
Décomposition des catalyseurs à base de ruthénium

Les catalyseurs au ruthénium de métathèse d'oléfines sont souvent décrits comme étant tolérants vis à vis des groupes fonctionnels⁸. Cependant, ces systèmes souffrent de leur courte durée de vie dans les conditions de métathèse. Des recherches ont été menées pour comprendre les mécanismes de décomposition des complexes à base de ruthénium. Leur dégradation peut être générée :

- soit par l'inhibition du catalyseur par des impuretés, certains substrats et en métathèse croisée, par le co-réactif,
- soit à cause des conditions d'utilisation des complexes, qui peuvent diminuer leur durée de vie.

IV.1 Décomposition induite par les groupements fonctionnels

En dépit de son activité en présence d'eau, d'alcool et d'acide, le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération **C5**, peut être désactivé par les amines non protégées et les nitriles qui se coordinent fortement au centre métallique¹⁰³.

Les substrats éthers comme l'éthyl-vinyléther peuvent former un carbène de Fischer, inactif en métathèse. Chen a montré que le composé stabilisé par un hétéroatome électrodonneur est très stable, ce qui rend la réaction irréversible¹⁸⁴. Ces oléfines éthers sont souvent utilisées pour désactiver les catalyseurs de métathèse en fin de réaction.

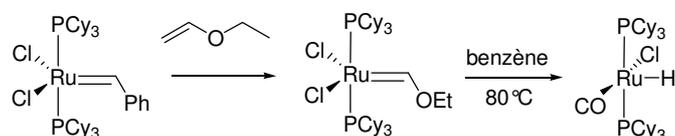


Schéma 23 : Formation et décomposition du carbène de Fischer

Néanmoins, Grubbs a observé la formation d'espèce hydruure carbonylé par décomposition thermique²¹⁰ du complexe de Fischer en absence de dihydrogène.

Par ailleurs, **C5** réagit avec H₂ pour former les tautomères ruthénium hydruure²¹¹ [RuCl₂(H)₂(PCy₃)₂] et [RuCl₂(H₂)(PCy₃)₂] actifs en hydrogénation. Fogg a également suggéré la formation de [RuHCl(CO)(PCy₃)]²¹² lors de l'hydrogénolyse de **C5** dans CD₂Cl₂-MeOH en présence de NEt₃, probablement généré par décarbonylation du méthanol.

L'addition d'H₂ (1 atm, 25°C) à **C5** mène de façon quantitative à [RuHCl(H₂)(PCy₃)₂]²¹³, autre catalyseur efficace en hydrogénation²¹⁴. L'analogue de 2^{ème} génération réalise aussi des réactions tandem de métathèse-hydrogénation²¹⁵.

Mol a ensuite identifié des entités ruthénium-hydrures-carbonylés en faisant réagir les catalyseurs de Grubbs de 1^{ère} et de 2^{ème} générations avec des alcools primaires aliphatiques²¹⁶ ou allyliques²¹⁷.

Les espèces de dégradation formées en présence de méthanol ont été isolées et caractérisées par RMN ¹H et ³¹P. Elles sont actives en isomérisation et en hydrogénation et sont

bande forte à 1894 cm⁻¹ en IR est observée. Il est probable que le ligand carbène de **C5** soit oxygéné avec la perte simultanée d'HCl pour conduire à [RuC(O)(Ph)Cl(PCy₃)₂].

Les complexes de 2^{ème} génération sont moins sensibles à l'air, ils réagissent lentement avec l'oxygène. Cependant, ils se décomposent en présence de solvants coordinants non dégazés²¹⁸. Le produit de décomposition majoritaire est un complexe carbonylé [Ru(Cl)(Ph)(CO)(SIMes)(PCy₃)] qui a un fort pouvoir isomérisant.

Toutefois, notre réaction cible, l'éthénolyse de l'oléate de méthyle n'est pas réalisée dans des solvants alcooliques ou sous air, donc il est peu probable que ces espèces ne se forment pendant la réaction. A moins que les solvants ou le substrat ne soient chargés en oxygène.

Des études récentes ont confirmé la possibilité du substrat d'induire la décomposition des catalyseurs [Ru(Cl)₂(L)(PCy₃)(=CH₂)], L= PCy₃, H₂IMes dans les conditions d'éthénolyse²¹⁹. En effet, cette réaction de métathèse croisée met en jeu une oléfine linéaire courte, l'éthylène, qui peut favoriser la décomposition du catalyseur.

Au cours de la métathèse, les espèces Ru-alkylidène et Ru-méthylidène, intermédiaires clés sont formés. Ru-méthylidène peut exister en présence d'éthylène ou d'oléfines terminales. De l'autre côté, les espèces Ru-alkylidène sont uniquement produites en présence d'une oléfine interne.

Dans le cadre de notre réaction cible, le catalyseur est en présence à la fois d'un excès d'éthylène et de l'oléate de méthyle, oléfine interne. Donc les deux espèces sont générées au cours du cycle catalytique.

Toutefois, le prétraitement de **C5** avec l'éthylène modifie considérablement son profil d'activité avant la métathèse croisée, alors qu'aucune modification significative de l'efficacité de **C5** n'est observée lorsqu'il est préalablement soumis à un flux de cis-2-butène (oléfine interne)²²⁰. La diminution du TON dans le premier cas suggère que l'éthylène favorise la dégradation de **C5**. Nous devons donc nous attendre à une réduction de l'activité catalytique des complexes en éthénolyse de l'oléate de méthyle, due à leur dégradation accélérée.

En effet, Sasol Technology²²¹ a montré que l'éthylène peut induire la décomposition des espèces méthylidènes via un transfert β -hydrure du ruthénacyclobutane (Schéma 26), déterminée par DFT, et qui a été confirmée expérimentalement.

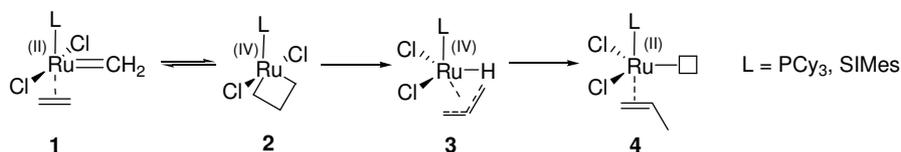


Schéma 26 : Mécanisme de décomposition de Ru-méthylidène

La formation des espèces Ru(IV) allyl-hydrure **3** à partir du ruthénacyclobutane **2** doit être en compétition avec la séquence de métathèse conventionnelle (**1**↔**2**). L'élimination réductrice doit induire le transfert de l'hydrure dans **3**, à la position terminale du fragment allylique, résultant en l'espèce insaturée **4**, inactive en métathèse (Schéma 26).

Les expériences de self-métathèse d'éthylène en présence des complexes méthylidènes **1** à 40°C dans le C₆D₆ pendant 16h, ont révélé la formation majoritaire de propylène par RMN et CPG. L'espèce méthylidène de 1^{ère} génération disparaît complètement après 16h alors que uniquement 38% de l'espèce initiale [Cl₂(NHC)Ru=CH₂] s'est décomposée. Ces observations démontrent la meilleure stabilité du complexe méthylidène de 2^{ème} génération. Cependant, le composé phosphine issu de la décomposition n'a pas été caractérisé.

L'équipe de Grubbs a réexaminé cette réaction et a confirmé la présence de CH₃PCy₃⁺Cl⁻ grâce à ses signaux caractéristiques en RMN²¹⁹. L'étude de la décomposition d'une série de catalyseurs à base de ruthénium a révélé que l'ensemble des complexes [Ru(Cl)₂(PR₃)(L)=(=CH₂)] génère les sels méthyolphosphonium selon le mécanisme illustré sur le Schéma 30.

Le complexe d'Hoveyda de 2^{ème} génération **C22** qui fait partie des complexes de métathèse à base de ruthénium les plus stables, forme sous atmosphère d'éthylène, des espèces hydrures non identifiées. Ces espèces peuvent être responsables des réactions d'isomérisation d'oléfines catalysée par **C22**²²².

Les tentatives de préparation du complexe méthylidène dérivant du système de 3^{ème} génération bispyridine **C72** ont échoué, probablement en raison de sa rapide décomposition.

Néanmoins, un nouveau complexe tris(pyridine) $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NC}_5\text{H}_5)_3]$ a été isolé suite à la réaction de **C72** avec l'éthylène. Le co-produit est une fois de plus, $\text{CH}_3\text{PCy}_3^+\text{Cl}^-$.

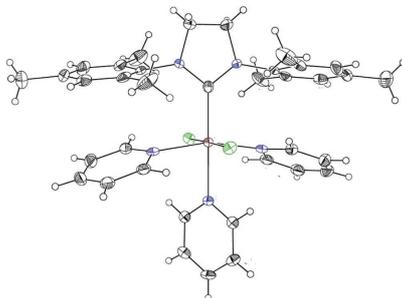


Schéma 27 : Structure du complexe tris(pyridine)

Le complexe de Piers (Schéma 13, page 45) produit sous éthylène un sel vinylphosphonium et l'espèce ruthénacyclobutane qui est stable en dessous de -25°C ²²³. Au-delà de cette température, il se décompose via un mécanisme non élucidé, menant à la formation majoritaire du propylène.

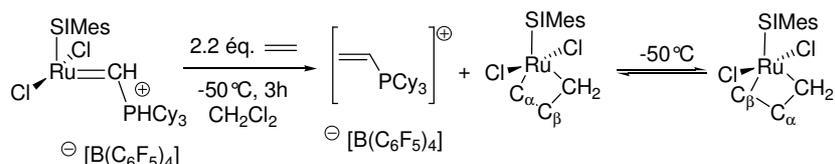


Schéma 28 : Formation ruthénacyclobutane et échange dégénéré des fragments méthylènes

L'entropie d'activation négative sous entend que le mécanisme d'échange intermoléculaire de C_α et C_β avec les groupements méthylènes de l'éthylène libre est associatif (Schéma 28).

IV.2 Décomposition thermique

La décomposition thermique de $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}_2)]$ a été largement étudiée²²⁴ par spectroscopie RMN, car c'est un intermédiaire crucial dans les diverses réactions de métathèse.

La décomposition de l'espèce méthylidène a lieu de façon différente comparativement au propylidène. Le méthylidène montre une plus faible stabilité thermique ($\text{Ru}=\text{CH}_2$: $t_{1/2} = 40$ min à 55°C contre $\text{Ru}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$: $t_{1/2} = 8$ h)²⁵. De plus, les produits de thermolyse incluent

la phosphine libre, diverses espèces à base de ruthénium mais pas d'éthylène. Donc, selon la nature de l'espèce alkylidène, le mécanisme de décomposition diffère.

De plus, les données cinétiques indiquent que la dégradation du méthylidène est une réaction du 1^{er} ordre qui n'est pas inhibée par l'addition de phosphine. Ces expériences indiquent que la désactivation a lieu par une réaction monomoléculaire impliquant l'activation intramoléculaire du ligand phosphine.

Grubbs a étudié particulièrement la décomposition de $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CH}_2)]$ qui est plus stable que l'espèce méthylidène bisphosphine ($t_{1/2} = 5\text{h}40$). Il se forme dans le benzène à 55°C un complexe dinucléaire ruthénium carbyne²²⁵, qui a été isolé et complètement caractérisé par RMN et DRX. L'espèce dinucléaire est active en isomérisation d'oléfine terminale.

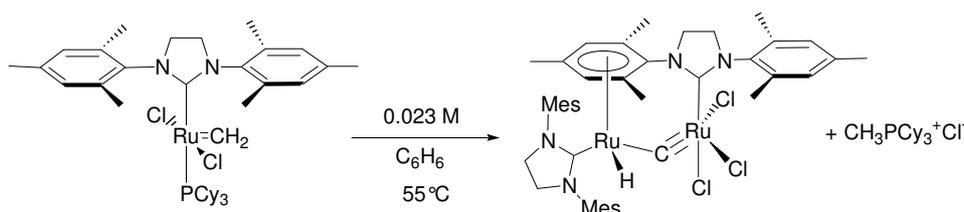


Schéma 29 : Formation de l'espèce de dégradation Ru-carbyne

Un mécanisme²²⁶ faisant intervenir principalement, l'attaque nucléophile de la phosphine dissociée sur le carbone du méthylidène, a été proposé (Schéma 30). La décomposition de **C5** et **C9** peut être défavorisée par addition de phosphine, indiquant que la dissociation de la phosphine précède la dégradation.

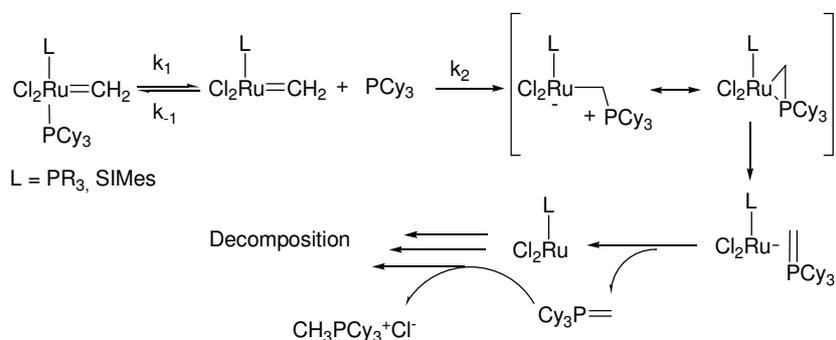


Schéma 30 : Décomposition des complexes ruthénium-méthylidène

Très récemment, des analyses par spectroscopie de masse-ionisation electrospray (MS-ESI) ont été réalisées pour étudier le complexe de 1^{ère} génération **C5** en solution²²⁷. L'espèce catalytique méthylidène a été observée par réaction avec l'éthylène. Les espèces de dégradation : trialkylphosphine alkylidène et le sel méthylphosphonium, ont aussi été détectées prouvant partiellement le mécanisme annoncé précédemment par Grubbs. La formation de $\text{CH}_3\text{PCy}_3^+\text{Cl}^-$ a été validée par sa caractérisation en RMN ^1H ²¹⁹ et l'intermédiaire dinucléaire a été ensuite observé en spectroscopie de masse (FAB+).

Les catalyseurs d'Hoveyda connus pour leur excellente stabilité à l'air¹²⁹ et à l'eau⁸¹ grâce à la présence du ligand isopropoxy chélate, présentent une meilleure stabilité thermique que les complexes de Grubbs. Leur durée de demi-vie à 55°C est supérieure au mois.

L'étude des mécanismes de décomposition des complexes devrait fournir des indications pour synthétiser des catalyseurs de ruthénium plus efficaces. L'observation des espèces intermédiaires pour valider les mécanismes, est devenue récemment possible grâce au développement de nouvelles méthodes de caractérisation, notamment en spectroscopie de masse et en RMN.

Il a été démontré que les espèces ruthénium hydrures formées lors de la dégradation du catalyseur, peuvent être à l'origine de la migration de la double liaison dans des conditions métathétiques²²⁶. Afin de prévenir cette réaction parasite, de nombreux additifs ont été employés.

IV.3 Les additifs

L'isomérisation des oléfines est une des réactions secondaires qui peut altérer significativement la distribution des produits de la métathèse des oléfines^{228,229}, en diminuant les rendements pour les produits souhaités. De plus, les sous produits résultant de cette isomérisation sont souvent difficiles à éliminer par des techniques de purification classiques. Par exemple, la séparation des isomères des oléfines terminales issues de l'éthénolyse par distillation est peu réaliste.

Les complexes de Grubbs et d'Hoveyda sont généralement très sélectifs. Cependant, quelques articles ont décrits l'isomérisation des oléfines^{230,231,232} quand les catalyseurs subissent un

stresse thermique ou sont fortement dilués. Depuis quelques années, de nombreux composés ont été mentionnés dans la littérature pour limiter la formation d'isomères.

Grubbs a utilisé du chlorure de cuivre pour déplacer l'équilibre de la dissociation de la phosphine. Ce composé est connu pour réagir avec les PR_3 et former un complexe soluble mal défini. Mais la tentative de piégeage du ligand neutre ne fait qu'accentuer la décomposition du catalyseur¹⁸¹.

L'oxyde de tricyclohexylphosphine inhibe l'isomérisation de substrats spécifiques en RCM²²⁹, cependant il ne prévient pas l'isomérisation des produits d'éthénolyse. Plus récemment, Grubbs a comparé l'effet de plusieurs additifs en self-métathèse, RCM et éthénolyse. L'acide acétique et les dérivés quinones ne réduisent pas l'activité catalytique²²².

Les benzoquinones électrodéficientes (2,6-dichloro-1,4-benzoquinone) se distinguent des dérivés riches en électrons ou stériquement encombrés. Il semble que la quinone est réduite en hydroquinone en réagissant avec les espèces ruthénium-hydrure^{233,234}. La formation de la 1,4 hydroquinone a été observée par RMN 1H . Cependant, ni le complexe de dégradation de **C5**, ni les espèces Ru-hydrure n'ont été décelées.

Sasol a observé l'effet bénéfique²³⁵ des phénols en éthénolyse et en self métathèse d'oléfines α -linéaires²³⁶. 500 équivalents de phénol sont requis pour améliorer la sélectivité et la durée de vie du catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération mais son activité diminue. L'addition de phénol peut néanmoins améliorer les performances du Grubbs II pour des réactions de CM d'oléfines électrodéficientes en électrons (acrylate de méthyle). Les phénols moins acides et peu encombrés tel que le *para*-crésol conduisent aux meilleurs résultats.

Des études cinétiques de l'échange dégénéré de la phosphine du Grubbs I par le phénol par RMN ^{31}P et DFT ont indiquées que la perte de la phosphine est très sensible à la nature électronique des substituants du phénol et du pKa du proton phénolique. Une espèce phénol-phosphine, qui pourrait expliquer le ralentissement de la dégradation des espèces de propagation, a été observée. A cela s'ajoute, l'encombrement stérique en position 2,6 qui augmente la constante d'échange. Les mêmes expériences en présence de **C9** ont révélé une initiation plus lente à température ambiante, cette information permet de confirmer que l'étape limitante du cycle catalytique correspond à la dissociation de la phosphine.

Par ailleurs, une interaction avec le complexe est suggérée par le déplacement des protons en *ortho* du phénol vers les champs faibles. Alors que l'oxygène réagit préférentiellement avec le ruthénium, le proton phénolique peut interagir avec les ligands anioniques pour former une liaison hydrogène. Étant donné que l'oxygène se coordine sur le site destiné à l'oléfine, une stabilisation hémilabile du complexe par le phénol peut être envisagée.

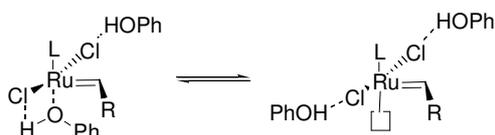


Figure 42 : Stabilisation *hémilabile* du complexe

Un papier de Meyer fait état de l'utilisation de sels d'étain SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) pour améliorer la réactivité de **C5** et du Phobcat **C47** en SM et CM du 1-octène. Il suppose la formation d'un complexe actif dinucléaire Ru-SnX_3 portant des halogénures pontants²³⁷. L'auteur spécule qu'un site de coordination se libère par dissociation des deux ponts halogénures avant la métathèse. Or il est plus envisageable que le complexe dinucléaire soit en équilibre avec le monomère, qui serait en fait l'espèce active.

Un dernier additif, l'acide phénylphosphorique a été mentionné pour améliorer la réactivité du **C9** pour des réactions de transformation d'urée et d'alcènes substitués par des amines²³⁸.

Les mécanismes d'action de ces composés n'ont pas été clairement élucidés mais il semble que les espèces capables de réagir avec les espèces Ru-H sont susceptibles de prévenir l'isomérisation des oléfines.

IV.4 Conclusion

A travers les particularités mécanistiques des complexes et leurs voies de décomposition, nous avons mis en évidence le manque de stabilité des complexes de ruthénium dans les conditions de métathèse. Néanmoins, ces systèmes demeurent plus actifs qu'un bon nombre de complexe à base de molybdène, tungstène ou rhénium grâce à leur tolérance accrue aux groupements fonctionnels. La synthèse de nouvelles molécules polyfonctionnelles, pour les applications en pharmacie ou dans le domaine des polymères, requière l'utilisation de

catalyseurs tolérants. La métathèse des oléfines habituellement appliquée à des hydrocarbures insaturés peut être utilisée pour transformer les huiles végétales.

V Transformation des huiles végétales par la métathèse des oléfines

La production de produits chimiques et de carburants à partir de la biomasse est un sujet qui reçoit actuellement une attention croissante. En effet, la perspective du « peak oil », le souci de garantir la sécurité d’approvisionnement des pays occidentaux et la volonté de réduire les émissions de dioxyde de carbone sont autant d’éléments qui ont incité les industriels à valoriser les ressources végétales renouvelables.

Les esters d’acide gras, dérivés d’huiles végétales, sont une source alternative attractive en bases chimiques puisque leur structure chimique est étroitement proche de celle des hydrocarbures contenus dans le pétrole brut. L’utilisation de ces dérivés issus de matières premières non fossiles, renouvelables, permet de réduire les émissions nettes de CO₂ et conduit à la fabrication d’intermédiaires chimiques non toxiques et biodégradables.

Afin de mieux comprendre, les transformations que peuvent subir les huiles végétales, nous allons nous intéresser à la constitution de ces composés.

Les huiles naturelles sont principalement constituées de triglycérides à longues chaînes carbonées²³⁹.

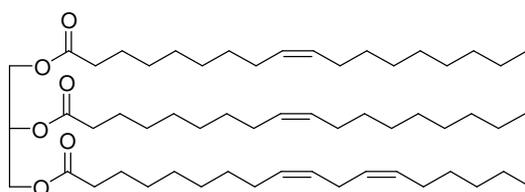


Figure 43 : Triglycéride

La longueur de la chaîne carbonée et le nombre de doubles liaisons dans les acides gras dépend de l’huile végétale utilisée²⁴⁰.

Les triglycérides largement disponibles contiennent des acides gras en C₁₆ et C₁₈. De façon générale, on retrouve dans l’huile de colza ou de tournesol oléique, les acides gras possédant

de la liaison C=C, a un fort potentiel pour l'industrie oléochimique car elle est permet une économie d'atome.

Deux principaux types de métathèse sont envisageables : la self-métathèse (entre deux oléfines identiques) et la métathèse croisée (entre deux oléfines différentes)²⁴³.

V.1 La self-métathèse d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)

La self-métathèse ne requiert pas d'autre réactif que l'oléfine elle-même. Appliquée aux esters méthyliques, tel que l'oléate de méthyle, elle conduit à la formation équimolaire de 9-octadécène et du diméthyl-9-octadécène-1,18-dioate.

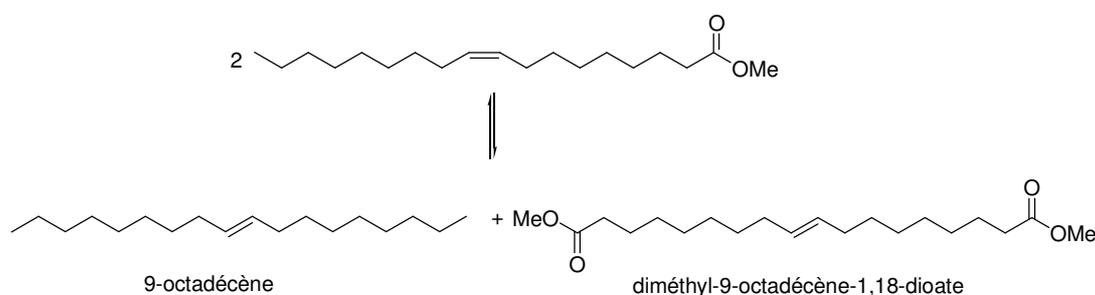


Schéma 32 : Self-métathèse de l'oléate de méthyle

Cette réaction étant équilibrée, il n'est pas possible d'obtenir plus de 25 % de chacun des deux produits attendus. Étant donné que la « métathèse » provoque aussi l'isomérisation *cis-trans*, les produits de la réaction ainsi que l'oléate de méthyle initial se retrouvent dans leur équilibre thermodynamique²⁴⁴.

Les applications potentielles de la self-métathèse sont la reformulation de biodiesel, pour améliorer sa viscosité et son pouvoir lubrifiant sans compromettre sa stabilité ou sa biodégradabilité²⁴⁵ ; et la production de polymères.

Le 9-octadécène formé, peut être dimérisé et hydrogéné pour former le 10,11-dioctyleicosane, un intermédiaire hydrocarbure de la gamme huile-lubrifiant²⁴⁶.

Le diester en C₁₈ obtenu, peut réagir avec des diols pour la production de polyesters biodégradables. Il peut être également converti en civetone (Schéma 33, voie A) par condensation de Dieckmann suivie d'une hydrolyse et d'une décarboxylation^{15,244}. L'isomère

cis du composé macrocyclique insaturé obtenu est un odorant trouvé dans des parfums de musc, il est habituellement préparé en plusieurs étapes avec un faible rendement ^{247,248}.

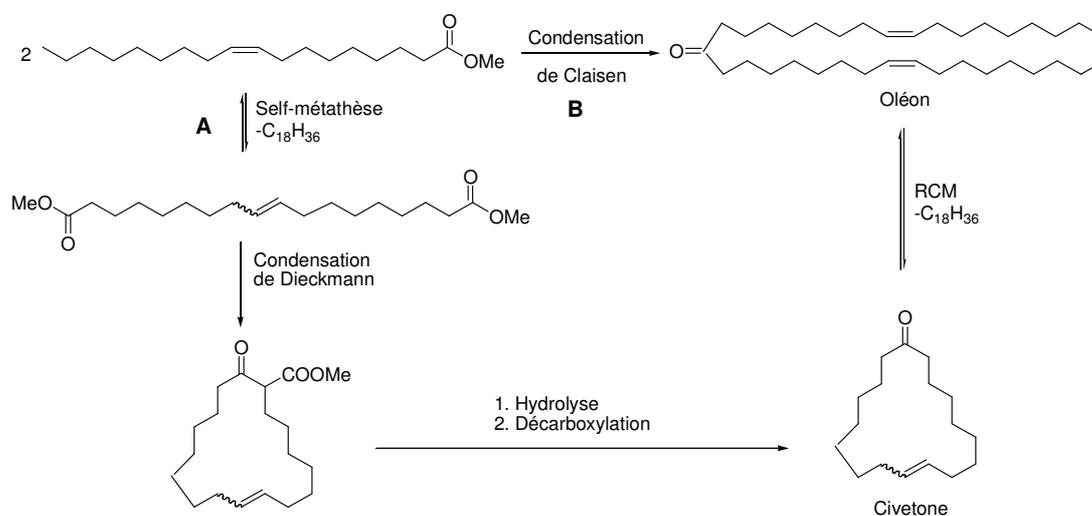


Schéma 33 : Synthèse de la civetone

Une autre voie d'accès à la civetone (Schéma 33, voie B) implique la transformation de l'oléate de méthyle en oléon (9,26-pentatriacontadiène-18-one) par condensation de Claisen. Ce dernier est ensuite converti en 9-cycloheptadécène-1-one par RCM avec le catalyseur $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Bu}_4\text{Sn}$ ²⁴⁹. Néanmoins aucune de ces voies de synthèse n'est stéréosélective.

La présence de la fonction ester dans le substrat oléfinique nécessite l'utilisation d'un catalyseur qui tolère les groupements fonctionnels et qui soit actif à des températures modérées en phase liquide. La première condition exclut les catalyseurs homogènes à base de molybdène et de tungstène au haut degré de valence, tandis que la deuxième exigence écarte les catalyseurs hétérogènes non activés basés sur les oxydes métalliques supportés de ces métaux.

La première métathèse des esters d'acide gras insaturés a été réalisée en 1972 par Boelhouwer et *al.*²⁵⁰. La self-métathèse du *cis*-9-octadécénoate de méthyle plus connu sous le nom d'oléate de méthyle (Schéma 32), a été effectuée en présence du système catalytique homogène $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$, dans lequel, le tungstène est réduit à son état d'oxydation maximum par le co-catalyseur Me_4Sn . Malgré une température élevée d'utilisation, ce système mène à de faibles TON (Entrée 1, Tableau 6, page 95)

Par la suite, il a été montré que les esters d'acides gras polyinsaturés tels que le linoléate de méthyle (*cis, cis*-9, 12-octadécadiénoate de méthyle) et le linoléate de méthyle (*cis, cis, cis*-9, 12, 15-octadécatriénoate), entrant dans la composition des huiles végétales, peuvent réagir avec le même système catalytique pour former des produits linéaires tels que les alcènes et les esters mono- et dicarboxyliques insaturés. Du 1,4-cyclohexadiène peut également être obtenu par la réaction secondaire de RCM²⁴⁴.

Verkuijlen, Mol et *al.* ont ensuite mis au point un catalyseur hétérogène $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁵¹. Ce système efficace en métathèse d'oléfines non fonctionnalisées, a été activé par du tétraméthylétain pour effectuer la métathèse des esters insaturés. Le rôle du promoteur est de réduire le rhénium au degré d'oxydation élevé.

L'activité catalytique croît avec l'augmentation de la charge en rhénium. L'introduction de la quantité maximale (14-18 %_{wt}) d'oxyde de rhénium susceptible de se fixer à la surface de l'alumine conduit à de bons catalyseurs.

D'autres catalyseurs²⁴³ hétérogènes à base de rhénium, ont été développés en optimisant particulièrement le support et l'activateur (Entrée 10, Tableau 6). Les performances sont améliorées avec un support mixte, du type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (25% wt Al_2O_3). L'activité est alors maximale à de plus faibles taux d'oxyde de rhénium (2-3% wt), notamment en self-métathèse d'un mélange d'esters d'acide gras mono- et polyinsaturés catalysée par $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnBu}_4$ ²⁴⁶.

En raison de la toxicité de l'étain, les premiers co-catalyseurs SnBu_4 , SnEt_4 , SnMe_4 ont laissé la place à d'autres composés. Une combinaison plus active, faisant intervenir l'oxyde de bore augmente l'acidité de Brønsted à la fois du support et du catalyseur (Entrée 12). Des composés alkyle germanium inoffensifs, ont été aussi employés pour activer les complexes.

Les aspects technologiques considérant l'utilisation des catalyseurs hétérogènes au rhénium pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle ont été discutés en se concentrant sur la conception du procédé et des potentielles applications commerciales²⁴³. Cette étude a révélé que l'impossible commercialisation du processus était à l'époque consécutive au défaut de catalyseurs stables et suffisamment actifs.

Un autre catalyseur hétérogène plus actif a été développé ultérieurement. Il a été préparé par incorporation d'oxyde de molybdène sur de la silice, photoréduction puis traitement par du cyclopropane (Entrée **13**). Ce système a permis d'atteindre le turn over number (TON) le plus élevé en métathèse d'esters insaturés, au début des années 90²⁵².

Tableau 6 : Homométathèse de l'oléate de méthyle²⁴¹

Entrée	Catalyseurs	[ester]/ [métal] ^a	T(°C)	t (h)	TON ^b
<i>Catalyseurs Homogènes</i>					
1	WCl ₆ /(CH ₃) ₄ Sn	75	110	2	38
2	W(=CHCMe ₃)(=NC ₆ H ₃ - ⁱ Pr ₂ -2,6-)[OCMe(CF ₃) ₂] ₂ ²⁵³	300	25	2.5	150
3	W(=CHCMe ₃)(=NC ₆ H ₃ - ⁱ Pr ₂ -2,6-)[OCMe(CF ₃) ₂] ₂	500	25	1	250
4	RuCl ₂ (=CH-CH=CPh ₂)(PCy ₃) ₂ ²⁵⁴	2000	20	96	960
5	RuCl ₂ (=CHPh)(PCy ₃) ₂ ²⁵⁵ (C5)	5500	20	48	2500
6	RuCl ₂ (=CHPh)(PCy ₃) ₂ ²⁵⁶ (C5)	25000	55	24	2500 ^c
7	Ru ₂ (=CHPh) ₂ (CF ₃ CO ₂) ₂ (μ-CF ₃ CO ₂) ₂ (PCy ₃) ₂ (μ-H ₂ O) ⁹⁴	550	40	1	225
8	RuCl₂(=CHPh)(SIMes)(PCy₃)²⁵⁶ (C9)	987000	55	6	440000^c
9	RuCl ₂ (CyPhoban) ₂ (=CH-Ph-indénylidène) ²⁵⁷ (C47)	40000	50	4	19071 ^c
<i>Catalyseurs Hétérogènes</i>					
10	Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ /Et ₄ Sn	60	20	3	3
11	Re ₂ O ₇ /SiO ₂ .Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn	240	40	2	120
12	Re ₂ O ₇ /B ₂ O ₃ /SiO ₂ .Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn	360	41	3.5	198
13	MoO ₃ /SiO ₂ /(CO, laser)/cyclopropane	1250	40	3	500
14	[(≡SiO)Re(≡C ^t Bu)(≡CH ^t Bu)(CH ₂ ^t Bu)] ²⁵⁸	2000	25	1	900^c
15	[(≡SiO)Mo(≡NAr)(=CHCMe ₂ Ph)(NPh ₂)]	100	25	0.17	90 ^d
16	[(≡SiO)Mo(≡NAr)(=CHCMe ₂ Ph) (O ^t Bu)]	2000	25	24	5904 ^d

a : Rapport molaire entre l'oléate de méthyle et le catalyseur ; b : Moles de substrat converties par mole de catalyseur;

c : Moles de produits désirés par mole de catalyseur ; d : ester = oléate d'éthyle

Les premiers travaux avec les catalyseurs traditionnels au molybdène, tungstène et rhénium ont révélé leur grande sensibilité vis à vis des fonctions polaires, ce qui empêche leur utilisation en métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales. En effet, les activités et la

stabilité des premiers catalyseurs mis en œuvre pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle ont été comparées avec celles d'oléfines simples, tel que le propène²⁴³. En présence de notre substrat modèle, les performances des catalyseurs sont moindres. La complexation de la fonction ester du substrat au centre métallique a été tenue pour responsable de la faible activité des systèmes.

Par ailleurs, en dépit des avantages indéniables des catalyseurs hétérogènes : ils sont facilement séparés des produits de la réaction et peuvent être régénérés aisément sans perte d'activité; ils présentent de nombreux inconvénients.

En effet, ces systèmes requièrent fréquemment des conditions dures de température. De plus, l'initiation des réactions est très difficile à contrôler car seule une faible quantité d'espèces actives se forment dans ces mélanges catalytiques.

Elle implique aussi l'utilisation de produits nocifs à base d'étain pour prévenir la désactivation du catalyseur par les groupements fonctionnels polaires. Tandis que les catalyseurs hétérogènes de métathèse ont l'avantage d'être facilement réactivés par calcination quand le cocatalyseur est absent, la formation de SnO₂ après l'addition répétée de SnR₄ interfère avec la régénération du site actif²⁵⁹.

Les difficultés liées à l'utilisation du promoteur ont encouragé la recherche de catalyseurs sans étain. Une hypothèse proposant la génération *in situ* de trioxydes d'organorhénium (VII) par les composés alkyles d'étain a été soutenue par la synthèse d'un catalyseur MeReO₃ sur silice-alumine, actif en self-métathèse de l'oléate de méthyle²⁶⁰. L'activation du MeReO₃ par le support implique la présence d'interactions acido-basiques de Lewis entre les ligands oxo et les sites aluminium, mais également entre le Re (VII) et les atomes d'oxygène du support²⁶¹.

Par la suite, les recherches se sont focalisées sur les systèmes supportés et homogènes pour établir les relations structure/réactivité qui sont nécessaires au développement rationnel de meilleurs catalyseurs pour la métathèse des esters méthyliques.

Un catalyseur rhénium-alkylidène supporté sur silice (Entrée **14**, Tableau 6, page 95), a réalisé en self métathèse de l'oléate de méthyle, le TON le plus élevé (900) enregistré à ce jour par un catalyseur supporté²⁵⁸.

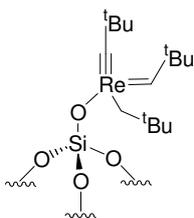


Schéma 34 : Catalyseur hétérogène rhénium-alkylidène

Cependant, un tel complexe ne peut être régénéré comme dans le cas des catalyseurs supportés à base d'oxyde de rhénium (Re_2O_7).

D'autres systèmes hétérogènes supportés sur silice à base de tungstène et molybdène ont été décrits par le groupe de Basset en self-métathèse de l'oléate d'éthyle en absence de cocatalyseur.

Les versions supportés à base de molybdène²⁶² fournissent de meilleurs TON que leurs analogues homogènes (Entrée 15, Tableau 6). Les complexes supportés sont moins disposés à la désactivation²⁶³ grâce à l'isolation du système à la surface, éliminant ainsi la décomposition bimoléculaire des alkylidènes²⁶⁴. Malgré leur efficacité vis-à-vis de l'oléate d'éthyle, ces systèmes sont davantage actifs en métathèse du propylène (TON ~ 4800).

Le remplacement d'un seul ligand $t\text{BuO}$ de $[\text{Mo}(\equiv\text{NAr})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{O } t\text{Bu})_2]$ par un ligand siloxy avant son greffage sur la silice²⁶⁵ mène à un catalyseur supporté hautement actif en métathèse d'oléfines fonctionnalisées (Entrée 16) alors que son précurseur est quasi inactif. Cet exemple montre l'importance du choix des ligands des catalyseurs de métathèse des oléfines. De plus, ce dernier catalyseur permet d'atteindre un TON élevé, il sera probablement aussi actif en self-métathèse de l'oléate de méthyle.

Des catalyseurs moléculaires homogènes ont été étudiés en parallèle, en self-métathèse de dérivés d'huiles végétales^{266,253}. Les précatalyseurs $\text{W}(\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_2)_2\text{Cl}_4$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Ph}$) promus par Me_4Sn sont très actifs et sélectifs. Vis à vis d'esters polyinsaturés tel que le linoléate de méthyle, ces complexes aryloxydes sont plus actifs que les systèmes homogènes conventionnels $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ ²⁶⁷.

Les systèmes basés sur des métaux de transition des groupes 8 à 10 du tableau périodique, sont plus stables aux degrés d'oxydation intermédiaires et faibles, ce qui devrait leur conférer une meilleure tolérance aux fonctionnalités des substrats.

Grubbs a décrit l'utilisation d'un mélange 1 : 4 du complexe $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ et d' AgO_2CCF_3 pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle²⁶⁸. L'espèce AgO_2CCF_3 doit abstraire les chlorures et oxyder le centre métallique Ir (I) en Ir(III). Le développement de complexes iridium-carbéniques au degré d'oxydation (III), portant des ligands labiles du type trifluoroacétates, devrait conduire à des systèmes plus actifs.

Après l'invention de catalyseurs homogènes à base de ruthénium, chimiquement tolérants et actifs en métathèse, plusieurs groupes dont ceux de Grubbs, Mol^{256,241}, Larock²⁶⁹, Warwel et Dow Chemicals²⁷⁰ ont démontré la réactivité considérablement améliorée avec des huiles végétales hautement purifiées, suggérant que ces nouveaux catalyseurs ont un fort potentiel pour la conversion de la biomasse.

En effet, les complexes à base de ruthénium $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ **C2** et $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ **C5** développés par Grubbs possèdent une excellente tolérance aux groupements fonctionnels.

L'équipe de Mol a réalisé plusieurs études avec **C5** et a obtenu le TON maximal de 2500 (Entrée 6, Tableau 6, page 95). Les conditions réactionnelles ont une grande influence sur les performances du système. **C5** qui porte deux ligands tricyclohexylphosphine encombrés, possède une faible stabilité thermique à 50°C et une faible réactivité vis-à-vis d'oléfines internes. A de faible concentration de catalyseur, des conversions modérées sont atteintes.

Le complexe dimérique **C43** (Entrée 7) est également actif mais sa structure limite son activité. Récemment, le complexe indénylidène **C75** $[\text{RuCl}_2(\text{CyPhoban})_2(=\text{CH}-\text{Ph}-\text{indénylidène})]$ (Schéma 37, page 102) créé par Sasol a étendu le champ de complexes efficaces pour cette application (Entrée 9). **C75** qui possède deux ligands phosphanabicyclononane a montré une meilleure stabilité thermique que **C5** tout en conservant une sélectivité élevée.

Un TON de 440 000 a été atteint par le complexe de Grubbs de 2^{ème} génération²⁵⁶ (Entrée 8, Tableau 6, page 95) mais ce système est peu sélectif. En dépit de sa bonne stabilité thermique comparativement à **C5**, il catalyse aussi bien les réactions secondaires d'isomérisation que de

métathèse. L'ensemble des complexes au ruthénium étudiés en self-métathèse de l'oléate de méthyle sont des catalyseurs homogènes et fournissent généralement des TON supérieurs au meilleur TON (900) obtenu avec le système supporté à base de rhénium.

Par ailleurs, il n'existe pas à ce jour de catalyseurs au ruthénium immobilisés décrit en métathèse d'esters méthyliques. De plus comme nous avons pu remarquer tout au long de l'étude bibliographique, l'immobilisation des systèmes à base de ruthénium est souvent accompagnée d'une perte considérable d'activité et ce vis-à-vis de substrats non oxygénés.

Néanmoins, un seul brevet de Phillips Petroleum Company revendique l'existence de catalyseurs hétérogènes au ruthénium pour la self-métathèse du propylène et du 1-butylène²⁷¹. Le complexe RuO₂ supporté sur silice présente une faible activité pour la dispropotionnation. Les produits issus de l'isomérisation du substrat sont majoritaires.

Les résultats du Tableau 6 ont mis en évidence la supériorité des catalyseurs homogènes à base de ruthénium pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle grâce à leur propriété moins oxophile. Quel est le comportement de ces catalyseurs en présence d'éthylène ?

V.2 L'éthénolyse d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)

La métathèse croisée d'oléfines est réalisée en présence d'une seconde oléfine, typiquement une oléfine acyclique pétrochimique. Elle résulte en l'allongement ou au raccourcissement de la longueur de la chaîne, en fonction de l'oléfine choisie. L'éthénolyse est classée parmi les réactions de métathèses croisées.

Boelhouwer et *al.* ont décrit, en 1972, la première métathèse croisée impliquant des produits oléochimiques (Schéma 37). Ils ont observé que le système homogène WCl₆/Me₄Sn conduit seulement à 20 % de conversion pour la métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et le 3-hexène²⁴¹. Les esters en C₁₀-C₁₄ formés sont utilisés comme détergent.



La métathèse croisée de l'oléate de méthyle et l'éthylène (éthénolyse) est la réaction modèle dans le domaine de l'oléochimie.

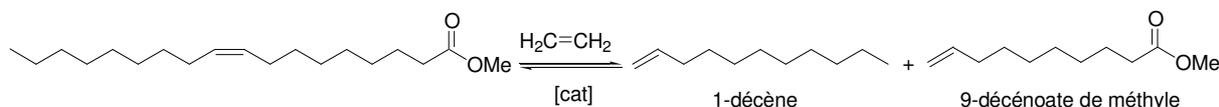


Schéma 36 : *Ethénolyse de l'oléate de méthyle*

En principe, l'équilibre de la réaction peut être déplacé en utilisant une pression élevée d'éthylène.

Cette transformation d'une grande valeur synthétique permet de produire du 9-décénoate de méthyle et du 1-décène qui ont de nombreux domaines d'applications^{272,244}.

Au 9-décénoate de méthyle correspond un large éventail d'applications comme intermédiaire de synthèse. C'est un intermédiaire clé dans la synthèse de l'acide 9-oxo-*trans*-2-décénoïque, une phéromone d'abeille et de l'acide 9-oxodécanoïque, un intermédiaire de prostaglandine, une hormone.

Ce composé peut être converti en polyesters par self-métathèse suivie d'une polycondensation avec des diols²⁴⁰. Les catalyseurs $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{SnBu}_4$ et $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$ **C5** ont été utilisés pour effectuer l'étape de self-métathèse. L'alkoolyse des esters diméthyliques d'acide dicarboxyliques est réalisée en présence de tétrabutylate de titane et d'acétate de calcium/trioxyde d'antimoine.

La copolymérisation de l'ester méthylique α -insaturé avec l'éthylène en présence de complexe de palladium cationique conduit à des polyoléfines fonctionnalisées hautement ramifiées.

L'époxydation du 9-décénoate de méthyle suivie d'une ROMP avec des catalyseurs à base d'alkyles aluminium ou alkyles zinc complexés par des substrats protiques permet l'obtention de polyéthers. Ces derniers sont des précurseurs d'ionomères dont les applications en catalyse sont l'hétérogénéisation et l'échange d'ion.

Le 9-décénoate de méthyle peut être également transformé en *w*-amino-acide pour la production de nylon-10 qui pourra remplacer le nylon-9 et le nylon-11, s'il possède des propriétés similaires²⁴³.

Le coproduit, le 1-décène a de nombreuses utilisations, par exemple, dans la formulation de détergent alcoolique, poly- α -oléfines, surfactants, époxydes et lubrifiants^{273,274}. Il est actuellement produit par un procédé d'oligomérisation de l'éthylène et sa demande ne cesse d'augmenter.

Plusieurs catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été mis en œuvre pour transformer l'oléate de méthyle issu des huiles végétales. Quelles sont les performances de ces systèmes vis à vis de l'oléate de méthyle, notre substrat modèle²⁴¹?

Plusieurs comparaisons^{272,244} des systèmes homogènes WCl_6/Me_4Sn et hétérogènes $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$ ou $Re_2O_7/SnBu_4/SiO_2.Al_2O_3$ imprégné de 6% de B_2O_3 ²⁷⁵ ont montré initialement la supériorité du rhénium en éthénolyse de l'oléate de méthyle.

En 1981, Mol a décrit l'éthénolyse de l'oléate de méthyle²⁷² avec les systèmes homogène WCl_6/Me_4Sn et hétérogène $Re_2O_7/Al_2O_3/Me_4Sn$. Le catalyseur WCl_6/Me_4Sn converti 40 % du substrat à 70°C, avec un ratio molaire [oléate de méthyle] / [catalyseur] égal à 50 et une pression d'éthylène de 2 bar alors que Re_2O_7 transforme 42% d'ester méthylique à température ambiante. Sous une faible pression d'éthylène, l'oléate de méthyle a tendance à se dimériser. Bosma a travaillé avec un excès d'éthylène²⁴⁴ pour inhiber complètement la formation de produits de self-métathèse.

Le développement de catalyseurs au ruthénium, réagissant préférentiellement avec l'oléfine en présence de fonctionnalités hétéroatomiques, a incité les chercheurs à analyser de manière approfondie notre réaction cible. L'éthénolyse de l'oléate de méthyle a été largement étudiée par Maughon²⁷⁰ en collaboration avec Dow Chemical Company et aussi par Warwel²⁴⁰. Maughon a montré que des TON de l'ordre de 15 000 pouvaient être atteints à des concentrations en catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération **C5** inférieures à 0,001 % molaire par rapport à l'oléate de méthyle. Néanmoins, à de si basses concentrations, la conversion du substrat est faible (de l'ordre de 15 %). Par ailleurs, la dégradation de ce catalyseur est favorisée par la présence d'oléfines terminales, donc plus il y a de produits formés, plus l'activité du catalyseur est réduite.

Dow Chemical Company²⁷⁶ a décrit l'utilisation du catalyseur d'Hoveyda de 1^{ère} génération **C15**. Le complexe est tout aussi réactif que son précurseur bisphosphine dans les mêmes

conditions. En 2008, Grubbs a travaillé avec 10 000 éq. de substrat, dans des conditions voisines pour augmenter l'efficacité.

Tableau 7 : *Ethénolyse de l'oléate de méthyle*

Catalyseurs	[ester]/ [métal] ^a	P (bar)	T (°C)	t (h)	Conv ^b (%)	TON ^c
<i>Catalyseurs homogènes</i>						
WCl ₆ /Me ₄ Sn	20	50	70	5	64	
RuCl ₂ (=CH-CH=CPh ₂)(PCy ₃) ₂ ²⁵⁴ C2	156	6.9	20	12	94	130
RuCl ₂ (=CHPh)(PCy ₃) ₂ ²⁷⁰ C5	4500	4.1	30	18	82	3 010
	100000	4.1	30	18	15	15 400
RuCl ₂ (=CH-O ⁱ Pr-C ₆ H ₄)(PCy ₃) C15	4500	4.1	30	3		3 691
	10000 ¹²⁵	4.1	40	0.5	51	4 800
RuCl ₂ (CyPhoban) ₂ (=CHPh) ¹²⁰ C47	33333	10	60	2	43	14 047
RuCl ₂ (Ph-indénylidène)(CyPhoban) ₂ ²⁵⁷ C75	20000	10	50	2		12 450
RuCl ₂ (=CHPh)(PCy ₃)(SIMes) ¹²⁰ C9	33333	10	60	2	37	7 153
RuCl ₂ (=CH-O ⁱ Pr-C ₆ H ₄)(SIMes) ¹²⁵ C22	10000	10	40	0.5	60	2 000
RuCl₂(=CH-OⁱPr-C₆H₄)(CAAC)¹²⁴ C66	100000	10	40	<0.5	42	35 000
<i>Catalyseurs hétérogènes</i>						
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ /Me ₄ Sn ²⁴⁴	20	2	20	5	73	
	20	50	20	5	90	
Re ₂ O ₇ /SnBu ₄ /SiO ₂ .Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ ²⁴⁰	600	50	20	2	80	

a : Rapport molaire entre l'oléate de méthyle et le catalyseur; b : Conversion molaire oléate de méthyle

c : Moles de produits d'éthénolyse par mole de catalyseur

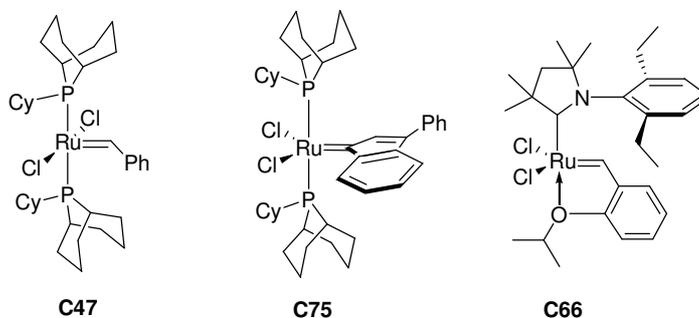


Schéma 37: *Complexes testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle*

Les complexes de Sasol **C47** et **C75** (Tableau 7) présentent une bonne activité à de faible concentration ; ils sont compétitifs en métathèse croisée^{277,120}. Winde et *al.*, ont discuté de la

performance du catalyseur phoban-indénylidène ruthénium et ont comparé son activité à celle de **C5**. **C75** a l'avantage d'être moins cher et plus actif que **C5**²⁵⁷.

Thurier, C. a testé une grande variété de catalyseurs à base de ruthénium au cours de sa thèse à l'Université de Rennes en collaboration avec l'IFP. Ses études ont révélé que le complexe d'Hoveyda de 1^{ère} génération fournit les meilleures performances pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle dans le toluène aussi bien que dans les liquides ioniques⁶⁵. Cependant, ces résultats ont été obtenus avec 2.5 à 6 mol % de ruthénium.

Très récemment, Materia en collaboration avec Grubbs, ont annoncé un TON de 35 000, avec le catalyseur **C66**¹²⁵.

Une étude économique réalisée par Dow Chemical Company en 2004 avait annoncé que le coût du catalyseur nécessite un TON au moins égal à 50 000 afin que procédé d'éthénolyse soit viable²⁷⁰. Or, les produits chimiques de spécialité (marché niche) ont une structure de coût moins exigeante. En conséquence, leur production est commercialement viable avec un TON inférieur à 50 000, selon Pederson¹²⁴. La situation décrite par Sibeijn²⁴³ en 1994 semble donc, s'être améliorée. En effet, Materia Inc. et Cargill ont annoncé leur partenariat pour développer des procédés de métathèse pour la conversion d'huile en bases chimiques industrielles et en produits de consommation²⁷⁸ et ont fondé une entreprise de valorisation : Elevance²⁷⁹.

En éthénolyse de l'oléate de méthyle, le complexe de Grubbs de 2^{ème} génération **C9** ne présente pas les meilleures performances. Comparativement à la réaction de self-métathèse, il est moins actif.

Cette différence d'activité peut être attribuée à la présence d'oléfines terminales dans le milieu. Au cours du cycle catalytique (Schéma 38), le précurseur réagit préférentiellement avec l'éthylène pour former l'espèce méthylidène $\text{Ru}=\text{CH}_2$ et le styrène. Puis, $\text{Ru}=\text{CH}_2$ réagit avec l'oléate de méthyle pour former une des oléfines terminales attendues et un alkylidène **A/B**. Ensuite, **A/B** réagit avec l'éthylène pour former la seconde oléfine terminale et l'espèce méthylidène.

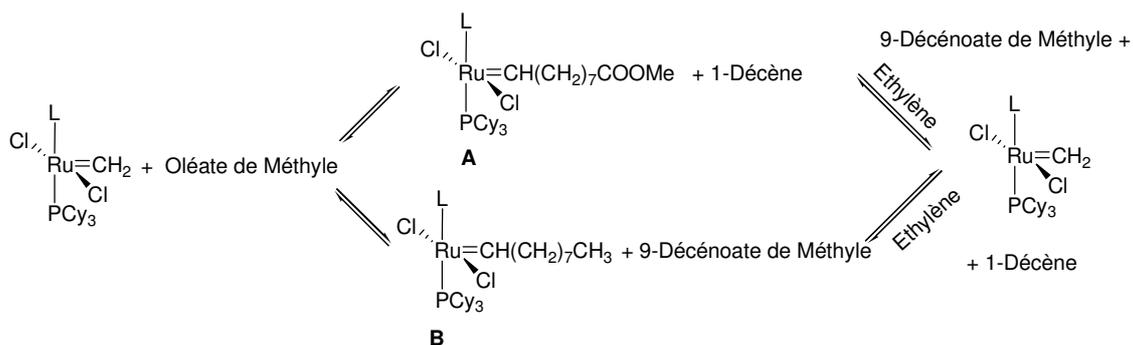


Schéma 38 : Réaction de l'oléate de méthyle avec l'espèce méthylidène

Or les temps de demi-vie des ruthénium méthylidène et benzylidène sont, respectivement, 5h40 et 21 jours, à 55°C en absence de substrat oléfinique²²⁶. La courte durée de vie du méthylidène et la présence d'oléfines terminales en concentration non négligeable relativement à l'oléfine interne doivent ralentir la métathèse productive. Effectivement, les oléfines terminales peuvent influencer sur le TON productif suite:

- ✓ au déplacement de l'équilibre méthylidène/alkylidène vers la formation du méthylidène qui augmente le taux de décomposition du catalyseur
- ✓ à la compétition accrue entre l'oléate de méthyle et les oléfines terminales pour la π -complexation (et/ou la formation du métallacycle) avec les complexes de ruthénium à 14 électrons.

Évidemment, la coordination de l'éthylène est privilégiée. Pour que la métathèse productive ait lieu entre le substrat et le méthylidène, l'oléate de méthyle doit rivaliser avec succès avec les autres oléfines dans le milieu, les oléfines terminales retardent donc considérablement cette étape.

Au regard de ces résultats, nous pouvons donc certifier que la réaction d'éthénolyse comporte une difficulté supplémentaire relativement à la self-métathèse du fait de l'emploi de l'éthylène. En effet, l'instabilité de l'intermédiaire ruthénium méthylidène restreint la gamme de température utilisée et par conséquent conduit à de faible conversion (IV.2, page 85). De plus, la stabilité relative des catalyseurs aux fonctions oxygénées va également générer des écarts d'activité suivant les conditions dans lesquelles sera réalisée la catalyse.

Pour éviter la présence d'oléfines terminales dans le milieu, néfastes à l'avancement de la réaction²⁷⁰, une oléfine interne, le 2-butène a été choisi comme co-réactif. La buténolyse est

un autre type de métathèse croisée qui à la place de l'éthylène fait réagir le *cis*-2-butène avec l'oléate de méthyle.



Schéma 39 : Buténolyse de l'oléate de méthyle

Initialement, cette réaction était catalysée par le catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération²⁸⁰ (TON = 440000) mais il a été observé que le complexe d'Hoveyda de 2^{ème} génération **C22** conduisait à de meilleurs résultats²⁸¹. Cependant, les performances des systèmes dépendent fortement de la pureté du substrat et du 2-butène. La présence de polyinsaturés, ou de 1,3-butadiène, conduit à la désactivation du catalyseur, via la formation de vinyl alkylidène¹⁵. La buténolyse peut être couplée à une séquence one-pot d'isomérisation-méthoxycarbonylation-transestérification pour synthétiser de manière efficace des produits oxygénés terminaux à partir d'huiles naturelles.

L'ensemble des complexes qui ont été testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle sont référencés dans l'annexe A. Les conditions optimales dans lesquelles ils ont été étudiés sont reportées.

Étant donné l'intérêt industriel de cette réaction, plusieurs brevets mettant en œuvre des complexes au ruthénium ont été déposés^{282,277,283,284,285,286,287,288}. Cependant, aucun procédé pour l'éthénolyse d'esters méthyliques n'a atteint un développement industriel. L'obstacle majeur pour la commercialisation de procédés homogènes de métathèse croisée réside dans la courte durée de vie des catalyseurs et leurs prix encore trop élevés.

V.3 Conclusion

L'éthénolyse de l'oléate de méthyle permet l'obtention de grands intermédiaires chimiques. En effet, le 9-décénoate de méthyle est un précurseur de polymères incluant les polyesters, polyéthers, polyamides et peut être copolymérisé avec une α -oléfine pour former des polyoléfines fonctionnalisées. Le 1-décène peut être utilisé comme précurseur de détergents et comme comonomères pour la fabrication de polyoléfines.

Les premiers systèmes testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle, étaient constitués de sels métalliques combinés à des acides de Lewis, tels que $WCl_6/SnMe_4$ et $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$. Cependant, ces catalyseurs tolèrent peu la fonction ester de notre substrat cible et nécessite la présence de co-catalyseurs toxiques. De plus, les alkyles d'étain menant à la formation d'oxydes, empêchent la régénération des catalyseurs hétérogènes par calcination, ce qui diminue leur intérêt.

Bien que les catalyseurs hétérogènes de métathèse soient préférentiellement employés pour les procédés industriels à grande échelle, ils montrent des TONs productifs pour la métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) très inférieurs à ceux des catalyseurs homogènes de Grubbs.

Par ailleurs, la présence de l'éthylène favorise la dégradation des catalyseurs. Les catalyseurs sont généralement plus actifs en self-métathèse de l'oléate de méthyle qui met en jeu uniquement le substrat oxygéné.

Les systèmes les plus performants sont les catalyseurs homogènes à base de ruthénium qui stabilisent fortement le métallacyclobutane grâce à l'introduction de ligand électrodonneur dans la sphère de coordination du métal mais également par l'encombrement autour du métal qui empêche les réactions de dimérisation. Ainsi la sélectivité vis-à-vis de l'éthénolyse est améliorée.

VI Conclusion

Nous avons vu dans cette étude bibliographique que la métathèse des oléfines est devenue un outil extrêmement utile en synthèse organique grâce à la synthèse de catalyseurs bien définis et stables introduits par Grubbs, $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ **C5** et $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})]$ **C9**.

La supériorité des catalyseurs à base de ruthénium comparativement aux autres métaux de transition (W, Mo, Re) en métathèse d'oléfines fonctionnalisées a été mise en évidence. Notre application cible faisant intervenir un substrat oléfinique oxygéné, l'oléate de méthyle, requiert la présence d'un catalyseur suffisamment robuste.

Les complexes de ruthénium se sont révélés très efficaces en métathèse croisée et en self métathèse de l'oléate de méthyle, grâce à leur caractère peu oxophile. Ils présentent de nombreux avantages par rapport aux systèmes développés à base de W, Mo et Re. Ils sont tolérants vis à vis des groupes fonctionnels et leur structure moléculaire permet la compréhension des mécanismes et la conception de catalyseurs efficaces. C'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur ce métal pour la suite de cette étude.

Le mécanisme généralement admis pour la métathèse des oléfines a été proposé par Chauvin en 1971. Depuis, de nombreuses recherches ont démontré que l'étape d'initiation correspondant à la dissociation du ligand phosphine intervient selon un mécanisme dissociatif.

Les étapes limitantes du cycle catalytique des catalyseurs communément utilisés sont distinctes. En effet, on peut distinguer deux grandes familles de catalyseurs : ceux de première génération avec les ligands phosphines et ceux de deuxième génération qui porte un aminocarbène sur lesquels de nombreuses variations structurales ont été apportées.

Pour la 1^{ère} génération de catalyseurs, l'étape déterminante correspond à la formation du métallacycle alors que pour la 2^{ème} génération il s'agit de la dissociation de la phosphine.

L'influence des ligands de la sphère de coordination a été démontrée, entraînant des particularités mécanistiques. En effet, de fines variations de la structure des complexes modifient fortement la réactivité de ceux-ci.

Par exemple, l'utilisation de ces ligands riches électroniquement et volumineux est un moyen pour atteindre des activités élevées. Ils permettent de stabiliser l'intermédiaire clé du cycle catalytique, le ruthénacyclobutane au degré d'oxydation (IV). Nous avons pu constater que la versatilité des complexes est énorme. La moindre modification de la sphère de coordination peut également avoir un impact considérable sur la stabilité des complexes.

De plus, les performances des catalyseurs dépendent des substrats (oléfines acycliques, cycliques, fonctionnalisées), mais également des réactions²⁸⁹. La présence d'éthylène pour effectuer notre réaction cible, l'éthénolyse de l'oléate de méthyle, favorise les processus de dégradation des complexes par formation de l'espèce méthylidène instable.

Par ailleurs, l'immobilisation des systèmes dans une phase liquide ou solide a été envisagée pour combiner les avantages de la catalyse homogène (l'activité, les conditions douces de réaction, la disponibilité des sites actifs, la sélectivité) et de la catalyse hétérogène (la recyclabilité, le turn over total, la séparation facile des produits).

Cependant, dans la plupart des cas, les performances catalytiques sont plus faibles ou proches de celles de leurs équivalents homogènes. Des recherches complémentaires sont nécessaires pour comprendre, à l'échelle moléculaire, l'origine de cette différence.

La mise au point de systèmes catalytiques alliant stabilité, efficacité et fort taux de recyclage reste encore un défi.

VII Objectifs

L'objectif de la thèse est de développer de nouveaux catalyseurs à base de ruthénium pour l'éthénolyse des huiles végétales. Notre choix s'est porté sur les catalyseurs homogènes à base de ruthénium car ce sont les systèmes les plus efficaces pour la métathèse d'oléfines fonctionnalisées. Cependant, la présence d'éthylène conduit à la formation de l'espèce méthylidène instable qui accélère la décomposition des catalyseurs.

En dépit de la grande tolérance aux fonctions oxygénées du ruthénium, la fonction ester de notre substrat modèle, l'oléate de méthyle, peut également contribuer à la dégradation des systèmes.

Il nous paraît essentiel d'étudier le niveau de performance des catalyseurs les plus prometteurs décrits dans la littérature puisqu'ils ont été principalement évalués pour des réactions moins contraignantes de ROMP ou de RCM. On s'attachera à déterminer les relations entre la structure et la réactivité des complexes. L'influence des conditions opératoires (P, T, durée de test, concentration en Ru) sera également examinée de façon à optimiser la mise en oeuvre de l'éthénolyse.

Les critères qui nous permettront d'établir une échelle de performance sont la conversion du substrat, la sélectivité pour l'éthénolyse et les réactions secondaires. La cinétique des catalyseurs les plus intéressants pourra être regardée. La compréhension des effets des ligands coordonnés au ruthénium nous permettra de concevoir, synthétiser et caractériser de nouveaux complexes qui seront mis en oeuvre dans un premier temps en phase homogène. Par la suite, des voies d'immobilisations seront envisagées en fonction de la stabilité et de l'activité de nos précurseurs.