

---

# 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

---

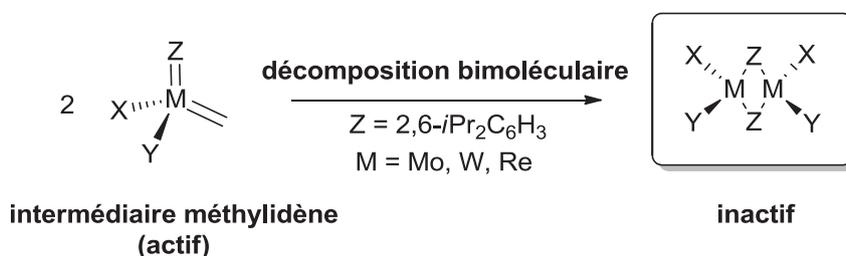
«S'accrocher au connu, c'est rester prisonnier de l'ignorance.»

Yvon Rivard

**Résumé:** La préparation de nouveaux dérivés imido alkylidène Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OXPPH<sub>2</sub>) (X = 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 Mo(N2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)<sub>2</sub>. Les complexes Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) **1** et Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OCyPPh<sub>2</sub>) (Cy = -cyclohexyl) **2** ont pu être isolés et caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>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-C<sub>8</sub>) et de l'octène-2 (2-C<sub>8</sub>) à 25 °C, 40 °C et 70 °C. Le traitement de ces adduits par 1,1 équivalent d'AlCl<sub>3</sub>, d'acide bis(mesityl)borinique, d'acide trifluoroacétique (TFA), de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, de CuCl ou de BCl<sub>3</sub> n'a pas permis de les activer *in situ*. L'addition de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> partiellement dégradé D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sur **1** et **2** a permis d'observer une très bonne activité pour l'homométathèse *in situ* du 1-C<sub>8</sub> et du 2-C<sub>8</sub>. 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 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH issu de la dégradation du B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> est supposée être à l'origine de cette activation.

## I. Introduction

Le développement des complexes monoalkoxy/aryloxy pyrrolure<sup>1</sup> (MAP) de Schrock du type Mo(NAr)(CHR')(Pyr)(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.<sup>3</sup> 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<sup>-</sup> ont tendance à se décomposer en solution par dimérisation (« décomposition bimoléculaire », voir Schéma 1).<sup>2</sup> 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* :  $\text{PMe}_3$ )<sup>3</sup> a permis d'obtenir des résultats intéressants. S'inspirant des résultats préliminaires de Schrock,<sup>4</sup> Füstner a récemment décrit des adduits stables de complexes imido alkylidène au molybdène.<sup>5</sup> Ces espèces à 18 e<sup>-</sup>, 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

<sup>1</sup> Voir chapitre I, partie III.C.2

<sup>2</sup> Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211.

<sup>3</sup> (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.

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

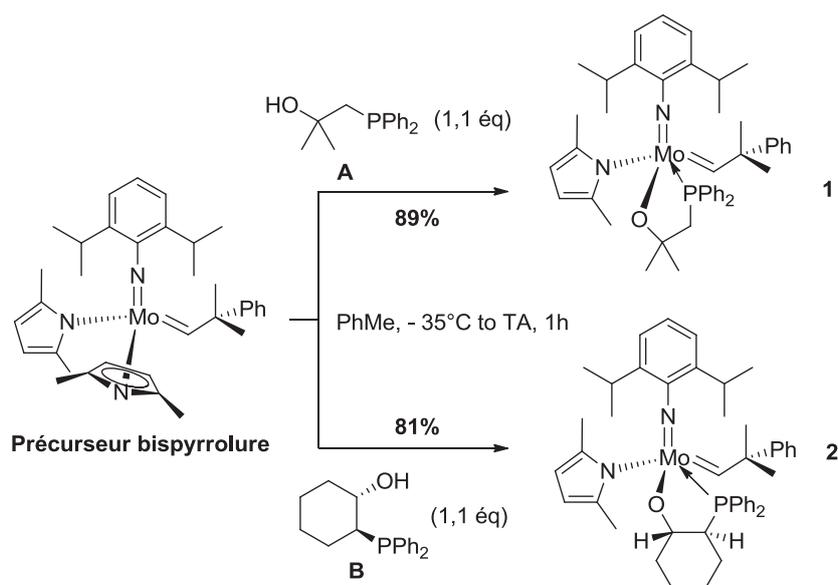
<sup>5</sup> Heppekausen, J.; Füstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829.

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  $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OXPPH}_2)$  ( $X = \text{espaceur}$ ) 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<sub>8</sub>, 2-C<sub>8</sub>) 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  $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{OCyPPh}_2)$  ( $\text{Cy} = \text{-cyclohexyl}$ ) **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  $^1\text{H}$  de **1** dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  a révélé deux protons carbéniques  $\text{H}_a$  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,<sup>3a</sup> 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  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  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 ( $^1\text{J}_{\text{HP}}(\mathbf{1}) = 5,0$  Hz et 8,1 Hz;  $^1\text{J}_{\text{HP}}(\mathbf{2}) = 4,5$  Hz) confirment la formation d'une liaison Mo–P stable sur l'échelle de temps RMN à 25 °C.<sup>3a,6</sup> Une série d'expériences RMN  $^1\text{H}$  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  $16\text{ e}^-$ ,<sup>2</sup> se produit par rotation autour de la liaison Mo=C. Contrairement au cas du complexe bispyrrolure,<sup>7</sup> les protons du ligand 2,5-diméthylpyrrole de **1** ne sont pas équivalents pour  $T = 298\text{ K}$  (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  $^{13}\text{C}$  (carbène à 318,72 ppm,  $^2\text{J}_{\text{CP}}(\mathbf{1}) = 15,8$  Hz). Les valeurs des différentes constantes de couplages  $^n\text{J}_{\text{CP}}$  ( $n = 1, 2, 3$  et 4) sont similaires à celles déjà observées pour des adduits de ce type.<sup>3a,b</sup> 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  $^{95}\text{Mo}$  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**<sup>8</sup> et au couplage Mo–P, la constante de couplage  $^1\text{J}_{\text{MoP}}$  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).<sup>9</sup> En plus du ligand alkoxy attracteur, la phosphine a une influence sur le

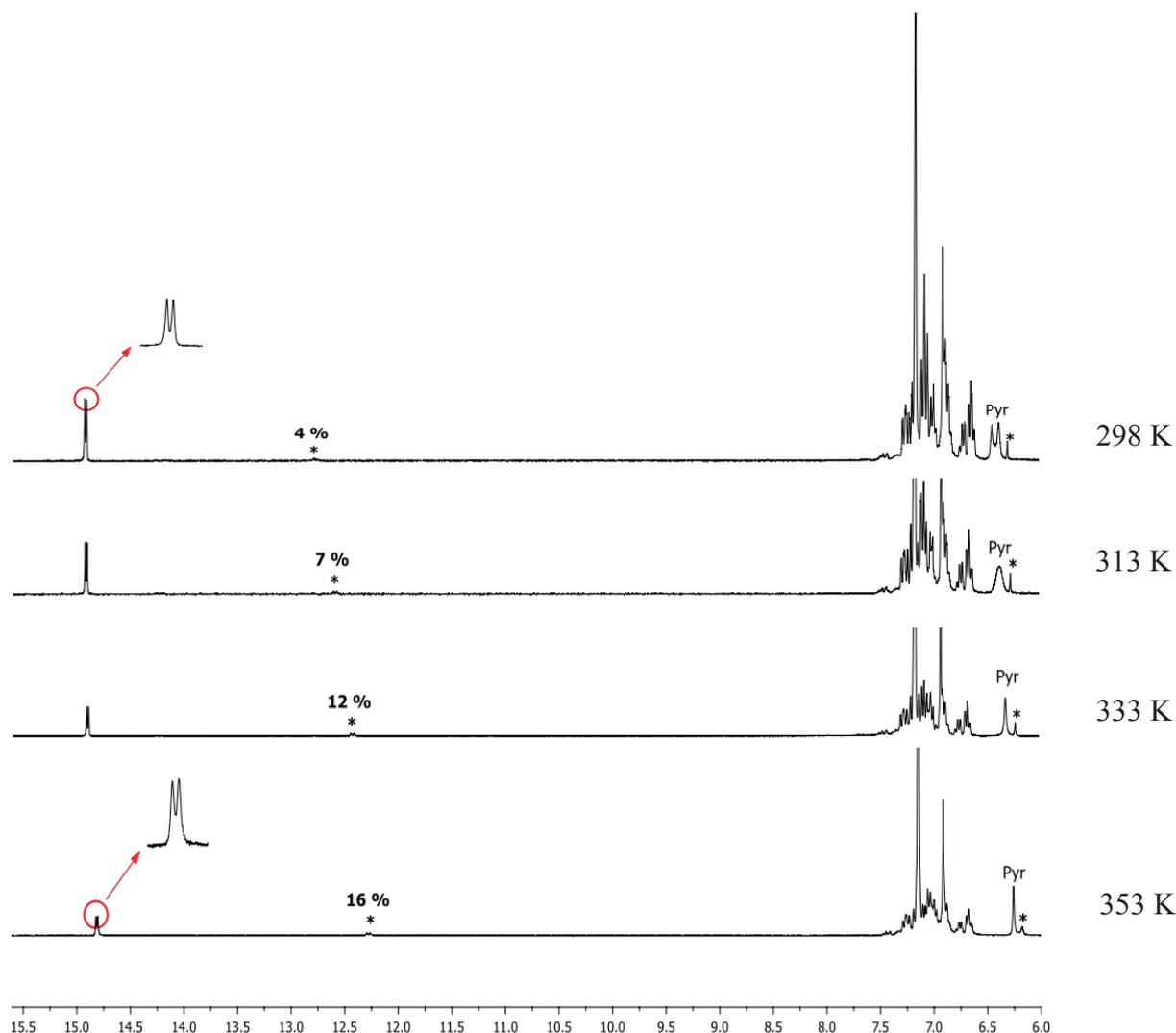
<sup>6</sup> Schrock, R. R.; Tonzetich, Z. J.; Lichtscheidl, A. G.; Müller, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 3986-3995

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

<sup>8</sup> Voir Chapitre III, partie III.A.

<sup>9</sup> 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  $^{95}\text{Mo}$ . En effet, la présence de l'oxygène réduit l'effet  $\pi$ -donneur du phosphore. Cela induit une réduction de la densité électronique sur le molybdène, et augmente ainsi le déplacement chimique du complexe en RMN  $^{95}\text{Mo}$ .<sup>10</sup>



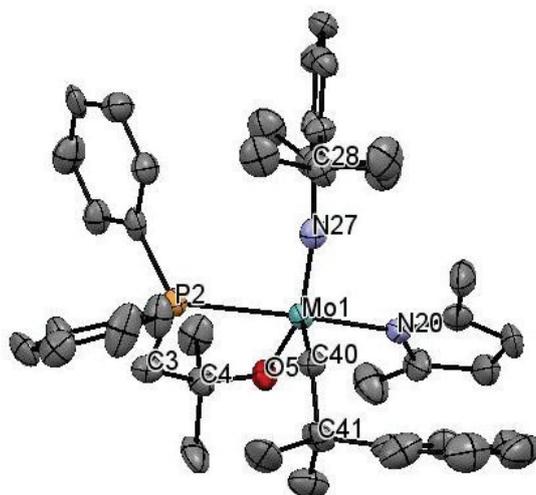
**Schéma 3** : Expériences RMN  $^1\text{H}$  à température variable pour le complexe **1**

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.<sup>3c</sup> 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

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

l'inéquivalence des protons du 2,5-diméthylpyrrole constatée par RMN  $^1\text{H}$ . La géométrie de **1** étant ambiguë, un descripteur géométrique  $\tau$  des complexes penta-coordinés<sup>11</sup> a été utilisé. Il a permis d'établir que le complexe arborait une structure de pseudo-pyramide à base carrée  $\text{SP}'$  ( $\tau = 0,22$ ), avec le carbène en position apicale et l'ensemble imido-pyrrole-oxygène-phosphore en position basale ( $\tau = 0$  si structure  $\text{SP}$ ,  $\tau = 1$  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* ( $\text{H}_\alpha$  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.<sup>3a</sup> Compte tenu du fait que l'inter-conversion des isomères *syn/anti* est régie par la perte de la phosphine, les résultats RMN  $^1\text{H}$  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.<sup>3c,d</sup>



**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

<sup>11</sup> 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  $^1\text{H}$  (doublet à 14,60 ppm) et  $^{13}\text{C}$  (doublet à 320,06 ppm) avec des constantes de couplage similaires à **1** ( $^3J_{\text{HP}} = 4,5$  Hz;  $^2J_{\text{CP}} = 13,9$  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  $^{95}\text{Mo}$  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  $^1\text{H}$  au-delà). De plus, une dégradation de 20 % du complexe a été observée après une semaine en solution dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ . De par leur structure à 16 e<sup>-</sup>, 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-C<sub>8</sub> et du 2-C<sub>8</sub>

Par la suite, nous avons évalué l'activité des adduits **1** et **2** pour l'homométathèse de l'octène-1(1-C<sub>8</sub>) et de l'octène-2 (2-C<sub>8</sub>). 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- $C_8$ .<sup>12</sup> 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).<sup>2,5</sup>

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.

<sup>12</sup> Voir Chapitre IV, parti II.B.

Les solutions obtenues présentent une activité pour la métathèse du 1-C<sub>8</sub> et du 2-C<sub>8</sub> *in situ* (Tableau 1). Les tests ont été réalisés en considérant que la réaction de formation des espèces catalytiques [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] responsables de cette activité est totale. Les conditions de test sont identiques à celles décrites précédemment.<sup>13</sup> 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(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] a permis de convertir jusqu'à 74,1 % du 1-C<sub>8</sub> avec 97,2 % de sélectivité, [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] 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-C<sub>8</sub>. 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(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (Tableau 1, entrées 3-4).

**Tableau 1.** Evaluation *in situ* de l'activité des complexes [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] pour la métathèse du 1-C<sub>8</sub> et du 2-C<sub>8</sub><sup>a</sup>

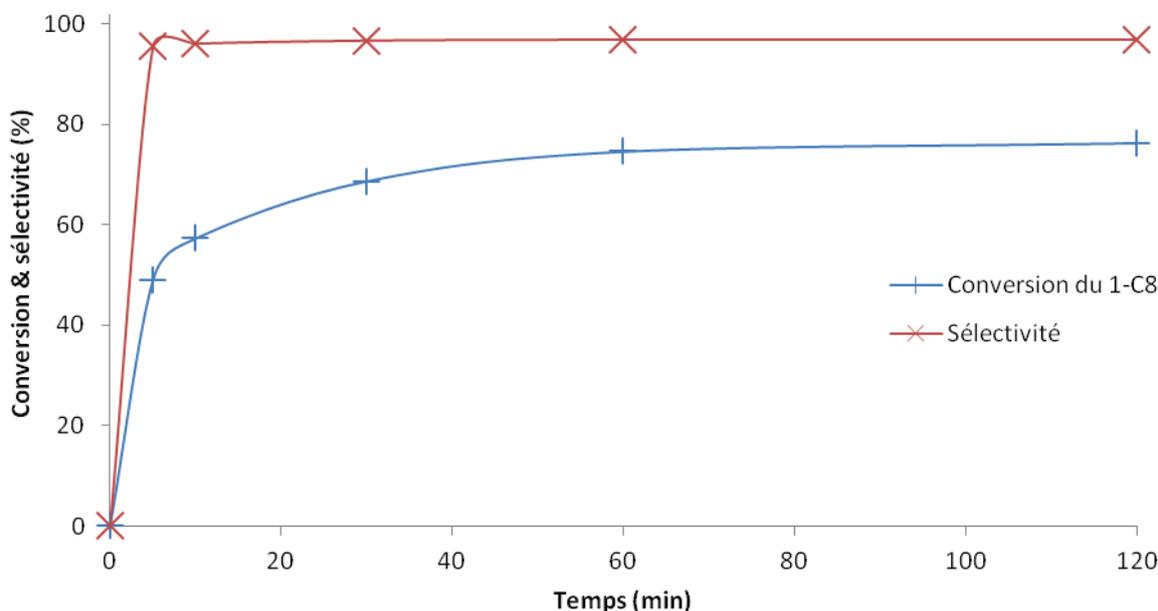
Entrée	Complexe <sup>b</sup>	Conv. (%)	C <sub>8</sub> <sup>c</sup>	Isomères C <sub>8</sub> <sup>c,d</sup>	PHP <sup>c</sup>	SMP <sup>c</sup>	Sélectivité <sup>c,e</sup> (%E) <sup>f</sup>
<b>1-C<sub>8</sub></b>							
1	[1+D-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	74,1	25,8	1,6	<b>72,1</b>	< 0,5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

<sup>a</sup> Conditions expérimentales: dodécane (étalon interne), 0,5 mL de toluène sec, 1 atm, 2 h, 25 °C, n(oléfine) = 13 mmol. <sup>b</sup> 0,1 % mol. de précurseur bispyrrolure introduit. <sup>c</sup> Valeurs en % mol déterminées par analyse GC et calculs (voir Partie Expérimentale). <sup>d</sup> Pour le 1-C<sub>8</sub> : pourcentage de 2-C<sub>8</sub>; pour le 2-C<sub>8</sub> : pourcentage de 3-C<sub>8</sub> après 2h. <sup>e</sup> Sélectivité pour l'homométathèse. <sup>f</sup> Isomères *Z/E* non distinguables à cause du recouvrement des pics en GC.

Le ratio *Z/E* en C<sub>14</sub> est quasiment constant tout au long de la réaction pour le complexe [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (de 23/77 à 18/82 après 2h). Ces résultats sont cohérents avec la formation majoritaire du produit thermodynamique. La conversion du 1-C<sub>8</sub> 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-C<sub>8</sub> par le

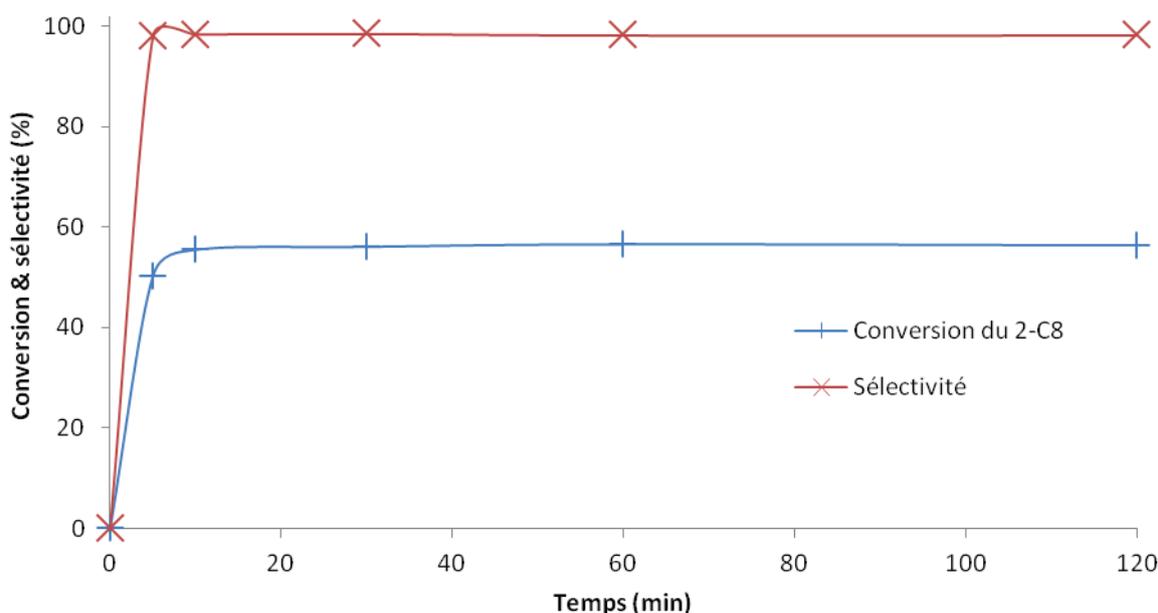
<sup>13</sup> Voir Chapitre IV, parti II.B.

complexe  $[2+\mathbf{D-B(C_6F_5)_3}]$  a conduit à des résultats identiques en termes d'évolution de la conversion, de la sélectivité et du ratio  $Z/E$  (voir Partie Expérimentale).



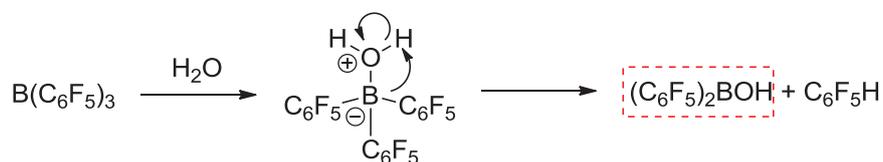
**Figure 2.** Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C<sub>8</sub> avec 0,1 % mol de  $[1+\mathbf{D-B(C_6F_5)_3}]$  (25 °C)

De la même façon que pour le 1-C<sub>8</sub>, la réaction n'évolue plus après 2h. De plus, la conversion maximale du 2-C<sub>8</sub> est atteinte après seulement 10 minutes (*i. e.* cas du  $[1+\mathbf{D-B(C_6F_5)_3}]$ , Figure 3). Cela laisse supposer une désactivation très rapide du catalyseur, probablement due à la sensibilité accrue de l'intermédiaire méthylidène issu du 2-C<sub>8</sub>. N'ayant pas réussi à séparer les isomères  $Z/E$  du C<sub>12</sub>, nous sommes intéressés à l'évolution du ratio  $Z/E$  du 2-C<sub>8</sub> (75/25 pour le mélange initial) au cours de la réaction. Quel que soit le complexe utilisé, le ratio  $Z/E$  du 2-C<sub>8</sub> 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  $[1+\mathbf{D-B(C_6F_5)_3}]$ , 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-C<sub>8</sub> par rapport au ( $E$ )-2-C<sub>8</sub>, probablement pour des raisons stériques. Le fait que le ratio  $Z/E$  du 2-C<sub>8</sub> 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-C<sub>8</sub> avec 0,1 % mol de [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (25 °C)

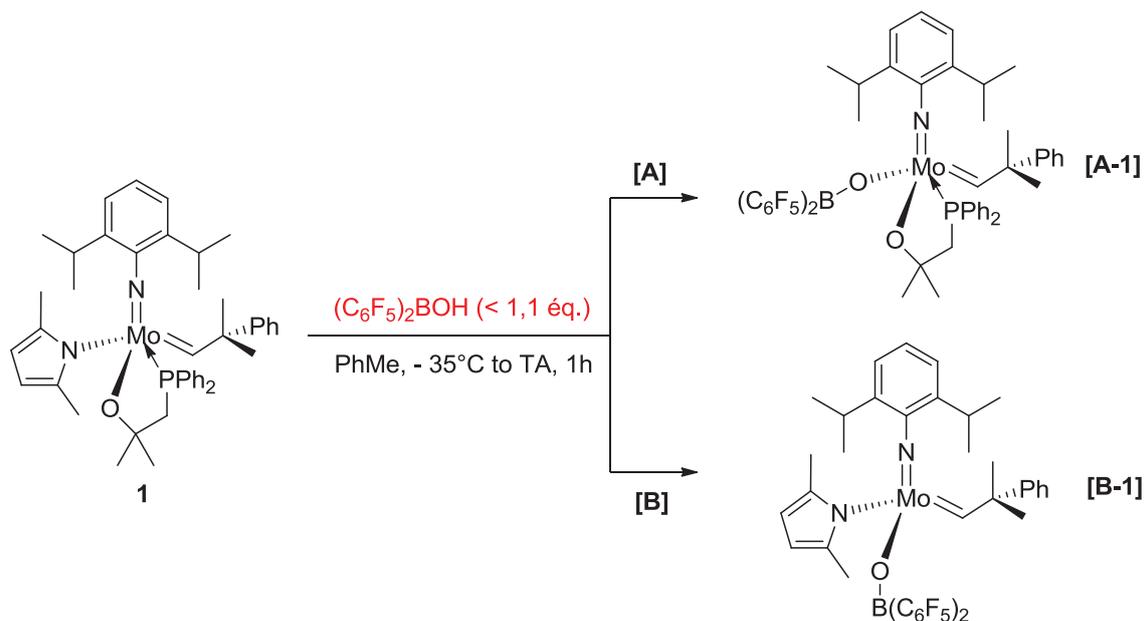
Le D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> a donc permis d'activer les adduits **1** et **2** pour former les espèces [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] actives pour la métathèse. [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] n'ont cependant pas pu être isolés ou caractérisés. Le B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> se dégrade en présence d'humidité pour donner du pentafluorophénylbenzène C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H et de l'acide bis(pentafluorophényl)borinique (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH en passant par la formation d'un hydroxyborate [HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (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(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en présence d'humidité

Deux structures sont alors envisagées pour les produits obtenus. Le (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH 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 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH *in situ* est également envisageable (*e. g.* le

complexe **[B-1]**, Schéma 5, voie **[B]**). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **[1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]** 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)<sub>2</sub>BOH 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 Me<sub>2</sub>Pyr.



**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<sup>-</sup> 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-C<sub>8</sub>) et internes (2-C<sub>8</sub>) en présence de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> partiellement dégradé. L'acide bis(pentafluorophényl)borinique (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH issu de la dégradation du B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 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 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH 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-C<sub>8</sub>) et l'octène-2 (2-C<sub>8</sub>) 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-C<sub>8</sub> et du 2-C<sub>8</sub> a révélé qu'ils contenaient respectivement 2,0 % de 2-C<sub>8</sub> et 0,5 % de 1-C<sub>8</sub>. Le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> fut dégazé trois fois et stocké sur tamis 4 Å douze heures avant utilisation. En plus de cette procédure, le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a été filtré sur alumine basique. Le THF-*d*<sub>8</sub> a été acheté chez Euriso-top (ampoules 1 mL) et utilisé tel quel. La synthèse du précurseur Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)<sub>2</sub> 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.<sup>14</sup> Le CuCl est purifié par traitement acide (HCl 37 %) et le solide blanc obtenu après dilution lavé avec de l'Et<sub>2</sub>O et de l'isopropanol. Le tris(pentafluorophenyl)borane a été acheté chez Strem et utilisé tel quel.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C/<sup>31</sup>P/<sup>11</sup>B ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker AMX 300 (<sup>1</sup>H : 300 MHz; <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} : 75 MHz; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} : 121 MHz ; <sup>11</sup>B : 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 (<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C), à un mélange PPh<sub>3</sub>/acétone-*d*<sub>6</sub> à 0,0485 M (<sup>31</sup>P, référence externe) et au BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B, référence externe) et calibrés par rapport aux pics résiduels <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C des solvants deutérés utilisés (<sup>1</sup>H (δ): dichlorométhane 5.32, benzène 7.15; <sup>13</sup>C (δ): dichlorométhane 53.84, benzène 128.62). Les spectres RMN <sup>95</sup>Mo ont été enregistrés avec les paramètres précédemment décrits.<sup>15</sup>

<sup>14</sup> F. Grasset, Thèse de doctorat (IFPEN), 2011

<sup>15</sup> 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  $\mu\text{m}$  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.<sup>16</sup> 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.<sup>17</sup> La structure a été résolue à l'aide du logiciel SIR97<sup>18</sup> par méthode directe et affinée par la méthode des moindres carrés sur  $F^2$  par le logiciel CRYSTALS.<sup>19</sup> 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 x  $U_{\text{eq}}$  de l'atome d'origine), puis leurs positions ont été affinées sous contraintes fortes.

**Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) 1** : 500 mg (0,84 mmol) de Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>H/<sup>31</sup>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 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.

<sup>16</sup> *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Jan 20 2011,15:58:25).

<sup>17</sup> Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta. Cryst.* **1995**, *A51*, 887-897.

<sup>18</sup> 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.

<sup>19</sup> Betteridge, P.W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1487.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  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,  $\text{CHMe}_2$ ); 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=CH $\text{Me}_2$ ); 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=CH $\text{Me}_2$ ); 1,03 (s, 12H,  $\text{CHMe}_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  318,72 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15,8$  Hz, *anti* Mo=CH); 152,55 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 149,24 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 136,86; 136,05; 135,74; 134,16 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 158,8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar-P}}$ ); 132,73; 132,37 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 49,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 132,22 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 49,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 130,06 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 27,3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 130,03 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 27,0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 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,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  41,51 (s).

**RMN  $^{95}\text{Mo}$  (19,6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )**  $\delta$  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)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OCyPPh<sub>2</sub>) 2** : 500 mg (0,84 mmol) de Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)<sub>2</sub> sont solubilisés dans 10 mL de toluène sec et refroidis à -35 °C en boîte à gants. Le (1*S*,2*S*)-2-(diphénylphosphino)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  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  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)-CHPPh<sub>2</sub>(R)); 3,55 (qi,  $^3J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ); 2,80 (s, 6H,  $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ); 2,44 (m, 2H, Cy); 1,88 (s, 3H, Mo=CH $\text{Me}_2$ ); 1,79 (m, 2H, Cy); 1,60 (s, 3H,

Mo=CHMe<sub>2</sub>); 1,52 (m, 2H, Cy); 1,28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>); 1,05 (m, 1H, Cy); 0,91 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>); 0,86 (m, 3H, Cy).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)** δ 320,06 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13,9 Hz, Mo=CH); 151,92 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,5 Hz, C<sub>Ar</sub>); 149,49 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1,7 Hz, C<sub>Ar</sub>); 145,36; 135,71 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1,4 Hz, C<sub>Ar</sub>); 133,16 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10,8 Hz, C<sub>Ar</sub>); 133,13 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10,8 Hz, C<sub>Ar</sub>); 130,42 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 39,8 Hz, C<sub>Ar</sub>); 130,36 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22,8 Hz, C<sub>Ar</sub>); 130,36 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18,1 Hz, C<sub>Ar</sub>); 128,64 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24,6 Hz, C<sub>Ar</sub>); 128,51 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24,3 Hz, C<sub>Ar</sub>); 127,52 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 158,1 Hz, C<sub>Ar</sub>-P); 125,90; 125,81; 122,24; 107,58; 106,23; 83,26 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13,1 Hz, Mo-O-CHR); 52,14; 48,52 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 26,8 Hz, P-CHR); 37,79 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9,1 Hz, CH<sub>2</sub> Cy); 32,83; 30,66; 30,02; 26,08 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6,9 Hz, CH<sub>2</sub> Cy); 25,45 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7,6 Hz, CH<sub>2</sub> Cy); 24,78 (CH<sub>2</sub> Cy); 23,96; 23,43; 20,57.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)** 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-C<sub>8</sub> et 2-C<sub>8</sub>)** : 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(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et [2+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] en métathèse (1-C<sub>8</sub> et 2-C<sub>8</sub>, 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 équ) 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

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

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

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

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

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

- Métathèse de l'octène-2

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

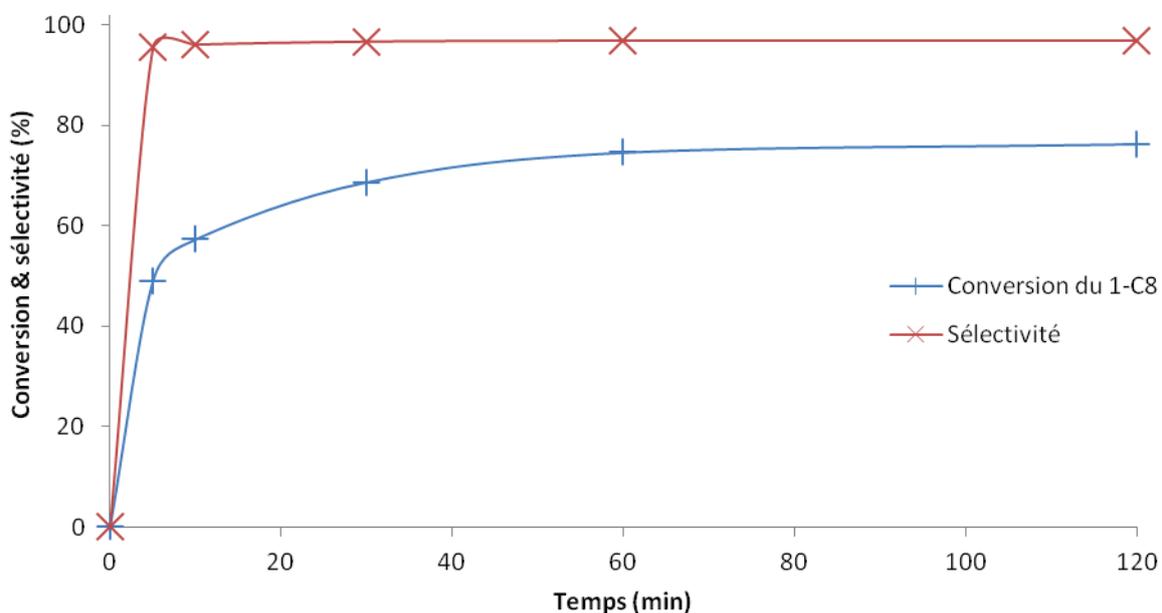
$$\text{Produits d'homométathèse primaire / PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{12}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

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

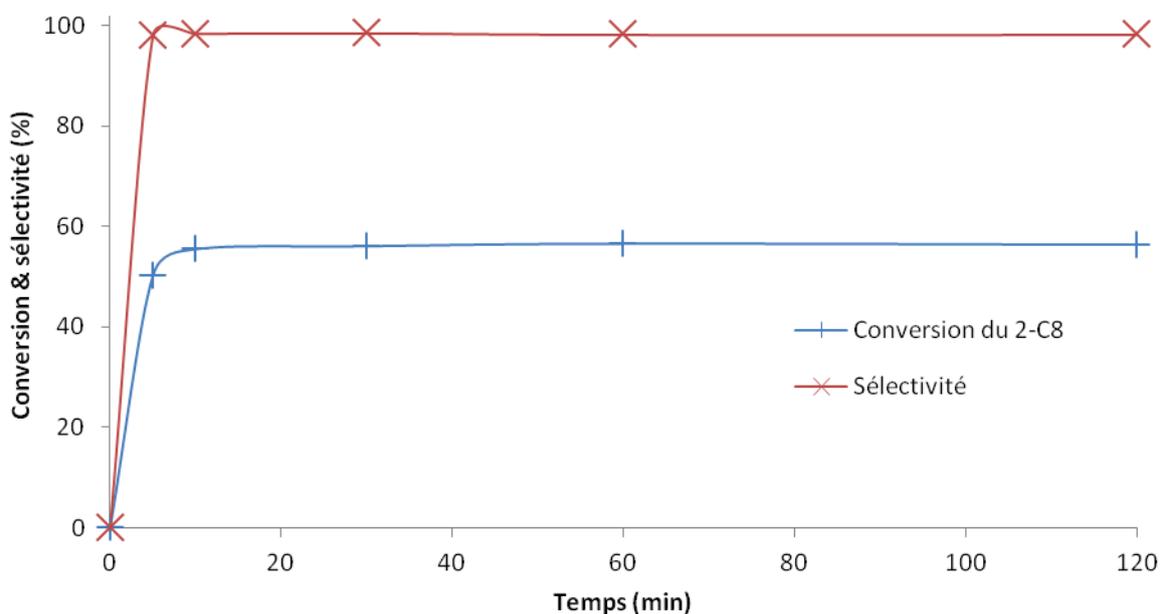
$$\text{Sélectivité PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8\text{isomères}} + n_{2C_8\text{consommé}}} \times 100$$

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

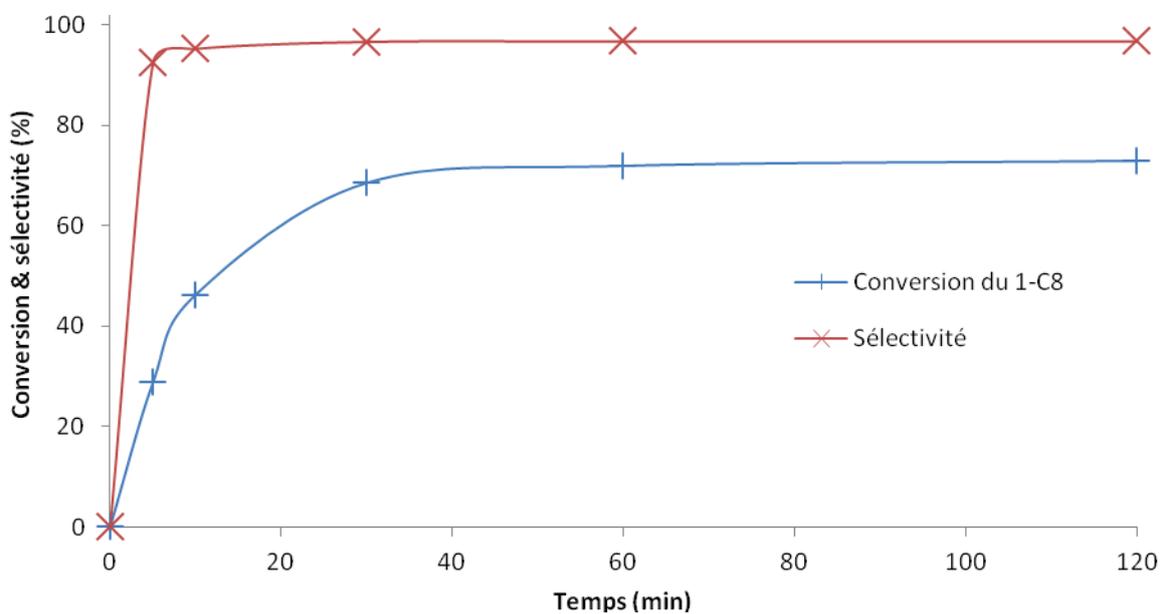
**Profils d'évolution de la conversion et de la sélectivité pour la métathèse du 1-C<sub>8</sub> et du 2-C<sub>8</sub> par les complexes [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] et 2'**



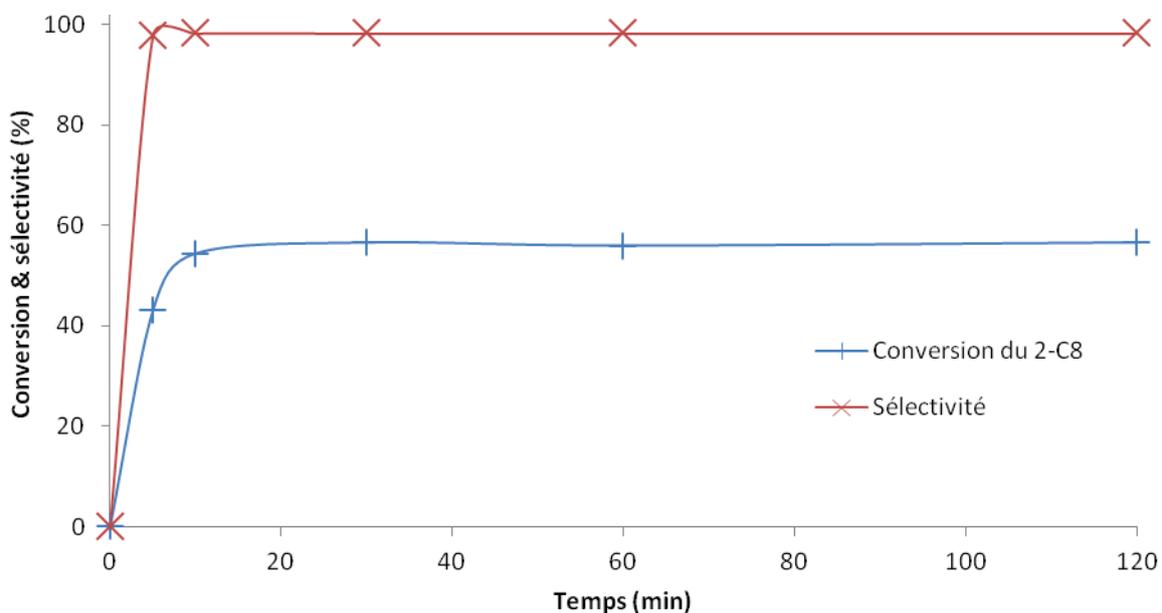
**Courbe 1 :** Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C<sub>8</sub> avec 0,1 % mol de [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (25 °C)



**Courbe 2 :** Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C<sub>8</sub> avec 0,1 % mol de [1+D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (25 °C)



**Courbe 3 :** Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C<sub>8</sub> avec 0,1 % mol de [2-D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (25 °C)



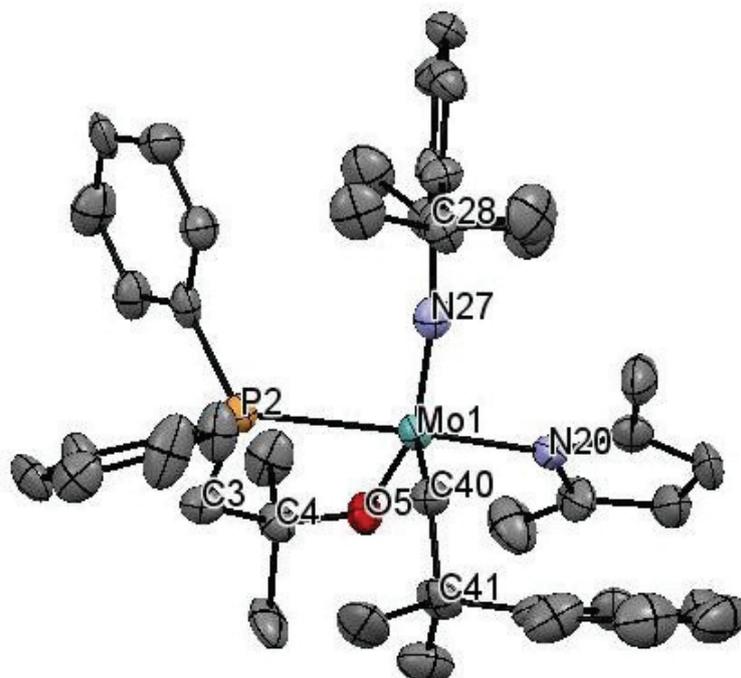
**Courbe 4 :** Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C<sub>8</sub> avec 0,1 % mol de [2-D-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (25 °C)

---

**Données DRX et détails de l'affinement pour le Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) 1**

Formule empirique	C <sub>44</sub> H <sub>55</sub> Mo N <sub>2</sub> 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	α = 90°
	b = 37,9800(6) Å	β = 94.003(2)°
	c = 39,1301(7) Å	γ = 90°
Volume de maille	15902,7(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densité (calculée)	1,261 mg/m <sup>3</sup>	
Coefficient d'absorption	3,332 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	6364,0	
θ <sub>min</sub>	3,7 °	
θ <sub>max</sub>	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 <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0,0584	
wR(F <sup>2</sup> )[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0,1315	

**ORTEP du Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Me<sub>2</sub>Pyr)(OC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) 1 et quelques longueurs de liaisons et angles notables**

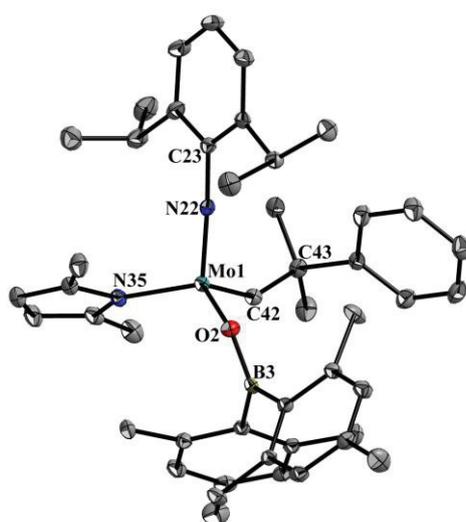


Mo–N20	2,153(7)	N27–Mo–N20	97,3(3)
Mo–N27	1,756(7)	O5–Mo–N27	146,8(3)
Mo–C40	1,950(1)	O5–Mo–N20	87,7(3)
Mo–O5	1,948(6)	P2–Mo–O5	75,5(2)
Mo–P2	2,550(2)	P2–Mo–N27	91,0(2)
Mo–C40–C41	131,1(7)	P2–Mo–N20	159,7(2)
Mo–N27–C28	161,6(6)	P2–Mo–C40	95,0(3)
Mo–P2–C3	99,6(3)	P2–C3–C4	109,8(6)
O5–Mo–C40	111,0(3)	C3–C4–O5	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.

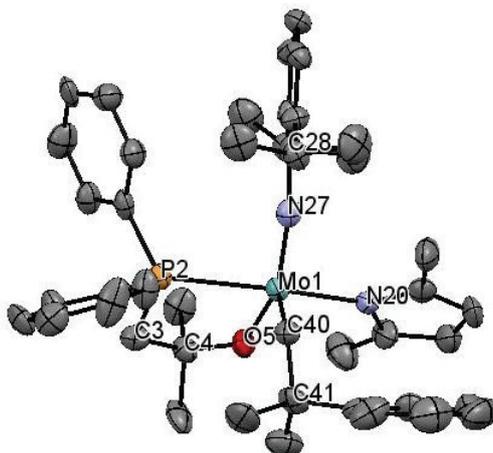


**Figure 1** : Structure du complexe mono boroxo pyrrolure à base d'acide bis(mésityle)borinique déterminée par DRX

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  $^1\text{H}$ ). 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.

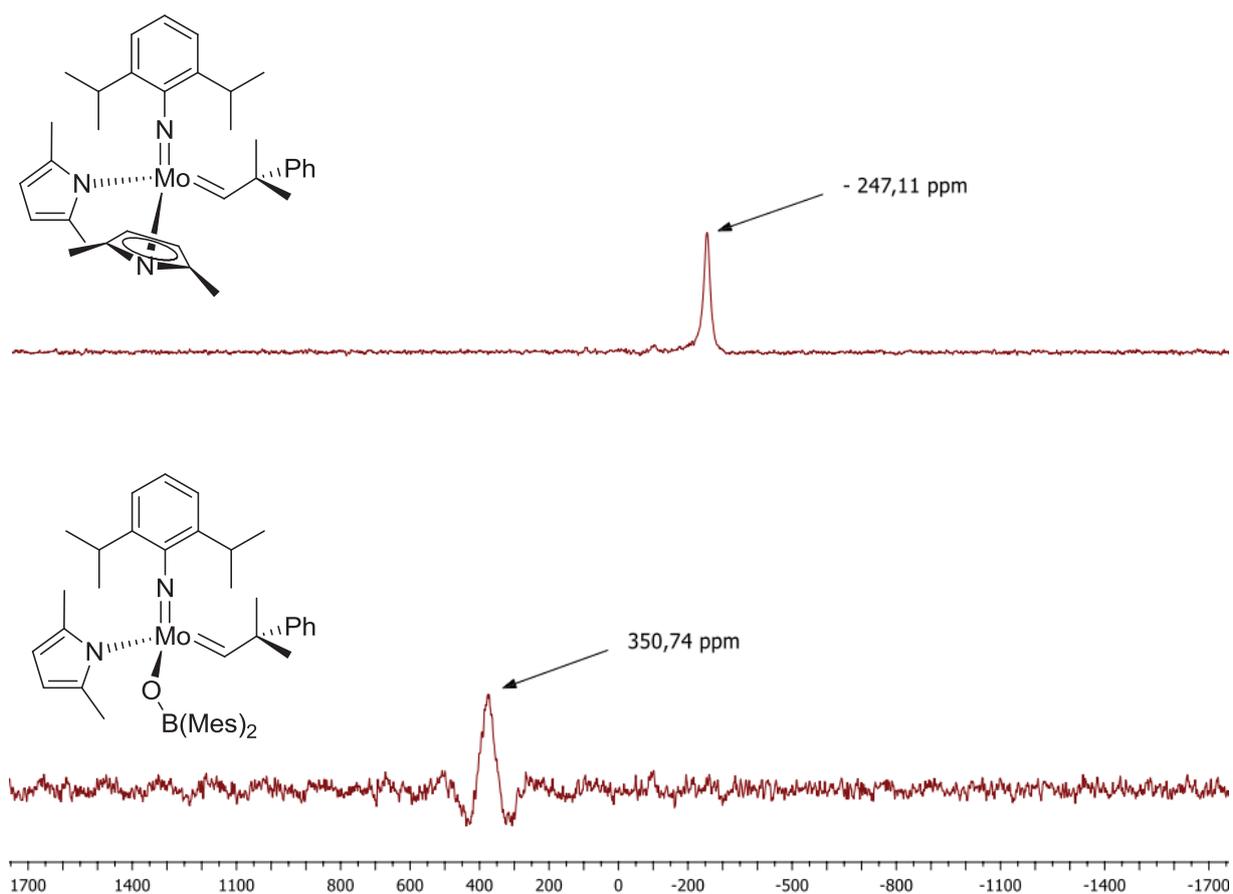
Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à renforcer la stabilisation des complexes du molybdène par l'introduction de ligands alcoolates fonctionnalisés par des groupements  $\pi$ -donneurs. La synthèse de nouveaux complexes chélates alkoxy phosphine du molybdène conduit à des résultats prometteurs. 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  $^{95}\text{Mo}$  des complexes imido alkylidèn

---

## 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  $^{95}\text{Mo}$  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  $^{95}\text{Mo}$  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.