, A. F.; Jakubec, P.; Dixon, D. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2011**, 479, 88. (c) Yu, M.; Ibrahim, I.; Hasegawa, M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2788. (d) Townsend, E. M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11334. (e) Wang, C.; Haefner, F.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1939.

² Pour une revue récente sur la métathèse asymétrique par les complexes de Schrock : Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4389.

³ Pour une revue récente sur les applications de la métathèse à la synthèse de produits naturels : (a) Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 34.

⁴ (a) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437. (b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.

⁵ *Boronic Acids : Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials* (Ed : D. G. Hall), Wiley-VCH, Verlag, **2011**, Chapitre I, p 10.

⁶ Pour quelques exemples : (a) Lee, D.; Newman, S. G.; Taylor, M. S. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5486-5489. (b) Soeta, T.; Kojima, Y.; Ukaji, Y.; Inomata, K. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2557.

⁷ Pour quelques exemples : (a) Chen, X.; Ke, H.; Chen, Y.; Guan, C.; Zou, G. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 7572-7578. (b) Li, X.; Feng, Y.; Lin, L.; Zou, G.; *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10991.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'acides arylboriniques comme ligands pour la préparation des complexes de métathèse. Trois voies de synthèse ont été explorées et les conditions opératoires (température, traitement, purification,...) optimisées au fur et à mesure. Les acides arylboriniques synthétisés et isolés, ont été caractérisés par RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B), ainsi que par IR, HR-MS et analyse élémentaire.

II. Synthèse par traitement acide d'amino(aryl)borinates stables

A. Historique et synthèse générale

L'acide diphenylborinique Ph_2BOH a été observé pour la première fois comme intermédiaire de synthèse de l'anhydride diphenylborinique par Coates et Livingstone (Schéma 2).⁸ L'hydrolyse acide (1,25 M) de l'amino(diphényl)borinate d'éthyle dans un mélange 1:1 Acétone/MeOH conduit à l'acide phénylborinique Ph_2BOH isolé avec un rendement de 88 %. Ce produit est cependant très sensible. Il se déshydrate facilement pour conduire à l'anhydride correspondant.⁹

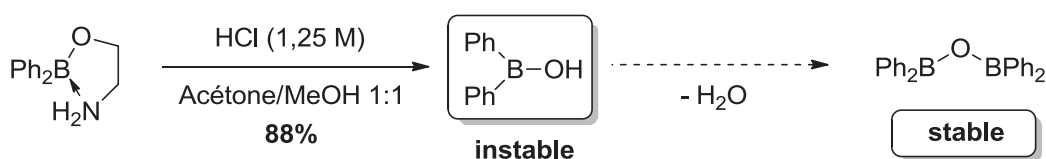


Schéma 2 : Synthèse du Ph_2BOH par hydrolyse d'un aminoborinate d'éthyle et déshydratation en anhydride diphenylborinique

Les amino(diaryl)borinates d'éthyle sont des dérivés d'acides boriniques particulièrement stables.¹⁰ Ils sont notamment utilisés en organo-catalyse¹¹ (aldolisations, acylations,...) ou comme principes actifs biologiques¹² (anti-inflammatoires, inhibiteurs d'enzymes,...). Ils sont préparés par addition d'un lithien^{12c} ou d'un magnésien^{7a} générés *in situ* (2,0 éq) sur le *n*-tributylborate $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ pour conduire aux arylborinates Ar_2BOR après traitement acide (HCl 1M) (Schéma 3). Les arylborinates sont ensuite chauffés dans l'éthanol

⁸ Coates, G. E.; Livingstone, J. G. *J. Chem. Soc.* **1961**, 4909-4911

⁹ Letsinger, R. L.; Skoog, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2491-2494

¹⁰ Letsinger, R. L.; Skoog, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4174-4176

¹¹ Pour quelques exemples : (a) Ishiara, K.; Kuriara, H.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5664. (b) Chan, L.; Taylor, M. S. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3090. (c) Lee, D.; Taylor, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3724. (d) Lee, D.; Williamson, C. L.; Chan, L.; Taylor, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8260.

¹² Pour quelques exemples : (a) Sutton, L. D.; Stout, J. S.; Hosie, L.; Spencer, P. S.; Quinn, D. M. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1986**, 134, 386. (b) Davis, M. C.; Franzblau, S. G.; Martin, A. R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 843-846. (c) Mori, Y.; Kobayashi, J.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *Tetrahedron* **2002**, 58, 8263.

à 75 % en présence de 2-éthanolamine (entre 0,75 et 1,5 éq.). Les amino(aryl)borinates d'éthyle $\text{Ar}_2\text{BO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ précipitent directement. Ils sont isolés par filtration et recristallisés si nécessaire.

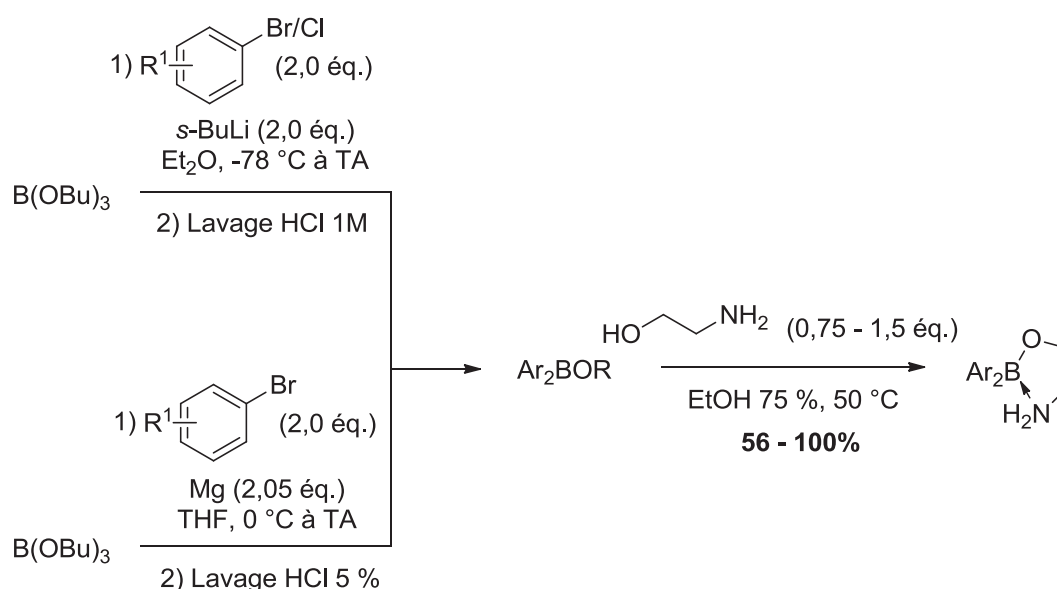


Schéma 3 : Voie de synthèse générale des aminoborinates d'éthyle

B. Résultats et discussion

La voie de synthèse envisagée consiste en l'addition d'un lithien formé *in situ* sur le *n*-tributylborate $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ qui conduit, après traitement acide, à l'arylbordinate Ar_2BOR correspondant qui est mis en présence de 2-éthanolamine à chaud pour former l'amino(aryl)borinate d'éthyle $\text{Ar}_2\text{BO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ recherché. Ce dernier est hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué dans un mélange 1:1 acétone/MeOH pour conduire à l'acide arylborinique Ar_2BOH correspondant après purification sur colonne chromatographique (Schéma 4).

Le dérivé bromé est dilué dans l' Et_2O puis refroidi à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Le *s*-BuLi est ensuite additionné goutte à goutte à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ et le milieu vire progressivement à l'orange trouble. Des prélèvements quenchés par addition d' H_2O et analysés par GC/MS permettent de suivre la formation d'un aryle (correspondant au lithien formé *in situ*) et la consommation du réactif bromé et du $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$. Le mélange remonte ensuite lentement jusqu'à TA et l'agitation est maintenue pendant une nuit. Après vérification de l'avancement par GC/MS et RMN ^1H , le mélange est quenché par addition d' H_2O et le produit est traité par lavage acide (HCl 1M) pour conduire à l'arylbordinate Ar_2BOR après séchage et évaporation de l' Et_2O . Ce produit est

dissout dans l'EtOH à 75 % sans purification préalable et de la 2-éthanolamine distillée est additionnée. Le mélange est chauffé à 50 °C pendant 1h et la réaction suivie par RMN ^1H , l'amino(aryl)borinate n'étant pas détecté par GC/MS car probablement trop polaire. Après consommation complète de l'arylborinate, l'amino(aryl)borinate d'éthyle $\text{Ar}_2\text{BO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ obtenu est traité sans purification préalable par 1,25 éq. d'HCl dans un mélange acétone/MeOH 1:1 à TA pendant 1h. Le produit est extrait trois fois par de l'Et₂O. Les acides boriniques étant partiellement soluble dans l'eau, l'extraction doit se faire en milieu rigoureusement acide afin de récupérer l'ensemble du produit. La phase organique est lavée à l'eau puis par une solution saturée de NaCl et séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, une huile orange ou marron foncé est obtenue avec un rendement supérieur au maximum attendu dû à la présence d'impuretés. Ce brut réactionnel est ensuite purifié sur colonne chromatographique (éluant : cyclohexane/Et₂O). Les acides bis(1-naphtyl) (**1**) et bis(3,5-*t*BuPh) (**2**) boriniques ont ainsi pu être isolés à l'échelle du gramme avec des rendements de 10 % et 27 %, respectivement. Une part importante de la masse est donc perdue lors de l'élimination des impuretés sur colonne de silice.

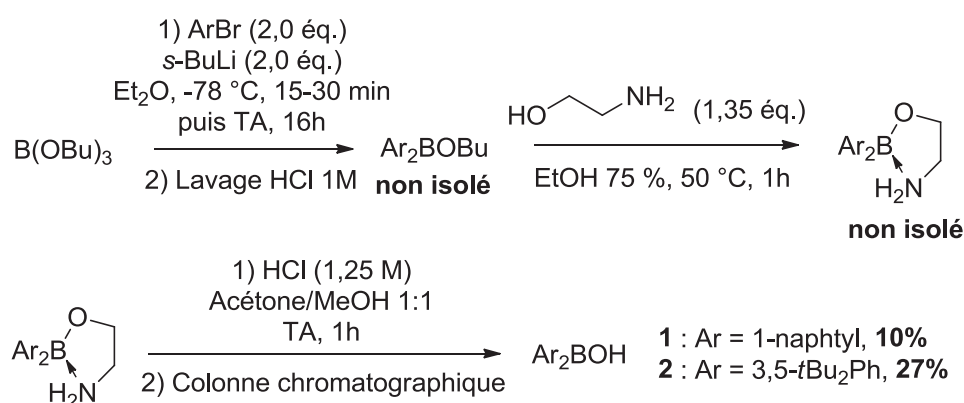


Schéma 4 : Préparation des aminoborinates d'éthyle suivie d'une déshydratation pour conduire aux acides boriniques

Trois impuretés ont été isolées après purification de l'acide dans chaque cas : l'arylborinate de méthyle, l'aryle et le (bis)aryle correspondants. Le premier, stable en milieu acide dilué, est formé lors de l'hydrolyse acide en présence de MeOH par trans-estérification. L'aryle isolé est issu de la destruction d'une partie du lithien. Seule la substitution nucléophile aromatique du bromé par le lithien généré *in situ* pourrait expliquer la formation du bis(aryle) (Schéma 5). Cette réaction n'est cependant pas favorisée. Enfin, les acides boriniques étant difficiles à purifier, une fraction (entre 10 % et 30 %) du produit est perdue sur colonne

chromatographique. Pour remédier à ces problèmes, l'hydrolyse est réalisée en l'absence de MeOH et la température est rigoureusement maintenue à -78 °C pendant toute la durée de l'addition du *s*-BuLi. En dépit de ces précautions, il n'a pas été possible d'optimiser les rendements isolés des produits **1** et **2**.

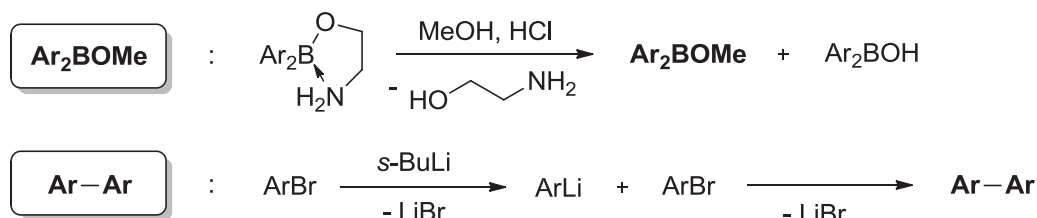


Schéma 5 : Principaux produits secondaires isolés et origine de leur formation

Ces composés ont été caractérisés par RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B), IR, HR-MS et analyse élémentaire. Les acides arylboriniques se déshydratant très facilement à l'air pour conduire aux anhydrides associés, aucun point de fusion valable n'a pu être déterminé.¹³ Le proton lié à l'oxygène est observé pour chaque acide sous forme d'un singulet à 6,59 ppm (**1**) et 5,96 ppm (**2**) en RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 . En revanche, le carbone quaternaire lié au bore n'est pas détecté par RMN ^{13}C , probablement en raison d'une mauvaise relaxation. Un singulet à 48,87 et 44,58, caractéristique des acides boriniques,¹⁴ est observé en RMN ^{11}B pour les composés **1** et **2**, respectivement (signal à 17,5 ppm pour le $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$). Les spectres IR observés sont également en accord avec la littérature. Deux bandes très larges, correspondant à la vibration de la liaison $\text{B}-\text{O}-\text{H}$,¹⁵ sont observées par infra-rouge à 3383 cm^{-1} (**1**) et 3346 cm^{-1} (**2**). Les masses des acides **1** et **2** et des anhydrides associés ont été détectées en spectrométrie de masse par impact électronique (EI), les conditions d'acquisition ($> 250\text{ °C}$, 10^{-6} mmHg) favorisant la formation des anhydrides. Le recours à l'ionisation par électrospray (ESI), technique plus douce, a permis de s'affranchir de la formation d'anhydride.

Nous avons tenté de préparer des acides boriniques supplémentaires en utilisant d'autres dérivés bromés (PhBr , 2,4,6-*i* Pr_3PhBr , 4- CF_3PhBr et 3,5-(CF_3) $_2\text{PhBr}$) aux propriétés stériques et électroniques différentes. Toutes les tentatives de synthèse de l'acide diphenylborinique Ph_2BOH ont conduit à l'isolement de l'anhydride correspondant, la déshydratation étant stimulée par l'absence d'encombrement stérique. Des traces de

¹³ *Boronic Acids : Preparation and Applications et Organic Synthesis, Medicine and Materials* (Ed : D. G. Hall), Wiley-VCH, Verlag, **2011**, Chapter I, p 8.

¹⁴ Brown, H. C.; Vasumathi, N.; Joshi, N. N. *Organometallics*, **1993**, 12, 1058.

¹⁵ Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies* (Ed.: Wiley), **1980**, p 130.

triphénylborane BPh_3 , produit d'une triple addition du lithien sur le $\text{B}(\text{OBu})_3$, ont également été détectées par GC/MS. Plusieurs essais impliquant le 2,4,6-*i*Pr₃PhBr ont conduit à l'isolement de l'acide boronique correspondant issu de la mono-addition du lithien formé sur le $\text{B}(\text{OBu})_3$. L'utilisation d'un borate moins encombré (triméthylborate $\text{B}(\text{OMe})_3$) n'a pas permis d'isoler l'acide (2,4,6-*i*Pr₃Ph)borinique. Enfin, aucun acide arylborinique n'a pu être préparé à partir de dérivés bromés portant des ligands aryles attracteurs (4-CF₃PhBr, 3,5-(CF₃)₂PhBr).

III. Synthèse par acidification contrôlée de sels d'hydroxyborate d'ammonium

A. Historique et synthèse générale

La plupart des dérivés du bore (tout particulièrement les acides boroniques et boriniques) se comportent comme des acides au sens de Lewis et non de Brønsted, c'est-à-dire qu'ils seront en équilibre avec un « ate-complexe » dans l'eau (Schéma 6).¹⁶ Ces « ate-complexes » tétraédriques sont particulièrement stables (isolables et observables par RMN ¹¹B vers 5-10 ppm) du fait de la configuration électronique de l'atome de bore. Ces dérivés peuvent cependant présenter une acidité de Brønsted si la formation du ate-complexe est défavorisée (encombrement stérique, perte d'aromaticité,...).¹⁷

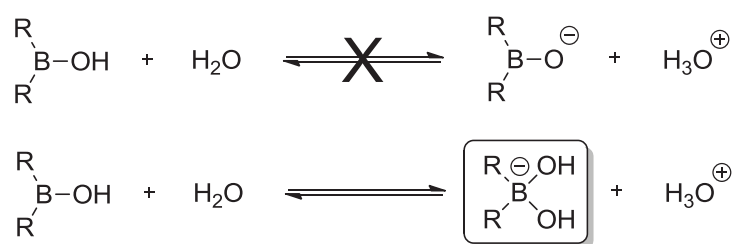


Schéma 6 : Equilibre d'ionisation des acides boriniques dans l'eau

La majorité des réactions de substitution sur le bore, y compris celles qui sont présentées en partie II, passent par un intermédiaire de type ate-complexe. Vers le milieu des années 50, l'équipe de Mikhailov a exploité cette réactivité pour synthétiser des acides

¹⁶ Lorand, J. P.; Edwards, J. O. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 769.

¹⁷ (a) Dewar, M. J. S.; Jones, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2408. (b) Dewar, M. J. S. *Progress in Boron Chemistry*, vol. 1 (Ed.: H. Steinberg and A. L. McCloskey), **1964**, Pergamon, New York, pp 235-263.

boriniques¹⁸ (Schéma 7). Le borinate Ar_2BOBu , préparé de la même façon que pour la première synthèse, est mis en présence d'un excès d'ammoniaque aqueux pour conduire à la précipitation de l'hydroxyborate d'ammonium. Le produit est suspendu dans l' Et_2O et de l'acide dilué est additionné en présence de rouge Congo jusqu'au virage du rouge vers le bleu ($\text{pH} = 3,0 - 5,2$). L'acide borinique Ar_2BOH est isolé après traitement et recristallisation dans le pentane ou l'éther de pétrole. Le rendement global de la synthèse varie entre 29 % et 43 %.

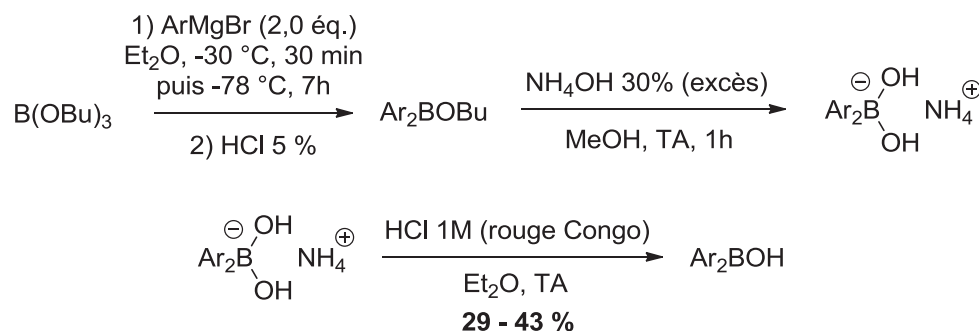


Schéma 7 : Synthèse des acides boriniques faisant intervenir des sels d'hydroxyborate d'ammonium

B. Résultats et discussion

En s'inspirant de ce mode opératoire, nous avons envisagé une voie de synthèse reposant sur l'addition d'un lithien, plus facile à préparer *in situ* et plus réactif que le magnésien vis-à-vis du bore (Schéma 8). Après synthèse des arylborinates Ar_2BOBu selon le mode opératoire précédemment décrit (voir II.B), le borinate Ar_2BOBu est suspendu dans le MeOH et de l'ammoniaque aqueux (24 %) est ajouté en excès. Le mélange est agité vigoureusement pendant au moins 30 minutes et le précipité d'hydroxyborate d'ammonium $\text{Ar}_2\text{B(OH)}_2^- \text{NH}_4^+$ formé est dissout dans l' Et_2O . Après acidification en présence de rouge Congo (zone de virage : $\text{pH} = 3 - 5,2$), le produit isolé est recristallisé dans l'éther de pétrole pour conduire à l'acide borinique attendu. A l'issue de cette synthèse, les acides bis(1-naphtyl) (**1**) et bis(3,5-*t*Bu₂Ph) (**2**) boriniques ont été isolés à l'échelle du gramme avec des rendements de 41 % et 38 %, respectivement.

Ces composés ont été caractérisés par RMN (¹H, ¹³C, ¹¹B), IR, HR-MS et analyse élémentaire. Les résultats obtenus coïncident avec ceux décrits précédemment (voir II.B). Les intermédiaires de synthèse ont été engagés sans purification ou isolement préalable.

¹⁸ (a) Mikhailov, B. M.; Vaver, V. A.; *Proc. Acad. Sci. USSR* **1955**, 103, 531. (b) Mikhailov, B. M.; Vaver, V. A.; *Russ. Chem. Bull.* **1956**, 5, 441. (c) Mikhailov, B. M.; Vaver, V. A.; *Russ. Chem. Bull.* **1957**, 6, 1013.

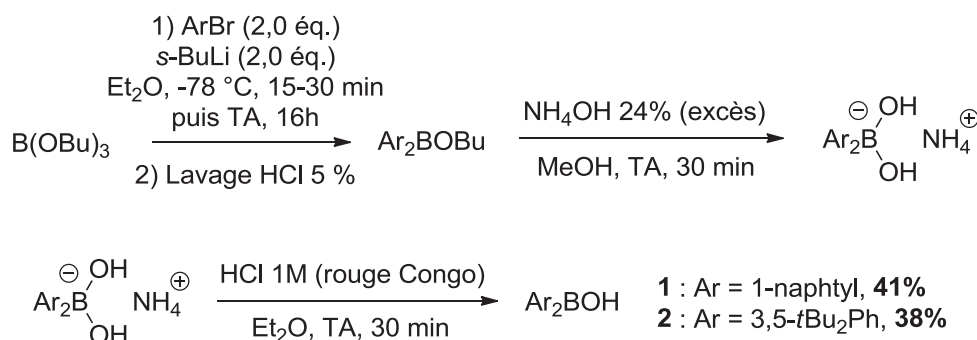


Schéma 8 : Synthèse des acides boriniques faisant intervenir des sels d'hydroxyborate d'ammonium

Les acides **1** et **2** sont isolés avec un meilleur rendement qu'avec la synthèse décrite en partie II.B (41 % et 38% contre 10 % et 27 %, respectivement). Cette amélioration provient probablement de la formation de l'hydroxyborate d'ammonium qui précipite dans le milieu, la filtration facilitant l'élimination de la plupart des impuretés avant le traitement acide. L'utilisation d'un lithien au lieu d'un magnésien a été préférée pour des raisons pratiques. Les analyses GC/MS ont montré que maintenir la température à -78 °C pendant la nuit après l'addition du lithien sur le B(OBu)₃ limitait la conversion à 50 %. Le mélange est donc agité à température ambiante. L'addition d'acide chlorhydrique s'effectue à température ambiante afin d'éviter que la solution ne gèle.

Plusieurs contraintes limitent cependant le rendement global de la synthèse. Le sel d'hydroxyborate d'ammonium formé est légèrement soluble dans le méthanol et est surtout très sensible à l'air. Une exposition trop prolongée conduit à la dégradation totale du produit en des espèces non identifiées. L'étape de recristallisation est en partie responsable de la baisse des rendements isolés, mais les pertes sont réduites comparées à celles engendrées par une purification sur colonne chromatographique pour ces composés. Enfin, il est toujours difficile d'éviter la déshydratation des acides formés en anhydrides (constatée par RMN ¹H et MS), d'autant plus qu'ils doivent être bien secs afin d'être utilisés comme ligands pour les complexes de métathèse.

D'autres acides boriniques ont pu être synthétisés et caractérisés par RMN ¹H en employant cette voie de synthèse. Ils ont été préparés à partir d'aryles bromé substitués en position *para* (4-*t*BuPhBr, 4-MePhBr). Cependant, l'évaporation des solvants sous vide a systématiquement conduit à la déshydratation des acides en anhydrides. Il n'a pas été possible d'isoler ces nouveaux acides. Les alyles bromés PhBr, 2,4,6-*i*Pr₃PhBr, 4-CF₃PhBr et 3,5-(CF₃)₂PhBr ont été testés selon cette voie de synthèse. L'utilisation de PhBr a conduit à

l'isolement de l'anhydride correspondant par déshydratation avec un rendement quantitatif. Seul le (2,4,6-*i*Pr₃Ph)boronate a été observé dans le milieu lors de la réaction avec le 2,4,6-*i*Pr₃PhBr, probablement pour des raisons d'encombrement stérique. Enfin, l'addition des aryles bromés 4-CF₃PhBr et 3,5-(CF₃)₂PhBr sur le B(OBu)₃ n'a pas permis d'obtenir les arylborinates correspondant, ces substrats désactivés étant probablement trop peu réactifs.

IV. Synthèse par déprotection d'arylbordinate sur colonne chromatographique

A. Synthèse générale

L'étape la plus cruciale de ce type de synthèse reste la conversion du borinate en acide borinique par traitement acide. Le contrôle de l'acidité du milieu est essentiel pour l'optimisation des rendements. Aucune des solutions envisagées pour optimiser le rendement de cette étape n'a donné de résultats concluants. En tentant de purifier les borinates obtenus sur colonne chromatographique, nous avons constaté que les signaux RMN ¹H des produits obtenus correspondaient aux acides boriniques. Les borinates pourraient donc être partiellement ou totalement convertis en acides boriniques par purification sur colonne chromatographique. Un exemple récent décrit une synthèse de ce type,¹⁹ l'acide bis(3,5-MePh) borinique étant obtenu comme sous-produit de la préparation de l'acide borinique correspondant. L'addition du Grignard correspondant sur le triisopropylborate B(O*i*Pr)₃ à - 5 °C conduit à l'arylbordinate correspondant qui est purifié sur colonne de silice après traitement (96:4 hexane/AcOEt) pour conduire à l'acide bis(3,5-MePh)borinique avec un rendement global de 43 % (Schéma 9). Des traces d'acide borinique ont été isolées à l'issue de la manipulation (3 %), provenant de la mono-addition du magnésien ou de l'oxydation de l'acide borinique.

¹⁹ Winkle, D. D.; Schaab, K. M. *Org. Process Res. Dev.* **2001**, 5, 450.

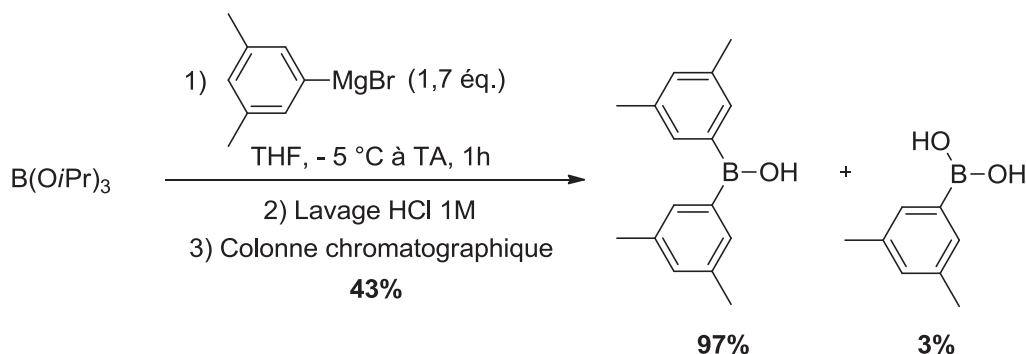


Schéma 9 : Synthèse de l'acide bis(3,5-MePh) borinique par addition magnésienne et purification sur colonne

B. Résultats et discussion

Une troisième voie de synthèse reposant sur la purification sur colonne des borinates a été étudiée. Les arylborinates sont préparés selon le mode opératoire précédemment décrit (voir II.B). Compte tenu de la présence d'impuretés, ceux-ci sont obtenus avec des masses supérieures aux masses théoriques maximales attendues. Ils sont ensuite purifiés sur colonne de silice à l'aide de différents éluants (Schéma 10). Pour des raisons de toxicité de l'hexane, l'utilisation du cyclohexane comme éluant a été préférée. Les acides bis(1-naphtyl) (**1**), bis(3,5-(*t*Bu)Ph) (**2**) et bis(4-(*t*Bu)Ph) (**3**) boriniques ont été isolés à l'échelle du gramme avec des rendements compris entre 49 % et 56 %.

Les acides **1**, **2** et **3** ont été caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B , IR et MS. Les résultats des analyses des acides **1** et **2** correspondent à ceux décrits précédemment (voir II.B). Le proton du groupement OH de **3** est observé sous forme d'un singulet à 5,87 ppm en RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 . A l'instar de **1** et **2**, le carbone quaternaire lié au bore n'est pas détecté par RMN ^{13}C pour l'acide **3**. La RMN ^{11}B montre un singulet à 45,35 ppm (signal à 17,5 ppm pour le $\text{B}(\text{OBu})_3$). Une bande très large, caractéristique de la liaison B–O–H, est observée par IR à 3419 cm^{-1} pour **3**. La masse de **3** et de l'anhydride correspondant a pu être observée par spectrométrie de masse par impact électronique (EI). L'acide bis(4-MePh)borinique **4** a également pu être synthétisé et caractérisé mais, probablement pour des raisons stériques, toutes les tentatives d'isolement du produit ont conduit à sa déshydratation en anhydride.

L'engagement des aryles bromés 4- CF_3PhBr , et 3,5-(CF_3)PhBr dans cette voie de synthèse n'a pas permis d'isoler les arylborinates correspondants. Ces ligands aromatiques sont probablement trop désactivés pour s'ajouter sur le $\text{B}(\text{OBu})_3$. L'utilisation de PhBr a conduit à la déshydratation immédiate de l'acide borinique en anhydride. Enfin, l'emploi de

2,4,6-*i*Pr)PhBr n'a conduit qu'à l'acide boronique correspondant, probablement pour des raisons d'encombrement stérique.

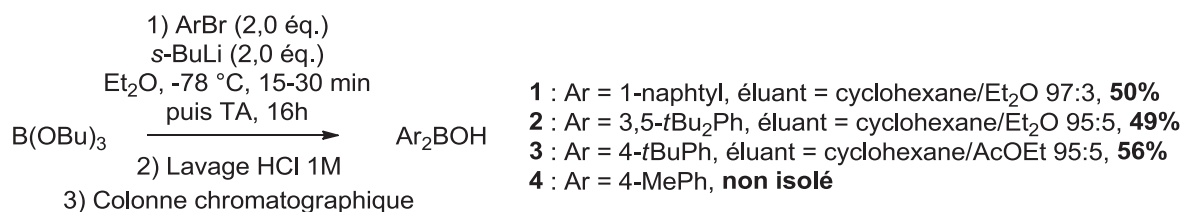


Schéma 10 : Synthèse des acides boriniques par purification des borinates sur colonne chromatographique

Grâce à cette voie de synthèse, des acides arylboriniques très purs ont pu être isolés en une seule étape avec un rendement supérieur à celui des deux autres synthèses. Les mécanismes d'action ne sont cependant pas clairs, même s'il paraît évident que l'acidité de la silice est responsable de la conversion des arylborinates en acides arylboriniques. Plusieurs facteurs (taille de la colonne, temps de séjour, type de dépôt, structure des composés) doivent être considérés, étudiés et comparés afin de généraliser le procédé.

V. Conclusion

L'étude de trois voies de synthèse des acides boriniques a permis d'accéder à trois nouveaux composés : les acides bis(1-naphtyl) (**1**), bis(3,5-*t*BuPh) (**2**) et bis(4-*t*BuPh) (**3**) boriniques. Ces acides ont pu être isolés à l'échelle du gramme par déprotection des arylborinates correspondants sur colonne chromatographique avec des rendements maximum compris entre 49 % et 56 %.

Ces produits ont été caractérisés par RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B), IR, analyse élémentaire et HR-MS. Ils sont cependant particulièrement sensibles à l'état de solides secs et doivent donc être manipulés avec précautions lors de la synthèse des complexes de métathèse. En dépit de toutes nos tentatives, il n'a pas été possible de préparer des acides boriniques à ligands aryles attracteurs ou fortement encombrés stériquement.

VI. Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte au moyen d'un dispositif de rampe vide/argon. La verrerie employée est stockée à l'étuve (80 °C) puis chauffée sous vide (250 °C) juste avant utilisation. Les solvants anhydres de qualité HPLC (Et₂O, pentane, THF) ont été dégazés à l'argon et purifiés *via* un système de purification de solvant (SPS-M-Braun) avant utilisation. Les réactifs utilisés ont été achetés chez Acros, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Fluka ou Strem. Le *sec*-butyllithium est conservé sous argon et dosé en présence d'acide diphenylacétique dans le THF avant utilisation. La 2-éthanolamine est distillée avant utilisation. Les autres réactifs sont utilisés tels quels. Le CD₂Cl₂, acheté chez Eurisotop, est conservé sur tamis 4Å à l'abri de l'air. Les réactions ont été suivies par CCM (Chromatographie sur Couche Mince) sur des plaques de silice 60 F₂₅₄ en aluminium, par RMN ¹H ou par GC/MS selon le cas.

Les spectres RMN ¹H/¹³C/¹¹B ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker AV 300 (¹H : 300 MHz; ¹³C {¹H} : 75 MHz; ¹¹B : 96 MHz). Les déplacements chimiques (s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublet, t = triplet, dq = doublet de quadruplets, *J* = constante de couplage (Hz)) sont indiqués en ppm (parties par million) par rapport au tétraméthylsilane (¹H/¹³C), et au BF₃.Et₂O (¹¹B, référence externe) et calibrés par rapport aux pics résiduels ¹H/¹³C des solvants deutérés utilisés (¹H (δ): dichlorométhane 5,32, benzène 7,15; ¹³C (δ): dichlorométhane 53,84, benzène 128,62). Les spectres RMN ¹¹B ont été enregistrés à l'aide de tubes en quartz.

Les spectres FT-IR (4000 – 450 cm⁻¹) ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum one FT-IR (mode ATR, diamant ZnSe). Les suivis GC/MS et les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées sur un appareil Agilent 6890 N couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975B XL EI/CI MSD.

Méthode I (Amino(aryl)borinates) : Le *s*-BuLi (21,2 mmol, 1,2 M, 18,2 mL) préalablement dosé est additionné goutte à goutte sur une solution de dérivé bromé (21,2 mmol, 1 éq.) dans 100 mL d'Et₂O anhydre à -78 °C. Après 30 minutes d'agitation à -78 °C, du B(OBu)₃ (10,6 mmol, 3 mL, 0,5 éq) est ajouté. Le mélange est agité une nuit en laissant remonter à TA puis quenché (H₂O), extrait trois fois (Et₂O), lavé (30 mL HCl 1M, 30 mL H₂O, 30 mL de solution saturée NaCl) et séché sur MgSO₄. Le solvant est ensuite concentré pour donner une huile orange ou marron qui est solubilisée dans 140 mL d'EtOH à 75 %. La 2-éthanolamine (1,35

éq) est ajoutée et le mélange chauffé à 50 °C pendant une heure. La solution obtenue est diluée dans 150 mL d'Et₂O et extraite trois fois, lavée (30 mL H₂O, 30 mL de solution saturée NaCl) et séchée sur MgSO₄. L'Et₂O est ensuite concentré pour conduire à l'amino(aryl)borinate d'éthyle correspondant sous forme d'une huile incolore. Celle-ci est solubilisée dans 30 mL d'un mélange MeOH/acétone 1:1 et hydrolysé en présence d'HCl 1M (5,0 éq). Le produit est extrait trois fois (Et₂O), lavé (30 mL H₂O, 30 mL de solution saturée NaCl) et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, le produit est purifié sur colonne chromatographique (cyclohexane/Et₂O) pour conduire à l'acide arylborinique attendu.

Méthode II (sels d'hydroxyborate ammonium) : L'arylbordinate Ar₂BOR est synthétisé de la même façon que pour la méthode I à partir de 21,2 mmol de dérivé bromé. Le solvant est ensuite concentré et le produit obtenu est suspendu dans 15 mL de MeOH. 8 mL de NH₄OH 24 % (> 10 éq.) sont additionnés et le mélange est agité vigoureusement pendant 30 minutes. Après dissolution du composé, un précipité d'hydroxyborate d'ammonium se forme. Le solide est filtré et lavé au MeOH. Après reprise dans l'Et₂O, la solution obtenue est acidifiée avec de l'HCl 1M en présence de rouge congo (indicateur coloré) jusqu'à ce que le mélange vire du rouge au bleu. Le brut est extrait trois fois (Et₂O), lavé (H₂O, solution saturée NaCl) et séché sur MgSO₄. Le produit obtenu après évaporation de l'Et₂O est recristallisé dans l'éther de pétrole pour conduire à l'acide arylborinique attendu.

Méthode III (déprotection de borinates sur colonne chromatographique) : L'arylbordinate Ar₂BOR est synthétisé de la même façon que pour la méthode I à partir de 21,2 mmol de dérivé bromé. Il est ensuite déprotégé par purification sur colonne chromatographique pour conduire à l'acide arylborinique correspondant.

Acide bis(1-naphtyl)borinique (C₁₀H₇)₂BOH 1

Méthode I, cyclohexane/Et₂O 97:3, **10 %**; Méthode II, **41 %**; Méthode III, cyclohexane/Et₂O 97:3, **50 %**.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8,33 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 2H, Ar); 7,98 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 2H, Ar); 7,92 (dd, ³J_{HH} = 8,4; 1,1 Hz, 2H, Ar); 7,72 (dd, ³J_{HH} = 6,8; 1,3 Hz, 2H, Ar); 7,53 – 7,40 (m, 6H, Ar); 6,59 (s, 1H, B–OH).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 136,37 (C_q); 134,99; 133,86 (C_q); 131,24; 129,03; 128,83; 126,68; 126,12; 125,55. Le C_q lié au bore relaxant mal, il n'est pas observé.

^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2) δ 48,87 (s).

FT-IR (cm^{-1}) : 3383 (B–OH), 3046, 1571, 1287, 776.

HR-MS : 305,11083 pour $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OBNa}$ (calculée : 305,11082). 321,08445 pour $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OBK}$ (calculée : 321,08475).

Analyse élémentaire : Calculé : 85,14 % C, 5,36 % H, 3,83 % B. Trouvé : 84,93 % C, 5,23 % H, 3,69% B

Acide bis(3,5-*t*Bu₂Ph)borinique ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}$)₂BOH **2**

Méthode **I**, cyclohexane/ Et_2O 95:5, **27 %**; Méthode **II**, **38 %**; Méthode **III**, cyclohexane/ Et_2O 95:5, **49 %**.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 4H, *o*-Ar); 7,63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 2H, *p*-Ar); 5,96 (s, 1H, B–OH); 1,38 (s, 36H, $-\text{CMe}_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 150,49 (C_q); 129,43; 125,55; 35,24 (C_q); 31,73. Le C_q lié au bore relaxant mal, il n'est pas observé.

^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2) δ 44,58 (s).

FT-IR (cm^{-1}) : 3346 (B–OH), 2963, 1596, 1249, 1048.

HR-MS : 429,32990 pour $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{OBNa}$ (calculée : 429,32992). 445,30422 pour $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{OBK}$ (calculée : 445,30385).

Analyse élémentaire : Calculé : 82,74 % C, 10,66 % H, 2,66 % B. Trouvé : 82,76 % C, 10,53 % H, 2,36% B

Acide bis(4-*t*BuPh)borinique ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}$)₂BOH **3**

Méthode **III**, cyclohexane/ AcOEt 95:5, **56 %**.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, 4H, *o*-Ar); 7,63 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$; 0,7 Hz, 4H, *m*-Ar); 5,87 (s, 1H, B–OH); 2,41 (s, 18H, $-\text{CMe}_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 154,68 (C_q); 136,22 ($\text{C}_q\text{--B}$, signal très faible); 135,08; 125,24; 35,17 (C_q); 31,36.

^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2) δ 45,35 (s).

FT-IR (cm^{-1}) : 3419 (B–OH), 2159, 1606, 1299, 1137, 832.

MS (m/z) : **294** [M^+], **570** [$\text{M}_{\text{anhydride}}^+$]

CHAPITRE III

Préparation de précurseurs imido alkylidène bispyrrolure et caractérisation par RMN ^{95}Mo

«La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »

Albert Einstein

Résumé: Ce chapitre détaille la stratégie de synthèse de précurseurs de molybdène imido alkylidène utilisés en métathèse des oléfines. Le complexe bispyrrolure $\text{Mo}(\text{N}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2$ **4'** ($\text{Pyr} = -\text{NC}_4\text{H}_2$) a été synthétisé en quatre étapes avec un rendement global de 35 %. Il a été isolé et caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C , ainsi que les intermédiaires de synthèse **1**, **2** et **3**. Les résultats des analyses correspondent à ceux décrits dans la littérature. Le développement d'une méthode RMN ^{95}Mo pour l'analyse de ces espèces est également présenté dans ce chapitre. Elle a permis de caractériser les complexes **1**, **2**, **3** et **4'** et de discuter de l'influence de leur géométrie et leurs ligands sur les déplacements chimiques observés.

I. Introduction

Le développement des complexes de métathèse s'est fortement accéléré après la découverte des premiers systèmes bien définis il y a plus de 25 ans.¹ Cette évolution a permis d'accéder à un très grand nombre de catalyseurs en l'espace de quelques années,² ce qui a fortement contribué à l'élargissement des applications associées en catalyse. Les complexes imido alkylidène de type bispyrrolure, dont la synthèse a été décrite il y a quelques années,³ constituent d'excellents précurseurs pour la synthèse des nouveaux complexes de métathèse.

Ces complexes de type $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{Y})_2$ (Y = dérivé du pyrrole, bien définis et modérément sensibles à la décomposition bimoléculaire, permettent d'accéder aux complexes de métathèse en une seule étape. La réaction avec un substrat AH portant un proton suffisamment acide permet d'obtenir un complexe dissymétrique en éliminant un équivalent de YH . Si le substrat est suffisamment acide, le deuxième YH peut également être déplacé (Schéma 1).^{3a,4}

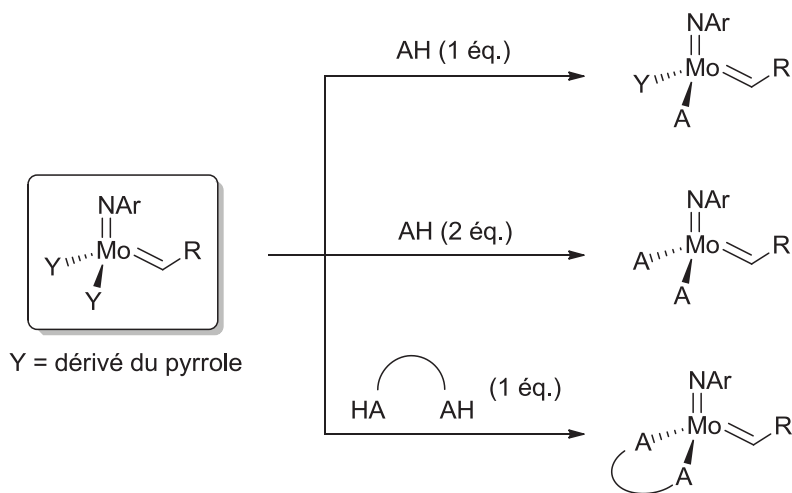


Schéma 1 : Synthèses de complexes de métathèse au molybdène à partir d'un précurseur bispyrrolure

¹ Schaverien, S. C.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *108*, 2771.

² Revues : (a) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145. (b) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592. (c) Schrock, R. R.; Czekelius, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55. (d) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211. (e) Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (1), 34. (g) Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389.

³ (a) Hock, A. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16373. (b) Singh, R.; Czekelius, C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2528.

⁴ Wang, C.; Haeffner, F.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1939.

La spectroscopie RMN (^1H et ^{13}C) et la DRX restent les méthodes privilégiées de caractérisation de ces complexes imido alkylidène. Cependant, aucune de ces techniques ne permet d'analyser l'influence des ligands sur la densité électronique du métal pour un complexe donné. Pour mieux comprendre cette influence, nous avons cherché à observer directement le molybdène en RMN. L'activité des complexes au molybdène pour la métathèse étant étroitement liée à la densité électronique sur le métal,⁵ cette technique pourrait permettre de mieux comprendre la réactivité des complexes. La RMN ^{95}Mo , dont les premières utilisations remontent aux années 50,⁶ a permis de caractériser un très grand nombre de complexes au molybdène,⁷ les exemples les plus récents portant sur des complexes de type di-oxo.⁸ A notre connaissance, cette méthode d'analyse n'a jamais été utilisée pour caractériser les complexes imido alkylidène.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à la préparation des complexes imido alkylidène bispyrrolure en tant que précurseurs pour la synthèse de nouveaux complexes de métathèse. En parallèle, nous avons développé une méthode RMN ^{95}Mo pour l'analyse des complexes de type Schrock et de ses précurseurs.

II. Stratégie de synthèse et préparation du précurseur bispyrrolure

A. Les différentes voies de synthèse

Les complexes imido alkylidène bispyrrolure et leurs dérivés peuvent être préparés par addition de dérivés lithiés sur un complexe du type $\text{Mo}(\text{NR})(\text{CHR}')(\text{X})_2(\text{dme})$ (Tableau 1). Le $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{Cl})_2(\text{dme})$ fut le tout premier complexe de ce type à être préparé (Tableau 1, entrée 1) et a permis d'accéder aux complexes de métathèse imido alkylidène bisalkoxy avec des rendements compris entre 70 % et 97 %. Ce produit n'est cependant pas assez stable pour être préparé à l'échelle de la dizaine de grammes et le précurseur de synthèse $\text{Mo}(\text{C-}t\text{Bu})(\text{dme})\text{Cl}_3$ n'est pas commercial. L'utilisation de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$, obtenu par traitement du MoO_2Cl_2 commercial dans le THF, conduit aux précurseurs $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OTf})_2(\text{dme})$ et $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$ avec des

⁵ (a) *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1. (b) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211. (c) Heppekausen, J. ; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829.

⁶ (a) Proctor, W. G.; Yu, F. C.; *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 20. (b) Aksenov S. I.; *Soviet Phys. J. Exp. Theor. Phys. (JETP)* **1959**, *8*, 207.

⁷ Pour une revue sur la RMN ^{95}Mo : Minelli, M.; Enemark, J.H.; Brownlee, R. T. C.; O'Connor, M. J.; Wedd, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *68*, 169.

⁸ Brito, J. A.; Teruel, H.; Massou, S.; Gómez, M. *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 573.

rendements de 65 % et 76 % (Tableau 1, entrée 2). Des variations sur le ligand imido ont pu être introduites grâce à une approche reposant sur l'utilisation du dimolybdate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, peu coûteux et stable (Tableau 1, entrée 3). Les complexes $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$ ont été obtenus avec des rendements compris entre 38 % et 78 %.

Cette dernière synthèse a finalement été retenue (Tableau 1, entrée 3, en gras). Le $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, commercialement disponible et utilisable sans traitement préalable, a été préféré au $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ comme produit de départ. Le ligand imido 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (DIPP) a été choisi car son utilisation est très bien décrite et son fort encombrement stérique permet d'accroître la stabilité du précurseur associé. Les complexes comportant un carbène de type néophyle ($-\text{CHCMe}_2\text{Ph}$) ont été privilégiés par rapport aux néopentyle ($-\text{CH}-t\text{Bu}$). D'une part car le chlorure de néopentylemagnésium est cinquante fois plus cher que le chlorure de néophylemagnésium, et d'autre part les complexes associés cristallisent plus facilement que leurs homologues néopentylidène.

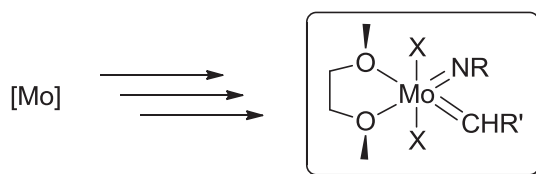


Tableau 1 : Intermédiaires $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{X})_2(\text{dme})$ décrits dans la littérature

Entrée	[Mo]	R	X	R'	Rendement
1	$\text{Mo}(\text{C}-t\text{Bu})(\text{dme})\text{Cl}_3$ ⁹	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ (DIPP)	Cl	<i>t</i> Bu (néopentyle)	76 %
2	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ ¹⁰	DIPP	OTf	<i>t</i> Bu	65 %
				CMe ₂ Ph (néophyle)	76 %
		DIPP		CMe₂Ph	78 %
3	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ¹¹	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	OTf	CMe ₂ Ph	57 %
		2,6-Me ₂ C ₆ H ₃		<i>t</i> Bu	55 %

⁹ Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, 6, 1373.

¹⁰ Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; Oregan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (10), 3875.

¹¹ (a) Fox, H. H.; Yap, K. B.; Robbins, J.; Cai, S.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2287. (b) Oskam, J. H.; Fox, H. H.; Yap, K. B.; McConville, D. H.; O'Dell, R.; Lichtenstein, B. J.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459 (1-2), 185.

2,6-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	CMe ₂ Ph	44 %
1-adamantyl (Ad)	CMe ₂ Ph	38 %

L'addition de deux équivalents de lithien LiY (Y = dérivé du pyrrole) sur le Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(DME) conduit aux précurseurs imido alkylidène bispyrrole Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Y)₂ correspondants avec des rendements compris entre 23 % et 90 % (Tableau 2). Les complexes Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(H₂Pyr)₂ **4** et Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ **4'** (Pyr = -NC₄H₂), obtenus avec des rendements de 80 % et 90 %, ont été choisis comme cibles de synthèse (Tableau 2, entrées 1-2). Ils ont un effet suffisamment donneur pour stabiliser le centre métallique et ne génère pas d'encombrement stérique trop important. Les précurseurs **5**, **6** et **7** sont mieux stabilisés par effet donneur, mais difficiles à introduire car très encombrés stériquement (Tableau 2, entrées 3-5).

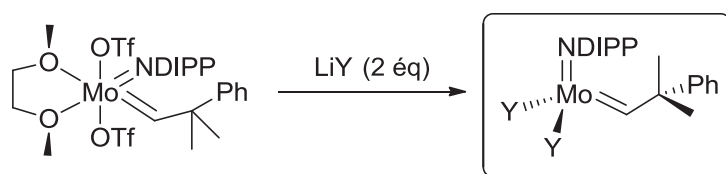
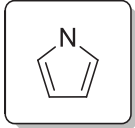
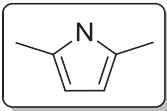
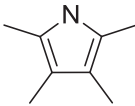
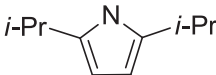
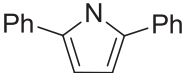


Tableau 2 : Principaux précurseurs des complexes de métathèse accessibles à partir du Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(dme)

Entrée	Y	Complexe	Mode de liaison	Rendement
1 ^{3a}		4	η^1	80 %
2 ^{3b}		4'	$\eta^1 - \eta^5$	90 %
3 ¹²		5 (non synthétisé)	$\eta^1 - \eta^5$	23 %
4 ¹²		6 (non synthétisé)	$\eta^1 - \eta^5$	83 %

¹² Marinescu, S. C.; Singh, R.; Hock, A. S.; Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Müller, P. *Organometallics* **2008**, 27, 6570.

5 ¹²		7 (non synthétisé)	$\eta^1 - \eta^5$	78 %
-----------------	---	--------------------	-------------------	------

En tenant compte de ces choix, il a été possible d'élaborer une voie de synthèse pour ces complexes bispyrrolure menant aux précurseurs recherchés en quatre étapes avec un rendement estimé à 58 % (Schéma 2).

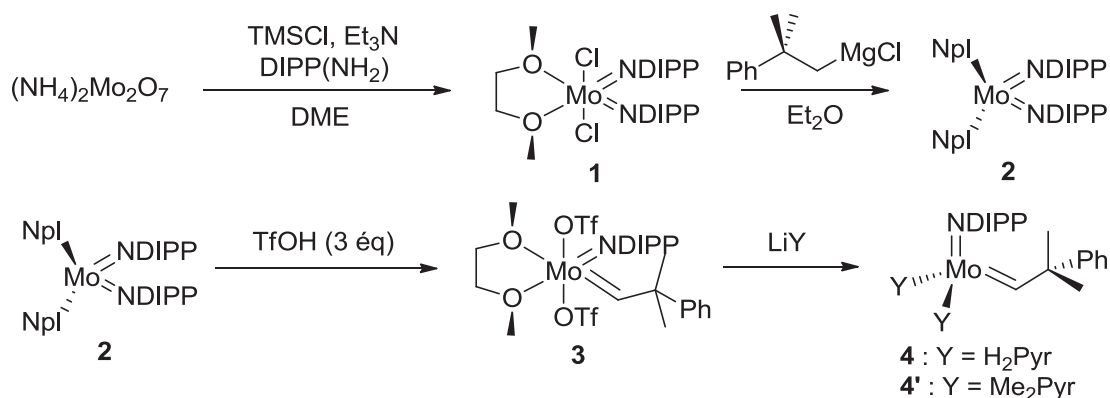


Schéma 2 : Schéma de la synthèse retenue

B. Préparation et caractérisation du complexe

Dans un premier temps, le dimolybdate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ est suspendu dans le dme anhydre préalablement séché sur tamis 4 Å. Le TMSCl (17 équ.), la triéthylamine (8 équ.) et la 2,6-diisopropylaniline ($\text{DIPA} = \text{DIPP}(\text{NH}_2)$, 4 équ.) sont ensuite additionnés et le mélange chauffé à 65°C pendant 5h. Le $\text{DIPP}(\text{NHTMS})$ formé *in situ* réagit sur le $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ pour conduire à l'intermédiaire $\text{Mo}(\text{NHDIPP})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ avec précipitation des sels d'ammonium. Cet intermédiaire est ensuite déprotoné pour donner le complexe 1 sous forme d'un solide rouge foncé brillant. Un suivi RMN ^1H dans le C_6D_6 permet de s'assurer de la disparition de l'aniline et de la formation du complexe (CH des isopropyles : septuplet à 4,29 ppm). Ce suivi a permis de réduire le temps de réaction à 5h (8-10h pour la littérature). Le $\text{Mo}(\text{NDIPP})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ 1 est isolé sans autre étape de purification avec un rendement de 97 % (Schéma 3).¹⁰

Ce produit a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C et les résultats obtenus correspondent aux descriptions de la littérature. Les différentes optimisations apportées (utilisation d'une verrerie spéciale pour le traitement inerte, allongement des temps d'addition des réactifs, réduction du temps de réaction au minimum nécessaire) ont permis d'en isoler près de 35 g.

Cet intermédiaire est relativement stable à l'air (environ 5 % de dégradation observée par RMN ^1H après une journée d'exposition) et à la chaleur (traces de dégradation après 10 minutes dans le toluène à 100 °C).

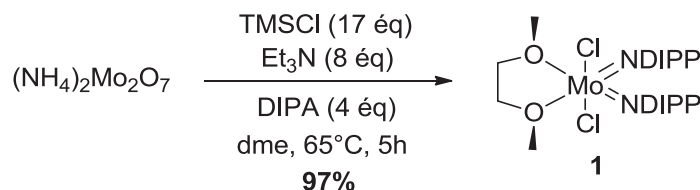


Schéma 3 : Préparation du complexe **1** à partir du $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Par la suite, le composé bisimido **1** fut soumis à une addition magnésienne. L'addition de deux équivalents de chlorure de néophylemagnésium NplMgCl commercial ($\text{Npl} = -\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) conduit au complexe bisnéophyle **2** après 3h d'agitation à température ambiante (Schéma 4). La disparition du complexe **1** et la formation de **2** sont suivies par RMN ^1H dans le C_6D_6 (déplacement du septuplet des CH isopropyles de 4,29 ppm à 3,64 ppm).

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C du produit **2** ont révélé des traces de *tert*-butyl-benzène formé par protonation du magnésien. Ce produit n'étant pas nuisible pour la suite de la synthèse, le complexe **2** a été isolé (jusqu'à 50 g) sous forme d'un solide orange sombre et réutilisé tel quel. S'affranchir d'une étape de recristallisation et utiliser de la verrerie adaptée pour un traitement inerte a permis d'isoler le produit avec un rendement quantitatif (76 % pour la littérature). Ce complexe se dégrade très facilement à l'air ou en présence d'humidité (virage de l'orange clair au vert sombre) et doit être conservé en boîte à gants.

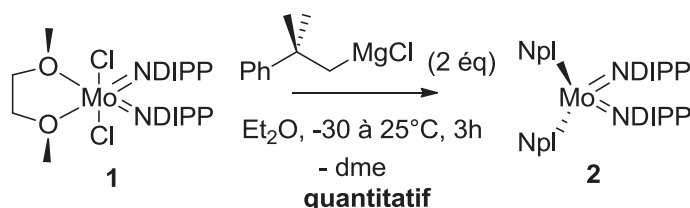


Schéma 4 : Synthèse du composé **2** par addition magnésienne

Le complexe $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{Npl})(\text{OTf})_2(\text{dme})$ **3** est obtenu par protonation du groupement imido en présence d'acide triflique, fraîchement distillé (3 équivalents), dans le dme anhydre à -30°C (Schéma 5). La formation du carbène par α -abstraction d'un proton est suivie par RMN ^1H (apparition d'un singulet à 14,45 ppm dans le C_6D_6). Ce suivi RMN ^1H montre une conversion totale de **2** après 3h de réaction (16h pour la littérature). Jusqu'à 14 g de **3** sont

isolés avec un rendement de 58 % sous forme d'une poudre jaune. Contrairement à **2**, le complexe **3** doit être recristallisé avant d'être engagé dans l'étape suivante. La RMN ^1H a révélé qu'une partie du produit était perdue lors de la recristallisation dans l'éther anhydre à -35 °C. Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F enregistrés pour **3** sont en accord avec les données de la littérature, la formation du carbène étant confirmée par le déplacement chimique à 328,39 ppm en RMN ^{13}C , caractéristique des carbènes.

En dépit de toutes nos tentatives, il n'a pas été possible d'optimiser le rendement isolé (72 % pour la littérature). Ce complexe est particulièrement sensible à l'air et à l'humidité. Moins d'une minute d'exposition suffit pour observer une dégradation totale (virage du jaune au vert sombre). Le renforcement du caractère acide de Lewis du molybdène par les ligands triflates pourrait expliquer cette sensibilité. Si la réaction est réalisée à l'aide d'une rampe à argon, le complexe **3** est intégralement extrait, filtré, recristallisé et stocké en boîte à gants sous atmosphère contrôlée. **3** a donc été synthétisé en trois étapes avec un rendement global de 56%.

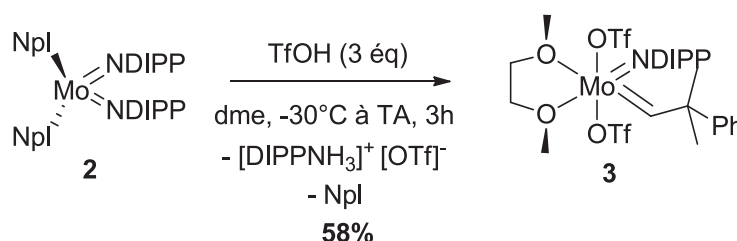


Schéma 5 : Préparation du complexe carbénique **3** par α -abstraction en milieu acide

La dernière étape consiste à mettre le complexe bistriflate **3** en présence de dérivés lithiés (2 éq.) dans l'éther diéthylique à -30 °C pour conduire aux précurseurs bispyrrolures correspondants. La littérature décrit une procédure type qui consiste en l'addition du lithien solide préalablement synthétisé¹³ sur le complexe bistriflate **3**.³ L'addition de H_2PyrLi ou de Me_2PyrLi (2 éq.) à une solution de **3** à -30 °C selon ce mode opératoire n'a pas permis d'observer la formation des complexes bispyrrolure attendus.

L'utilisation d'une procédure non décrite dans la littérature, consistant en l'addition de **3** sur une solution à -30 °C de PyrLi (préparée *in situ* par addition de *n*-BuLi sur le pyrrole) en boîte à gants, a permis d'observer la formation du complexe **4** par RMN ^1H après 30 minutes de réaction (Schéma 6). Cependant, toutes les tentatives d'isolement de **4** ont conduit à la dégradation du mélange. En revanche, le complexe **4'** (portant des ligands Me_2Pyr) a pu être

¹³ Deiter, T. Z. *Anorg. Allgem. Chem.* **1971**, 384, 136.

isolé selon ce mode opératoire sous forme d'une poudre beige. L'encombrement stérique et le caractère donneur accru du Me₂Pyr permettant une meilleure stabilisation du complexe pourrait expliquer cette différence de réactivité. Le suivi RMN ¹H de la réaction dans le C₆D₆ montre une disparition totale du signal à 14,45 ppm (complexe **3**) au profit d'un singulet à 13,30 ppm (H_α du carbène de **4'**) après 1h30 de réaction. Après élimination du triflate de lithium par filtration (sels blancs) et lavage au pentane, le complexe Mo(NDIPP)(Npl)(Me₂Pyr)₂ **4'** attendu est isolé avec un rendement de 64 % (voir Schéma 6).

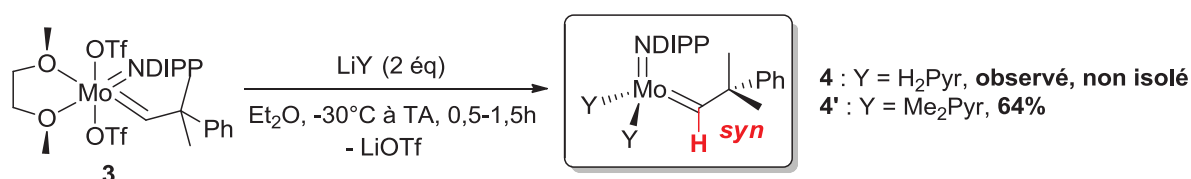


Schéma 6 : Synthèse des complexes bispyrrolure **4** et **4'** via l'addition de dérivés lithiés sur **3**

Près de 7 g de complexe bispyrrolure **4'** ont ainsi pu être isolés avec un rendement global de 35 % sur les quatre étapes (48 % pour la littérature). **4'** est soluble dans les solvants organiques excepté l'Et₂O (solubilité limitée) et le pentane (insoluble). Les spectres RMN ¹H et ¹³C montrent des signaux respectifs à 13,30 ppm et 314,91 ppm caractéristiques des carbènes et dont les déplacements correspondent au complexe attendu. Selon la littérature,^{3b} ces spectres correspondent à un complexe de configuration *syn* (H_α qui pointe à l'opposé du ligand imido, voir Schéma 6), configuration la plus stable pour les espèces de ce type.¹⁴ Du fait de sa pauvreté en électrons (14 e⁻), ce complexe a tendance à se dégrader par décomposition bimoléculaire.¹⁴ Sa stabilité en solution est donc limitée dans le temps. De plus, il est extrêmement sensible à l'air et à l'humidité (virage du jaune-noir au vert sombre en quelques minutes). Toutes les tentatives d'analyses de **4'** ou des intermédiaires **1** à **3** par spectrométrie de masse (HR-MS) ont conduit à leur dégradation. La littérature reporte cependant des analyses HR-MS et des analyses élémentaires pour ces composés. Il est probablement nécessaire d'utiliser un matériel spécifique pour ces analyses (systèmes d'introduction inerte).

¹⁴ Voir Chapitre I, partie III.A.1

III. Développement de la RMN ^{95}Mo pour l'analyse des complexes de métathèse

A. Le molybdène en RMN

Les isotopes 95 et 97 du molybdène possèdent un spin non nul, ce qui les rend observables par spectroscopie RMN (Tableau 3). L'observation se fait généralement sur le ^{95}Mo car il est plus abondant (15,9 %) que le ^{97}Mo (9,6 %) et donne des pics plus fins du fait de son temps de relaxation transversale plus court. Les expériences d'observation du ^{95}Mo ont été menées sur un appareil Bruker Avance 300 MHz muni d'une sonde BBFO après enregistrement du ^{95}Mo dans la liste des noyaux observables (accord de la sonde).

Le molybdène est un noyau quadripolaire (spin $> 1/2$), c'est-à-dire qui comporte un moment quadripolaire électrique en plus du moment magnétique nucléaire des noyaux de spin $1/2$ (e. g. ^1H). Ce moment, dû à une distribution anisotrope des charges dans le noyau, est susceptible de modifier très fortement l'énergie des états quantiques et le temps de relaxation du noyau. La résolution des signaux s'en trouve diminuée (élargissement des pics). Cependant, ce moment quadripolaire s'annule lors de l'observation d'un complexe symétrique car il ne peut plus interagir dans un gradient de champ électrique symétrique.

Tableau 3 : Propriétés des noyaux ^1H , ^{95}Mo et ^{97}Mo .

Numéro atomique	Isotope	Spin I	Abondance Naturelle (%)	Rapport gyromagnétique ($10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$)	Fréquence mesurée (Ref. $^1\text{H} = 300 \text{ MHz}$)
1	^1H	1/2	99,9885	26,7522	300
42	^{95}Mo	5/2	15,9	-1.7514	19,55
	^{97}Mo	5/2	9,6	-1.7884	19,96

B. Calibrage des impulsions

Toute expérience de RMN impulsionnelle requiert la connaissance de l'angle de nutation α de l'aimantation en fonction de la durée τ_α de l'impulsion du champ radiofréquence B_1 . Il s'agit de l'angle du mouvement que subit l'aimantation longitudinale M_0 (induite par le champ magnétique statique B_0 orienté selon l'axe z) sous l'influence de B_1 pour conduire à

l'aimantation M . Cette dernière est maximale pour $\alpha = 90^\circ$ (ou $\pi/2$ radians) (Schéma 9). La relation (1) permet d'accéder à la valeur de l'angle α .¹⁵

$$\alpha = \gamma \bullet B_1 \bullet \tau_\alpha \quad (1)$$

Cependant, cette relation est fonction de paramètres non connus de l'amplificateur et de la sonde. En pratique, l'angle α est établi de manière empirique en analysant la variation d'amplitude d'un signal RMN en fonction de la durée d'impulsion : c'est la procédure de calibrage de l'impulsion.

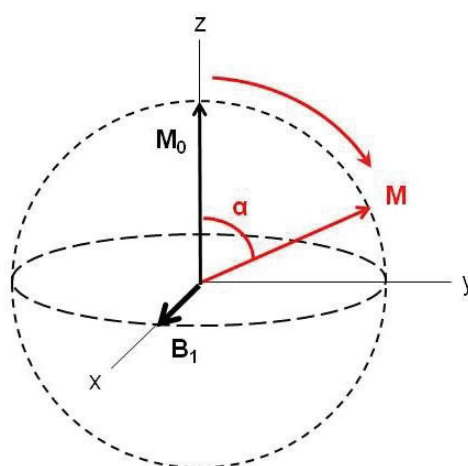


Schéma 9 : Illustration de l'effet du champ radiofréquence B_1 sur l'aimantation M_0

Elle consiste à enregistrer une série de spectres en augmentant progressivement la durée d'impulsion. Une variation sinusoïdale de l'intensité d'un pic de référence choisi arbitrairement est obtenue. Pour effectuer la calibration, il est préférable d'utiliser un échantillon suffisamment concentré (bon rapport signal/bruit). Une impulsion d'angle α génère un signal directement proportionnel à $\sin \alpha$. Il est donc possible d'en déduire la durée τ_{90} pour laquelle le signal est maximal ($\sin \alpha = 1$). Cependant, déterminer le maximum d'une sinusoïde n'est pas aisé car la pente varie très peu au voisinage d'un maximum. Il est préférable de raisonner sur la durée de l'impulsion pour $\alpha = 180^\circ$ (ou π radians), c'est-à-dire la durée d'impulsion non nulle la plus courte qui ne génère aucun signal.

¹⁵ Documents Bruker, *Introduction à la RMN : magnétisme et résonance*.

A partir d'un échantillon à 2M de Na_2MoO_4 dans D_2O ⁸, il a été possible de tracer une courbe de calibration du signal (Figure 1). Avec une puissance d'impulsion de 0 dB, une courbe de type sinusoïde régulière est obtenue.

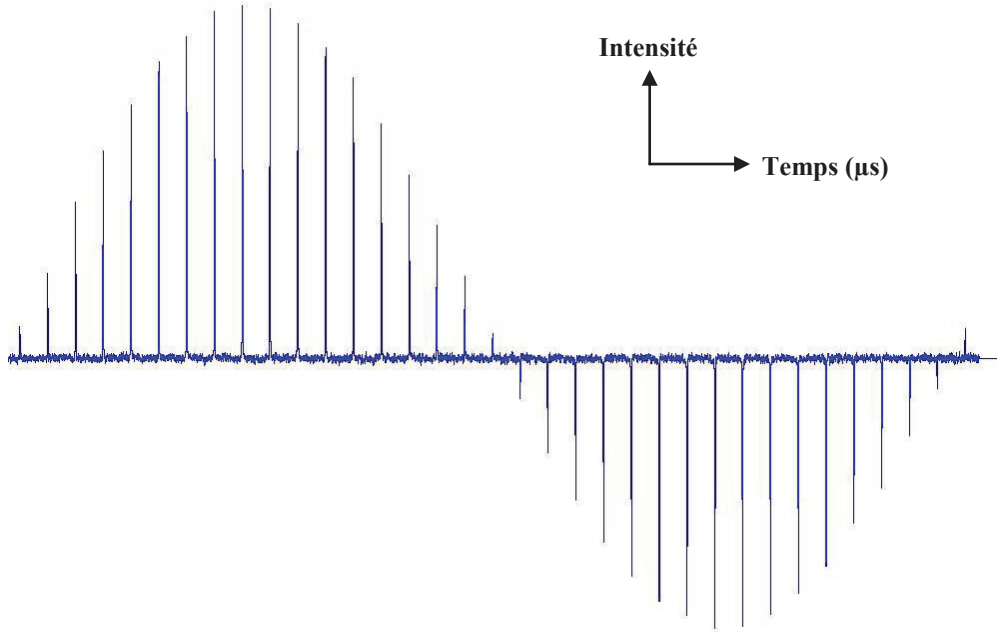


Figure 1. Courbe de calibration pour une puissance de 0 dB (Na_2MoO_4 2M dans le D_2O , incrémentation : 2 μs , 35 incrémentations)

Quelque soit la valeur de l'impulsion, l'intensité ne présente pas de variations erratiques. De plus, il n'y a pas de dissymétrie de la courbe (croissance de 0° à 90° identique à la décroissance de 90° à 180°) qui pourrait provenir d'un délai de relaxation trop court. Compte tenu de la déformation initiale de l'impulsion, la valeur de τ_{90} est déduite par la relation (2) de manière à prendre en compte le temps de montée.

$$\tau_{90} = \frac{(3 \cdot \tau_{180} - \tau_{360})}{2} \quad (2)$$

Pour une puissance de 0 dB un délai d'impulsion de 20 μs est obtenu (contre 8-13 μs pour une séquence classique). Il faut donc augmenter la puissance d'impulsion afin d'en réduire le délai. Une puissance de -2 dB conduit à une courbe de calibration assez différente avec un délai d'impulsion de 17 μs (Figure 2). Pour une puissance de -4 dB, le délai ne diminue presque pas. Cela signifie que les amplificateurs ne sont pas linéaires dans cette

gamme de puissance à cette fréquence. Pour observer le ^{95}Mo , il faudra donc appliquer une puissance de -2 dB pendant 17 μs .

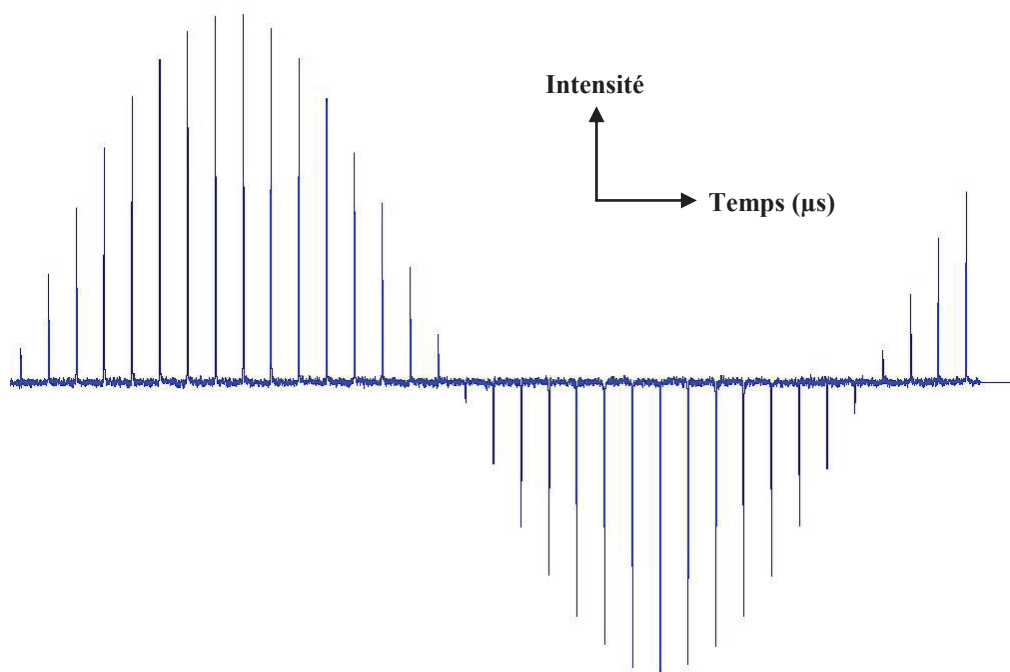


Figure 2. Courbe de calibration pour une puissance de -2 dB (Na_2MoO_4 2M dans le D_2O , incrémentation : 2 μs , 35 incréments)

C. Observation du ^{95}Mo et séquences d'impulsions

Lors de l'acquisition RMN ^{95}Mo de notre échantillon de référence, un signal parasite apparaît au début de la FID. En effet, l'excitation des noyaux à basse fréquence (moins de 30 MHz) provoque la vibration des parties métalliques de la sonde à la suite de l'impulsion. Celui-ci se traduit par un signal parasite relativement intense en début de FID qui décroît très rapidement : c'est le phénomène dit d'« *acoustic ringing*¹⁶» (Figure 3). La détection du ^{95}Mo dépendant du rapport signal RMN/*acoustic ringing* (et non du rapport signal/bruit), l'amplitude observée pour le signal est très faible. De plus, le signal parasite entraîne une ondulation de la ligne de base, ce qui est problématique pour les signaux de faible intensité.

¹⁶ Buess, M. L.; Petersen, G. L. *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, 49, 1151.

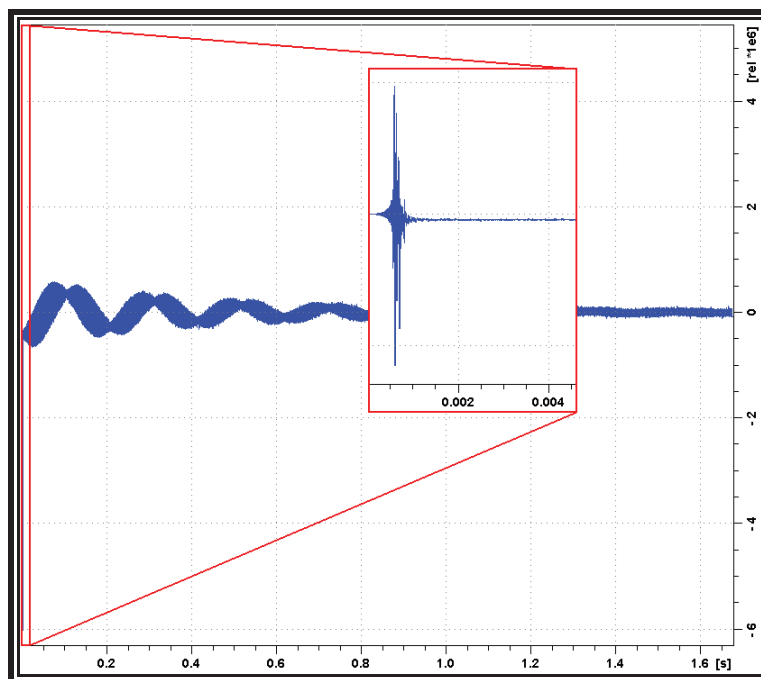


Figure 3. Agrandissement du signal parasite de la FID du Na_2MoO_4

Il est possible de pallier ce problème en augmentant le délai de pré-scan de de manière à démarrer l'acquisition lorsque le signal parasite aura disparu. Cependant, un de trop élevé entraîne une réception tardive, et donc une troncature du signal. De plus, les aimantations induites par l'impulsion précèdent d'un angle proportionnel à leur fréquence et se déphasent les unes par rapport aux autres durant le délai de : il en résulte un déphasage du spectre. À l'inverse, un de trop court ne permettrait pas de s'affranchir du signal parasite (Schéma 10). Plusieurs acquisitions ont donc été réalisées avec des valeurs de de comprises entre 10 μs et 100 μs . Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 10 μs et 50 μs de de . Afin de minimiser la perte du signal et le déphasage, le de a été fixé à 10 μs pour la séquence finale.

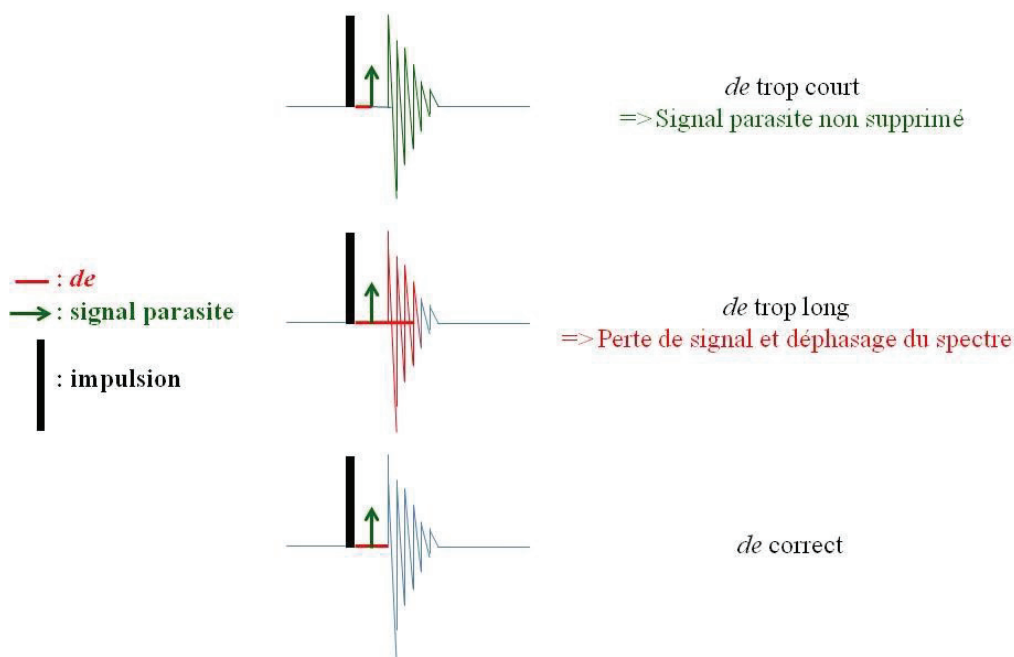


Schéma 10 : Les différents délais de pré-scan possibles et leurs effets sur l'acquisition du signal

La création d'une nouvelle séquence d'impulsions permet également de s'affranchir du signal parasite¹⁷ (e. g. la séquence dite « *aring* »).¹⁸ Cette séquence consiste en trois impulsions successives espacées d'un délai $d_{13} = 4 \mu\text{s}$ (Schéma 11). L'alternance 90° /- 90° des deux dernières impulsions permet de supprimer le signal parasite par soustraction. Elle est basée sur le fait que la vibration de la sonde est un phénomène linéaire, ce qui fait que le temps de relaxation longitudinale T_1 (ou spin-réseau) du signal parasite associé est infiniment court. Il relaxe donc, dans la plupart des cas, beaucoup plus vite que le signal du molybdène. L'introduction du délai d_{13} a pour but de provoquer une relaxation sélective du signal parasite.

¹⁷ (a) Patt, S. L.; *J. Magn. Reson.* **1982**, 49, 161-163. (b) Morris, G. A.; Toohey, M. J. *J. Magn. Reson.* **1985**, 63, 629.

¹⁸ Parella, T. *Bruker Pulse Program Catalogue* **2004**, p 12

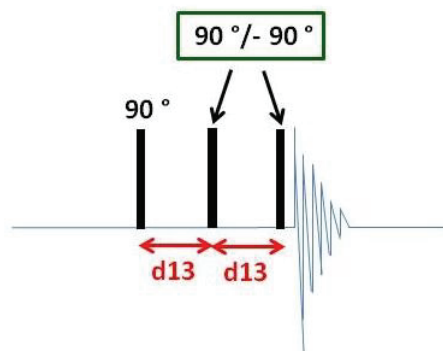


Schéma 11 : Séquence d'impulsions « aring »

L'application de la première impulsion 90° suivie du délai $d13$ permet de faire basculer l'aimantation M_0 . Il en résulte un signal M ainsi que le bruit de la sonde A. R. (Schéma 12, **II**). Ce bruit est éliminé par relaxation très rapide grâce au délai $d13$ (Schéma 12, **III**).

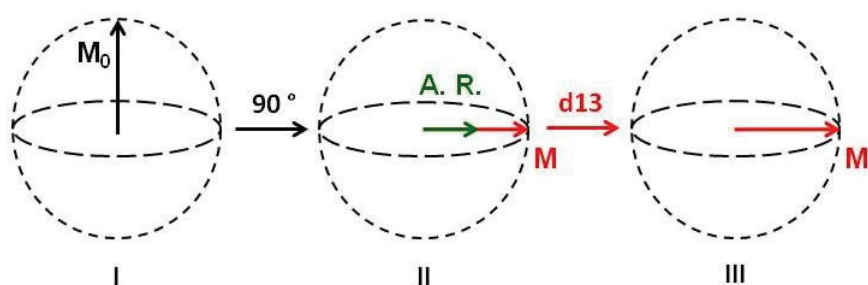


Schéma 12 : Effet de la première impulsion 90° de la séquence « aring » sur l'aimantation M_0

A partir de **III**, l'alternance $90^\circ/-90^\circ$ des impulsions va conduire à quatre types d'aimantations **VI-A**, **VI-B**, **VI-C** et **VI-D** (Schéma 13). La clé de cette séquence est que le signal parasite n'est pas affecté par les inversions de phase des impulsions. Ainsi, le signal RMN est inversé entre **VI-A** et **VI-B** et entre **VI-C** et **VI-D**, mais pas le signal parasite. Le signal est récupéré et le bruit éliminé par soustraction ((**VI-A** – **VI-B**) et (**VI-C** – **VI-D**)).

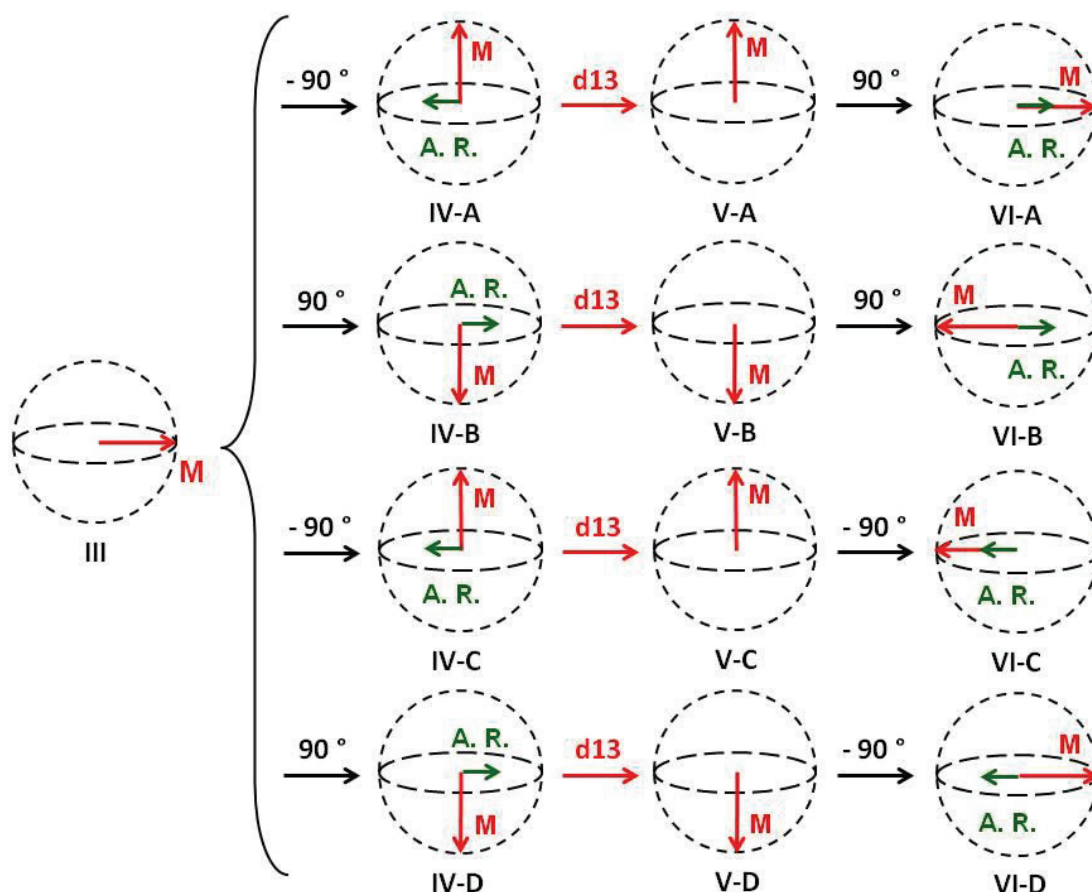


Schéma 13 : Effet de l'alternance $90^\circ/-90^\circ$ des impulsions sur l'aimantation M_0

Une autre solution consiste à retraiter le spectre par prédiction linéaire retardée (ou « *backward linear prediction* »). Cela permet d'éliminer les premiers points de la FID correspondants au signal parasite et de les remplacer en les calculant à partir de la FID restante.

Toutes ces solutions permettent d'éliminer efficacement l'*acoustic ringing* (Figure 4). Cependant, le ^{95}Mo est un noyau quadripolaire (voir III.A), si la molécule observée n'est pas symétrique, cette propriété la rendra difficilement observable. La molécule relaxant très rapidement, les pics seront larges et peu intenses. La FID sera donc de courte durée et ses points mélangés avec ceux du phénomène d'*acoustic ringing*. Aussi il est préférable de chercher à éliminer ce phénomène avec la séquence *aring* et de faire de la prédiction linéaire si ce n'est pas suffisant.

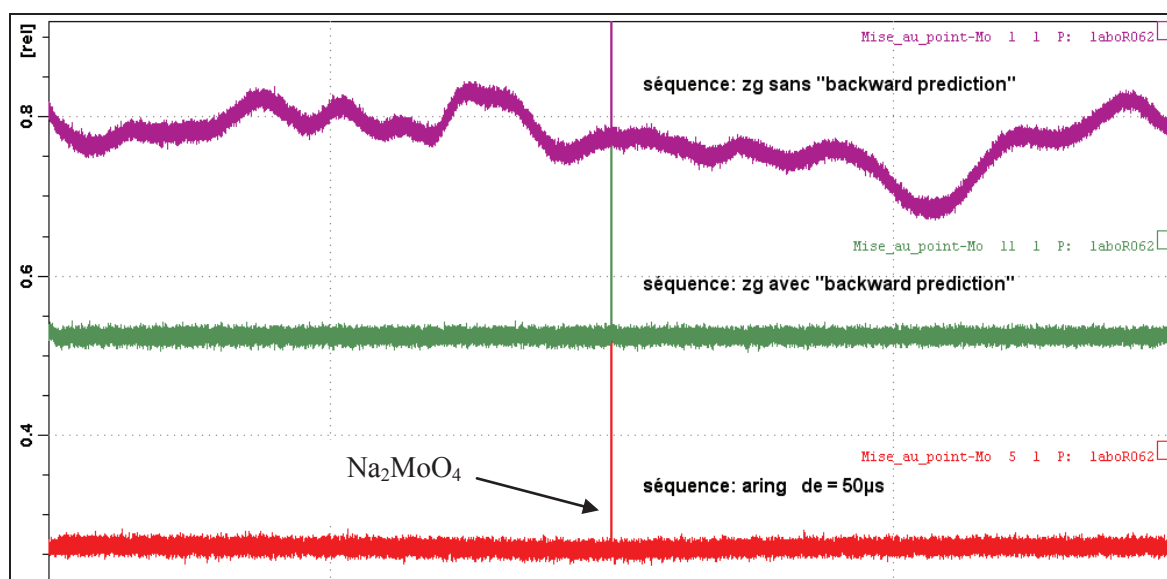


Figure 4. Comparaison des effets de la prédiction linéaire et de la séquence « aring » optimisée sur le signal (produit : Na_2MoO_4)

Dans le cas où le rapport signal/bruit observé n'est pas satisfaisant, il est possible de l'améliorer en augmentant le nombre d'accumulations, cela induit cependant des temps d'acquisition de l'ordre de la centaine d'heures. Ce rapport peut être artificiellement augmenté en multipliant la FID par une fonction exponentielle⁸ appelée fonction d'apodisation avant de faire la transformée de Fourier. Cette fonction fait intervenir un coefficient *lb* (pour « *line broadening* ») dont l'ordre de grandeur est la largeur de la raie à mi-hauteur. Pour le molybdène, cette valeur varie entre 20 et 200 Hz. L'expérience a déterminé qu'une valeur *lb* de 50 Hz constituait un bon intermédiaire pour optimiser le rapport signal/bruit (Figure 5). Les valeurs trop faibles ne provoquent pas d'améliorations notables, et les valeurs trop élevées diminuent la résolution des spectres RMN.

Les acquisitions RMN ^{95}Mo ont donc été effectuées avec la séquence d'impulsions *aring* ($\tau_{90} = 17 \mu\text{s}$ pour une puissance de -2 dB, $de = 10 \mu\text{s}$). Les spectres sont ensuite retraités par multiplication de la FID par une fonction d'apodisation ($lb = 50 \text{ Hz}$) pour augmenter le rapport signal/bruit et par prédiction linéaire afin d'éliminer le signal parasite de la FID.

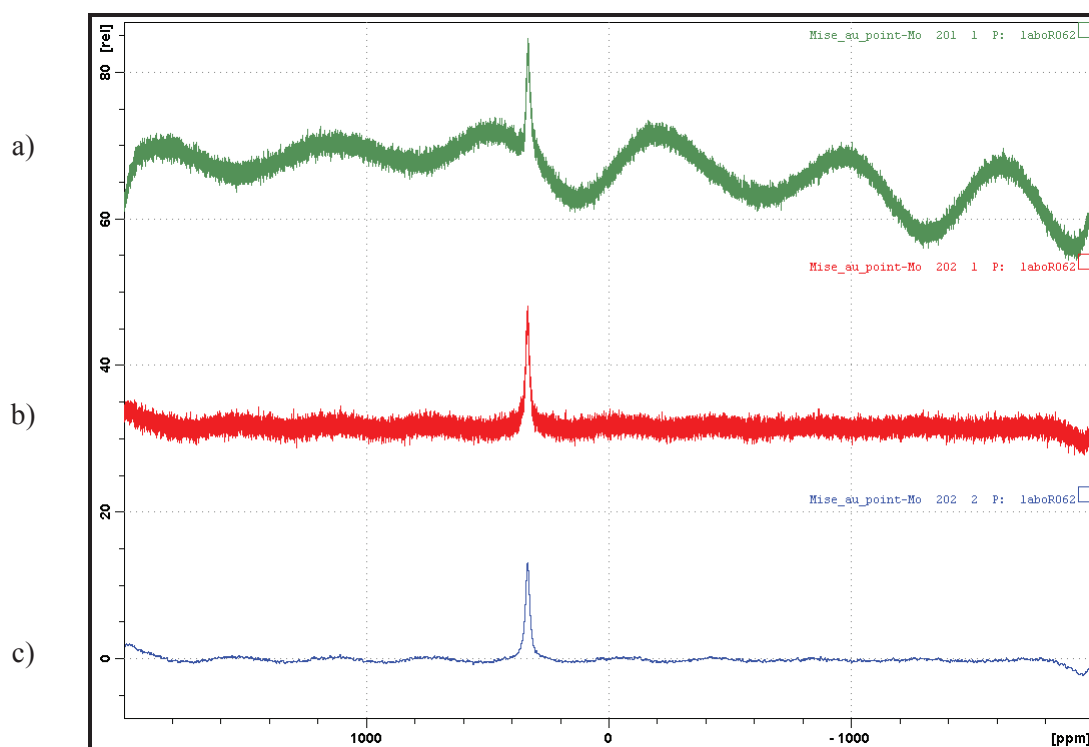


Figure 5. Comparaison des effets de la fonction d'apodisation sur le signal (produit : $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$). a) séquence aring sans prédiction linéaire. b) séquence aring avec prédiction linéaire, $lb = 1\text{ Hz}$. c) séquence aring avec prédiction linéaire, $lb = 50\text{ Hz}$

D. Caractérisation RMN ^{95}Mo du complexe bispyrrolure et des intermédiaires de synthèse

La méthode d'acquisition précédemment élaborée a permis d'obtenir le spectre RMN ^{95}Mo du complexe bispyrrolure **4'**, ainsi que ceux du $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ et des intermédiaires de synthèse **1** à **3**. Le complexe bisalkoxy $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ **Mo-OR_{F6}** de type Schrock a également pu être caractérisé. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 6). Les déplacements chimiques observés varient entre -247 ppm et 823 ppm selon le complexe considéré et concordent avec la plage de déplacement chimique observée pour les monomères au Mo(VI) (-250 à 3500 ppm environ).¹⁹ Les spectres obtenus présentent des lignes de base très différentes. C'est un effet possible de la prédiction linéaire. De plus, le degré de solubilité variant selon les complexes, le rapport signal/bruit n'est pas le même. Tous les spectres sont réalisés dans le CD_2Cl_2 , à l'exception de celui du $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (D_2O) pour des raisons de solubilité.

¹⁹ Minelli, M.; Enemark, J. H.; Brownlee, R. T. C.; O'Connor, M. J.; Wedd, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 68, p 189.

Le spectre obtenu pour le $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ commercial présente un singulet à -0,86 ppm très similaire à celui du Na_2MoO_4 . Le signal du complexe **1** est observé à -47 ppm, les ligands fortement donneurs (dme et imido) qui l'entourent entraînant une augmentation de la densité électronique sur le molybdène. Le signal très fin obtenu s'explique par l'annulation du moment quadripolaire pour un complexe symétrique. Le signal de **2** est fortement déblindé à 823 ppm par le retrait du dme et le pic observé est très large en dépit de la symétrie du complexe. Une relaxation transversale très rapide des spins du molybdène pourrait expliquer ce phénomène, la largeur des pics à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ étant inversement proportionnelle au temps de relaxation transversale (ou spin-spin) apparent T_2^* (relation (3)).

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (3)$$

$\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$ **3** présente deux signaux distincts à 504,55 ppm et 553,80 ppm fortement déblindés. Ces signaux correspondent aux isomères **3-cis** (deux structures **A** et **B** possibles) et **3-trans** du complexe, ce dernier étant majoritaire (Schéma 14). Il n'a cependant pas été possible d'attribuer un signal à un isomère donné de façon certaine. L'isomère **3-cis** n'est pas observé en RMN dans le C_6D_6 . Ce phénomène est dû à l'augmentation du ratio **3-cis/3-trans** dans les solvants polaires (*e. g.* CD_2Cl_2) du fait de la différence de moment dipolaire entre les deux isomères ($\mu_{3\text{-cis}} > \mu_{3\text{-trans}}$).^{11b}

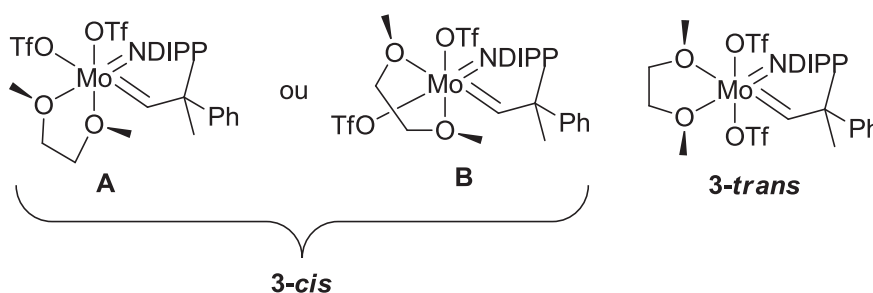


Schéma 14 : Isomères **3-cis** et **3-trans** du complexe $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$

Le précurseur bispyrrolure **4'** pseudo-symétrique présente un signal très fin à -247 ppm avec une ligne de base très nette. Ce déplacement chimique est en accord avec la présence des ligands Me_2Pyr donneurs. Enfin, le complexe **Mo-OR_{F6}** sort sous forme de singulet très fin à 333 ppm. Ce signal est similaire à celui de **4'** du fait de leur géométrie identique. Le remplacement des ligands Me_2Pyr par deux ligands $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ attracteurs

entraîne un déplacement du signal de 580 ppm, caractéristique d'une réduction de la densité électronique sur le métal.

A notre connaissance, c'est la première fois que des complexes de type Schrock sont caractérisés par RMN ^{95}Mo . Cependant, cet outil a ses limites. Un minimum de 500 000 accumulations est nécessaire pour obtenir un rapport signal/bruit correct (environ 30 h d'acquisition). Cette technique n'est donc pas adaptée pour le suivi réactionnel, sans compter que la stabilité des complexes de Schrock est limitée en solution. Si l'espèce chimique se dégrade durant les accumulations, aucun spectre interprétable ne pourra être obtenu. De plus, les acquisitions doivent s'effectuer sur des solutions saturées en échantillon (100 – 500 mmol de produit pour 0,5 mL de solvant deutéré). Un complexe peu soluble sera ainsi difficile à caractériser. Enfin, la qualité de l'acquisition dépend énormément de la géométrie du complexe du fait de la nature quadripolaire du molybdène. Moins le complexe est symétrique, plus l'acquisition sera difficile.

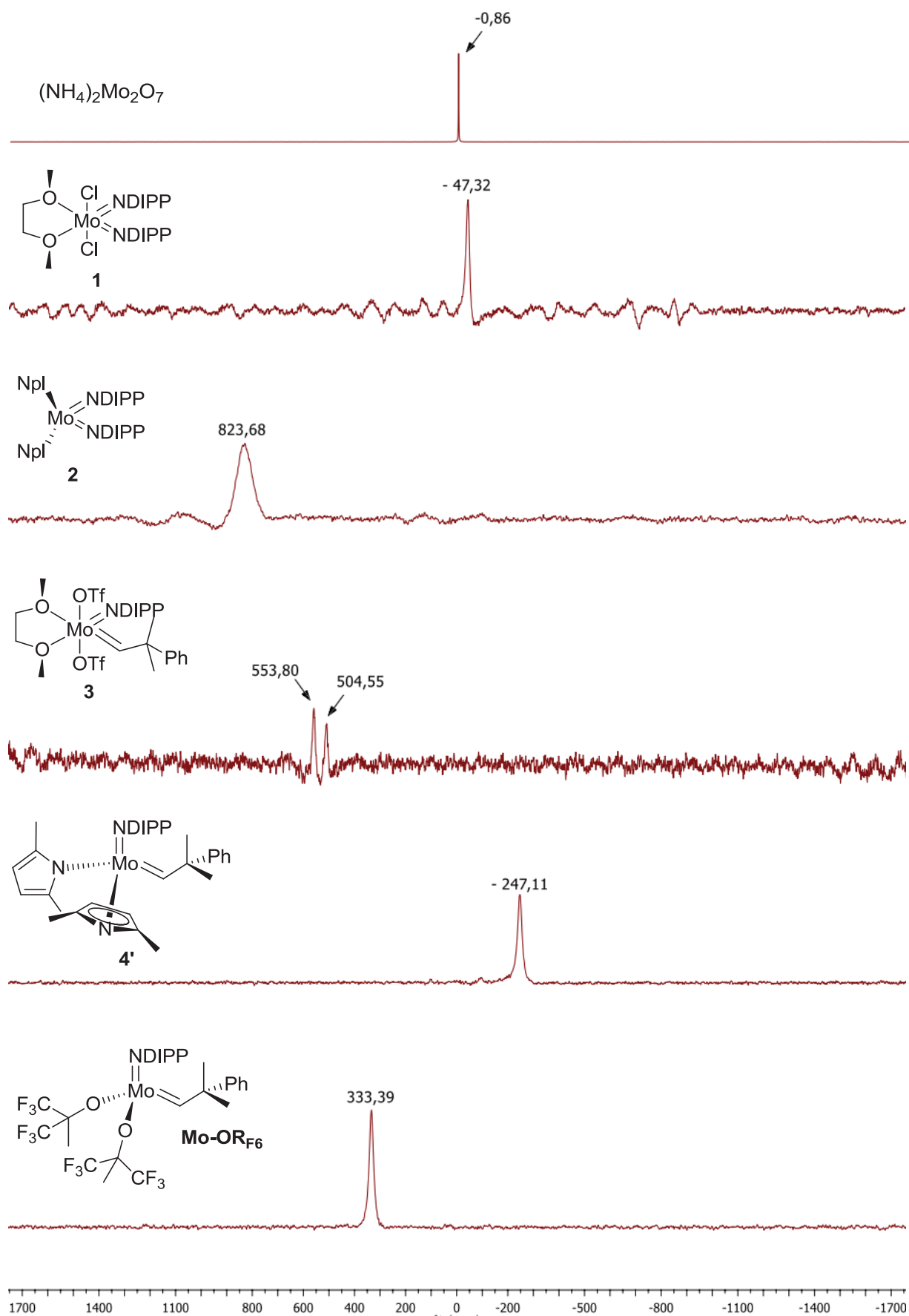


Figure 6. Spectres RMN ^{95}Mo retraités obtenus via la séquence aring

IV. Conclusion

Le complexe bispyrrolure imido alkylidène $\text{Mo(NDIPP)(Npl)(Me}_2\text{Pyr)}_2$ **4'** a pu être isolé avec un rendement global de 35 % sur quatre étapes. S'affranchir d'une recristallisation a permis d'optimiser de 24 % le rendement de la deuxième étape (isolement de **2** avec un rendement quantitatif au lieu de 76 %). En dépit de tous nos efforts, il n'a pas été possible d'optimiser le rendement de la troisième étape (synthèse de **3**) au-delà de 58 %, une partie du produit étant inévitablement perdue lors de l'étape de recristallisation du produit. Les complexes **1** à **4** ont été totalement caractérisés par RMN et les résultats obtenus sont en accord avec la littérature. Cependant, toutes les tentatives d'analyses de ces composés par spectrométrie de masse (HR-MS) ont conduit à leur dégradation. Le précurseur obtenu permettra d'accéder à de nouveaux complexes de métathèse en une seule étape par addition de ligands suffisamment acides pour déplacer le Me_2Pyr .

Le développement de la RMN ^{95}Mo a permis d'obtenir les spectres des complexes **1** à **4'**. La méthode développée permet aujourd'hui d'obtenir des spectres interprétables du noyau ^{95}Mo des complexes imido alkylidène, ce qui n'avait jamais été décrit jusqu'ici. Cela nous donne accès à une meilleure compréhension de l'environnement électronique du molybdène. L'existence d'une corrélation entre le déplacement chimique observé en RMN ^{95}Mo et l'activité pour la métathèse du complexe analysé pourrait même être envisagée pour une même famille de complexe. Cette étude mériterait d'être complétée et approfondie avec une librairie plus large de complexes.

V. Partie expérimentale

Toutes les manipulations décrites ci-dessous ont été effectuées sous atmosphère inerte contrôlée au moyen d'un dispositif de rampe vide/argon, des techniques de Schlenk ou en boîte à gants MBRAUN Unilab pourvue d'un système de purification de gaz, d'un filtre à solvant LMF non régénérable (charbon actif) et d'un congélateur (-35 °C). Toute la verrerie employée, y compris les tubes RMN, est stockée à l'étuve (80 °C) puis chauffée sous vide (250 °C) juste avant utilisation. Les solvants anhydres de qualité HPLC (Et₂O, pentane, toluène, THF) ont été purgés à l'argon, purifiés *via* un système de purification de solvant (SPS-M-Braun) et stockés sur tamis 4Å après dosage Karl-Fischer avant utilisation. Les réactifs utilisés ont été achetés chez Acros, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Fluka ou Strem. Le dme et la triéthylamine ont été stockés sur tamis 4Å 24h maximum avant utilisation. La 2,6-diisopropylaniline a été stockée 24h sur potasse puis distillée sous pression réduite (130 °C/3 mbar) avant utilisation. Le chlorure de néophylmagnésium est conservé à 4 °C sous argon et dosé par une solution d'isopropanol dans le toluène (0,5 M) avant utilisation. Le *n*-butyllithium est conservé sous argon et dosé en présence d'acide diphénylacétique dans le THF avant utilisation. L'acide triflique a été distillé sous pression réduite (105 °C/50 mbar) avant utilisation. Les autres réactifs ont été utilisés tels quels. Les solvants deutérés (CD₂Cl₂, C₆D₆) ont été dégazés trois fois puis stockés sur tamis 4Å en boîte à gants douze heures avant utilisation. En plus de cette procédure, le CD₂Cl₂ a été filtré sur alumine basique.

Les spectres RMN ¹H/¹³C/¹⁹F ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker AV 300 (¹H : 300 MHz; ¹³C : 75 Mhz; ¹⁹F : 282 MHz) et les pics attribués en utilisant les pics résiduels des solvants comme référence (s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublet, t = triplet, sept = septuplet, m = multiplet, *J* = constante de couplage (Hz)). Les déplacements chimiques sont calculés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (¹H/¹³C), et au trifluorobenzène (¹⁹F, référence externe) et calibrés par rapport aux pics résiduels ¹H/¹³C des solvants deutérés utilisés (¹H (δ): dichlorométhane 5,32, benzène 7,15; ¹³C (δ): dichlorométhane 53,84, benzène 128,62).

Les spectres RMN ⁹⁵Mo ont été enregistrés à température ambiante sur le même appareil (⁹⁵Mo : 19,6 MHz) dans une solution saturée de CD₂Cl₂ (150 – 300 mg de produit) à l'aide d'une séquence « *aring* » disponible chez Bruker. Les déplacements chimiques sont calculés en ppm par rapport au Na₂MoO₄ à 2M dans le D₂O à pH = 11 (référence externe). Les paramètres d'acquisition sont les suivants : largeur spectrale, 78125 Hz; résolution, 10 Hz

(16384 points); durée d'impulsion, 17 μ s (90°); puissance, -2dB; délai de pré-scan, 10 μ s; coefficient de fonction d'apodisation, 50 Hz; temps d'acquisition, 100 ms; nombre de scans, 500k – 800k; Durée des expériences, 12 – 70h.

Mo(NDIPP)₂Cl₂(dme) 1 : Dans un tricol de 1L sont introduits 10 g de (NH₄)₂Mo₂O₇ (29,4 mmol) et 150 mL de dme anhydre. 38,2 mL d'Et₃N (235 mmol, 8,0 éq) et 63,3 mL de TMSCl (500 mmol, 17,0 éq) sont successivement ajoutés à la suspension sur une période de 5 minutes chacun. Un précipité blanc se forme et un fort dégagement gazeux se produit. 22,1 mL de 2,6-diisopropylaniline (11,8 mmol, 4,0 éq) sont finalement additionnés. La suspension vire progressivement du blanc à l'orange. Le mélange est chauffé à 65 °C pendant une nuit (suivi RMN ¹H). Après retour à température ambiante, le mélange rouge vif est filtré sur fritté sous atmosphère inerte et les sels d'ammonium sont rincés au dme anhydre jusqu'à ce que le liquide de lavage soit incolore. Le dme est ensuite évaporé et 35 g de solide rouge sombre à reflets brillants (quantitatif) sont récupérés. Si le spectre RMN ¹H révèle la présence d'impuretés, le produit peut être lavé au pentane froid.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 7,06 – 6,94 (m, 4H, Ar); 6,88 (dd, ³J_{HH} = 8,4; 6,9 Hz, 2H, Ar); 4,29 (sept, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 4H, CHMe₂); 3,43 (s, 6H, MeO–(CH₂)₂–OMe); 3,19 (s, 4H, MeO–(CH₂)₂–OMe); 1,25 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 24H, CHMe₂).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ 153,46; 144,81; 127,39; 123,29; 70,91; 62,13; 27,89; 24,96.

⁹⁵Mo NMR (19,6 MHz, CD₂Cl₂) δ -47,32 (s).

Mo(NDIPP)₂(CHMe₂Ph)₂ 2 : 20 g de **1** (32,9 mmol) et 150 mL d'Et₂O anhydre sont introduits dans un monocol de 500 mL. La solution rouge vif est refroidie à -30 °C et 115 mL de chlorure de néophylmagnésium (0,57 M, 65,8 mmol, 2,0 éq) sont additionnés au goutte à goutte sur une période de 20 minutes. Après remontée à TA, l'agitation est maintenue pendant 3h (suivi RMN ¹H). Un précipité orange pâle (MgCl₂) se forme. La suspension est filtrée sur fritté sous atmosphère inerte et les sels sont rincés à l'Et₂O anhydre. L'évaporation du solvant conduit à l'isolement de 24 g de solide orange sombre (quantitatif) contenant du *tert*-butylbenzène non nocif pour la suite de la synthèse. La pureté peut être optimisée par recristallisation dans l'Et₂O anhydre à -35 °C pendant une nuit (congélateur de boîte à gants) pour donner une poudre orange clair.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 7,45 (d, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 4H, Ar); 7,23 (t, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 4H, Ar); 7,09 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 2H, Ar); 7,00 – 6,87 (m, 6H, Ar); 3,64 (sept, ³J_{HH} = 9 Hz, 4H, CHMe₂);

1,73 (s, 4H, Mo=CHMe₂Ph); 1,49 (s, 12H, Mo=CHMe₂Ph); 1,11 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 24H, CHMe₂).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ 153,21; 150,50; 142,54; 128,49; 126,68; 126,24; 125,87; 123,09; 78,74; 39,77; 32,39; 28,25; 23,83.

⁹⁵Mo NMR (19,6 MHz, CD₂Cl₂) δ 821,16 (s).

Mo(NDIPP)(CHMe₂Ph)(OTf)₂(dme) 3 : 20 g de **2** (28 mmol) sont introduits dans un monocol de 1L. 200 mL de dme anhydre sont ajoutés et le mélange orange sombre est agité jusqu'à dissolution complète du solide puis refroidi à -30 °C. 7,4 mL de TfOH (84 mmol, 3,0 éq) sont ensuite dilués dans 50 mL de dme anhydre, refroidis à -30 °C et canulés sur le mélange précédemment préparé. Après remontée à TA, la solution jaune-noire obtenue est agitée pendant 3h (suivi RMN ¹H). Le dme est ensuite concentré et 180 mL de toluène anhydre sont ajoutés en boîte à gants. Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète puis refroidi à -35 °C pendant 2h (congélateur de boîte à gants). Le précipité blanc (triflate d'anilinium) formé est ensuite filtré et le filtrat concentré pour donner un solide jaune-marron qui est recristallisé dans 60 mL d'Et₂O anhydre à -35 °C pendant une nuit pour donner 12,8 g d'une poudre jaune (58%) dont la pureté est soigneusement vérifiée par RMN ¹H (sels d'anilinium légèrement solubles dans le toluène).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 14,45 (s, 1H, Mo=CH); 7,58 (dd, ³J_{HH} = 8,4; 1,1 Hz, 2H, Ar); 7,20 (d, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 2H, Ar); 6,98 – 6,86 (m, 4H, Ar); 3,89 – 3,78 (sept, ³J_{HH} = 6 Hz, 2H, CHMe₂); 3,73 (s, 2H, MeO–(CH₂)₂–OMe); 3,15 (m, 2H, MeO–(CH₂)₂–OMe); 2,79 (m, 6H, MeO–(CH₂)₂–OMe); 1,92 (s, 6H, Mo=CHMe₂); 1,38 (d, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 6H, CHMe₂); 1,21 (d, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 6H, CHMe₂).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ 328,39 (Mo=CH); 152,00; 151,66; 148,50; 130,41; 128,56; 126,53; 124,15; 72,57; 69,83; 65,60; 61,75; 58,75; 30,91; 28,15; 25,34; 22,65.

¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆) δ -76,91 (s).

⁹⁵Mo NMR (19,6 MHz, CD₂Cl₂) δ 553,80 (s); 504,55 (s).

Mo(NDIPP)(CHMe₂Ph)(2,5-Me₂NC₄H₂)₂ 4' : Le 2,5-diméthylpyrrole (3,6 mL, 35,4 mmol, 2,0 éq), préalablement distillé (105 °C/65 mbar, liquide incolore), est dilué dans 50 mL d'Et₂O anhydre en boîte à gants et le mélange est refroidi à -35 °C. 16,5 mL de *n*-BuLi (2,2 M, 36,3 mmol, 2,05 éq) sont ajoutés goutte à goutte. Après remontée à TA, le mélange laiteux obtenu est agité pendant 20 min. 14 g de **3** (17,7 mmol) suspendus dans 70 mL d'Et₂O anhydre et

refroidis à -35 °C sont ensuite additionnés goutte à goutte sur la solution précédemment préparée qui vire progressivement à l'orange. Après remontée à TA, le mélange est agité pendant 1h (suivi RMN ^1H). L'éther est ensuite concentré et le solide orange extrait par 2 x 25 mL de toluène anhydre. Après filtration, le toluène est concentré pour donner une huile orange sombre qui est triturée dans 40 mL de pentane. Le solide en suspension est filtré et rincé au pentane froid. 6,7 g de solide beige **4** sont isolés après séchage (64%).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ 13,30 (s, 1H, *syn* Mo=CH); 7,36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,4, 1,1$ Hz, 2H, Ar); 7,14 – 7,09 (m, 2H, Ar); 7,03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 1H, Ar); 6,96 (s, 3H, Ar); 5,93 (s, 4H, $\text{Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2$); 3,53 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, CHMe₂); 2,01 (s, 12H, $\text{Me}_2\text{NC}_4\text{H}_2$); 1,70 (s, 6H, Mo=CHMe₂); 1,16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 12H, CHMe₂).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 314,91 (*syn* Mo=CH); 151,81; 149,29; 129,29; 128,70; 127,72; 126,71; 126,31; 123,99; 105,56; 58,10; 31,52; 27,86; 24,70; 23,96; 18,01.

^{95}Mo NMR (19,6 MHz, CD_2Cl_2) δ -247,11 (s).

CHAPITRE IV

Vers la synthèse de nouveaux complexes imido alkylidène à base de bore au molybdène et application à la métathèse d'oléfines linéaires

«Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver.»

Gaston Bachelard

Résumé: Ce chapitre décrit la synthèse de nouveaux complexes imido alkylidène $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OBR}_2\text{)}$ comportant à la fois un ligand boroxo et un ligand pyrrole. Ils ont été préparés par addition d'1,1 éq d'acide arylborinique sur le précurseur bispyrrolure $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)}_2$. Le complexe $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OB(Mes)}_2\text{)}$ **1** a pu être isolé et caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B et ^{95}Mo , DRX et analyse élémentaire. Le complexe **1** s'est révélé actif pour l'homométathèse de l'octène-1 (1-C₈) et de l'octène-2 (2-C₈) à 0,1 % mol à température ambiante. Les complexes mono boroxo pyrrolure $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OB(naphtyl)}_2\text{)}$ (**2**), $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OB(3,5-ditBuPh)}_2\text{)}$ (**3**) et $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OB(p-tBuPh)}_2\text{)}$ (**4**) ont été préparés *in situ* par addition des acides arylboriniques correspondants et testés en métathèse. L'activité de ces nouveaux complexes pour l'homométathèse d'oléfines linéaires a pu être évaluée.

I. Introduction

Les premiers complexes imido alkylidène au molybdène actifs pour la métathèse ont été synthétisés en 1987.¹ L'intensification des recherches² a conduit au développement des complexes monoalkoxy/aryloxy pyrrole³ (MAP) du type Mo(NR)(CHR')(Pyr)(OR''), où Pyr est un ligand dérivé du pyrrole et OR'' un ligand alkoxy ou aryloxy. Des études théoriques⁴ ont montré que les catalyseurs Mo(NR)(CHR')(X)(Y) dissymétrique ($X \neq Y$) portant des ligands aux propriétés électroniques opposées présentaient une réactivité accrue pour la métathèse des oléfines. Les complexes MAP portant des ligands alkoxy stériquement encombrés se sont avérés très actifs pour la métathèse asymétrique (AROM, ARCM,...) et Z-sélective des oléfines,⁵ ainsi que pour l'éthénolyse.⁶

Pour conférer au ligand alkoxy ou aryloxy un effet attracteur, une solution consisterait à incorporer sur l'oxygène un substituant π -accepteur. L'utilisation de ligands boroxy –OBR₂ ou siloxy –OSiR₃, qui comportent respectivement des orbitales 2p et 3d vacantes, pourrait ainsi être envisagée. Dans la mesure où la délocalisation des électrons de l'oxygène vers l'orbitale 2p est probablement plus favorable énergétiquement que vers l'orbitale 3d, l'effet π -accepteur des ligands boroxy devrait être plus important. De plus, le bore étant plus électronégatif que le silicium ($\chi_B = 2,0$; $\chi_{Si} = 1,8$), il provoque un appauvrissement électronique de l'oxygène plus prononcé. Les premiers travaux sur la coordination de ligands

¹ Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1373.

² (a) *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1 and 2. (b) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145. (c) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592. (d) Schrock, R. R.; Czekelius, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55. (e) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211. (f) Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (1), 34. (g) Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389.

³ Quelques exemples: (a) Singh, R.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12654. (b) Marinescu, S. C.; Singh, R.; Hock, A. S.; Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Müller, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 6570. (c) Gerber, L. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Takase, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18142. (d) Marinescu, S. C.; Ng, V. W.; Lichtscheidl, A. G.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Takase, M. K. *Organometallics* **2012**, *31*, 6336. (e) Gerber, L. C.; Schrock, R. R.; Müller, P. *Organometallics* **2013**, *32*, 2373.

⁴ (a) Solans-Monfort, X.; Clot, E.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (40), 14015. (b) Poater, A.; Solans-Monfort, X.; Clot, E.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207.

⁵ (a) Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Sattely, E. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2008**, *456*, 933. (b) Jiang, A. J.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16630. (c) Ibrahim, I.; Yu, M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3844. (d) Flook, M. M.; Jiang, A. J.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7962. (e) Sattely, E. S.; Meek, S. J.; Malcolmson, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943. (f) Meek, S. J.; O'Brien, R. V.; Llaveria, J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2011**, *471*, 461. (g) Yu, M.; Wang, C.; Kyle, A. F.; Jakubec, P.; Dixon, D. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2011**, *479*, 88. (h) Yu, M.; Ibrahim, I.; Hasegawa, M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2788. (i) Townsend, E. M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11334.

⁶ (a) Marinescu, S. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10640. (b) Marinescu, S. C.; Levine, D. S.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11512.

boroxy ont été décrits par Power (cobalt)⁷ et Gibson (molybdène).⁸ Récemment, Cole et ses collègues ont décrit la synthèse de complexes au molybdène du type $\text{Mo}(\text{NR})_2(\text{OB}(\text{Mes})_2)_2$ (R = imido, Mes = 2,4,6-MePh).⁹ L'étude par DRX de ces espèces a révélé des liaisons métal-oxygène et imido respectivement plus longues et plus courtes que celles habituellement observées pour les complexes MAP. Ces résultats suggèrent une influence significative du bore sur l'effet π -donneur de l'oxygène conduisant à une réduction de la densité électronique sur le molybdène. Un tel effet serait susceptible de favoriser l'interaction acide-base de Lewis entre le centre métallique et l'oléfine.^{2c}

La synthèse du tout premier complexe imido alkylidène portant un ligand boroxy¹⁰ est décrite dans ce chapitre. Le complexe a pu être isolé et caractérisé (RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B et ^{95}Mo , DRX). Il s'est révélé actif pour la métathèse d'oléfines linéaires terminales (1- C_8) et internes (2- C_8). D'autres complexes du même type ont été préparés *in situ via* différents acides arylboriniques préalablement synthétisés.¹¹ L'activité des catalyseurs obtenus pour la métathèse *in situ* du 1- C_8 et du 2- C_8 a également pu être évaluée. Les catalyseurs décrits dans ce chapitre ont été préparés et testés en boîte à gants.

II. Isolement du premier complexe Mono boroxy Pyrrolure (MBP)

A. Synthèse et caractérisation du complexe

Le tout premier complexe mono boroxy pyrrolure (MBP) $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OB}(\text{Mes})_2)$ **1** a été isolé sous forme d'une poudre orange avec 64 % de rendement. Sa formation résulte de l'addition d'1,1 éq d'acide bis(mésityl)borinique sur le précurseur bispyrrolure $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2$ dissout dans l'éther diéthylique à - 35 °C (Schéma 1). L'addition de deux équivalents d'acide borinique n'a pas permis d'isoler le complexe bis(boroxy) imido alkylidène correspondant. Le ligand 2,5-diméthylpyrrole restant étant beaucoup plus difficile à protoner, l'acide bis(mésityl)borinique est probablement trop encombré ou pas suffisamment fort pour le déplacer.¹² Le complexe **1** a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{11}B . Le produit étant peu soluble dans le C_6D_6 , les spectres ^{13}C et ^{11}B sont réalisés dans le CD_2Cl_2 . La RMN ^1H a

⁷ Weese, K. J.; Bartlett, R. A.; Murray, B. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2409.

⁸ Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Clegg, W.; Elsegood, M. J. *Polyhedron* **1997**, 16, 2637.

⁹ Cole, S. C.; Coles, M. P.; Hitchcock, P. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4168.

¹⁰ Olivier-Bourbigou H.; Chahen, L.; Berthod, M. **2011**, FR2951727 A1.

¹¹ Voir Chapitre II.

¹² Wang, C.; Haeffner, F.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1939.

montré un shift du proton lié au carbène (H_α) de 13,30 ppm (précurseur bispyrrolure) à 11,56 ppm, correspondant à la formation d'un nouveau carbène confirmée par RMN ^{13}C (signal à 289,22 ppm).^{3,5} La constante de couplage $^1J_{\text{CH}}$ mesurée (121 Hz) est typique d'un complexe de type *syn* (le H_α pointe à l'opposé du ligand imido), lesquels sont connus pour être stabilisés par interaction agostique avec le Mo ($\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma_{\text{Mo-N}}^*$).^{2c,13} Ce complexe subit une dégradation partielle après 2h30 en solution dans le C_6D_6 pour conduire à l'apparition d'un nouveau signal carbénique ($H_\alpha = 11,68$ ppm, $\sim 8\%$). Toutes les tentatives d'isolement de ce nouveau produit ont conduit à une dégradation totale du mélange. L'addition du ligand boré sur le complexe a provoqué un déplacement de 50,4 ppm (acide borinique) à 53,1 ppm (complexe **1**) en RMN ^{11}B . Afin d'analyser l'influence du ligand boroxo sur la densité électronique du molybdène, une étude de **1** par RMN ^{95}Mo (CD_2Cl_2) a été réalisée. Un déplacement chimique de -247,1 ppm (précurseur bispyrrolure) vers 374,5 ppm a été observé. Ce résultat est la conséquence d'une réduction du caractère π -donneur de l'oxygène sous l'influence du bore. Cette réduction provoque une baisse de la densité électronique sur le métal. Un tel comportement a déjà été observé pour des complexes au molybdène portant des ligands phosphorés.¹⁴

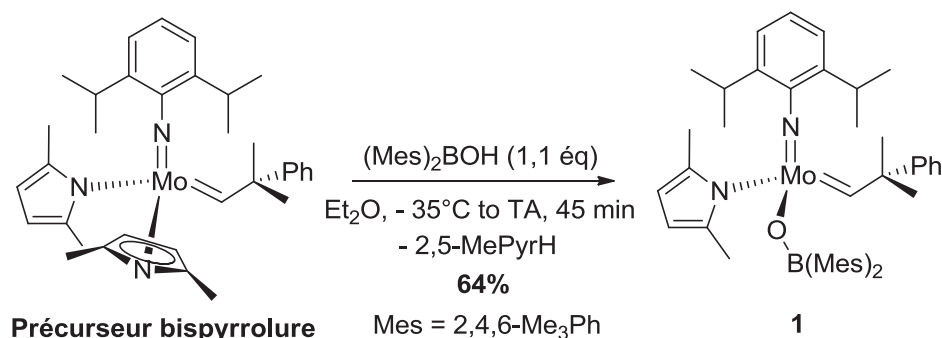


Schéma 1 : Synthèse et isolement du complexe mono boroxo pyrrolure **1**

Une étude DRX de **1** (Figure 1) a révélé une structure pseudo-tétraédrique typique des complexes MAP. La longueur de la liaison Mo–N35 (2,024(2) Å) et l'angle Mo–N22–C23 (176,6(2) Å) sont typiques des complexes MAP. Conformément à la valeur $^1J_{\text{CH}}$ calculée, l'alkylidène observé est bien de configuration *syn* et présente un angle Mo–C42–C43 important (145,1(2)°) comparé à ceux habituellement observés pour les complexes MAP (139.5(9)° – 146.4(3)°).^{3a-d} De la même façon que pour les complexes MAP à ligand alkoxy/aryloxy encombrés,^{3a} le 2,5-diméthylpyrrole est coordonné en η^1 . De plus, si la

¹³ Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.

¹⁴ Gray, G. M.; Kraihanzel, C. S. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2959.

longueur de la liaison B–O ne varie pas de façon notable par rapport à l'acide borinique (1,367 Å),⁹ le complexe **1** présente une liaison Mo–O plus longue (1,956(2) Å) que celles décrites par Cole et ses collègues (1,870(5) – 1,9089(16) Å)⁹ ou pour le complexe MAP correspondant (1,9145(10) Å).^{3a} Ces observations sont en accord avec une possible délocalisation des électrons de l'oxygène vers le bore. La courte distance observée entre le bore et le molybdène (3,033 Å), due à un angle Mo–O2–B3 réduit (131,4(1)°), permet de supposer que le bore pourrait interagir avec la sphère de coordination du molybdène (somme des rayons de Van der Waals Mo/B = 3,80 Å),¹⁵ stimulant ainsi l'activité du complexe pour la métathèse.

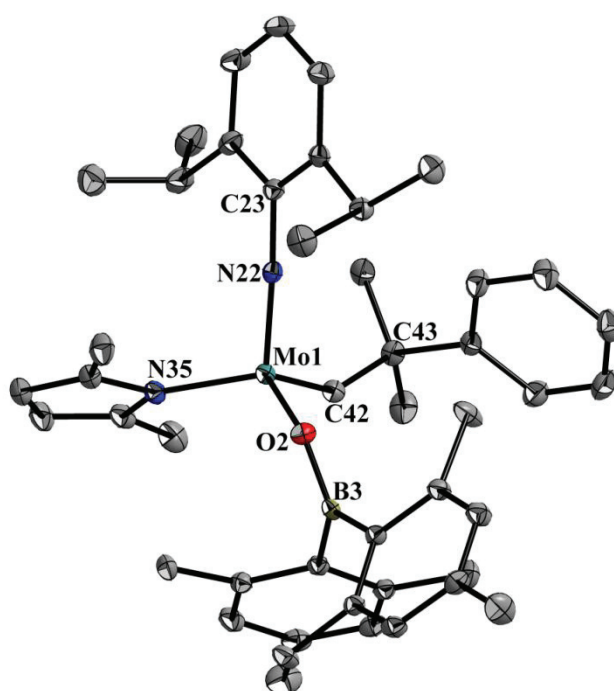


Figure 1. ORTEP du complexe Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OB(Mes)₂) (**1**). Niveau de probabilité des ellipsoïdes thermiques : 30 %. Dans un souci de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas affichés. Longueurs de liaisons notables (Å): Mo–N22 = 1,726(2), Mo–N35 = 2,024(2), Mo–C42 = 1,875(2), Mo–O2 = 1,956(2), O2–B3 = 1,361(3). Angles de liaisons notables (deg): Mo–C42–C43 = 145,1(2), Mo–N22–C23 = 176,6(2), Mo–O2–B3 = 131,4(1), O2–Mo–N35 = 120,64(7), O2–Mo–C42 = 110,07(8), N35–Mo–C42 = 104,37(8), N22–Mo–C42 = 101,64(9), N22–Mo–N35 = 104,87(8), O2–Mo–N22 = 113,28(7).

L'addition de 2,2'-bipyridine ou de 1,10-phénantroline sur le complexe **1** n'a pas permis d'isoler un adduit stable à 18 électrons semblable à ceux récemment décrits par

¹⁵ Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.

Fürstner et Schrock.¹⁶ Aucune conversion du produit de départ n'a pu être observée, probablement pour des raisons d'encombrement stérique.

B. Evaluation de l'activité du complexe pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈

Par la suite, nous avons évalué l'activité du complexe **1** pour l'homométathèse de l'octène-1 (1-C₈) et l'octène-2 (2-C₈) (Tableau 1). Les tests catalytiques ont été effectués sous atmosphère inerte en présence de dodécane (étalon interne). Les tests ont été réalisés dans des Schlenk bouchés par des septa percés afin de favoriser l'évacuation des produits légers comme l'éthylène. Cela permet de limiter la dégradation du catalyseur qui survient par dimérisation des intermédiaires méthylidènes formés durant la réaction.⁵¹ Les produits de métathèse ont été analysés et quantifiés par GC après quench par addition de *n*-butyle vinyle éther, dilution dans l'heptane et filtration sur silice. Compte tenu des réactions possibles (homométathèse et métathèse croisée), la distribution des produits obtenue est assez large. Ils sont regroupés comme suit : le substrat non consommé (C₈ : 1-C₈ ou 2-C₈), les isomères C₈, les produits d'homométathèse primaire (PHP pour *Primary Homometathesis Products*) correspondants au 7-tétradécène (C₁₄) et à l'éthylène pour la métathèse du 1-C₈, ainsi qu'au 6-dodécène (C₁₂) et au 2-butène pour la métathèse du 2-C₈, et enfin les produits de métathèse secondaire (SMP pour *Secondary Metathesis Products*) tels que le tridécène (C₁₃), le propylène (C₃), le nonène (C₉) et l'heptène (C₇) formés par métathèse croisée du 1-C₈ et du 2-C₈ et le pentène (C₅), le undécène (C₁₁), le nonène (C₉) et l'héptène (C₇) générés par métathèse croisée entre le 2-C₈ et le 3-C₈ (Schéma 2). Le 1-C₈ et le 2-C₈ de départ ont été analysés par GC avant utilisation. Ils contiennent environ 2,0 % de 2-C₈ et 0,5 % de 1-C₈, respectivement, ce qui peut conduire à la formation de SMP. La sélectivité en PHP caractérise l'aptitude du catalyseur à réaliser l'homométathèse d'un substrat donné plutôt que les réactions de métathèse secondaire décrites précédemment. Le rapport Z/E a pu être calculé par analyse GC pour le C₁₄, mais, en raison de leurs indices de rétentions (RI) trop proches,^{17,18} les pics des isomères Z/E du C₁₂ n'ont pas pu être séparés. Des prélèvements à intervalle fixe ont

¹⁶ (a) Heppekausen, J. ; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829. (b) Lichtscheidl, A. G.; Ng, V. W. L.; Müller, P.; Takase, M. K.; Schrock, R. R. *Organometallics* **2012**, *31*, 4558.

¹⁷ (a) Kovats, E. *Helv. Chim. Acta.* **1958**, *41*, 1915. (b) Van Den Dool, H.; Kratz, P. D. *J. Chromatogr.* **1963**, *11*, 463.

¹⁸ Les valeurs des indices de rétention de Kovats des isomères Z/E du 6-dodécène sont disponibles dans la base de données GC du NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

permis d'effectuer un suivi cinétique de la conversion et de la sélectivité tout au long de la réaction.

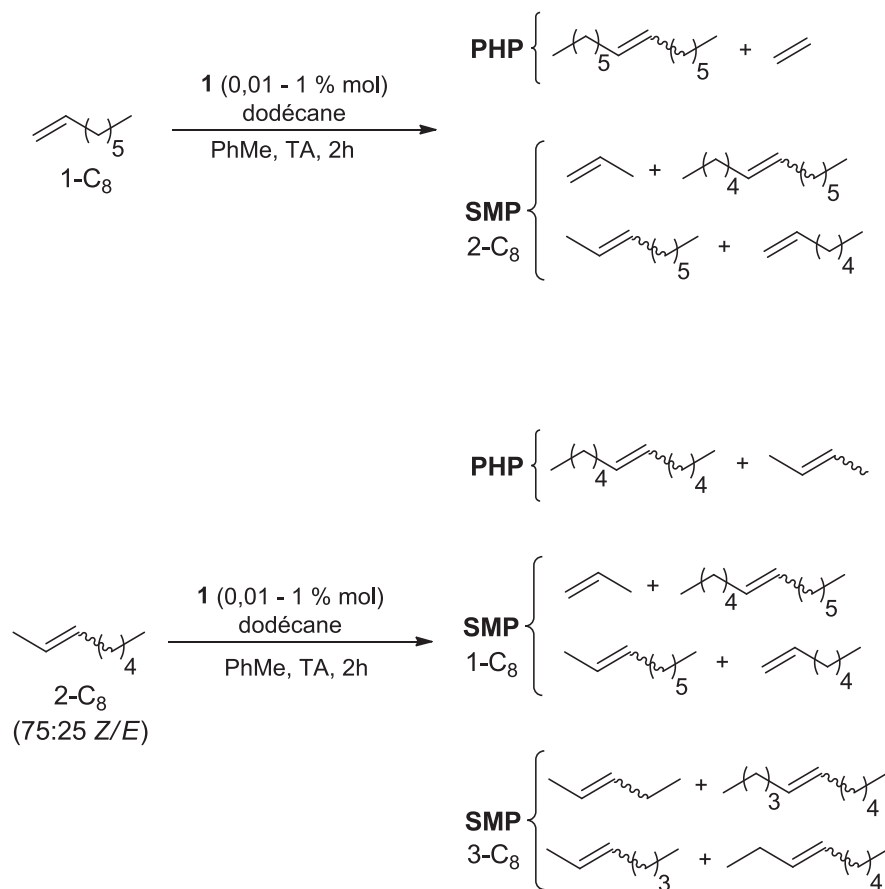


Schéma 2 : Réactions de métathèse observées, produits primaires et secondaires

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la détermination de la quantité optimale de catalyseur à utiliser. Si 0,01 % mol de catalyseur n'ont conduit qu'à une très faible conversion du 1-C₈, utiliser 0,05 % mol de **1** a permis de convertir 68 % du 1-C₈ (Tableau 1, entrées 1-2). L'augmentation de la concentration en catalyseur jusqu'à 0,5 % mol a conduit à une augmentation régulière de la conversion jusqu'à 79 %, ainsi qu'à la formation de SMP C₉₋₁₃ (< 0,5 %) (Tableau 1, entrées 3-4). Cependant, l'utilisation de 1 % mol de **1** n'a pas permis d'observer une augmentation de la conversion du 1-C₈ (79 %), ce qui laisse supposer que la décomposition bimoléculaire^{2e} du catalyseur est favorisée à haute concentration (Tableau 1, entrée 5). Les meilleurs résultats en termes de sélectivité (97,8 %) ont été obtenus avec 0,1 % mol de catalyseur (Tableau 1, entrée 3). De plus, réaliser la réaction avec 0,1 % mol de **1** dans le 1-C₈ pur a donné des résultats similaires (73 % de conversion, 98,2 % de sélectivité et 83 % de (*E*)-C₁₄) (Tableau 1, entrée 6). Des tests catalytiques ont été réalisés à moyenne (40 °C) et haute température (70 °C) avec 0,1 % mol

de complexe. Toutes les expériences réalisées à plus de 70 °C ont conduit à la décomposition du catalyseur. Travailler à 40 °C a permis de convertir 82 % du 1-C₈ avec 97,6 % de sélectivité (Tableau 1, entrée 7). Augmenter la température jusqu'à 70 °C n'a pas permis d'améliorer le taux de conversion du 1-C₈ (84 %) ou la sélectivité (97,4 %) (Tableau 1, entrée 8).

Pour une concentration en catalyseur supérieure à 0,1 %, un ratio Z/E 15/85 pour le C₁₄ est observé en moyenne. Des prélèvements effectués à des temps précis ont permis d'observer une diminution du ratio Z/E au cours du temps. A t = 5 min (pour 0,1 % mol), le ratio Z/E vaut 53/47 pour 41 % de conversion, et il évolue jusqu'à 16/84 pour 76 % de conversion à t = 2h (Tableau 1, entrée 3). En général, l'évolution du ratio Z/E dépend de l'équilibre homométathèse/éthénolyse. Cependant, l'éthylène formé durant la métathèse du 1-C₈ n'est pas soluble dans le milieu et l'utilisation de septa percés permet son évacuation. Ces résultats sont cohérents dans la mesure où le produit *E* est thermodynamiquement plus stable que l'isomère *Z*. Quel que soit la concentration du catalyseur, le taux de conversion atteint sa valeur maximale après 1h de réaction (*i.e.* avec 0,1 % mol, Figure 2). Compte tenu du fait que la sélectivité et le ratio Z/E en C₁₄ ne varient plus après 1h, cela laisse supposer que le catalyseur a subi une désactivation. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'ajouter du 1-C₈ après 2h n'induit aucune formation de C₁₄.

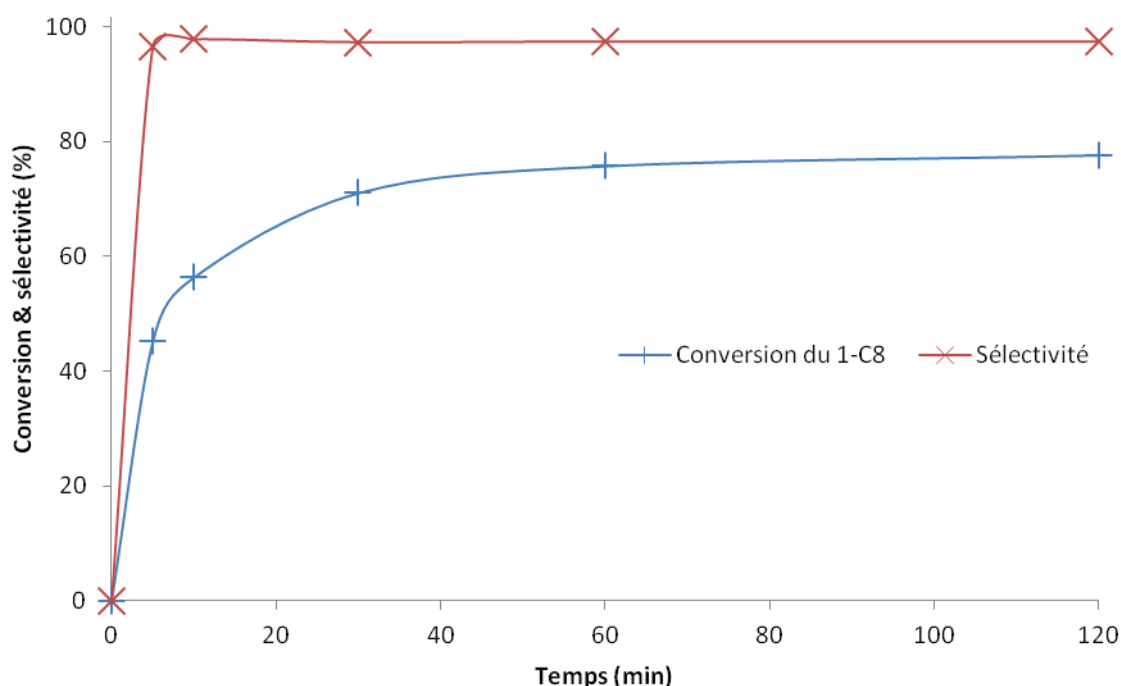


Figure 2. Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)

Si aucune activité pour la métathèse du 2-C₈ n'a pu être observée en présence de 0,01 % de **1**, L'utilisation de 0,05 % de catalyseur a permis de convertir 40 % de 2-C₈ (Tableau 1, entrées 9-10). L'augmentation de la concentration en catalyseur jusqu'à 0,5 % mol de **1** a permis d'obtenir jusqu'à 56 % de conversion avec une sélectivité maximale de 98,9 % (Tableau 1, entrées 10-12). L'emploi de 1 % mol de catalyseur a permis d'atteindre 59 % de conversion, mais avec une légère isomérisation du 2-C₈ en 3-C₈ (< 0,5 %) (Tableau 1, entrée 13). Le spectre GC associé montre que le 3-C₈ ne réalise pas de métathèse croisée avec le 2-C₈, probablement en raison de sa trop faible concentration dans le milieu. Les meilleurs résultats en termes de conversion (56 %) et de sélectivité (98,9 %) ont été observés avec 0,1 % mol de **1** (Tableau 1, entrée 11). Travailler à 40 °C avec 0,1 % mol de complexe a permis de convertir 65 % du 2-C₈ avec 99,0 % de sélectivité (Tableau 1, entrée 14). De la même manière, travailler à 70 °C a permis d'optimiser la conversion du 2-C₈ jusqu'à 68 % avec 99,1 % de sélectivité (Tableau 1, entrée 15).

Tableau 1 : Evaluation de l'activité du complexe **1** pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈^a

Entrée	% mol	T (°C)	Conv. (%)	C ₈ ^b	Isomères C ₈ ^{b,c}	PHP ^b	SMP ^b	Sélectivité PHP ^d (%E) ^e
1-C₈								
1	0,01	25	4	94,6	1,6	3,8	-	70,4 (58)
2	0,05	25	68	30,1	1,9	67,9	< 0,1	97,1 (72)
3	0,1	25	76	23,2	1,2	75,1	< 0,5	97,8 (84)
4	0,5	25	79	19,9	1,3	78,3	< 0,5	97,7 (85)
5	1	25	79	18,7	2,3	78,5	< 0,5	96,5 (87)
6 ^f	0,1	25	73	26,5	0,8	72,2	< 0,5	98,2 (83)
7	0,1	40	82	16,1	1,5	81,9	< 0,5	97,6 (82)
8	0,1	70	84	14,7	1,7	83,1	< 0,5	97,4 (80)
2-C₈								
9	0,01	25	< 1	-	-	-	-	-
10	0,05	25	40	59,8	< 0,1	39,6	< 0,5	98,5
11	0,1	25	56	43,9	< 0,1	55,5	< 0,5	98,9
12	0,5	25	55	44,4	< 0,1	55,0	< 0,5	98,9
13	1	25	59	42,7	< 0,5	58,2	< 0,5	98,3
14	0,1	40	65	35,2	< 0,1	64,2	< 0,5	99,0
15	0,1	70	68	31,8	< 0,1	67,6	< 0,5	99,1

^a Conditions expérimentales: dodécane (étalon interne), 0,5 mL de toluène sec, 1 atm, 2h, n(oléfine) = 13 mmol.^b Valeurs en % mol déterminées par analyse GC et calculs (voir Partie Expérimentale). ^c Pour le 1-C₈ : pourcentage de 2-C₈; pour le 2-C₈ : pourcentage de 3-C₈ après 2h. ^d Sélectivité pour les produits d'homométathèse primaire. ^e Isomères Z/E non distinguables pour cause de recouvrement des pics en GC. ^f Essai réalisé dans le 1-C₈ pur.

Si les isomères Z/E du C₁₂ ne sont pas distinguables, l'évolution du ratio Z/E du 2-C₈ au cours du temps (75/25 à t = 0) est intéressante. Quelque soit la concentration en catalyseur, l'isomère E devient majoritaire au cours du temps. A t = 5 min (pour 0,1 % mol), le ratio Z/E est de 68/32 pour 18 % de conversion, alors qu'à t = 2h il est de 20/80 pour 56 % de conversion (Tableau 1, entrée 11). Ces résultats suggèrent que le (Z)-2-C₈ serait plus réactif que le (E)-2-C₈ vis-à-vis de la métathèse, probablement pour des raisons d'encombrement stérique. Cette différence de réactivité provoque une inversion du ratio Z/E en faveur du produit E. Travailler à différentes concentrations (0,01 – 1 % mol.) a permis d'observer jusqu'à 82 % de (E)-2-C₈ après 2h de réaction. Une telle évolution du ratio Z/E a déjà été observée pour des oléfines linéaires. L'isolement de l'isomère E d'un mélange Z/E d'oléfines linéaires par éthénolyse Z-sélective a récemment été décrit dans la littérature.^{6b} Comme pour le 1-C₈, le taux de conversion maximal du 2-C₈ est atteint après une 1h de réaction, la réaction n'évoluant plus après 2h (*i.e.* pour 0,1 % mol, Figure 3). De plus, aucune évolution du ratio

Z/E du 2-C₈ n'est observée au-delà de 2h de réaction, ce qui laisse supposer une désactivation du catalyseur. Au cours de notre étude, nous avons exploré la réactivité de **1** vis-à-vis des oléfines di-substituées terminales (2-méthyl-1-butène) et tri-substituées (2-méthyl-2-pentène). L'utilisation de 0,1 % mol de catalyseur à 25 °C dans des conditions identiques n'a cependant pas permis de conduire aux produits de métathèse correspondants.

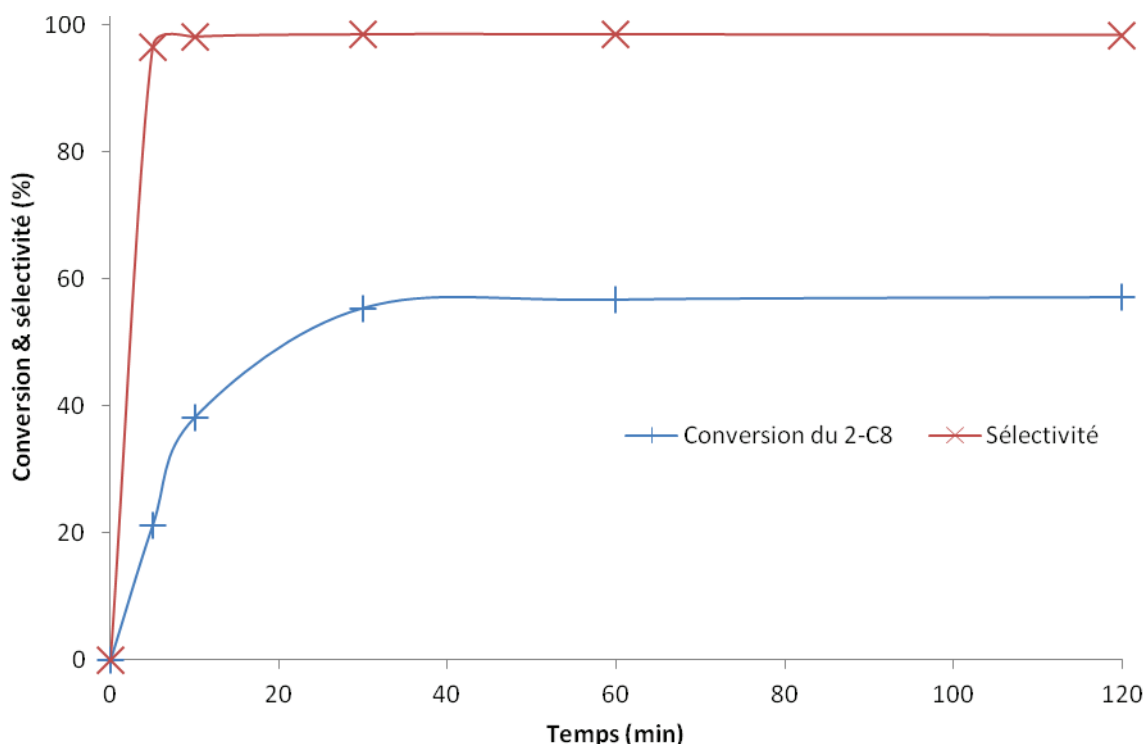


Figure 3. Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)

III. Généralisation du concept à d'autres acides boriniques

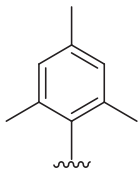
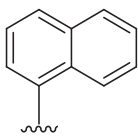
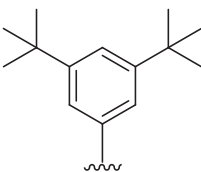
A. Synthèse et caractérisation des complexes

Les nouveaux complexes MBP ont été synthétisés in situ à partir de différents acides arylboriniques préalablement préparés.¹⁹ Le précurseur bispyrrolure Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ a été dissout dans le C₆D₆ et la solution refroidie à -35 °C. Les acides arylboriniques ont ensuite été additionnés pour conduire aux complexes MBP **1-4** correspondants avec des conversions comprises entre 50 % et 100 %. La consommation

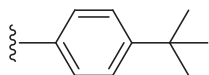
¹⁹ Voir Chapitre II.

du précurseur bispyrrolure ($H_\alpha = 13,30$ ppm) et l'apparition d'un nouveau signal typique d'un carbène ont été suivis par RMN ^1H (Tableau 2). Pour tous les complexes synthétisés, l'analyse des spectres RMN ^1H a révélé que la réaction n'évoluait plus après 24h. Sans surprise, la réaction de l'acide bis(mésityl)borinique avec le précurseur a conduit au complexe **1**, précédemment décrit ($H_\alpha = 11,56$ ppm), avec une conversion totale (Tableau 2, entrée 1). Des traces du précurseur bispyrrolure ont été détectées (singulet à 13,30 ppm en RMN ^1H) lors de la synthèse de **2** par addition de l'acide bis(naphtyl)borinique, même après prolongation de la réaction ou chauffage de la solution à 50 °C (Tableau 2, entrée 2). La réaction du bispyrrolure avec les acides bis(3,5-di*t*BuPh)borinique et bis(*p-t*BuPh)borinique a conduit aux complexes **3** ($H_\alpha = 12,41$ ppm) et **4** ($H_\alpha = 12,29$ ppm) attendus avec 60 % et 50 % de conversion, respectivement (Tableau 2, entrée 3-4). L'analyse *in situ* par RMN ^1H a permis d'observer l'apparition de signaux à 11,71 ppm, 12,41 ppm et 12,29 ppm pour les complexes **2**, **3** et **4**, respectivement. Ces déplacements chimiques correspondent bien à la formation de nouveaux carbènes. Les espèces **2-4** et le précurseur bispyrrolure ayant des propriétés physico-chimiques similaires, toutes les tentatives d'isolement de ces nouveaux complexes ont conduit à la dégradation du mélange.

Tableau 2 : Synthèse *in situ* des complexes mono boroxy pyrrolure (MBP) *via* l'addition d'acides arylboriniques^a

Entrée	R (R ₂ BOH)	Complexe MBP	Avancement (%) ^b	δH_α (ppm)
1		1	100	11.56
2		2	95	11.71
3		3	60	12.41

4



4

50

12.29

^a Conditions expérimentales: 0,1 % mol de précurseur bispyrrolure dans le C₆D₆ (42 mM), 1,1 éq. d'acide arylborinique additionnés à -35 °C, agitation à 25 °C pendant 24 h. ^b Avancement de la réaction est déterminé par ¹H RMN.

B. Evaluation *in situ* de l'activité des complexes pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈

L'activité des MBP **1-4** synthétisés *in situ* pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈ a été évaluée sans isolement préalable des complexes (Tableau 3). Sachant que (i) aucune activité n'a été observée pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈ avec le complexe bispyrrolure (Tableau 3, entrées 5 et 10) et (ii) que le 2,5-diméthylpyrrole libre, généré lors de la synthèse des complexes, n'a pas d'influence sur l'activité en métathèse, cette approche est adaptée pour l'étude de l'activité des espèces **1-4** pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈. Les concentrations des catalyseurs **1-4** générés *in situ* ont été estimées par analyse des spectres RMN ¹H correspondants. Qu'il soit généré *in situ* ou isolé, le complexe **1** présente une réactivité quasi-identique en termes de conversion (77 % si généré *in situ*, 76 % si isolé) et de sélectivité (97,5 % si généré *in situ*, 97,8 % si isolé) (Tableau 3, entrée 1 et Tableau 1, entrée 3). Des taux de conversion du 1-C₈ modérés (entre 13 % et 52 %) sont observés pour les complexes **2-4** avec une sélectivité maximale de 95,9 % (Tableau 3, entrées 2-4). De plus, une augmentation du ratio *Z/E* en C₁₄ est observée à faible taux de conversion. Le ratio *Z/E* C₁₄ le plus élevé (42/58) avec maximisation de la conversion (26 %) a été observé avec le complexe **3** (Tableau 3, entrée 3). Mis à part pour **1**, aucune évolution des ratios *Z/E* n'est observée au cours du temps. Ces résultats permettent de supposer que les groupements *tertio*-butyle sont suffisamment encombrés pour stimuler la formation de (*Z*)-C₁₄.^{5b-d, g-i}

De même que pour le 1-C₈, le complexe **1** généré *in situ* a permis d'obtenir des résultats identiques en termes de conversion du 2-C₈ (56 %) et de sélectivité (98,9 %) à ceux observés avec le complexe **1** isolé (56 % de conversion, 98,9 % de sélectivité) (Tableau 3, entrée 6 et Tableau 1, entrée 11). En dépit de leurs structures différentes, les complexes **2-4** présentent une réactivité similaire vis-à-vis de la métathèse du 2-C₈. Des taux de conversion très proches (entre 45 % et 57 %) ont été observés avec une sélectivité d'environ 98,8 % pour les complexes **2-4** (Tableau 3, entrée 7-9). Les analyses GC montrent que le ratio *Z/E* du 2-C₈ (75/25 à *t* = 0) s'inverse en faveur de la formation de l'isomère *E* au cours du temps pour les

complexes **1-4**. Ces résultats, en accord avec ceux déjà décrits en partie II.B, laissent supposer que les complexes MBP sont plus actifs pour la métathèse du (*Z*)-2-C₈ que du (*E*)-2-C₈. De plus, les complexes **2-4** se sont montrés plus actifs pour la métathèse du 2-C₈ que du 1-C₈ en termes de conversion et de sélectivité. L'introduction de ligands boroxo semble induire un effet particulier sur les complexes alkylidène au molybdène. Une étude plus approfondie serait nécessaire afin de mieux appréhender le phénomène.

Tableau 3 : Evaluation *in situ* de l'activité des complexes **1-4** pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈^a

Entrée	Complexe	% mol ^b	Conv. (%)	C ₈ ^c	Isomères C ₈ ^{c,d}	PHP ^c	SMP ^c	Sélectivité PHP ^e (%E) ^f
1-C₈								
1	1	0,1	77	21,5	1,5	76,5	< 0,5	97,5 (84)
2	2	0,095	52	46,0	2,1	51,8	< 0,1	95,9 (63)
3	3	0,06	26	71,8	1,8	26,3	< 0,1	93,2 (58)
4	4	0,05	13	85,6	1,8	12,5	< 0,1	86,8 (57)
5	Ref.^g	0,1	< 0,5	-	-	-	-	-
2-C₈								
6	1	0,1	56	43,9	< 0,1	55,5	< 0,5	98,9
7	2	0,095	57	43,4	< 0,1	56,0	< 0,5	98,9
8	3	0,06	45	55,2	< 0,1	44,2	< 0,5	98,7
9	4	0,05	51	49,1	< 0,1	50,3	< 0,5	98,8
10	Ref.^g	0,1	< 0,5	-	-	-	-	-

^a Voir Tableau 1. ^b Concentration en espèce active estimée par RMN ¹H, 25 °C. ^c Valeurs en % mol déterminées par analyse GC et calculs (voir Partie Expérimentale). ^d Pour le 1-C₈ : pourcentage de 2-C₈; pour le 2-C₈ : pourcentage de 3-C₈ après 2h. ^e Sélectivité pour les produits d'homométathèse primaire. ^f Isomères Z/E non distinguables pour cause de recouvrement des pics en GC. ^g Référence : complexe bispyrrolure Mo(N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃))(CHCMe₂Ph)(NC₄H₂Me₂)₂.

IV. Conclusion

La synthèse des premiers complexes de type mono boroxy pyrrolure (MBP) a été présentée dans ce chapitre. A notre connaissance, aucun autre exemple de complexe imido alkylidène au molybdène contenant du bore n'a été décrit jusqu'à présent. Le complexe **1** a été caractérisé par RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B et ^{95}Mo) et analyse élémentaire. La DRX de **1** a permis d'observer une liaison Mo–O assez longue, celle-ci résultant probablement de la délocalisation du doublet libre de l'oxygène vers l'atome de bore. De plus, le complexe s'est révélé actif à basse concentration (de l'ordre de 0,1 % mol) pour l'homométathèse d'oléfines linéaires (1-C₈ et 2-C₈). D'autres complexes MBP contenant différents ligands boroxy ont pu être générés *in situ* et testés pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈. Les résultats obtenus montrent un potentiel prometteur pour les réactions d'homométathèse des oléfines linéaires.

V. Partie Expérimentale

Toutes les manipulations décrites dans ce chapitre ont été effectuées sous atmosphère inerte contrôlée en boîte à gants MBraun Unilab pourvue d'un système de purification de gaz, d'un filtre à solvants LMF (charbon actif) et d'un congélateur (-35 °C). Toute la verrerie employée est stockée à 80 °C à l'étuve puis chauffée sous vide à 250 °C avant utilisation, tubes RMN compris. Les solvants anhydres de qualité HPLC (Et₂O, toluène, pentane) ont été purifiés et séchés au moyen d'un Système de Purification des Solvants MBraun (SPS-M-Braun) et stockés sur tamis 4Å après dosage Karl-Fischer douze heures avant utilisation. L'heptane a été distillé sur sodium et conservé sous argon avant utilisation. L'octène-1 (1-C₈) et l'octène-2 (2-C₈) ont été distillés, filtrés sur alumine basique, dégazés trois fois et stockés sur tamis 4Å après dosage Karl-Fischer douze heures avant utilisation. L'analyse par GC du 1-C₈ et du 2-C₈ a révélé qu'ils contenaient respectivement 2,0 % de 2-C₈ et 0,5 % de 1-C₈. Le C₆D₆ fut dégazé trois fois et stocké sur tamis 4Å douze heures avant utilisation. En plus de cette procédure, le CD₂Cl₂ a été filtré sur alumine basique. Le précurseur Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂²⁰ et les acides diarylboriniques²¹ ont été synthétisés selon les procédures précédemment décrites. L'acide bis(mésityl)borinique a été acheté chez Sigma-Aldrich et utilisé tel quel.

Les spectres RMN ¹H/¹³C/¹¹B/⁹⁵Mo ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker AV 300 (¹H : 300 MHz; ¹³C{¹H} : 75 MHz; ¹¹B : 96 MHz). Les déplacements chimiques (s = singlet, d = doublet, J = constante de couplage en Hertz) sont indiqués en ppm (parties par million) par rapport au tétraméthylsilane (¹H/¹³C), et au BF₃.Et₂O (¹¹B, référence externe) et calibrés par rapport aux pics résiduels ¹H/¹³C des solvants deutérés utilisés (¹H (δ): dichlorométhane 5.32, benzène 7.15; ¹³C (δ): dichlorométhane 53.84, benzène 128.62). Les spectres RMN ⁹⁵Mo ont été enregistrés avec les paramètres précédemment décrits.²²

Les analyses GC ont été réalisées avec des chromatographes Agilent 6850 series II et Varian CP-3800 équipés de systèmes d'injection automatiques sur colonnes de type PONA (50 m, 0,2 mm de diamètre, 0,5 μm d'épaisseur).

Un cristal de qualité DRX a été sélectionné et monté sur un diffractomètre Gemini à géométrie kappa (Agilent Technologies UK Ltd) comportant un détecteur Atlas CCD à source de radiations au molybdène (λ = 0,71073 Å). Les intensités des raies de diffraction ont été

²⁰ Voir Chapitre III, partie II.

²¹ Voir Chapitre II.

²² Voir Chapitre III, partie expérimentale

collectées à 150 K au moyen du logiciel CrysAlisPro.²³ Les indices de réflexion, les paramètres de mailles, les paramètres d'affinements, la correction de polarisation Lorentzienne et l'intégration des signaux ont été déterminés à l'aide de ce même logiciel. Une correction analytique d'absorption a été appliquée par modélisation des faces du cristal.²⁴ La structure a été résolue à l'aide du logiciel SIR97²⁵ par méthode directe et affinée par la méthode des moindres carrés sur F^2 par le logiciel CRYSTALS.²⁶ Les atomes autres que l'hydrogène ont subi un affinement anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été repositionnés par géométrie et initialement affinés avec des contraintes d'angles et de longueurs de liaisons réduites pour régulariser leurs géométries (C---H in the range 0.93--0.98 Å) et leurs $U_{\text{iso}}(\text{H})$ ($1,2-1,5 \times U_{\text{eq}}$ de l'atome d'origine), puis leurs positions ont été affinées sous contraintes fortes.

Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OB(Mes)₂) 1 : 200 mg (0,34 mmol) de Mo(NDIPP(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ sont dissouts dans l'Et₂O (5 mL) et refroidit à -35 °C pendant 15 minutes en boîte à gants. Le (Mes)₂BOH (100 mg, 0,37 mmol, 1,1 éq) est ensuite additionné en une fois. Le mélange orange est ensuite agité pendant 45 minutes (suivi de la conversion par RMN ¹H). Après évaporation du solvant, le produit brut est extrait au pentane pour éliminer les traces de (Mes)₂BOH. L'huile obtenue après évaporation du solvant est ensuite soumise à plusieurs cycles de reprise dans le pentane/évaporation rapide (élimination du 2,5-diméthylpyrrole libre) jusqu'à obtention de 166 mg d'une poudre orange (64 %). Des cristaux analysables par DRX ont été obtenus à partir d'une solution de pentane saturée à -35 °C.

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆) δ 11,56 (s, 1H, *syn* Mo=CH, $J_{\text{CH}} = 121$ Hz); 7,24 – 7,18 (m, 3H, Ar); 7,13 – 7,06 (m, 2H, Ar); 6,99 – 6,98 (m, 3H, Ar); 6,75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 4H, mésityl Ar); 6,00 (s, 2H, NC₄H₂Me₂); 3,71 (s, 2H, CHMe₂); 2,25 (s, 12H, mésityl *o*-CH₃); 2,16 (s, 6H, mésityl *p*-CH₃); 2,13 (s large, 6H, NC₄H₂Me₂); 1,56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, 6H, Mo=CHMe₂); 1,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, CHMe₂); 1,11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 6H, CHMe₂).

RMN ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 289,22 (*syn* Mo=CH); 153,53, 148,21, 141,36, 138,75, 128,77, 128,56, 126,44, 126,34, 123,46, 108,97, 106,07, 55,38, 32,07, 29,77, 28,90, 23,82,

²³ CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).

²⁴ Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta. Cryst.* **1995**, *A51*, 887-897.

²⁵ Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Grazia, A.; Moliterni, G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. App. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.

²⁶ Betteridge, P.W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1487.

23,73, 22,58, 21,28, 16,78, 13,02. Pour des raisons de solubilités, certains carbones quaternaires sont manquants.

RMN ^{11}B (96 MHz, CD_2Cl_2) δ 53,12 (s).

RMN ^{95}Mo (19,6 MHz, CD_2Cl_2) δ 374,50 (s).

Analyse élémentaire : Calculé : 72,43 % C, 7,80 % H, 3,67 % N. Trouvé : 72,34 % C, 7,68 % H, 3,68% N.

Mode opératoire général de synthèse *in situ* des complexes MBP

Le $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2$ (25 mg, 0,042 mmol) est dissout dans 1 mL de C_6D_6 en boîte à gants puis refroidi à $-35\text{ }^\circ\text{C}$. L'acide diarylborinique (1,1 éq) est ensuite additionné en une fois et le mélange agité à TA pendant 24h. La conversion du précurseur est suivie par RMN ^1H . Pour cause de complexité des spectres RMN, seul le signal du carbène des produits générés *in situ* est indiqué.

Synthèse *in situ* du $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OB}(\text{Mes})_2)$ 1

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ 13,30 (s, 1H, bispyrrolure); 11,55 (s, 1H, 1). Ratio précurseur/1: 0/100

Synthèse *in situ* du $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OB}(\text{naphthyl})_2)$ 2

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ 13,30 (s, 1H, bispyrrolure); 11,71 (s, 1H, 2). Ratio précurseur/2: 5/95

Synthèse *in situ* du $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OB}(3,5\text{-ditBuPh})_2)$ 3 **RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6)** δ 13,30 (s, 1H, bispyrrolure); 12,41 (s, 1H, 3). Ratio précurseur/3: 40/60

Synthèse *in situ* du $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OB}(4\text{-tBuPh})_2)$ 4

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ 13,30 (s, 1H, bispyrrolure); 12,29 (s, 1H, 4). Ratio bispyrrolure/4: 50/50

Mode opératoire général de test du complexe 1 isolé en métathèse (1- C_8 et 2- C_8) : Le complexe 1 (0,1 – 1 %) est dissout dans 0,5 mL de toluène sec dans un Schlenk en boîte à

gants. Une quantité connue de dodécane est ensuite ajoutée, suivie de l'oléfine (1460 mg, 13 mmol). Le Schlenk est ensuite bouché par un septum percé et le mélange est agité à une température donnée (25 – 70 °C). Un échantillon est prélevé après 5, 10, 30, 60 et 120 min de réaction, puis quenché avec du *n*-butyle vinyle ether, dilué dans l'heptane et filtré sur silice. Les produits de métathèse sont quantifiés par analyse GC.

Mode opératoire général de test *in situ* des complexes 1, 2, 3 et 4 en métathèse (1-C₈ et 2-C₈, 0,1 % mol) : le précurseur bispyrrolure (62 mg, 0,104 mmol) est dissout dans 0,8 mL de C₆D₆ dans un Schlenk en boîte à gants puis refroidit à -35 °C. L'acide diarylborinique (1,1 éq) est ensuite additionné en une fois et le mélange agité à TA. Après 24h d'agitation, 0,5 mL du mélange sont prélevés et analysés par RMN ¹H afin de déterminer le taux de conversion. 0,1 mL du reste du mélange sont ensuite prélevés et 0,4 mL de toluène sont additionnés dans un Schlenk. Une quantité connue de dodécane est ensuite ajoutée, suivie de l'oléfine (1460 mg, 13 mmol). Le Schlenk est ensuite bouché par un septum percé et le mélange est agité à température ambiante. Un échantillon est prélevé après 5, 10, 30, 60 et 120 min de réaction, puis quenché avec du *n*-butyle vinyle ether, dilué dans l'heptane et filtré sur silice. Les produits de métathèse sont quantifiés par analyse GC.

Détails des formules de calcul utilisées dans les tableaux 1 et 3

- Métathèse de l'octène-1

$$\text{Conversion de l'octène - 1 (\%)} = \frac{m_{1C_8\text{initial}} - m_{1C_8\text{final}}}{m_{1C_8\text{initial}}} \times 100$$

$$\text{Produits d'homométathèse primaire / PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

$$\text{Produits de métathèse secondaire / SMP (\%)} = \frac{2 \sum n_{C_{9-13}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8\text{isomères}} + n_{1C_8\text{consommé}}} \times 100$$

$$\text{Isomères } C_8 (\%) = \frac{m_{C_8\text{isomères}}}{m_{1C_8\text{initial}}} \times 100$$

- Métathèse de l'octène-2

$$\text{Conversion de l'octène - 2 (\%)} = \frac{m_{2C_8\text{initial}} - m_{2C_8\text{final}}}{m_{2C_8\text{initial}}} \times 100$$

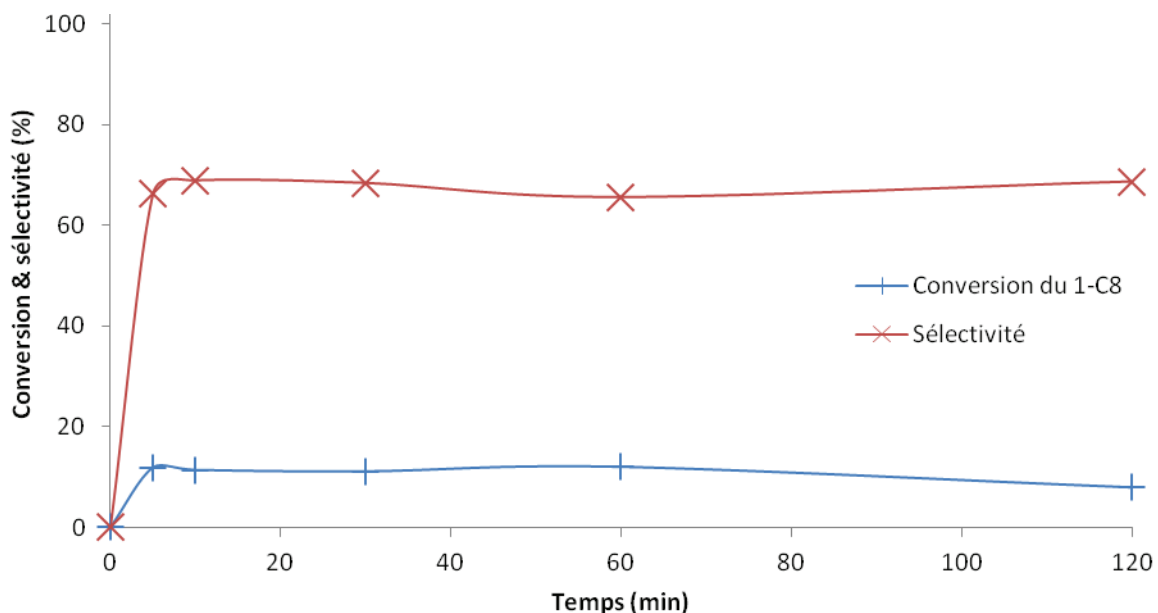
$$\text{Produits d'homométathèse primaire / PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{12}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

$$\text{Produits de métathèse secondaire / SMP (\%)} = \frac{2 \sum n_{C_{9-14}} - 2n_{C_{12}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

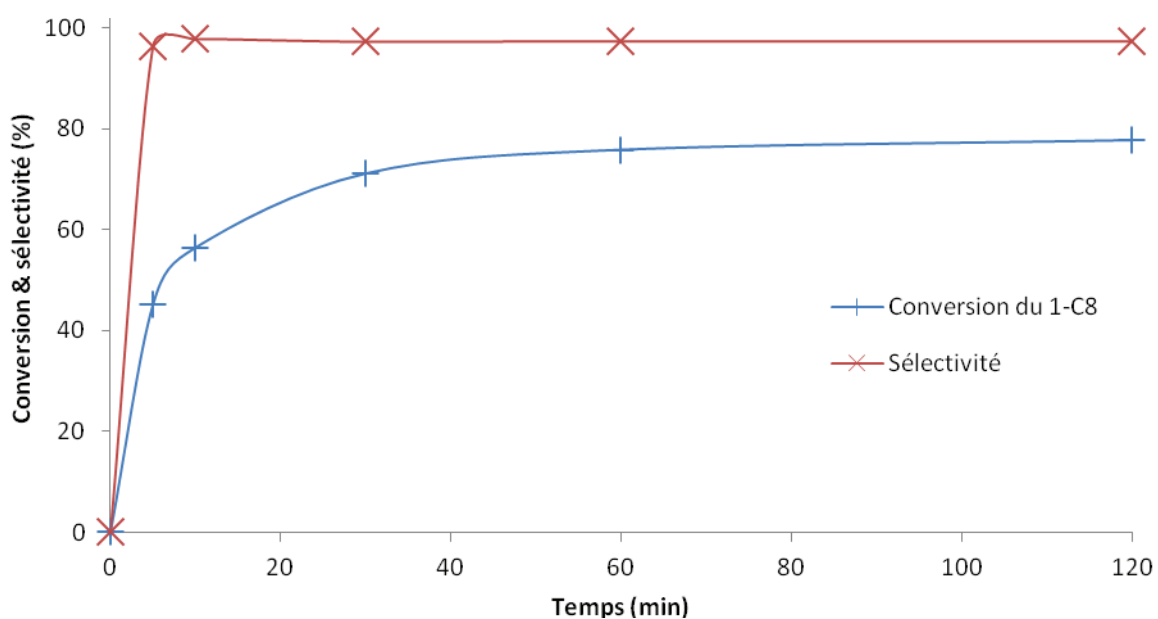
$$\text{Sélectivité PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8\text{isomères}} + n_{2C_8\text{consommé}}} \times 100$$

$$\text{Isomères } C_8 (\%) = \frac{m_{C_8\text{isomères}}}{m_{2C_8\text{initial}}} \times 100$$

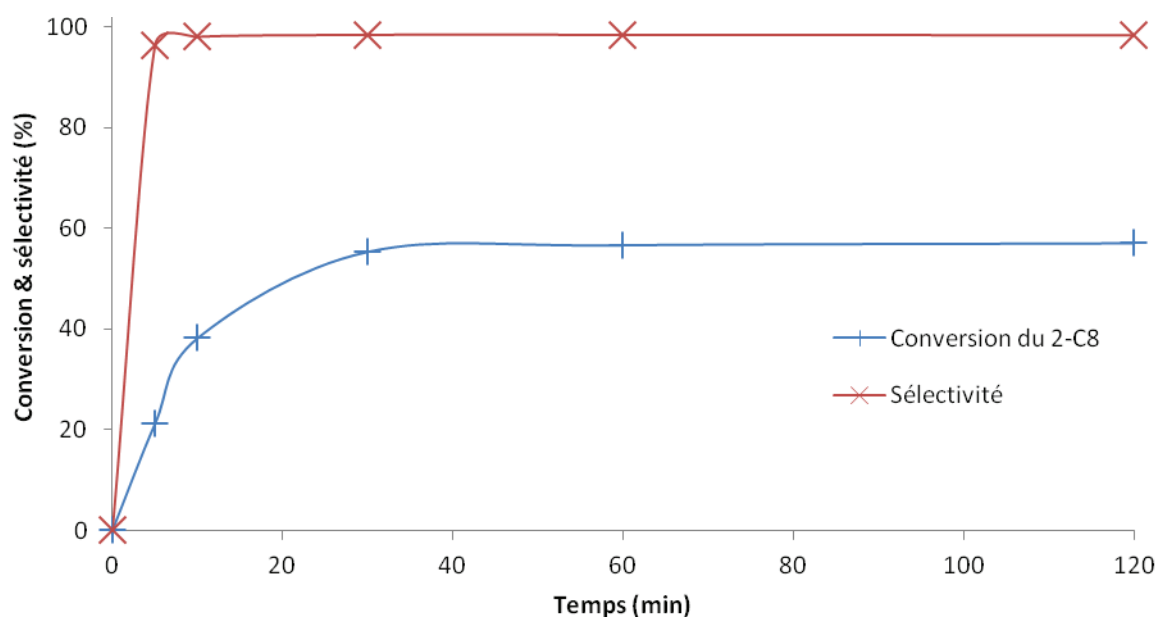
Profil d'évolution de la conversion et de la sélectivité pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈ par les complexes 1, 2, 3 et 4



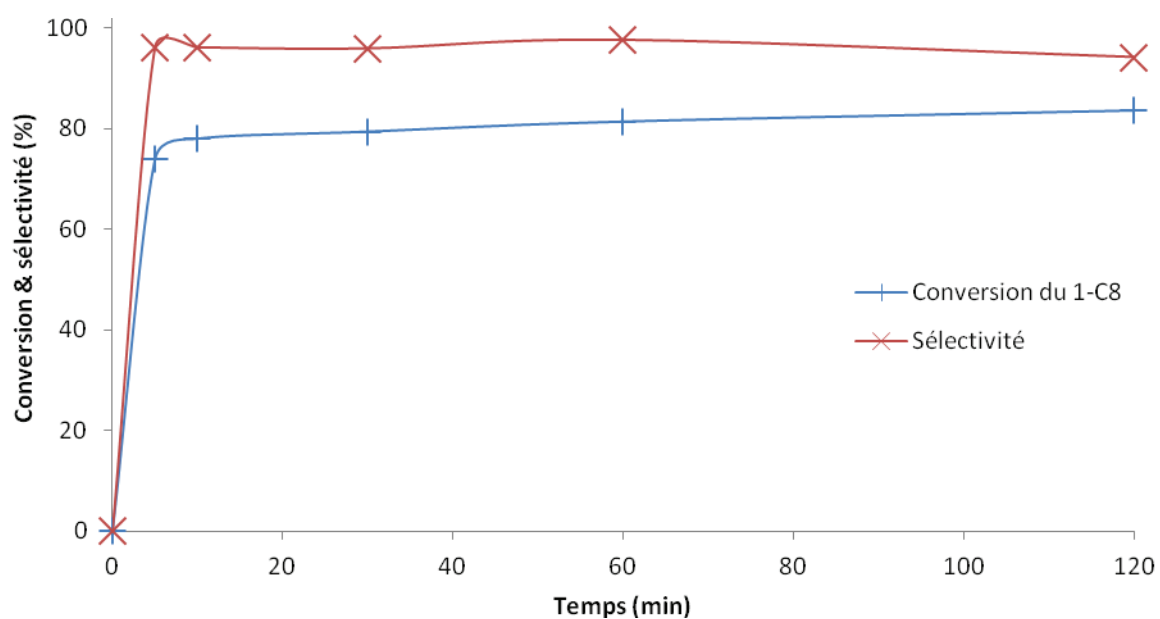
Courbe 1 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,01 % mol de **1** (25 °C)



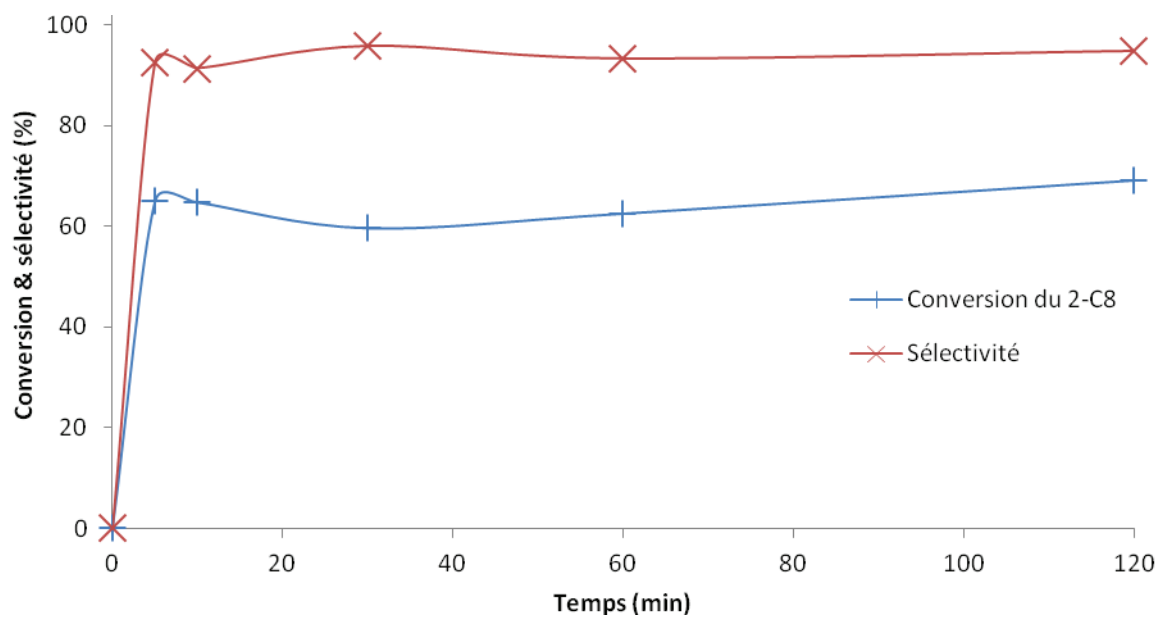
Courbe 2 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



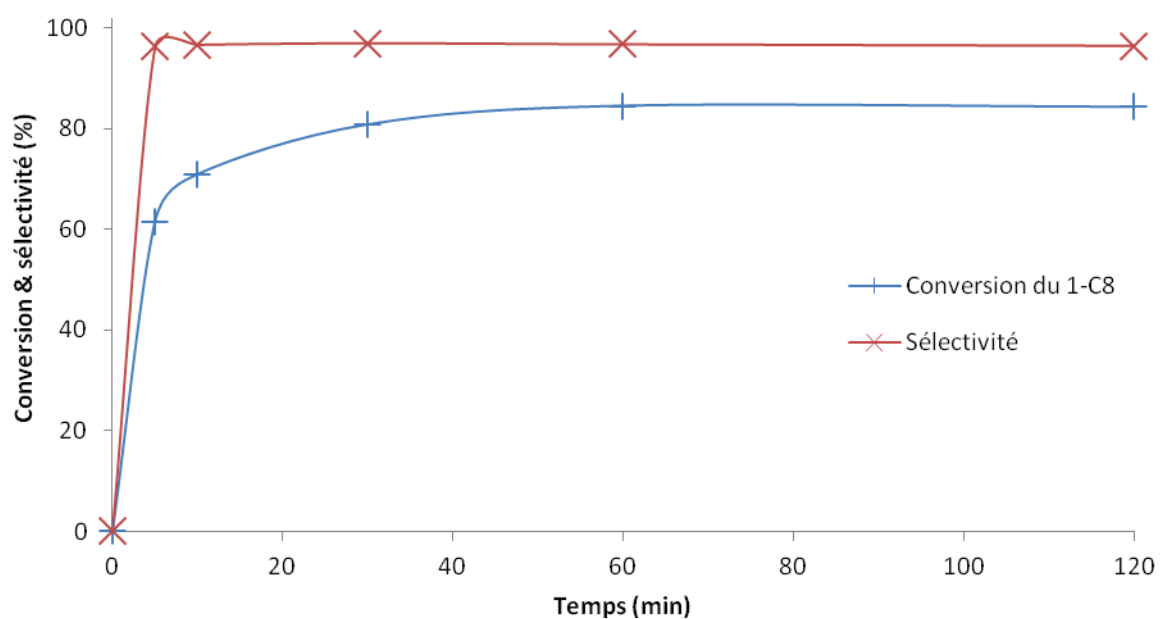
Courbe 3 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



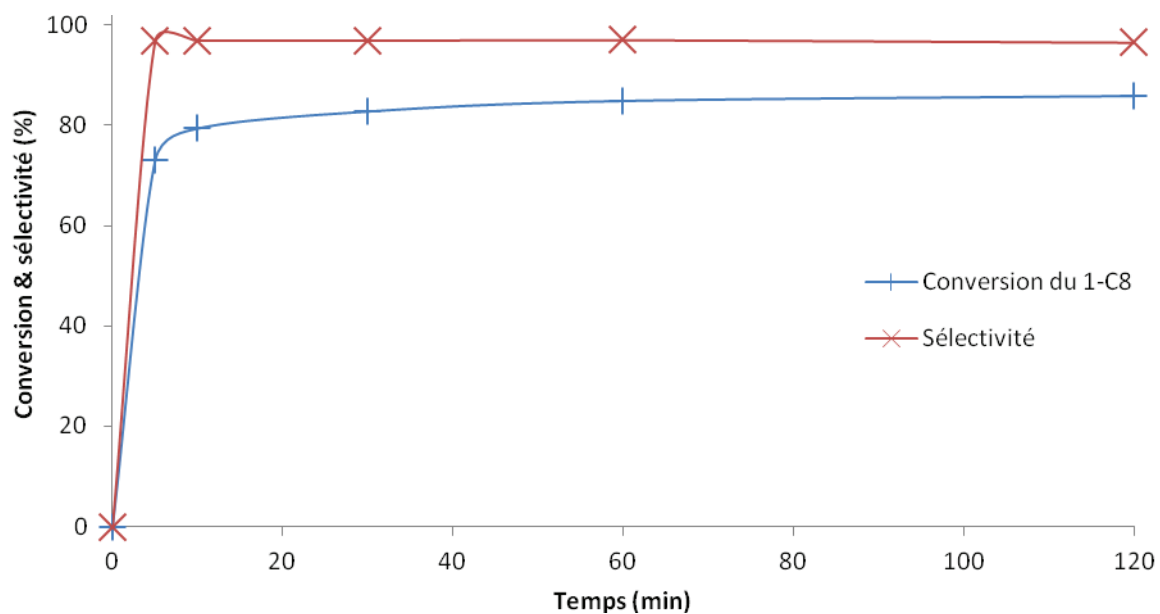
Courbe 4 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 1 % mol de **1** (25 °C)



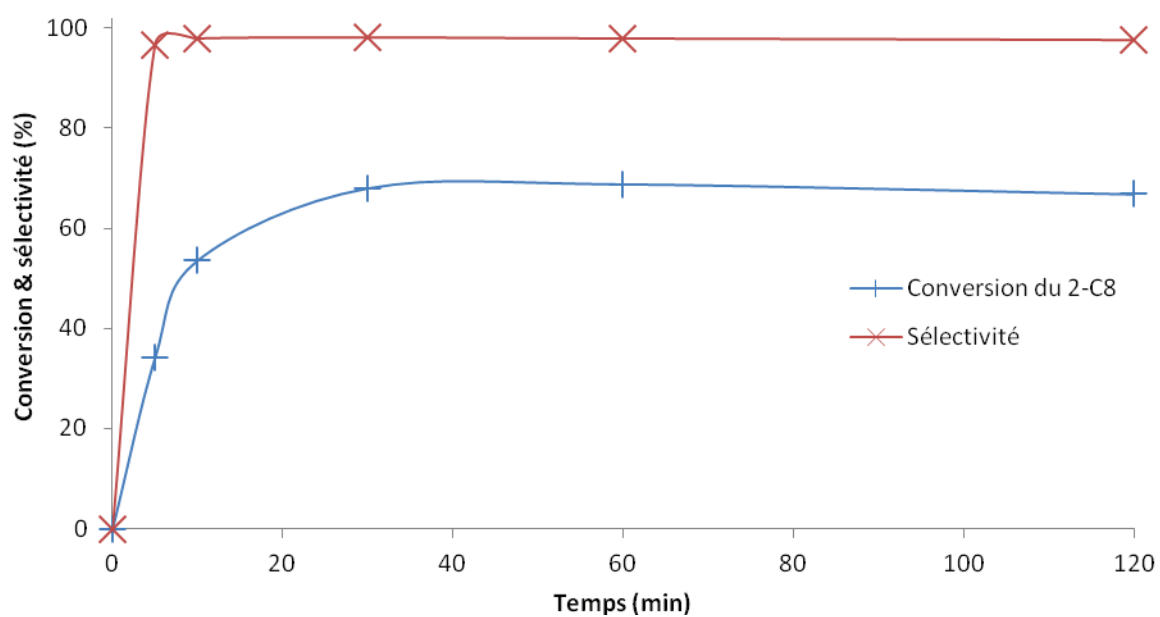
Courbe 5 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 1 % mol de **1** (25 °C)



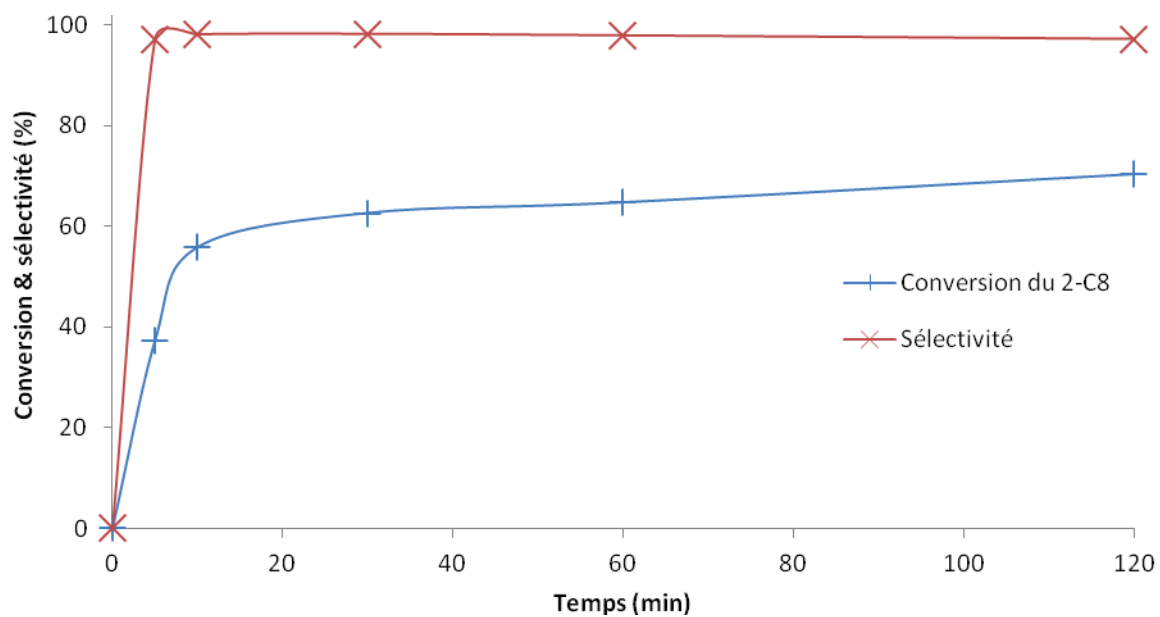
Courbe 6 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (40 °C)



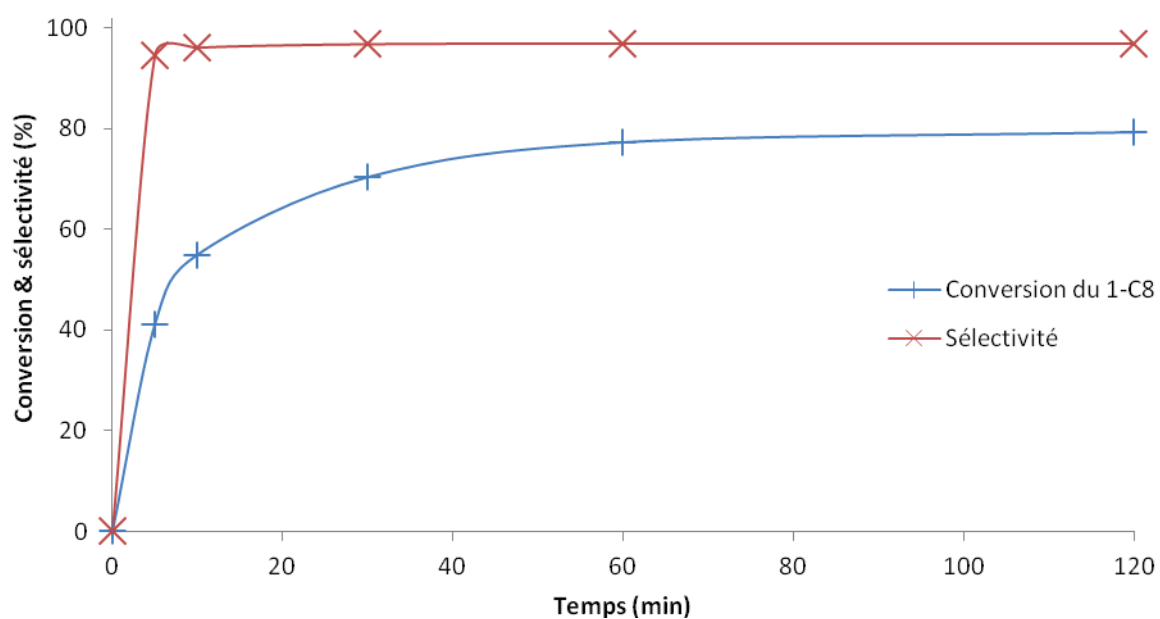
Courbe 7 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (70 °C)



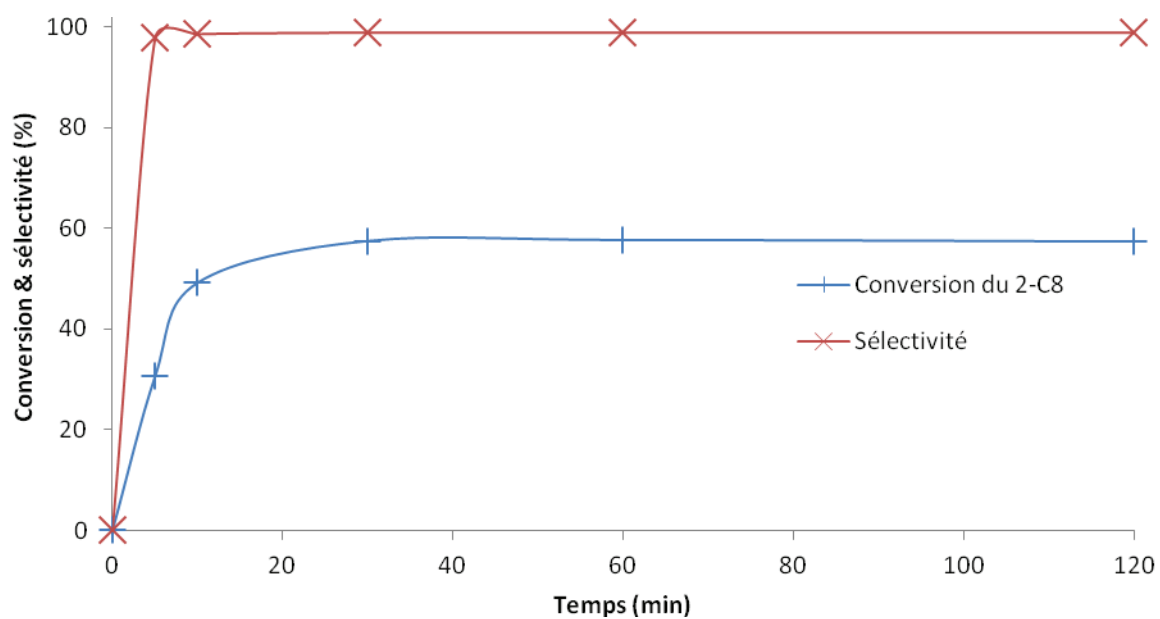
Courbe 8 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (40 °C)



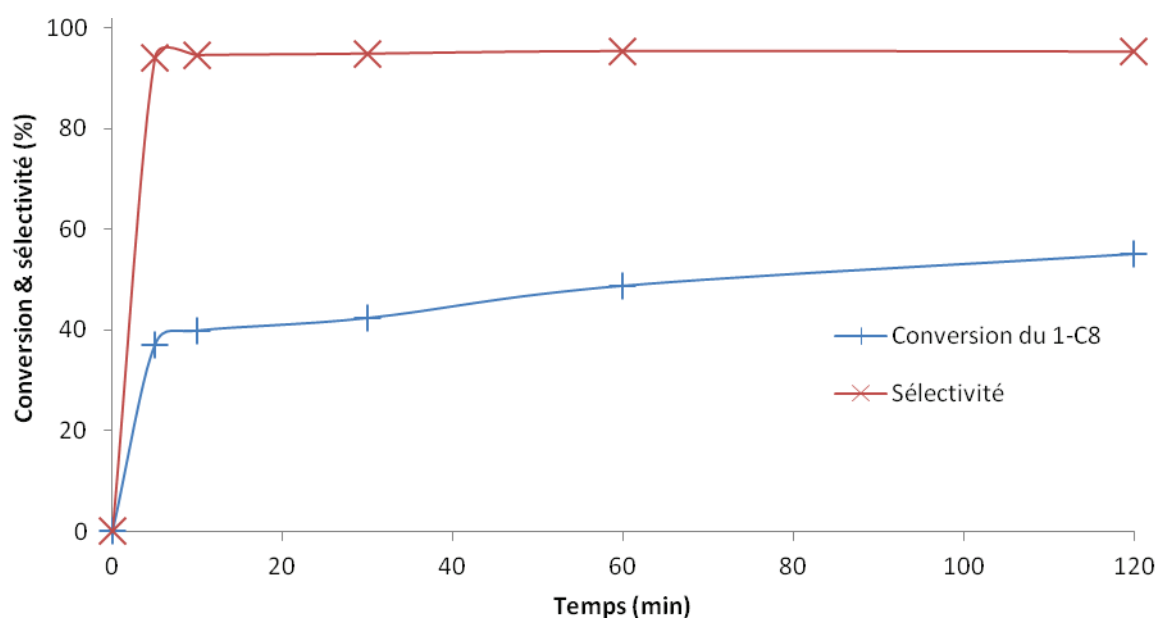
Courbe 9 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (70 °C)



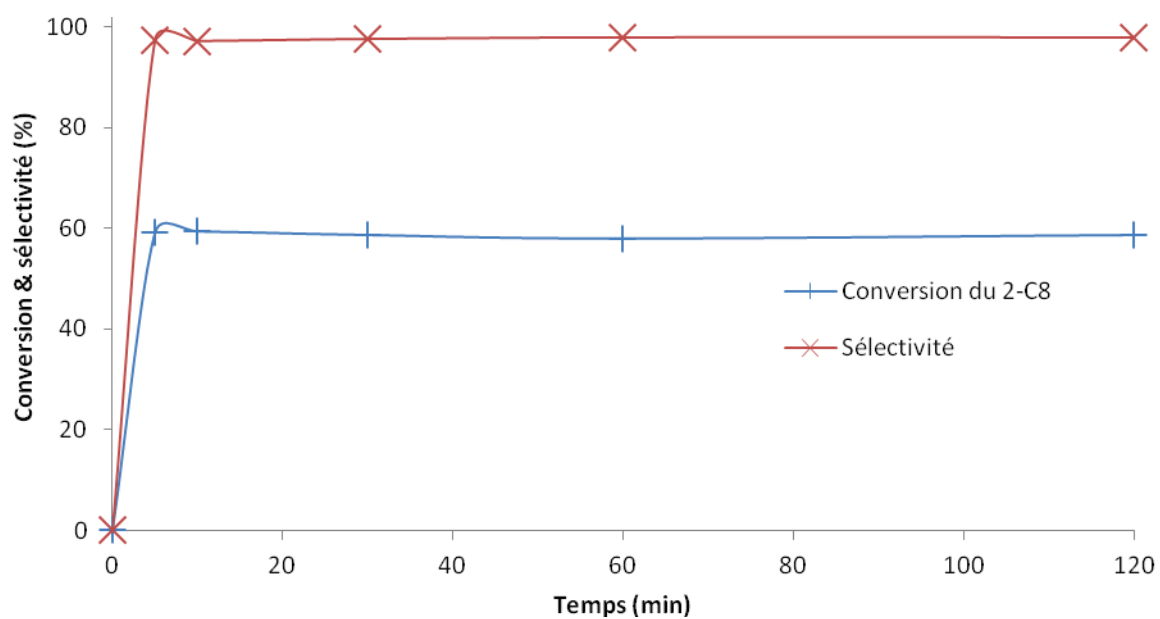
Courbe 10 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



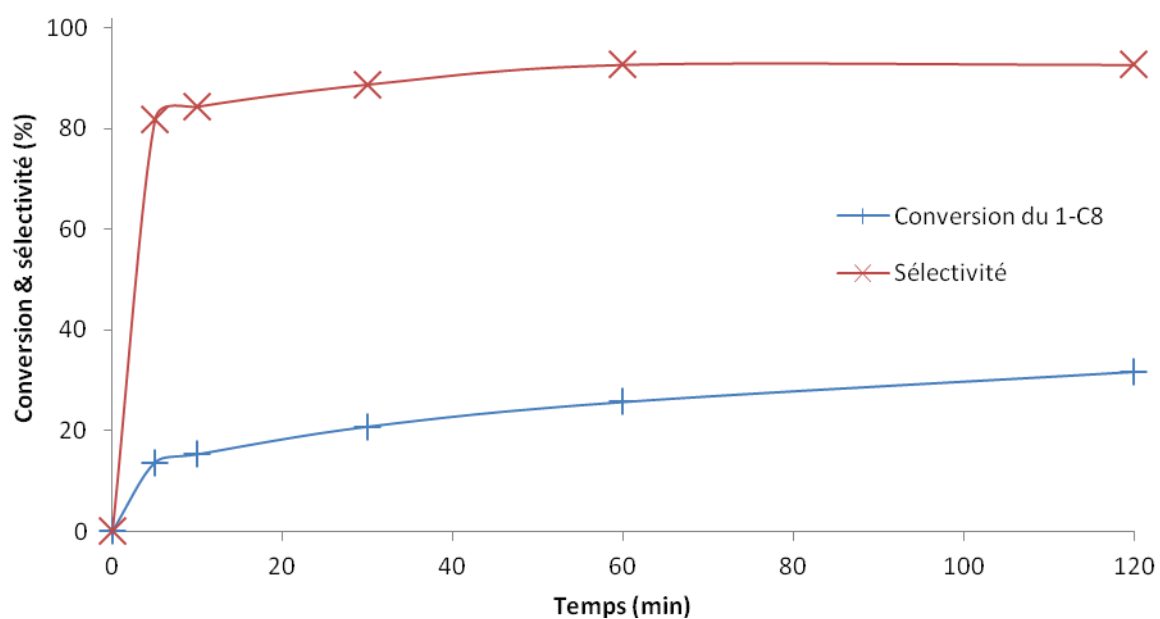
Courbe 11 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



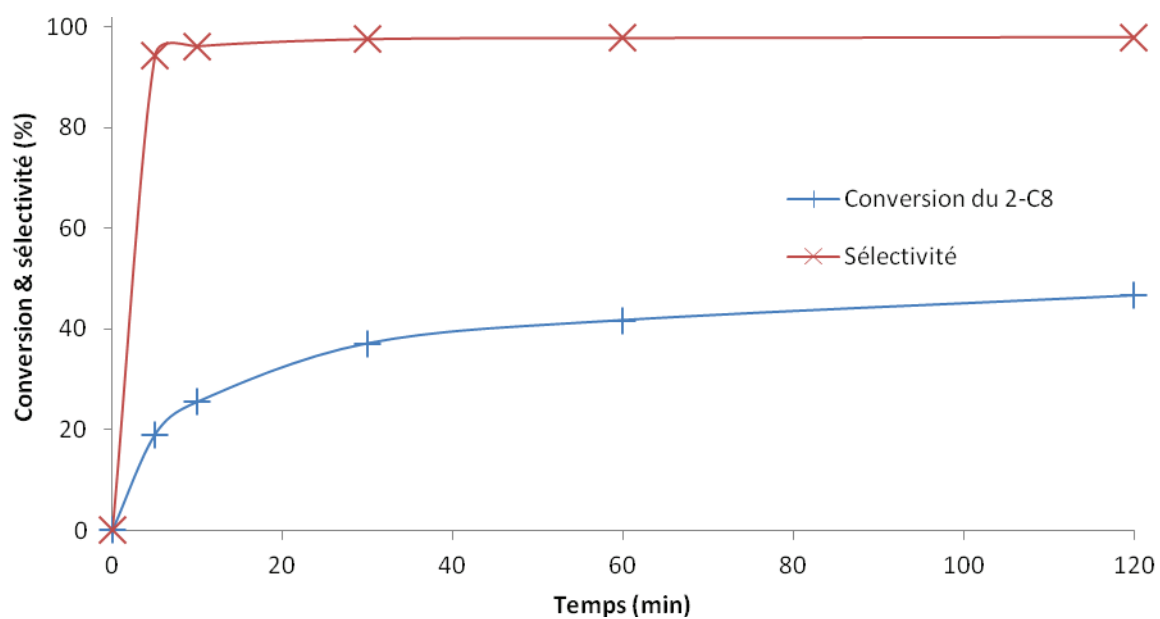
Courbe 12 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **2** (25 °C)



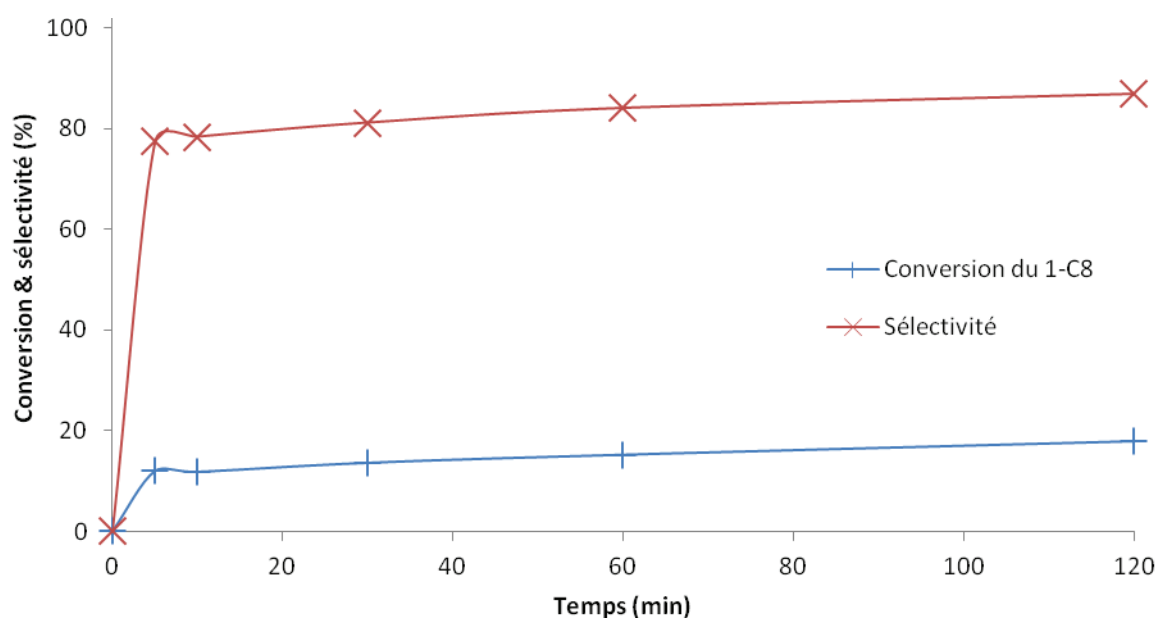
Courbe 13 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **2** (25 °C)



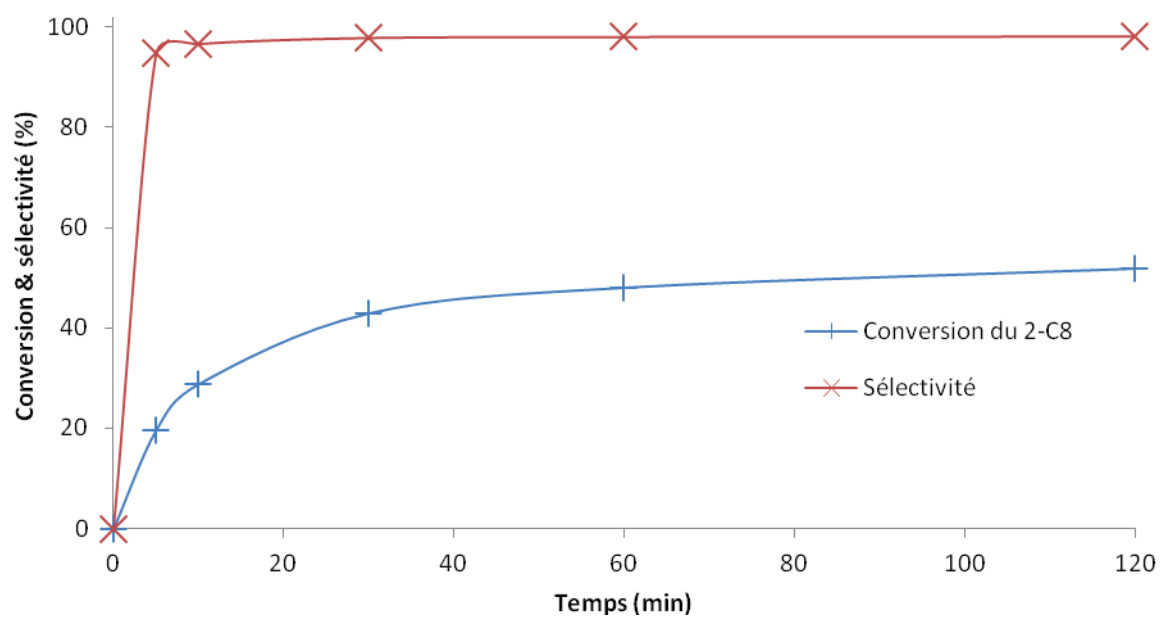
Courbe 14 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **3** (25 °C)



Courbe 15 : Suivi cinétique de la métathèse in situ du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **3** (25 °C)



Courbe 16 : Suivi cinétique de la métathèse in situ du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **4** (25 °C)

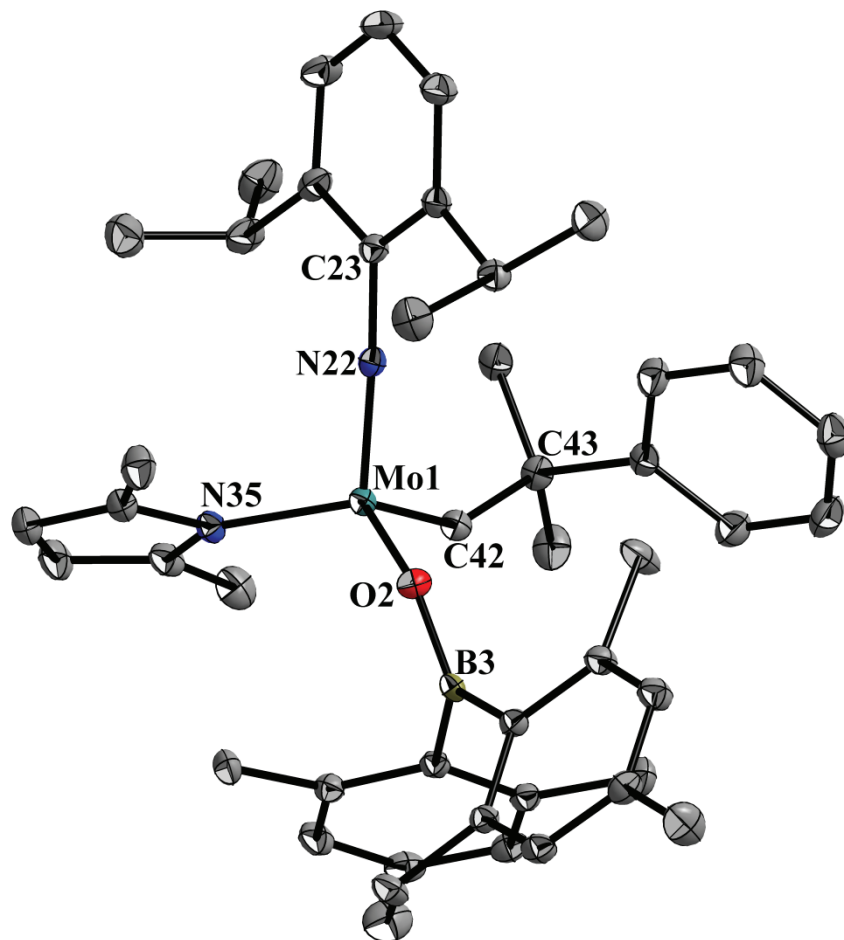


Courbe 17 : Suivi cinétique de la métathèse in situ du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **4** (25 °C)

Données DRX et détails de l'affinement pour le $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OB(Mes)}_2\text{) 1}$

Formule empirique	C ₄₆ H ₅₉ B Mo N ₂ O	
Masse molaire	762,74	
Température	150 K	
Longueur d'onde	0,71070 Å	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
Paramètres de maille	<i>a</i> = 12,2186(4) Å	α = 97.298(2)°
	<i>b</i> = 12,3335(4) Å	β = 96.974(2)°
	<i>c</i> = 15,0955(4) Å	γ = 111.621(3)°
Volume de maille	2062,47(12) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Densité (calculée)	1,228 mg/m ³	
Coefficient d'absorption	0,353 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	808	
$\theta_{\min}$	3,0 °	
$\theta_{\max}$	29,8 °	
Indices de Miller min et max	<i>h</i> = -16→16, <i>k</i> = -17→16, <i>l</i> = 0→21	
Nombre de reflexions	10339	
Transmission max. et min.	0,940 et 0,922	
Nombre de paramètres	460	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,035	
$wR(F^2)[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,078	
<i>GoF</i>	0,93	
$\Delta\rho_{\min}$	-0,52 e.Å ⁻³	
$\Delta\rho_{\max}$	1.74 e.Å ⁻³	

ORTEP du Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OB(Mes)₂) 1 (niveau de probabilité des ellipsoïdes thermiques : 30 %) et quelques longueurs de liaisons et angles notables



Mo–N22	1,726(2)	O2–Mo–C42	110,07(8)
Mo–N35	2,024(2)	N35–Mo–C42	104,37(8)
Mo–C42	1,875(2)	N22–Mo–C42	101,64(9)
Mo–O2	1,956(2)	N22–Mo–N35	104,87(8)
O2–B3	1,361(3)	O2–Mo–N22	113,28(7)
Mo–C42–C43	145,1(2)		
Mo–N22–C23	176,6(2)		
Mo–O2–B3	131,4(1)		
O2–Mo–N35	120,64(7)		

CHAPITRE V**De l'utilisation de ligands alkoxy phosphines pour la
synthèse de chélates imido alkylidène pentavalents : étude
structurale et réactivité vis-à-vis de la métathèse d'oléfines
linéaires**

«S'accrocher au connu, c'est rester prisonnier de l'ignorance.»

Yvon Rivard

Résumé: La préparation de nouveaux dérivés imido alkylidène $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OXPPH}_2\text{)}$ ($X = \text{espaceur}$) à partir d'alcools fonctionnalisés par une phosphine est décrite dans ce chapitre. Ils ont été préparés par addition d'1,1 équivalent d'alcool sur le précurseur bispyrrolure $\text{Mo(N2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)}_2$. Les complexes $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OC(Me)}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$ **1** et $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OCyPPh}_2\text{)}$ ($\text{Cy} = \text{--cyclohexyl}$) **2** ont pu être isolés et caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P et analyses élémentaires. L'étude d'un monocristal de **1** par DRX a révélé qu'il comportait un carbène de configuration *anti*. Sa structure de pyramide à base carrée déformée comporte une liaison Mo–P stable. **1** et **2** se sont révélés stables jusqu'à 30 minutes à l'air sous forme solide et plusieurs jours en solution. Les complexes **1** et **2** ne présentent pas d'activité pour la métathèse de l'octène-1 (1-C₈) et de l'octène-2 (2-C₈) à 25 °C, 40 °C et 70 °C. Le traitement de ces adduits par 1,1 équivalent d' AlCl_3 , d'acide bis(mesityl)borinique, d'acide trifluoroacétique (TFA), de $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$, de CuCl ou de BCl_3 n'a pas permis de les activer *in situ*. L'addition de $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$ partiellement dégradé D- $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$ sur **1** et **2** a permis d'observer une très bonne activité pour l'homométathèse *in situ* du 1-C₈ et du 2-C₈. Il n'a cependant pas été possible d'isoler les produits formés. Une réaction entre les complexes **1** et **2** et l'acide bis(pentafluorophényl)borinique $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$ issu de la dégradation du $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$ est supposée être à l'origine de cette activation.

I. Introduction

Le développement des complexes monoalkoxy/aryloxy pyrrolure¹ (MAP) de Schrock du type $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHR}')(\text{Pyr})(\text{OR}'')$ (OR'' = ligand alkoxy ou aryloxy) s'est fortement accéléré ces dernières années. Les complexes obtenus se sont révélés actifs en métathèse asymétrique (AROM, ARCM,...) et Z-sélective des oléfines.³ L'utilisation de ces complexes est cependant limitée par leur sensibilité. Même en milieu anhydre et à l'abri de l'air, ces carbènes à 14 e⁻ ont tendance à se décomposer en solution par dimérisation (« décomposition bimoléculaire », voir Schéma 1).² De plus, en dépit des progrès réalisés ces dernières années, leur tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels (alcools, acides, aldéhydes,...) reste limitée.

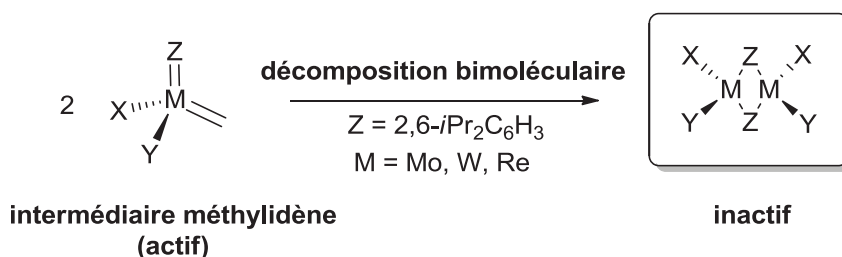


Schéma 1 : Décomposition bimoléculaire d'un carbène de type Schrock

Une solution consiste à enrichir le complexe par addition d'un ligand donneur (*e. g.* formation d'un chélate) labile pouvant être déplacé pour réactiver l'espèce catalytique. L'addition de phosphines (*ex* : PMe_3)³ a permis d'obtenir des résultats intéressants. S'inspirant des résultats préliminaires de Schrock,⁴ Fürstner a récemment décrit des adduits stables de complexes imido alkylidène au molybdène.⁵ Ces espèces à 18 e⁻, obtenues par addition de 2,2'-bipyridine ou de 1,10-phénantroline sur des complexes de Schrock, sont restées stables à l'air sous forme solide pendant plusieurs semaines (moins de 5 % de dégradation). Le traitement de ces adduits par du chlorure de zinc anhydre a permis de récupérer des complexes dont le pouvoir catalytique était intact. L'isolement de complexes de métathèse au

¹ Voir chapitre I, partie III.C.2

² Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3211.

³ (a) Schrock, R. R.; Crowe, W. E.; Bazan, G. C.; DiMare, M.; O'Regan, M. B.; Schofield, M. H. *Organometallics* **1991**, 10, 1832. (b) Robbins, J.; Bazan, G. C.; Murdzek, J. S.; O'Regan, M. B.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1991**, 10, 2902. (c) Marinescu, S. C.; Singh, R.; Hock, A. S.; Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Müller, P. *Organometallics* **2008**, 27, 6570. (d) Marinescu, S. C.; Schrock, R. R.; Li, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 58.

⁴ Fox, H. H.; Lee, J. K.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1993**, 12 (3), 759.

⁵ Heppkeausen, J.; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7829.

molybdène stables et activables sur demande constituerait un atout non négligeable pour des applications à grande échelle.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de dérivés imido alkylidène $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OXPPH}_2)$ (X = espaceur) comportant un ligand alkoxy fonctionnalisé par une phosphine. Des adduits de ce type ont pu être isolés et caractérisés par RMN (et DRX pour l'un d'entre eux). Une étude détaillée de leur structure et de leur stabilité a été réalisée. L'activité de ces adduits, seuls ou mis en présence d'acide de Lewis ou de Brønsted, pour la métathèse d'oléfines linéaires (1-C_8 , 2-C_8) a également pu être étudiée.

II. Isolement et étude structurale des chélates alkoxy phosphines

Les chélates $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ **1** et $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OCyPPh}_2)$ (Cy = -cyclohexyl) **2** de type imido alkylidène comportant des ligands alkoxy phosphines ont pu être synthétisés au laboratoire. Ils ont été isolés sous forme de poudres jaune (**1**, 89 %) et orange (**2**, 81 %) par addition d'1,1 équivalent de 1-(diphénylphosphino)-2-méthylpropan-2-ol **A** et de (1*S*,2*S*)-2-(diphénylphosphino)cyclohexanol **B** sur le précurseur $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2$ dans le toluène à -35°C (Schéma 2).

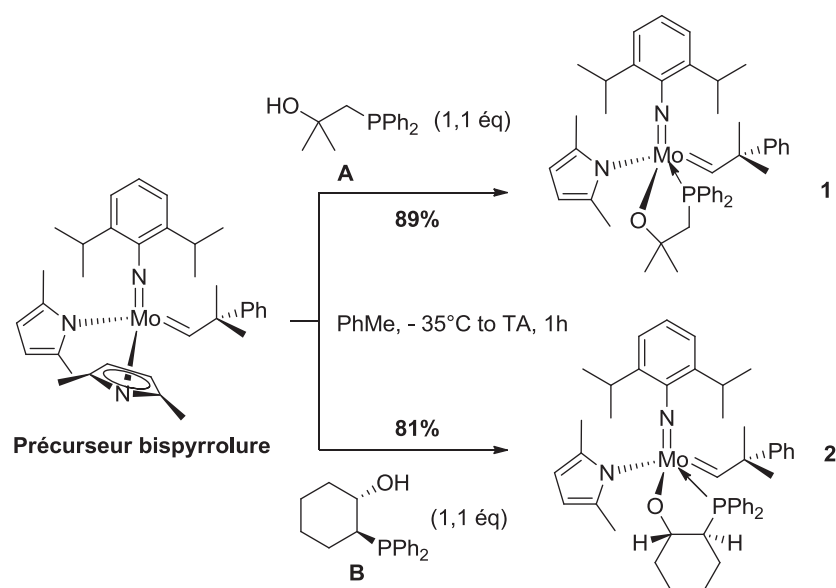


Schéma 2 : Synthèse et isolement des chélates alkoxy phosphines **1** et **2** à partir des ligands **A** et **B**

Le spectre RMN ^1H de **1** dans le C_6D_6 a révélé deux protons carbéniques H_α à 14,82 ppm (96 %) et 12,70 ppm (4 %) sous forme de doublets. Ces déplacements chimiques, caractéristiques des adduits imido alkylidène comportant une phosphine,^{3a} laissent supposer que le complexe est présent sous forme d'un mélange d'isomères *syn/anti* (ratio 4/96 ou 96/4). Cependant, leurs constantes de couplages $^1J_{\text{CH}}$ n'ayant pu être calculées, il n'a pas été possible de les identifier à ce stade. Ces protons sortent sous forme de doublets car ils couplent avec le phosphore (vérification par analyse d'un spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$). Les valeurs des constantes de couplages associées ($^1J_{\text{HP}}(\mathbf{1}) = 5,0 \text{ Hz}$ et $8,1 \text{ Hz}$; $^1J_{\text{HP}}(\mathbf{2}) = 4,5 \text{ Hz}$) confirment la formation d'une liaison Mo–P stable sur l'échelle de temps RMN à 25 °C.^{3a,6} Une série d'expériences RMN ^1H à haute température (25 – 80 °C) a permis d'évaluer la stabilité de cette liaison (Schéma 3). Le fait que le signal du carbène apparaisse encore sous forme d'un doublet à 80 °C montre que la liaison Mo–P est particulièrement stable. Une augmentation de 4 % à 16 % de l'isomère minoritaire (* sur le schéma) se produit entre 25 °C et 80 °C ainsi qu'un déplacement progressif du signal associé de 12,70 ppm à 12,27 ppm, le déplacement du signal de l'isomère majoritaire étant négligeable. Ces résultats montrent qu'une inter-conversion des isomères *syn/anti*, bien que défavorisée pour les adduits à 16 e⁻², se produit par rotation autour de la liaison Mo=C. Contrairement au cas du complexe bispyrrolure,⁷ les protons du ligand 2,5-diméthylpyrrole de **1** ne sont pas équivalents pour T = 298 K (Pyr sur le schéma). Leur rotation autour des liaisons Mo–N est probablement limitée par la gêne stérique induite par la phosphine. Un seul isomère du complexe **1** est visible en RMN ^{13}C (carbène à 318,72 ppm, $^2J_{\text{CP}}(\mathbf{1}) = 15,8 \text{ Hz}$). Les valeurs des différentes constantes de couplages $^nJ_{\text{CP}}$ (n = 1, 2, 3 et 4) sont similaires à celles déjà observées pour des adduits de ce type.^{3a,b} L'addition du ligands **A** sur le précurseur a provoqué des déplacements de -23,68 ppm (ligand **A**) à 41,51 ppm (complexe **1**) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

L'acquisition d'un spectre RMN ^{95}Mo du complexe **1** a permis d'observer un déplacement de -247,11 ppm à 459,05 ppm. Cependant, du fait de l'importante largeur du signal (400 Hz à mi-hauteur) due au caractère dissymétrique de **1**⁸ et au couplage Mo–P, la constante de couplage $^1J_{\text{MoP}}$ n'a pas pu être calculée. Cette valeur correspond bien à la plage de déplacement chimique observée pour les monomères au Mo(VI) (-250 à 3500 ppm environ).⁹ En plus du ligand alkoxy attracteur, la phosphine a une influence sur le

⁶ Schrock, R. R.; Tonzetich, Z. J.; Lichtscheidl, A. G.; Müller, P. *Organometallics* **2008**, 27, 3986-3995

⁷ Singh, R.; Czekelius, C.; Schrock, R. R.; Müller, P. *Organometallics* **2007**, 26, 2528.

⁸ Voir Chapitre III, partie III.A.

⁹ Minelli, M.; Enemark, J. H.; Brownlee, R. T. C.; O'Connor, M. J.; Wedd, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 68, p 189.

déplacement chimique du complexe en RMN ^{95}Mo . En effet, la présence de l'oxygène réduit l'effet π -donneur du phosphore. Cela induit une réduction de la densité électronique sur le molybdène, et augmente ainsi le déplacement chimique du complexe en RMN ^{95}Mo .¹⁰

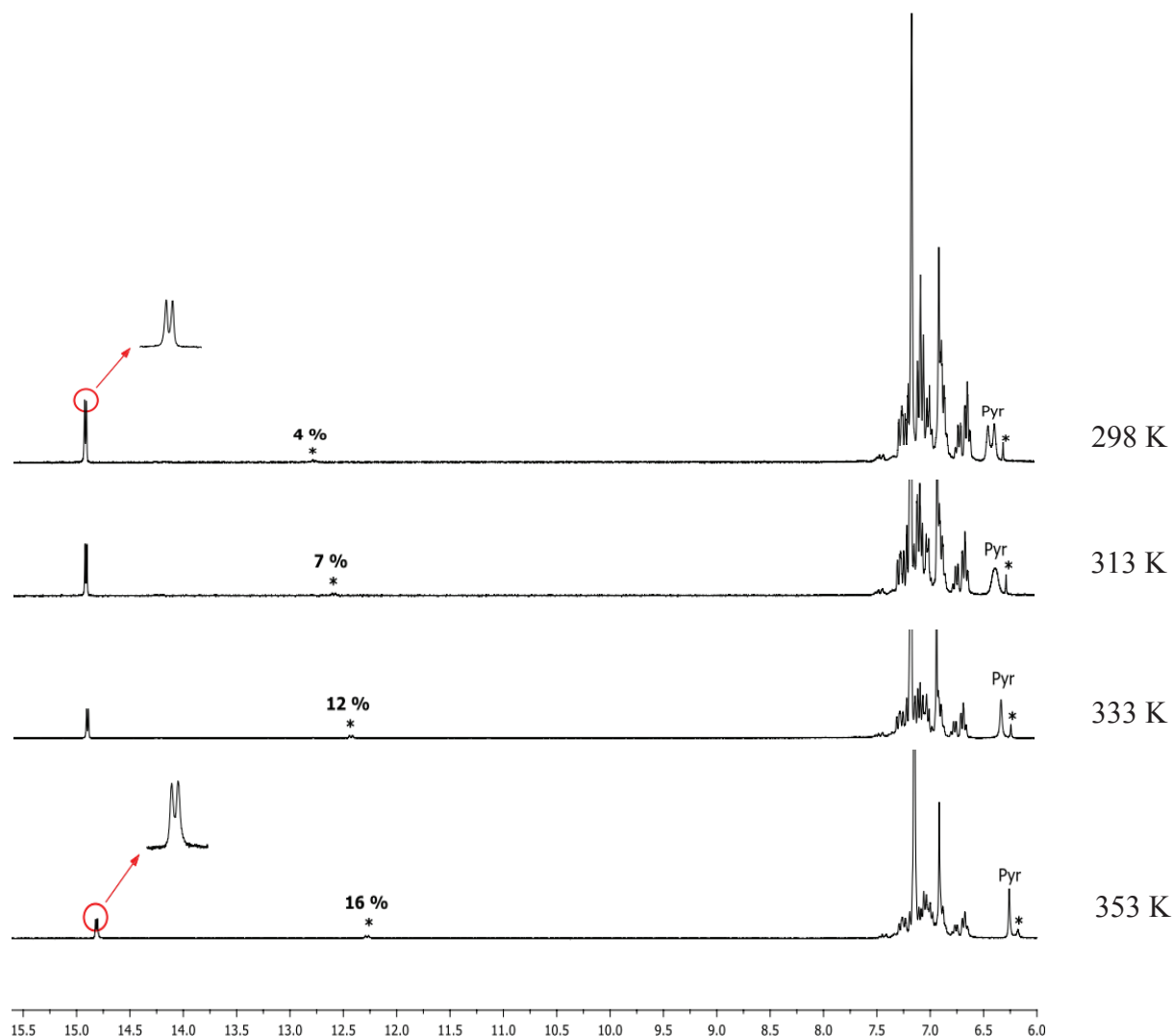


Schéma 3 : Expériences RMN ^1H à température variable pour le complexe **1**

Une étude DRX de **1** (Figure 1) a pu être réalisée. Celle-ci confirme que l'atome de phosphore est bien lié au molybdène, comme supposé après analyse des spectres RMN. Le phosphore s'additionne sur la face C/N/O du complexe en *anti* du 2,5-diméthylpyrrole. Cet adduit **1** présente une liaison Mo–P assez longue (2,550(2) Å) caractéristique des adduits obtenus par addition de phosphines sur des complexes MAP.^{3c} Les longueurs des liaisons Mo=C, Mo=N et Mo–N (respectivement 1,950(1), 1,756(7) et 2,153(7) Å) sont typiques de ces complexes. La gêne stérique induite par le groupement phényle du carbène justifie

¹⁰ Gray, G. M.; Kraihanzel, C. S. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2959.

l'inéquivalence des protons du 2,5-diméthylpyrrole constatée par RMN ^1H . La géométrie de **1** étant ambiguë, un descripteur géométrique τ des complexes penta-coordinés¹¹ a été utilisé. Il a permis d'établir que le complexe arborait une structure de pseudo-pyramide à base carrée SP' ($\tau = 0,22$), avec le carbène en position apicale et l'ensemble imido-pyrrole-oxygène-phosphore en position basale ($\tau = 0$ si structure SP , $\tau = 1$ si structure TBP). Cette structure résulte probablement de la tension imposée par le cycle à cinq chaînons formé par repli du phosphore sur le molybdène. Ainsi, l'angle P2-Mo-O5 assez réduit ($75,5(2)^\circ$, valeur attendue $\sim 90^\circ$), alors que les angles P2-Mo-N27 ($91,0(2)^\circ$) et P2-Mo-C40 ($95,0(3)^\circ$) sont normaux pour ce type de structure. L'angle Mo-N27-C28 relativement faible ($161,6(6)^\circ$) est probablement dû à la gêne stérique induite par la phosphine. Du fait de sa position apicale, le carbène n'est que peu influencé par l'encombrement stérique des autres ligands, d'où un angle Mo-C40-C41 réduit ($131,1(7)^\circ$) comparé à celui habituellement observé pour ce type de complexe.

Le carbène présente une configuration *anti* (H_α qui pointe vers le ligand imido), ce qui confirme l'hypothèse de l'isomère *anti* majoritaire. Un équilibre *syn/anti* a déjà été observé en solution pour des adduits imido bisalkoxy.^{3a} Compte tenu du fait que l'inter-conversion des isomères *syn/anti* est régie par la perte de la phosphine, les résultats RMN ^1H à température variable laisse supposer que celle-ci serait partiellement labile. A notre connaissance, seuls des adduits *syn* issus de l'addition d'une phosphine sur un complexe MAP ont été observés jusqu'à présent.^{3c,d}

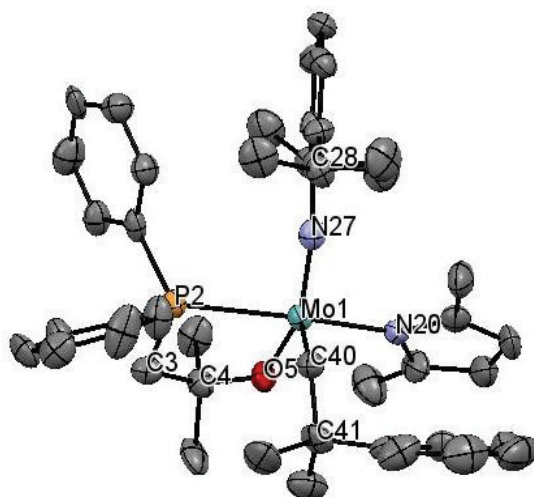


Figure 1. ORTEP du complexe $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (**1**). Niveau de probabilité des ellipsoïdes d'agitation thermique : 50 %. Dans un souci de clarté, les atomes

¹¹ Addison, A. W.; Rao, T. J.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

d'hydrogène ne sont pas affichés. Longueurs de liaisons notables (Å): Mo–N20 = 2,153(7); Mo–N27 = 1,756(7); Mo–C40 = 1,950(1); Mo–O5 = 1,948(6); Mo–P2 = 2,550(2). Angles de liaisons notables (°): Mo–C40–C41 = 131,1(7); Mo–N27–C28 = 161,6(6); Mo–P2–C3 = 99,6(3); O5–Mo–C40 = 111,0(3); N20–Mo–C40 = 101,7(3); N27–Mo–C40 = 100,1(4); N27–Mo–N20 = 97,3(3); O5–Mo–N27 = 146,8(3); O5–Mo–N20 = 87,7(3); P2–Mo–O5 = 75,5(2); P2–Mo–N27 = 91,0(2); P2–Mo–N20 = 159,7(2); P2–Mo–C40 = 95,0(3); P2–C3–C4 = 109,8(6); C3–C4–O5 = 109,2(3); C4–O5–Mo = 133,8(5).

Toutes les tentatives d'isolement de monocristaux de l'adduit **2** ont conduit à l'obtention d'un précipité. Contrairement à **1**, un seul isomère du complexe **2** a été observé en RMN ^1H (doublet à 14,60 ppm) et ^{13}C (doublet à 320,06 ppm) avec des constantes de couplage similaires à **1** ($^3J_{\text{HP}} = 4,5 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{CP}} = 13,9 \text{ Hz}$). La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a montré un déplacement du signal de -9,15 ppm (ligand **B**) à 50,21 ppm (complexe **2**). Aucune dissociation de la phosphine n'a été observée en RMN à température variable (25 – 80 °C). Le ligand **B** est probablement lié au complexe par une liaison Mo–P suffisamment forte pour empêcher l'existence d'un quelconque équilibre entre l'adduit et l'ensemble complexe-phosphine libre. L'absence d'inter-conversion entre les isomères *syn* et *anti* nous conforte dans cette hypothèse. En raison d'un temps de relaxation trop rapide, aucun spectre RMN ^{95}Mo n'a pu être enregistré pour le produit **2**.

En dépit de leur structure tendue, ces adduits se sont révélés stables jusqu'à trente minutes à l'air sous forme solide (apparition progressive de signaux du 2,5-diméthylpyrrole en RMN ^1H au-delà). De plus, une dégradation de 20 % du complexe a été observée après une semaine en solution dans le C_6D_6 . De par leur structure à 16 e⁻, ces adduits sont plus stables que leurs homologues MAP. L'enrichissement électronique du molybdène par la phosphine limite probablement le phénomène de décomposition bimoléculaire et stabilise le complexe.

III. Evaluation préliminaire de l'activité des chélates pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈

Par la suite, nous avons évalué l'activité des adduits **1** et **2** pour l'homométathèse de l'octène-1(1-C₈) et de l'octène-2 (2-C₈). Les tests catalytiques ont été effectués sous atmosphère inerte en boîte à gants en présence de dodécane (étalon interne). Les tests se sont déroulés en milieu ouvert (Schlenk surmonté d'un septum percé) afin de favoriser l'évacuation de l'éthylène (qui pourrait favoriser la dégradation par formation de méthylidènes et dimérisation). Les produits de métathèse ont été analysés et quantifiés par GC après quench

par addition de *n*-butyle vinyle éther, dilution dans l'heptane et filtration sur silice. Compte tenu du nombre de réactions possibles (isomérisation de la liaison double, homométathèse et métathèse croisée), la distribution des produits obtenue est assez large. Ils sont regroupés comme suit : le substrat non consommé (C_8 : 1- C_8 ou 2- C_8), les isomères C_8 , les produits d'homométathèse primaire (PHP pour *Primary Homometathesis Products*) correspondants au 7-tétradécène (C_{14}) et à l'éthylène pour la métathèse du 1- C_8 , ainsi qu'au 6-dodécène (C_{12}) et au 2-butène pour la métathèse du 2- C_8 , et enfin les produits de métathèse secondaire (SMP pour *Secondary Metathesis Products*) tels que le tridécène (C_{13}), le propylène (C_3), le nonène (C_9) et l'heptène (C_7) formés par métathèse croisée du 1- C_8 et du 2- C_8 et le pentène (C_5), le undécène (C_{11}), le nonène (C_9) et l'héptène (C_7) générés par métathèse croisée entre le 2- C_8 et le 3- C_8 .¹² Le 1- C_8 et le 2- C_8 de départ ont été analysés par GC avant utilisation. Ils contiennent environ 2,0 % de 2- C_8 et 0,5 % de 1- C_8 , respectivement, ce qui peut conduire à la formation de SMP. Le rapport *Z/E* a pu être calculé par analyse GC pour le C_{14} , mais les pics des isomères *Z/E* du C_{12} n'ont pas pu être séparés. Des prélèvements à intervalle fixe ont permis d'effectuer un suivi cinétique de la conversion et de la sélectivité tout au long de la réaction.

Les adduits **1** et **2** se sont révélés inactifs pour la métathèse du 1- C_8 ou du 2- C_8 à 25 °C (0,1 – 1 % mol.). Aucune trace de C_{14} ou de C_{12} n'a pu être détectée par GC après 24h de réaction. Des tests réalisés à 40 °C et 70 °C n'ont pas permis d'observer de conversion du 1- C_8 ou du 2- C_8 . Comme supposé précédemment, l'enrichissement électronique du métal par un ligand donneur réduit son caractère acide de Lewis et stabilise les complexes au détriment de leur réactivité vis-à-vis des oléfines (bases de Lewis).^{2,5}

Dans le cas présent, il serait donc nécessaire de déplacer le ligand phosphine afin de récupérer une activité optimale. Plusieurs essais de dé-coordination des phosphines à haute température ont été réalisés dans ce sens. Les produits **1** et **2** ont été chauffés dans le toluène et leur évolution suivie par RMN 1H , mais aucune modification des signaux carbéniques n'a été observée jusqu'à 100 °C, les complexes se dégradant au-delà. L'utilisation d'acides de Lewis ($AlCl_3$, $B(C_6F_5)_3$, BCl_3 , $CuCl$) ou de Brønsted (TFA) n'a pas permis d'activer ces complexes. Cependant, l'addition d'1,1 éq. de $D-B(C_6F_5)_3$ ($B(C_6F_5)_3$ partiellement dégradé) sur les complexes **1** et **2** en solution dans le toluène à -35 °C a provoqué un changement d'aspect instantané de la solution (orange limpide vers jaune trouble) avec apparition d'un précipité blanc.

¹² Voir Chapitre IV, parti II.B.

Les solutions obtenues présentent une activité pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈ *in situ* (Tableau 1). Les tests ont été réalisés en considérant que la réaction de formation des espèces catalytiques **[1+D-B(C₆F₅)₃]** et **[2+D-B(C₆F₅)₃]** responsables de cette activité est totale. Les conditions de test sont identiques à celles décrites précédemment.¹³ Il est donc possible de supposer que la concentration en catalyseur (0,1 % mol.) ne varie pas (Tableau 1, note b). Le complexe **[1+D-B(C₆F₅)₃]** a permis de convertir jusqu'à 74,1 % du 1-C₈ avec 97,2 % de sélectivité, **[2+D-B(C₆F₅)₃]** exhibant un taux de conversion à peine inférieur (70,9 %) (Tableau 1, entrées 1-2). Des quantités de SMP faibles (< 0,5 %) ont également été observées. Ces catalyseurs présentent une réactivité similaire pour la métathèse du 2-C₈. Jusqu'à 55,6 % de conversion et 98,0 % de sélectivité ont été observés avec formation de moins de 1 % de sous-produits avec les complexes **[1+D-B(C₆F₅)₃]** et **[2+D-B(C₆F₅)₃]** (Tableau 1, entrées 3-4).

Tableau 1. Evaluation *in situ* de l'activité des complexes **[1+D-B(C₆F₅)₃]** et **[2+D-B(C₆F₅)₃]** pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈^a

Entrée	Complexe ^b	Conv. (%)	C ₈ ^c	Isomères C ₈ ^{c,d}	PHP ^c	SMP ^c	Sélectivité ^{e,e} (%E) ^f
1-C₈							
1	[1+D-B(C₆F₅)₃]	74,1	25,8	1,6	72,1	< 0,5	97,2 (82)
2	[2+D-B(C₆F₅)₃]	70,9	28,0	1,6	68,9	< 0,5	97,1 (82)
2-C₈							
3	[1+D-B(C₆F₅)₃]	55,4	44,6	< 0,1	54,4	< 1	98,0
4	[2+D-B(C₆F₅)₃]	55,6	44,4	< 0,1	54,6	< 1	98,0

^a Conditions expérimentales: dodécane (étalon interne), 0,5 mL de toluène sec, 1 atm, 2 h, 25 °C, n(oléfine) = 13 mmol. ^b 0,1 % mol. de précurseur bispyrrolure introduit. ^c Valeurs en % mol déterminées par analyse GC et calculs (voir Partie Expérimentale). ^d Pour le 1-C₈ : pourcentage de 2-C₈; pour le 2-C₈ : pourcentage de 3-C₈ après 2h. ^e Sélectivité pour l'homométathèse. ^f Isomères *Z/E* non distinguables à cause du recouvrement des pics en GC.

Le ratio *Z/E* en C₁₄ est quasiment constant tout au long de la réaction pour le complexe **[1+D-B(C₆F₅)₃]** (de 23/77 à 18/82 après 2h). Ces résultats sont cohérents avec la formation majoritaire du produit thermodynamique. La conversion du 1-C₈ est presque maximale après 1 h (Figure 2). Compte tenu du fait que la sélectivité et le ratio *Z/E* sont constants, cela laisse supposer une désactivation du catalyseur. Le suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ par le

¹³ Voir Chapitre IV, parti II.B.

complexe $[2+\text{D-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ a conduit à des résultats identiques en termes d'évolution de la conversion, de la sélectivité et du ratio Z/E (voir Partie Expérimentale).

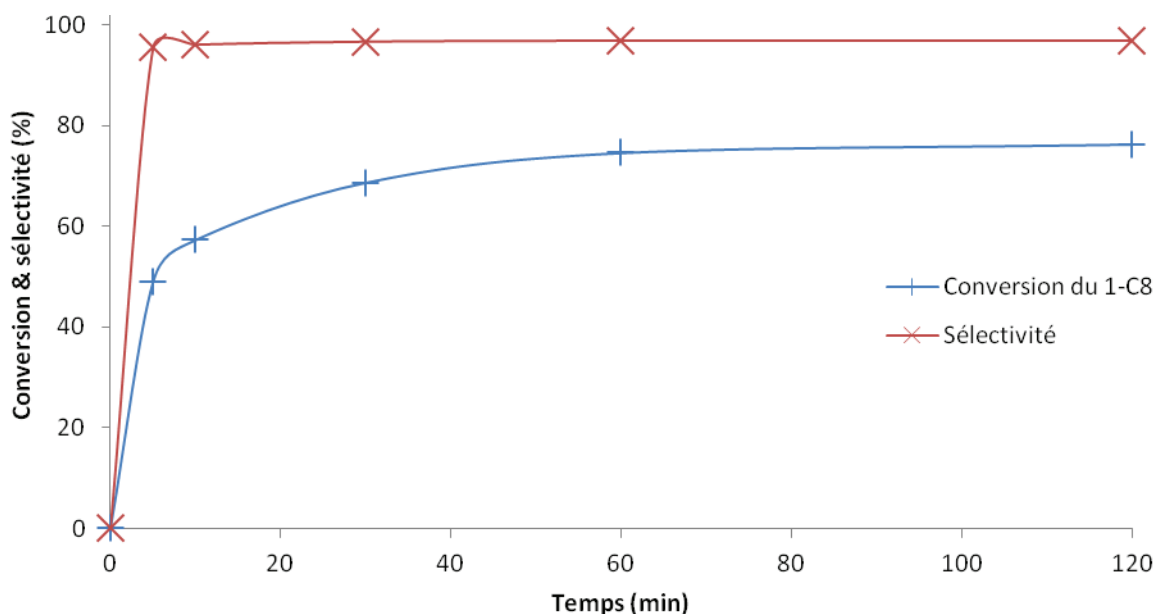


Figure 2. Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de $[1+\text{D-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (25 °C)

De la même façon que pour le 1-C₈, la réaction n'évolue plus après 2h. De plus, la conversion maximale du 2-C₈ est atteinte après seulement 10 minutes (*i. e.* cas du $[1+\text{D-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, Figure 3). Cela laisse supposer une désactivation très rapide du catalyseur, probablement due à la sensibilité accrue de l'intermédiaire méthylidène issu du 2-C₈. N'ayant pas réussi à séparer les isomères Z/E du C₁₂, nous nous sommes intéressés à l'évolution du ratio Z/E du 2-C₈ (75/25 pour le mélange initial) au cours de la réaction. Quel que soit le complexe utilisé, le ratio Z/E du 2-C₈ s'inverse dès le début de la réaction en faveur de l'isomère *E*. L'analyse de prélèvements effectués à intervalle de temps régulier a montré que, *e.g.* pour le $[1+\text{D-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, le ratio Z/E est de 26/74 pour 50,4 % de conversion ($t = 5$ min), et de 20/80 pour 55,4 % de conversion ($t = 2$ h). Ces résultats suggèrent une métathèse préférentielle du (*Z*)-2-C₈ par rapport au (*E*)-2-C₈, probablement pour des raisons stériques. Le fait que le ratio Z/E du 2-C₈ n'évolue plus après 10 minutes confirme l'hypothèse d'une désactivation rapide du catalyseur.

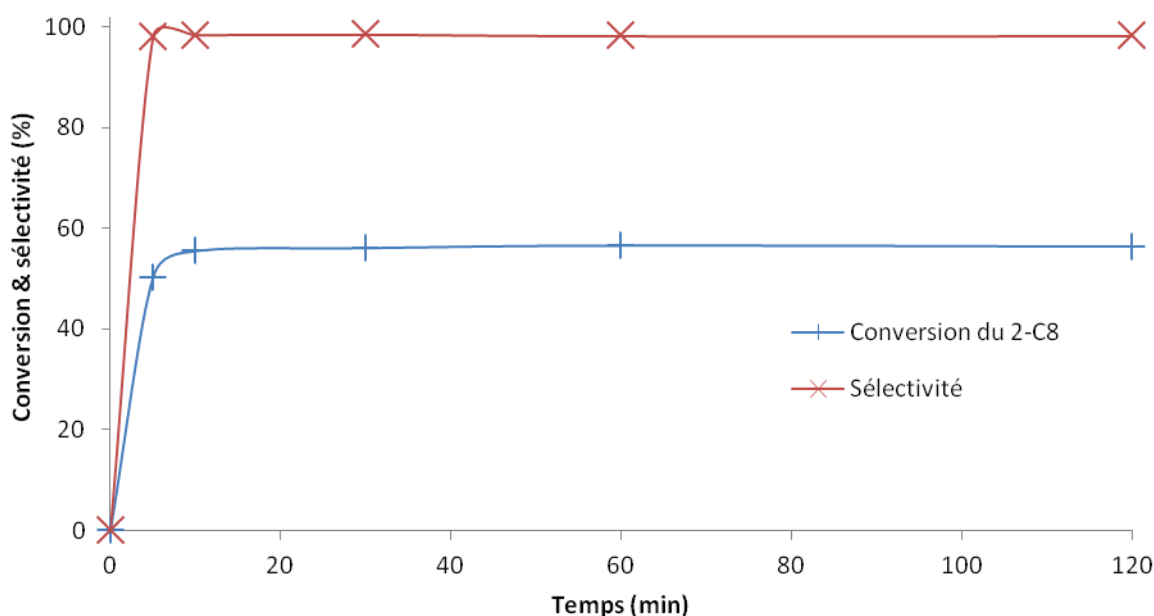


Figure 3. Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de [1+D-B(C₆F₅)₃] (25 °C)

Le D-B(C₆F₅)₃ a donc permis d'activer les adduits **1** et **2** pour former les espèces [1+D-B(C₆F₅)₃] et [2+D-B(C₆F₅)₃] actives pour la métathèse. [1+D-B(C₆F₅)₃] et [2+D-B(C₆F₅)₃] n'ont cependant pas pu être isolés ou caractérisés. Le B(C₆F₅)₃ se dégrade en présence d'humidité pour donner du pentafluorophénylbenzène C₆F₅H et de l'acide bis(pentafluorophényl)borinique (C₆F₅)₂BOH en passant par la formation d'un hydroxyborate [HOB(C₆F₅)₃]⁻ (Schéma 4). Ce dernier pourrait réagir avec les chélates **1** et **2** pour induire leur activation *in situ*.

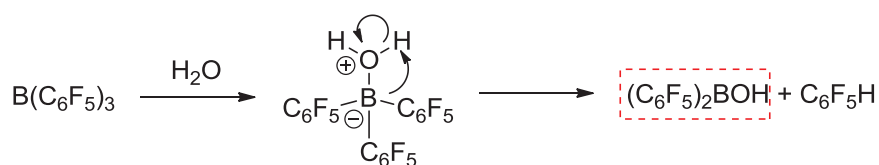


Schéma 4 : Produits de dégradation du B(C₆F₅)₃ en présence d'humidité

Deux structures sont alors envisagées pour les produits obtenus. Le (C₆F₅)₂BOH est suffisamment acide pour déplacer le 2,5-diméthylpyrrole restant et conduire au complexe bisalkoxy correspondant (*e. g.* le complexe [A-1], Schéma 5, voie [A]). La substitution du ligand alkoxy phosphine par le (C₆F₅)₂BOH *in situ* est également envisageable (*e. g.* le

complexe **[B-1]**, Schéma 5, voie **[B]**). Le spectre RMN ^1H de **[1+D-B(C₆F₅)₃]** montre un mélange complexe de produits qu'il n'a pas été possible d'identifier. Les carbènes fortement déblindés observés (14-15 ppm) laissent supposer que la voie **[A]** serait plus probable. La réaction entre l'acide bis(mésityl)borinique (Mes)₂BOH et le complexe **1** a été étudiée afin de lever cette ambiguïté. Aucun nouveau produit n'a cependant pu être détecté, l'acide bis(mésityl)borinique n'étant probablement pas suffisamment acide pour déplacer les ligands alkoxy ou Me₂Pyr.

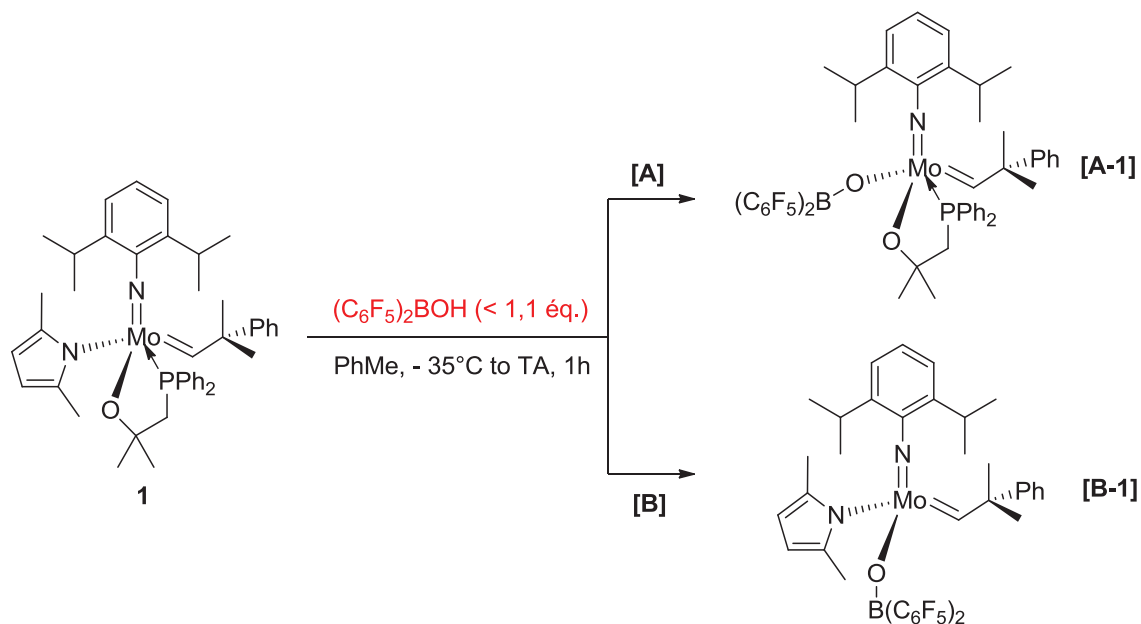


Schéma 5 : Structures **[A-1]** et **[B-1]** envisagées après réaction du $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$ sur l'adduit **1**

IV. Conclusion

Les complexes chélates de type MAP **1** et **2** comportant un ligand de type alkoxy phosphine ont été décrits dans ce chapitre. A notre connaissance, aucun complexe à 16 e⁻ portant une phosphine rattachée au ligand alkoxy n'a été décrit jusqu'à présent. Les adduits préparés ont été totalement caractérisés par RMN. Ils se sont révélés bien plus stables à l'état solide et en solution que la plupart des complexes de ce type. Une étude DRX a révélé que l'adduit **1** était de configuration *anti*. Il constitue le premier exemple d'adduit *anti* formé à partir d'un MAP et d'une phosphine décrit à ce jour. Bien qu'inactifs tels quels, ces complexes se sont montrés très actifs et sélectifs pour la métathèse *in situ* d'oléfines linéaires terminales (1-C₈) et internes (2-C₈) en présence de B(C₆F₅)₃ partiellement dégradé. L'acide bis(pentafluorophényl)borinique (C₆F₅)₂BOH issu de la dégradation du B(C₆F₅)₃ pourrait être à l'origine de l'activation de **1** et **2**. Il n'a cependant pas été possible de caractériser les produits activés. L'addition de (C₆F₅)₂BOH sur les adduits **1** et **2** suivie de l'isolement des complexes résultants permettrait de mieux appréhender le mécanisme d'activation de ces adduits. Les premiers résultats obtenus pour cette nouvelle famille de composé activables démontrent un fort potentiel pour l'homométathèse des oléfines linéaires.

V. Partie expérimentale

Toutes les manipulations décrites dans ce chapitre ont été effectuées sous atmosphère inerte contrôlée en boîte à gants MBraun Unilab pourvue d'un système de purification de gaz, d'un filtre à solvants LMF (charbon actif) et d'un congélateur (-35 °C). Toute la verrerie employée est stockée à 80 °C à l'étuve puis chauffée sous vide à 250 °C avant utilisation, tubes RMN compris. Les solvants anhydres de qualité HPLC (Toluène, pentane) ont été purifiés et séchés au moyen d'un Système de Purification des Solvants MBraun (SPS-M-Braun) et stockés sur tamis 4 Å après dosage Karl-Fischer douze heures avant utilisation. L'heptane a été distillé sur sodium et conservé sous argon avant utilisation. L'octène-1 (1-C₈) et l'octène-2 (2-C₈) ont été distillés, filtrés sur alumine basique, dégazés trois fois et stockés sur tamis 4 Å après dosage Karl-Fischer douze heures avant utilisation. L'analyse par GC du 1-C₈ et du 2-C₈ a révélé qu'ils contenaient respectivement 2,0 % de 2-C₈ et 0,5 % de 1-C₈. Le C₆D₆ fut dégazé trois fois et stocké sur tamis 4 Å douze heures avant utilisation. En plus de cette procédure, le CD₂Cl₂ a été filtré sur alumine basique. Le THF-*d*₈ a été acheté chez Euriso-top (ampoules 1 mL) et utilisé tel quel. La synthèse du précurseur Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ a été décrite dans le chapitre II. Les ligands 1-(diphénylphosphino)-2-méthylpropan-2-ol **A** et (1*S*,2*S*)-2-(diphénylphosphino)cyclohexanol **B** ont été préalablement synthétisés au laboratoire.¹⁴ Le CuCl est purifié par traitement acide (HCl 37 %) et le solide blanc obtenu après dilution lavé avec de l'Et₂O et de l'isopropanol. Le tris(pentafluorophenyl)borane a été acheté chez Strem et utilisé tel quel.

Les spectres RMN ¹H/¹³C/³¹P/¹¹B ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker AMX 300 (¹H : 300 MHz; ¹³C{¹H} : 75 MHz; ³¹P{¹H} : 121 MHz ; ¹¹B : 96 MHz). Les déplacements chimiques (s = singlet, d = doublet, dd = doublet de doublet, t = triplet, qi = quintuplet, *J* = constante de couplage en Hertz) sont indiqués en ppm (parties par million) par rapport au tétraméthylsilane (¹H/¹³C), à un mélange PPh₃/acétone-*d*₆ à 0,0485 M (³¹P, référence externe) et au BF₃.Et₂O (¹¹B, référence externe) et calibrés par rapport aux pics résiduels ¹H/¹³C des solvants deutérés utilisés (¹H (δ): dichlorométhane 5.32, benzène 7.15; ¹³C (δ): dichlorométhane 53.84, benzène 128.62). Les spectres RMN ⁹⁵Mo ont été enregistrés avec les paramètres précédemment décrits.¹⁵

¹⁴ F. Grasset, Thèse de doctorat (IFPEN), 2011

¹⁵ Voir Chapitre III, partie expérimentale.

Les analyses GC ont été réalisées avec des chromatographes Agilent 6850 series II et Varian CP-3800 équipés de systèmes d'injection automatiques sur colonnes de type PONA (50 m, 0,2 mm de diamètre, 0,5 μm d'épaisseur).

Un cristal de qualité DRX a été sélectionné et monté sur un diffractomètre Gemini à géométrie kappa (Agilent Technologies UK Ltd) comportant un détecteur Atlas CCD à source de radiations au Cu ($\lambda=1,54180 \text{ \AA}$). Les intensités des raies de diffraction ont été collectées à 150 K au moyen du logiciel CrysAlisPro.¹⁶ Les indices de réflexion, les paramètres de mailles, les paramètres d'affinements, la correction de polarisation Lorentzienne et l'intégration des signaux ont été déterminés à l'aide de ce même logiciel. Une correction analytique d'absorption a été appliquée par modélisation des faces du cristal.¹⁷ La structure a été résolue à l'aide du logiciel SIR97¹⁸ par méthode directe et affinée par la méthode des moindres carrés sur F^2 par le logiciel CRYSTALS.¹⁹ Les atomes autres que l'hydrogène ont subi un affinement anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été repositionnés par géométrie et initialement affinés avec des contraintes d'angles et de longueurs de liaisons réduites pour régulariser leurs géométries (C---H in the range 0.93--0.98 $\text{\AA}$) et leurs $U_{\text{iso}}(\text{H})$ (1,2-1,5 $\times U_{\text{eq}}$ de l'atome d'origine), puis leurs positions ont été affinées sous contraintes fortes.

Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OC(Me)₂CH₂PPh₂) 1 : 500 mg (0,84 mmol) de Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ sont solubilisés dans 5 mL de toluène sec et refroidis à -35 °C en boîte à gants. Le 1-(diphénylphosphino)-2-méthylpropan-2-ol (240 mg, 1,1 éq) dilué dans 5 mL de toluène sec est ensuite additionné et le mélange agité pendant 1h (Suivi RMN ¹H/³¹P). Une coloration orange apparaît. Le toluène est évaporé et le solide est soumis à des cycles de reprise dans le pentane (5mL)/évaporation rapide (élimination du 2,5-diméthylpyrrole libre) jusqu'à obtention d'une poudre. La poudre est lavée trois fois au pentane (5 mL) et séchée pour donner 565 mg de complexe jaune-orange (89%). Des cristaux analysables par DRX ont pu être obtenus à partir d'un mélange toluène/pentane 1:5 stocké à 5 °C.

¹⁶ CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).

¹⁷ Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta. Cryst.* **1995**, *A51*, 887-897.

¹⁸ Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Grazia, A.; Moliterni, G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. App. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.

¹⁹ Betteridge, P.W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1487.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ 14,82 (d, $^3J_{\text{HP}} = 5,0$ Hz, 1H, *anti* Mo=CH); 12,70 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8,1$ Hz, 1H, *syn* Mo=CH); 7,23 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17,0$; 8,1 Hz, 3H, Ar); 7,11 – 6,95 (m, 6H, Ar); 6,93 – 6,80 (m, 6H, Ar); 6,75 – 6,57 (m, 3H, Ar); 6,42 (s large, 1H, $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$); 6,38 (s large, 1H, $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$); 3,70 (s large, 2H, CHMe_2); 2,99 (s, 3H, $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$); 2,58 (s, 3H, $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$); 2,49 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13,1$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$); 2,45 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12,3$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$); 1,62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, 3H, Mo=CHMe₂); 1,59 (s, 3H, $\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$); 1,48 (s, 3H, $\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$); 1,28 (s, 3H, Mo=CHMe₂); 1,03 (s, 12H, CHMe₂).

RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6) δ 318,72 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15,8$ Hz, *anti* Mo=CH); 152,55 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4,1$ Hz, C_{Ar}); 149,24 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,1$ Hz, C_{Ar}); 136,86; 136,05; 135,74; 134,16 (d, $^1J_{\text{CP}} = 158,8$ Hz, C_{Ar-P}); 132,73; 132,37 (d, $^2J_{\text{CP}} = 49,1$ Hz, C_{Ar}); 132,22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 49,1$ Hz, C_{Ar}); 130,06 (d, $^2J_{\text{CP}} = 27,3$ Hz, C_{Ar}); 130,03 (d, $^2J_{\text{CP}} = 27,0$ Hz, C_{Ar}); 128,60; 128,47; 128,40; 128,30; 126,45; 126,30; 125,93; 123,05; 108,69; 107,85; 107,67; 107,01; 106,69; 85,42 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15,6$ Hz, $(\text{Me})_2\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-P}$); 52,52; 40,93 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29,4$ Hz, $(\text{Me})_2\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-P}$); 33,73 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2,4$ Hz, $(\text{Me})_2\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-P}$); 33,12 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7,5$ Hz, $(\text{Me})_2\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-P}$); 31,42; 30,08; 24,29; 23,31; 22,54; 20,64.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6) δ 41,51 (s).

RMN ^{95}Mo (19,6 MHz, CD_2Cl_2) δ 459,05 (s).

Analyse élémentaire : Calculé : 70,01 % C, 7,34 % H, 3,71 % N. Trouvé : 69,87 % C, 7,40 % H, 3,62 % N.

Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OCyPPh₂) 2 : 500 mg (0,84 mmol) de Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ sont solubilisés dans 10 mL de toluène sec et refroidis à -35 °C en boîte à gants. Le (1*S*,2*S*)-2-(diphenylphosphino)cyclohexanol (263 mg, 1,1 éq) est ensuite additionné et le mélange agité pendant 1h (Suivi RMN $^1\text{H}/^{31}\text{P}$). Une coloration orange apparaît. Le toluène est évaporé et le solide est soumis à des cycles de reprise dans le pentane (5mL)/évaporation rapide (élimination du 2,5-diméthylpyrrole libre) jusqu'à obtention d'une poudre. La poudre est lavée trois fois au pentane (5 mL) et séchée pour donner 535 mg de complexe orange (81%).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ 14,60 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4,5$ Hz, 1H, Mo=CH); 7,31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 2H, Ar); 7,12 – 6,86 (m, 13H, Ar); 6,84 – 6,71 (m, 7H, Ar); 6,43 (s, 2H, $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$); 4,31 (d, $^2J_{\text{HP}} = 10,6$ Hz, 1H, OCH(R)-CHPPh₂(R)); 3,55 (qi, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, CHMe₂); 2,80 (s, 6H, $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$); 2,44 (m, 2H, Cy); 1,88 (s, 3H, Mo=CHMe₂); 1,79 (m, 2H, Cy); 1,60 (s, 3H,

Mo=CHMe₂); 1,52 (m, 2H, Cy); 1,28 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, CHMe₂); 1,05 (m, 1H, Cy); 0,91 (d, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 6H, CHMe₂); 0,86 (m, 3H, Cy).

RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆) δ 320,06 (d, ²J_{CP} = 13,9 Hz, Mo=CH); 151,92 (d, ³J_{CP} = 4,5 Hz, C_{Ar}); 149,49 (d, ⁴J_{CP} = 1,7 Hz, C_{Ar}); 145,36; 135,71 (d, ⁴J_{CP} = 1,4 Hz, C_{Ar}); 133,16 (d, ³J_{CP} = 10,8 Hz, C_{Ar}); 133,13 (d, ³J_{CP} = 10,8 Hz, C_{Ar}); 130,42 (d, ²J_{CP} = 39,8 Hz, C_{Ar}); 130,36 (d, ²J_{CP} = 22,8 Hz, C_{Ar}); 130,36 (d, ²J_{CP} = 18,1 Hz, C_{Ar}); 128,64 (d, ²J_{CP} = 24,6 Hz, C_{Ar}); 128,51 (d, ²J_{CP} = 24,3 Hz, C_{Ar}); 127,52 (d, ¹J_{CP} = 158,1 Hz, C_{Ar}-P); 125,90; 125,81; 122,24; 107,58; 106,23; 83,26 (d, ²J_{CP} = 13,1 Hz, Mo-O-CHR); 52,14; 48,52 (d, ¹J_{CP} = 26,8 Hz, P-CHR); 37,79 (d, ²J_{CP} = 9,1 Hz, CH₂ Cy); 32,83; 30,66; 30,02; 26,08 (d, ³J_{CP} = 6,9 Hz, CH₂ Cy); 25,45 (d, ³J_{CP} = 7,6 Hz, CH₂ Cy); 24,78 (CH₂ Cy); 23,96; 23,43; 20,57.

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆) δ 50,21 (s).

Analyse élémentaire : Calculé : 70,75 % C, 7,36 % H, 3,69 % N. Trouvé : 70,59 % C, 7,44 % H, 3,62% N.

Mode opératoire général de test des complexes 1 et 2 en métathèse (1-C₈ et 2-C₈) : Le complexe (0,1 – 1%; 0,013 – 0,13 mmol) est solubilisé dans 0,5 mL de toluène sec en boîte à gants. Une quantité connue de dodécane est ensuite ajoutée, suivie de l'oléfine (1460 mg, 13 mmol). Le Schlenk est ensuite bouché par un septum percé et le mélange est agité à température ambiante. Un échantillon est prélevé après 5, 10, 30, 60 et 120 min de réaction, puis quenché avec du *n*-butyl vinyl ether, dilué dans l'heptane et filtré sur silice. Les produits de métathèse sont quantifiés par analyse GC.

Mode opératoire général de test *in situ* des complexes [1+D-B(C₆F₅)₃] et [2+D-B(C₆F₅)₃] en métathèse (1-C₈ et 2-C₈, 0,1 % mol) : le complexe (0,013 mmol) est dissout dans 0,5 mL de toluène sec puis refroidit à -35 °C en boîte à gants. Le tris(pentafluorophenyl)borane (1,1 éq) est ensuite additionné en une fois et le mélange agité à TA. Le milieu orange limpide vire rapidement au jaune trouble. Après 1h d'agitation, une quantité connue de dodécane est ajoutée, suivie de l'oléfine (1460 mg, 13 mmol). Le Schlenk est ensuite bouché par un septum percé et le mélange est agité à température ambiante. Un échantillon est prélevé après 5, 10, 30, 60 et 120 min de réaction, puis quenché avec du *n*-butyl vinyl ether, dilué dans l'heptane et filtré sur silice. Les produits de métathèse sont quantifiés par analyse GC.

Détails des formules de calcul utilisées dans le tableau 1

- Métathèse de l'octène-1

$$\text{Conversion de l'octène - 1 (\%)} = \frac{m_{1C_8\text{initial}} - m_{1C_8\text{final}}}{m_{1C_8\text{initial}}} \times 100$$

$$\text{Produits d'homométathèse primaire / PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

$$\text{Produits de métathèse secondaire / SMP (\%)} = \frac{2 \sum n_{C_{9-13}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8\text{isomères}} + n_{1C_8\text{consommé}}} \times 100$$

$$\text{Isomères } C_8 (\%) = \frac{m_{C_8\text{isomères}}}{m_{1C_8\text{initial}}} \times 100$$

- Métathèse de l'octène-2

$$\text{Conversion de l'octène - 2 (\%)} = \frac{m_{2C_8\text{initial}} - m_{2C_8\text{final}}}{m_{2C_8\text{initial}}} \times 100$$

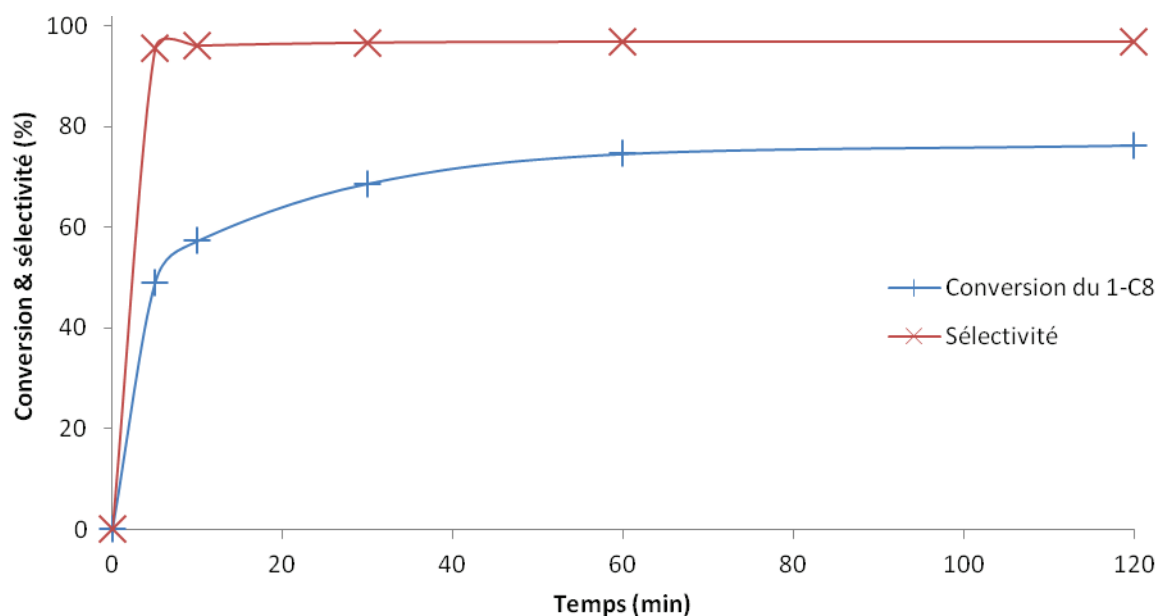
$$\text{Produits d'homométathèse primaire / PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{12}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

$$\text{Produits de métathèse secondaire / SMP (\%)} = \frac{2 \sum n_{C_{9-14}} - 2n_{C_{12}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

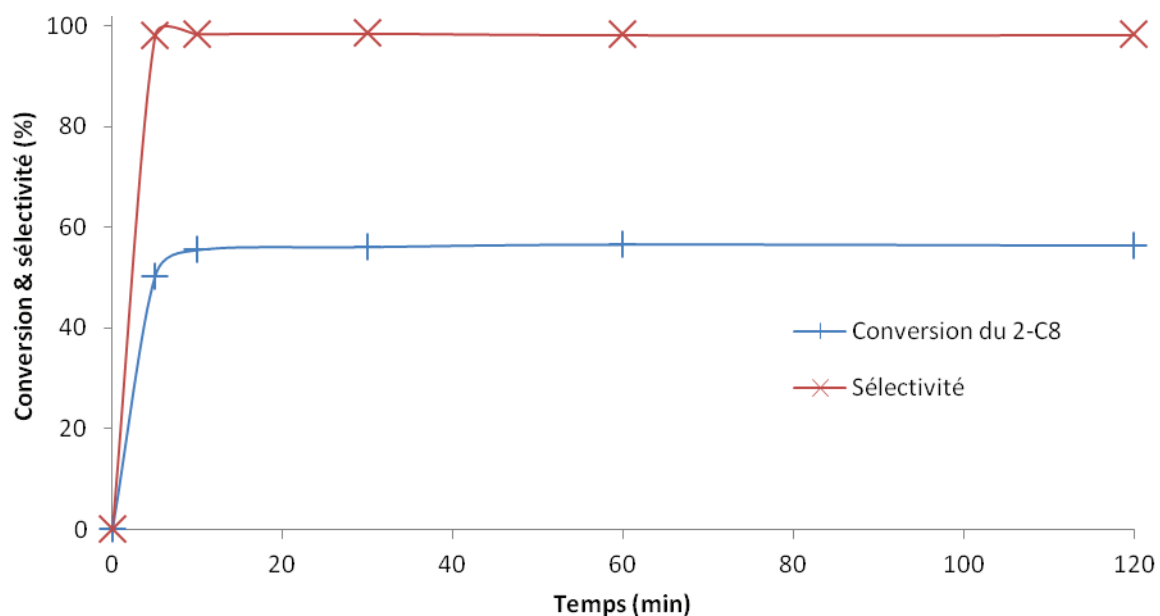
$$\text{Sélectivité PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8\text{isomères}} + n_{2C_8\text{consommé}}} \times 100$$

$$\text{Isomères } C_8 (\%) = \frac{m_{C_8\text{isomères}}}{m_{2C_8\text{initial}}} \times 100$$

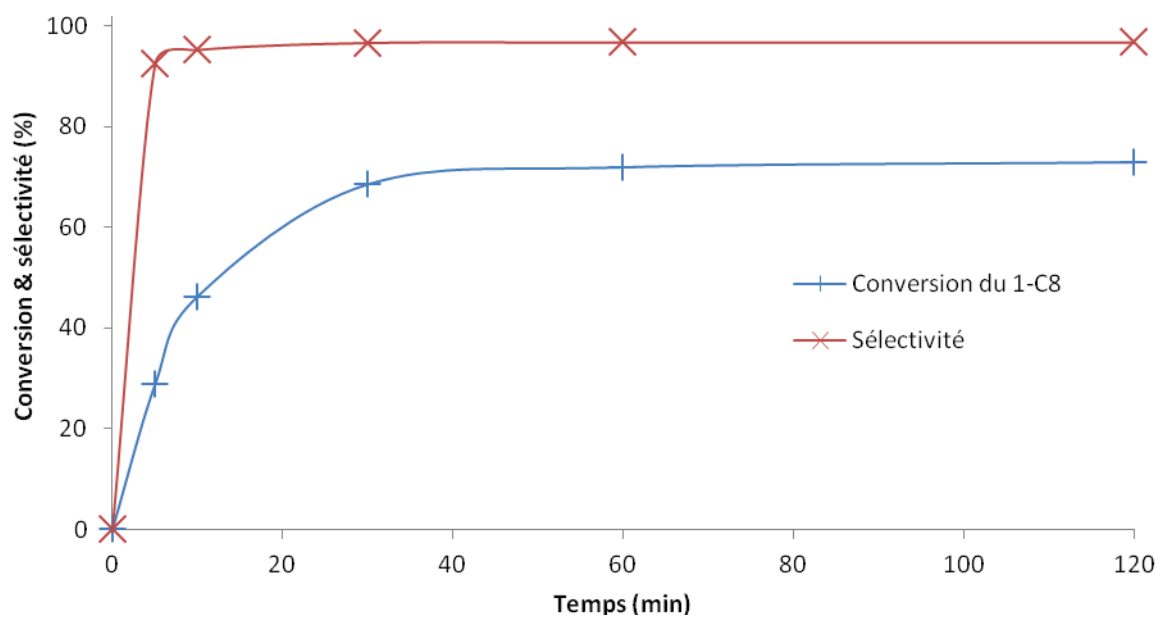
Profils d'évolution de la conversion et de la sélectivité pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈ par les complexes [1+D-B(C₆F₅)₃] et 2'



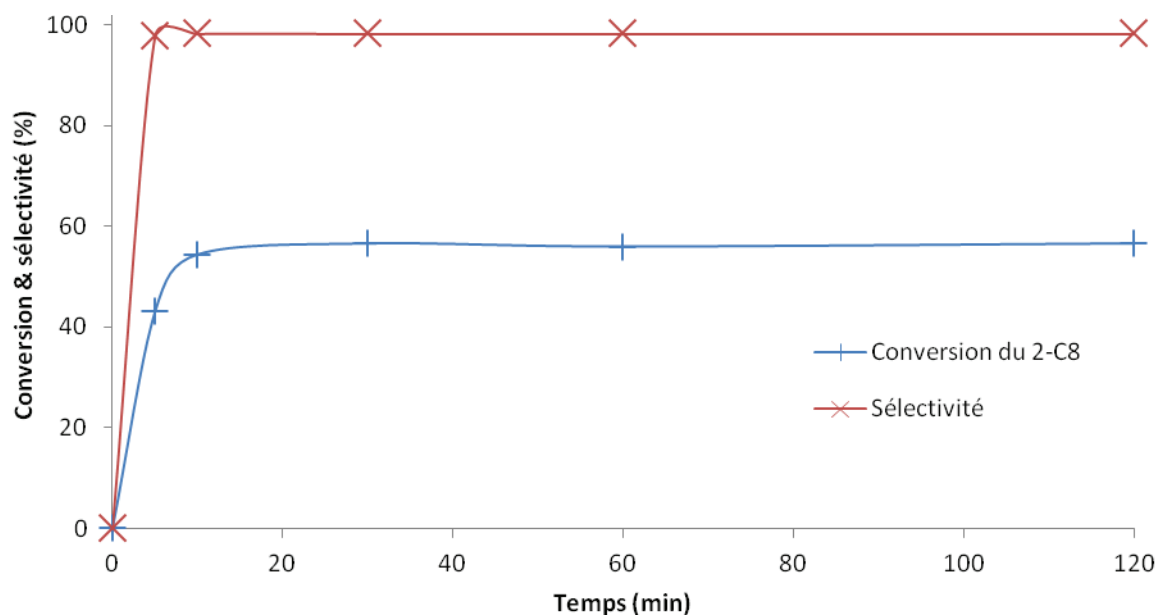
Courbe 1 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de [1+D-B(C₆F₅)₃] (25 °C)



Courbe 2 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de [1+D-B(C₆F₅)₃] (25 °C)



Courbe 3 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de [2-D-B(C₆F₅)₃] (25 °C)

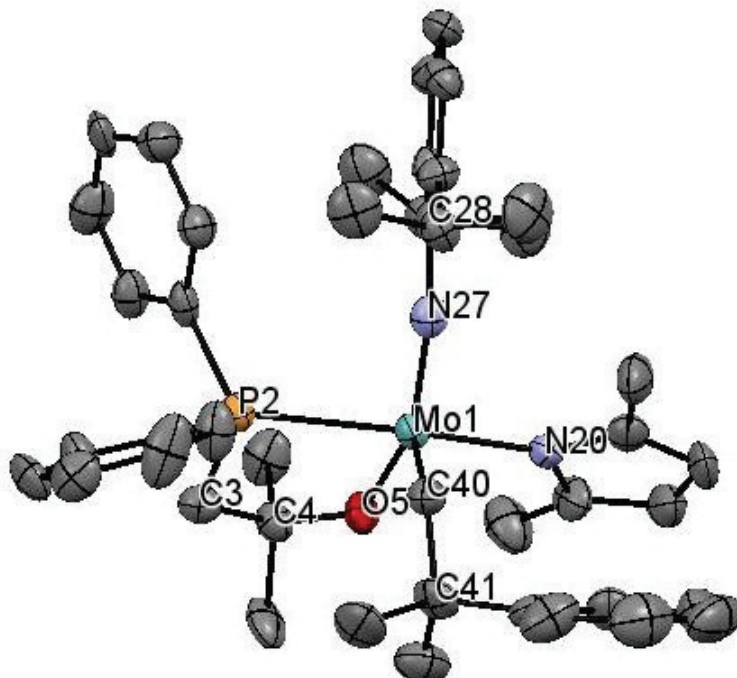


Courbe 4 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de [2-D-B(C₆F₅)₃] (25 °C)

Données DRX et détails de l'affinement pour le $\text{Mo(NDIPP)(CHCMe}_2\text{Ph)(Me}_2\text{Pyr)(OC(Me)}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{) 1}$

Formule empirique	C ₄₄ H ₅₅ Mo N ₂ O P	
Masse molaire	754,56	
Température	150 K	
Longueur d'onde	1,54180 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	Cc	
Paramètres de maille	a = 10,7267(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 37,9800(6) Å	$\beta = 94.003(2)^\circ$
	c = 39,1301(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume de maille	15902,7(5) Å ³	
Z	4	
Densité (calculée)	1,261 mg/m ³	
Coefficient d'absorption	3,332 mm ⁻¹	
F(000)	6364,0	
$\theta_{\min}$	3,7 °	
$\theta_{\max}$	66,9 °	
Indices de Miller min. et max.	h = -12→12, k = -45→45, l = -46→46	
Nombre de réflexions	28314	
Transmission max. et min.	0,795 et 0,682	
Nombre de paramètres	1766	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0584	
$wR(F^2)[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,1315	

ORTEP du Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OC(Me)₂CH₂PPh₂) 1 et quelques longueurs de liaisons et angles notables



Mo–N20	2,153(7)	N27–Mo–N20	97,3(3)
Mo–N27	1,756(7)	O5–Mo–N27	146,8(3)
Mo–C40	1,950(1)	O5–Mo–N20	87,7(3)
Mo–O5	1,948(6)	P2–Mo–O5	75,5(2)
Mo–P2	2,550(2)	P2–Mo–N27	91,0(2)
Mo–C40–C41	131,1(7)	P2–Mo–N20	159,7(2)
Mo–N27–C28	161,6(6)	P2–Mo–C40	95,0(3)
Mo–P2–C3	99,6(3)	P2–C3–C4	109,8(6)
O5–Mo–C40	111,0(3)	C3–C4–O5	109,2(3)
N20–Mo–C40	101,7(3)	C4–O5–Mo	133,8(5)
N27–Mo–C40	100,1(4)		

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a porté sur le développement de nouveaux catalyseurs homogènes bien définis au molybdène et l'étude de leur réactivité vis-à-vis de la métathèse des oléfines linéaires. L'objectif visé est la génération de complexes plus actifs et plus sélectifs. La stabilité des complexes du Mo constitue également une des limitations de ces systèmes que nous avons essayé de lever.

Pour satisfaire ces objectifs, nous nous sommes tout d'abord tournés vers des ligands de type boroxo. Ces ligands permettent d'une part d'apporter un effet attracteur intéressant autour du molybdène et d'autre part de présenter un potentiel de variation d'encombrement stérique. Ainsi, la réaction du précurseur imido alkylidène bispyrrolure au molybdène de Schrock avec différents acides boriniques permet d'accéder, en une seule étape, aux complexes imido alkylidène mono boroxo pyrrolure du molybdène. L'optimisation du protocole de synthèse ainsi que les caractérisations par RMN et DRX ont permis de déterminer la structure du complexe de la Figure 1, issu de la réaction entre un précurseur de Schrock et de l'acide bis(mésityle)borinique. Ainsi, nous avons synthétisé et caractérisé le premier complexe imido alkylidène comportant un ligand à base de bore.

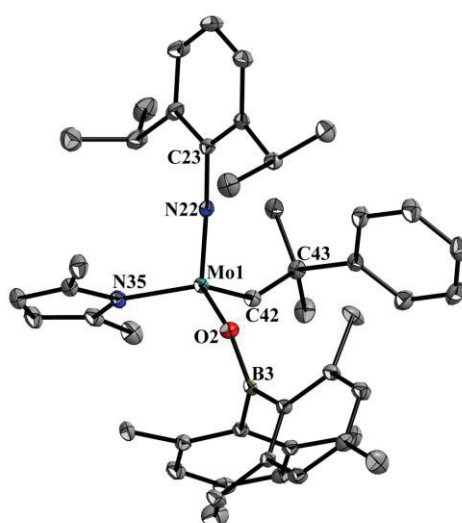


Figure 1 : Structure du complexe mono boroxo pyrrolure à base d'acide bis(mésityle)borinique déterminée par DRX

Ce complexe réalise l'homométathèse de l'octène-1 pour conduire au 7-tétradécène avec une très bonne sélectivité (> 98 %). Jusqu'à 84 % de la quantité d'octène-1 a été convertie pour des concentrations en catalyseurs comprises entre 0,01 % mol. et 1 % mol. (par rapport à l'oléfine). Cette espèce permet également d'accéder au 6-dodécène par homométathèse de l'octène-2 (jusqu'à 68 % de conversion) avec une très bonne sélectivité (> 99 %) à faible concentration en catalyseur (0,01 – 1 % mol.).

L'addition de différents acides arylboriniques sur le précurseur au molybdène a conduit à de nouveaux complexes avec rendements (non isolés) compris entre 50 % et 100% (suivi par RMN ^1H). Nous avons montré qu'il n'était pas nécessaire d'isoler les complexes pour les utiliser en catalyse. En effet, ces complexes, générés *in situ*, sont actifs pour la métathèse des octènes linéaires à des concentrations en catalyseur comprises entre 0,05 % mol. et 0,1 % mol. Jusqu'à 77 % de l'octène-1 a pu être converti en 7-tétradécène avec 97 % de sélectivité. Le 6-dodécène a été obtenu avec une sélectivité de 98 % par homométathèse de l'octène-2 (conversion maximale : 57 %). Ce travail a donné lieu à une publication soumise dans *Organometallics* en 2013.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à renforcer la stabilisation des complexes du molybdène par l'introduction de ligands alcoolates fonctionnalisés par des groupements π -donneurs. La synthèse de nouveaux complexes chélates alkoxy phosphine du molybdène conduit à des résultats prometteurs. La mise en réaction de ligands alkoxy fonctionnalisés par une phosphine avec un précurseur au molybdène a conduit à l'isolement de deux nouveaux complexes caractérisés par RMN. L'étude d'un monocristal par DRX a permis d'observer la structure de l'un d'entre eux (Figure 2). L'analyse de cette structure a confirmé la formation du chélate et l'existence d'une coordination de l'atome de phosphore au molybdène. Ces complexes sont bien plus stables vis-à-vis de l'air et de l'humidité que la plupart des espèces isolées du molybdène. Il s'agit des tout premiers complexes imido alkylidène stabilisés par chélation interne.

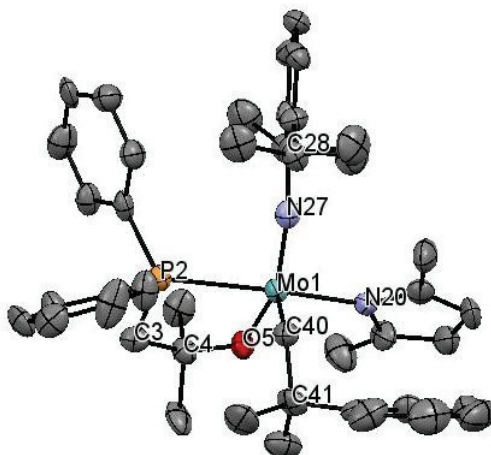


Figure 2 : Structure d'un complexe chélate alkoxy phosphine déterminée par DRX

Ces espèces ne présentent pas d'activité pour la métathèse des oléfines linéaires, à 25 °C comme à 70 °C. L'addition d'acides de Lewis et de Brønsted comme activateur pour ces complexes a été abordée. Seul l'emploi de $B(C_6F_5)_3$ partiellement dégradé en C_6F_5H et $(C_6F_5)_2BOH$ a permis d'observer une activité pour l'homométathèse de l'octène-1 (74 % conversion, > 97 % sélectivité) et de l'octène-2 (55 % conversion, 98 % sélectivité).

L'activité des complexes au molybdène pour la métathèse est directement liée à la densité électronique sur le métal. Afin d'étudier l'effet des ligands sur la densité électronique du molybdène, nous avons travaillé à la caractérisation des complexes par RMN ^{95}Mo . Les spectres obtenus montrent des résultats intéressants. Ce type de caractérisation est totalement inédit pour les complexes imido alkylidène de Schrock. Le complexe mono boroxy pyrrolure représenté sur la Figure 3 (en bas) et le précurseur de sa synthèse (en haut) présentent des signaux à 350 ppm et -247 ppm, respectivement. Nous supposons qu'un tel déplacement serait dû à l'effet attracteur du ligand boroxy. Celui-ci provoque une réduction de la densité électronique sur le molybdène, d'où le déplacement observé. Les spectres RMN ^{95}Mo des intermédiaires de synthèse du précurseur représenté sur la Figure 3 ont également pu être enregistrés.

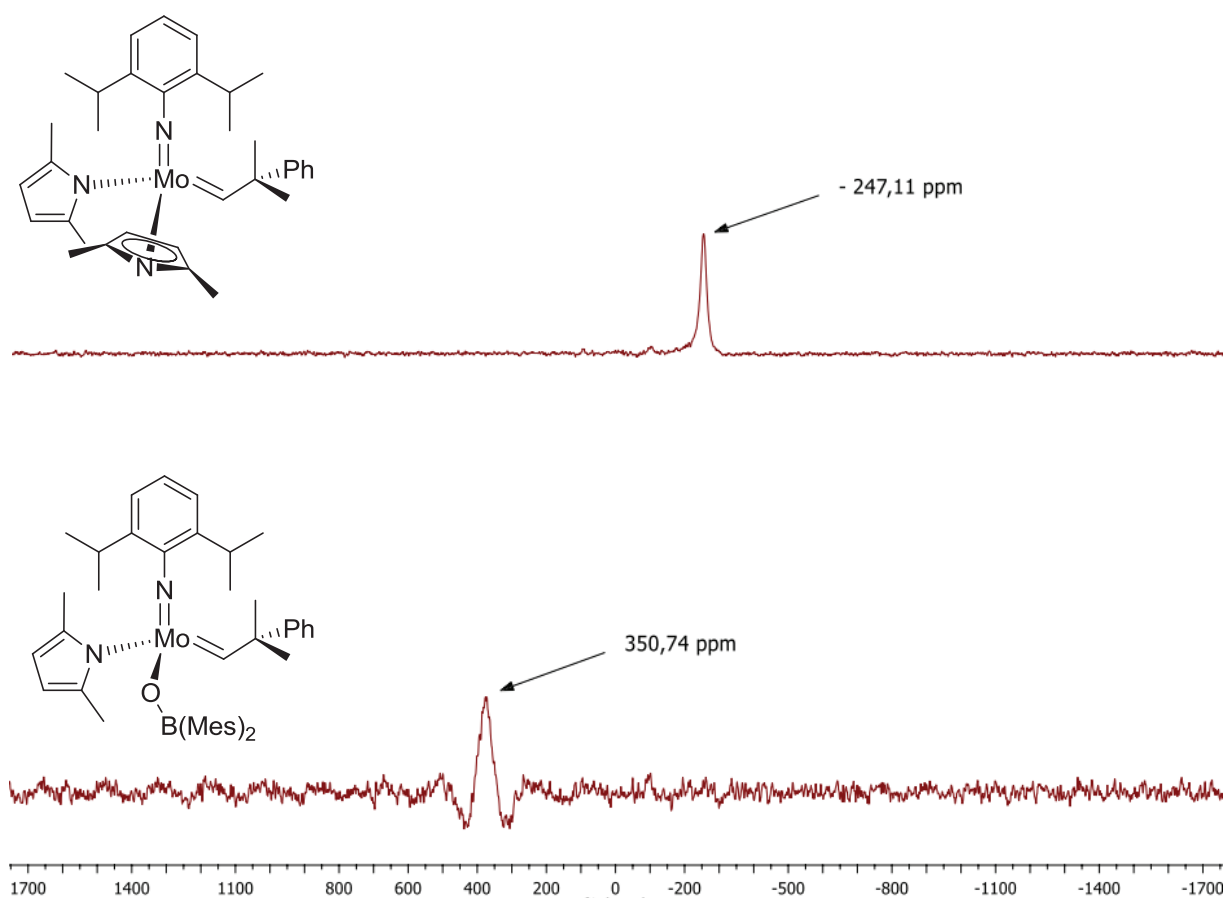


Figure 3 : Exemples de spectres RMN ^{95}Mo des complexes imido alkylidène

PERSPECTIVES

Ce travail a ouvert la voie à de nouveaux complexes imido alkylidène au molybdène comportant une liaison M–O–B et à un mode de synthèse directe à partir d'acides boriniques. Il a également permis de mettre en évidence leur potentiel pour la métathèse des oléfines linéaires.

Le potentiel de ces complexes pourrait être consolidé et élargi à d'autres acides boriniques. Les acides synthétisés devront présenter des propriétés électroniques et stériques variées afin de conduire à des complexes innovants et d'essayer d'établir des relations structure-réactivité. L'isolement d'espèces actives présentant une stabilité améliorée vis-à-vis de fonctions oxygénées pourrait conduire à l'extension du concept à des oléfines fonctionnelles. Cette étude permettrait de mieux cerner l'impact du ligand boroxo sur la stabilité des complexes et sur leur activité en catalyse.

Nous avons vu que les complexes chélates alkoxy-phosphine présentaient un intérêt de part leur stabilité accrue. L'activation de ces complexes mériterait d'être étudiée de façon plus approfondie. Les résultats préliminaires obtenus laissent penser qu'il est nécessaire d'associer l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ avec un autre composé issu de la dégradation du $B(C_6F_5)_3$.

L'utilisation des complexes chélates alkoxy-phosphine comme pré-catalyseurs de métathèse activable *in situ* serait alors envisageable. Disposer de systèmes catalytiques stables à l'air et à l'humidité activables sur commande constituerait un important atout pour la métathèse des oléfines linéaires, tout particulièrement en vue d'applications industrielles. Il serait également intéressant de concevoir et tester de nouveaux activateurs pour ces complexes chélates. Par ailleurs, nous pourrions envisager d'étendre l'utilisation de d'alkoxy-chélates à d'autres fonctions que le phosphore et d'étudier l'impact de la fonction sur la réactivité des complexes.

Enfin, l'idée innovante d'utiliser la RMN ^{95}Mo pour caractériser les complexes obtenus a ouvert des perspectives dans le domaine de la caractérisation des complexes de métathèse. Faire de cette technique un outil de caractérisation systématique conduirait à

l'élaboration d'une table des déplacements chimiques. Combinée à une étude approfondie de la RMN ^{95}Mo et des spectres obtenus, cette table permettrait de mieux comprendre la réactivité des complexes de métathèse au molybdène. Son utilisation comme outil indicateur du degré d'activité des espèces catalytiques pourrait même être envisagée.

